

УДК 544.653:546.74

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКОГО СИГМА-КОМПЛЕКСА [NiBr(Tcrr)(bpy)]

© 2022 г. А. А. Кагилев^{a,b}, З. Н. Гафуров^a, И. Ф. Сахапов^a, Д. Р. Исламов^c, А. О. Кантюков^{a,b},
И. К. Михайлов^{a,b}, Д. Г. Яхваров^{a,b,*}

^a Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

^b Химический институт имени А. М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, 420008 Россия

^c Лаборатория структурного анализа биомакромолекул, Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, 420111 Россия

*e-mail: yakhvar@iopc.ru

Поступило в редакцию 23 октября 2022 г.

После доработки 11 ноября 2022 г.

Принято к печати 14 ноября 2022 г.

Низкостабильный никельорганический сигма-комплекс 2,4,6-трициклопентилникель(II)бромид-2,2'-бипиридил [NiBr(Tcrr)(bpy)], где Tcrr – 2,4,6-трициклопентилфенил, bpy – 2,2'-бипиридил, получен при использовании модифицированных методик препаративного электрохимического синтеза и выделения. Кристаллическая структура полученного комплекса установлена методом рентгеновской дифрактометрии. Проведено сравнение его структуры со структурой его более стабильного аналога – комплекса [NiBr(Tchr)(bpy)], где Tchr – 2,4,6-трициклогексилфенил. Обнаружено, что в кристалле комплекса [NiBr(Tchr)(bpy)] образуется более эффективная сетка межмолекулярных взаимодействий, что объясняет его более высокую стабильность, в то время как [NiBr(Tcrr)(bpy)], с большей вероятностью, вступает в равновесную реакцию Шленка, приводящую к его разложению.

Ключевые слова: никельорганические сигма-комплексы, препаративный электролиз, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0044460X22120150, **EDN:** MVXUCS

Разработка новых высокоэффективных каталитических систем на основе комплексов переходных металлов для получения практически значимых органических соединений является одним из перспективных направлений развития современной химической науки [1–12]. В частности, процессы гомо- и кросс-сочетания с участием органических галогенидов, приводящие к образованию новой связи углерод–углерод, привлекают большое внимание [13–21]. Ключевыми интермедиатами таких

процессов являются металлоорганические сигма-комплексы, структура и стабильность которых во многом определяет дальнейший путь реакции. Так, образование стабильного интермедиата характерно для процессов, протекающих с низкой активностью, тогда как высокоэффективные каталитические процессы протекают с образованием низкостабильных и высокорекционноспособных производных (принцип «выживание слабейших») [22]. Таким образом, для создания и управления

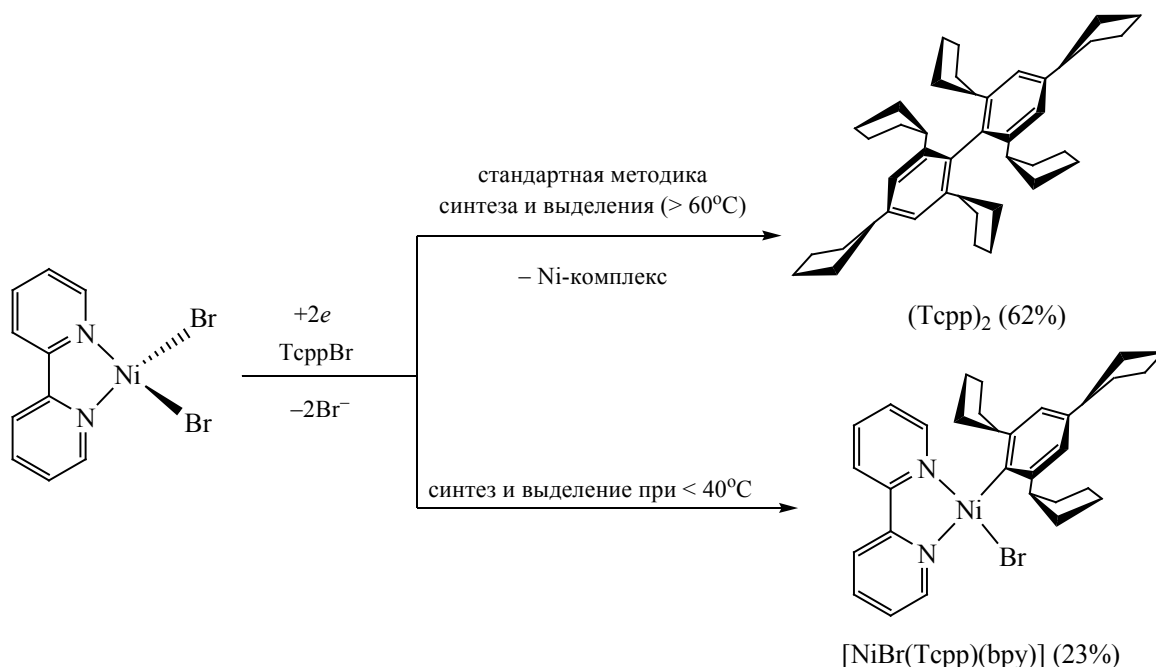
высокоактивными каталитическими процессами важно понимание структуры интермедиатов, образующихся на скорость-лимитирующих промежуточных стадиях, и их стабильность, которая в металлокомплексном катализе определяется стерическими и электронными эффектами от лигандов и координированных субстратов.

Никельорганические сигма-комплексы типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$, где Aryl представляет собой *орто*-замещенный фенил, являются ключевыми интермедиатами многих каталитических процессов, протекающих с участием органических бромидов [6, 23, 24]. Более того, эти комплексы могут быть синтезированы электрохимически при взаимодействии *орто*-замещенных ароматических бромидов с катодно-сгенерированными из $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ комплексами никеля(0) [25]. Обычно такие комплексы являются стабильными соединениями, структура некоторых из них, а именно $[\text{NiBr}(\text{Xyl})(\text{bpy})]$, $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$, $[\text{NiBr}(\text{Tipp})(\text{bpy})]$, $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$, где Xyl = 2,6-диметилфенил, Mes = 2,4,6-триметилфенил, Tipp = 2,4,6-триизопропилфенил, Tchp = 2,4,6-трициклогексилфенил, была доказана методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [26]. Стабильность этих производных обуславливается наличием заместителей в *орто*-положениях сигма-связанного с атомом никеля ароматического фрагмента, что ограничивает свободное вращение вокруг связи металл–углерод, экранируя аксиальные положения металлического центра [27]. Естественно, такая высокая стабильность данных никельорганических комплексов препятствует последующей трансформации субстрата, а для дальнейшего протекания процесса необходима предварительная активация комплекса, которая заключается в отщеплении бромид-аниона с образованием катионного производного. Недавно нами было описано специфическое поведение комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$, где Tcpp = 2,4,6-трициклопентилфенил, который, в отличие от своего аналога $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$, является низкостабильным и без предварительной активации приводит к образованию продукта гомосочетания – биарила (Tcpp)₂ (2,2',4,4',6,6'-гексациклопентил-1,1'-бифенил) [28]. Однако причина такой разной реакционной способности близких по структуре никельорганических комплексов (циклогексильные фрагменты заменены на циклопентильные) не была определена.

В данной работе представлено изучение структуры никельорганического комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ в твердом состоянии (рентгеноструктурный анализ кристаллов), а также сравнение со структурой его аналога – комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$.

В настоящей работе расширен круг электрохимически синтезированных никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$ за счет варьирования природы ароматического фрагмента введением 2,4,6-трициклопентилфенильного фрагмента к атому никеля. Для этого за основу была взята разработанная нами ранее методика электрохимического синтеза этих комплексов [29, 30]. Электрохимическое восстановление комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в N,N-диметилформамиде приводит к *in situ* образованию комплексов никеля(0) $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$, которые далее вступают в реакцию окислительного присоединения с выбранным *орто*-замещенным ароматическим бромидом, приводя к образованию целевого продукта [31]. Стоит отметить, что ранее нами была предпринята попытка введения 2,4,6-трициклопентилфенильного заместителя к атому никеля, однако было обнаружено, что образующийся комплекс $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ является термически лабильным и разлагается при температуре выше 50°C с образованием 2,2',4,4',6,6'-гексациклопентил-1,1'-бифенила (Tcpp)₂ [28]. Для того чтобы избежать разложения комплекса в процессе его электросинтеза и выделения, в данной работе были модифицированы классические методики (схема 1). Так, препаративный электросинтез осуществляли в ДМФА в термостатируемой при 25°C (вместо 50°C) ячейке без разделения анодного и катодного пространств, снабженной растворимым никелевым анодом и платиновым катодом. Стоит отметить, что электролиз проводили в гальваностатическом режиме при силе тока 28 мА с использованием растворимого («жертвенного») анода следуя классической методике получения никельорганических сигма-комплексов подобного типа [31]. Повышение температуры процесса, применяемое в классической методике, увеличивает скорость реакции окислительного присоединения, приводя к более высоким выходам. Однако, в случае комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ оно также приводит к его более быстрому разложению, предположительно

Схема 1.



протекаемому через образование частиц состава $[\text{Ni}(\text{Tcpp})_2(\text{bpy})]$ и $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$. Так, масс-спектр ИЭР реакционной смеси после электролиза содержит пики с m/z 568.3 ($I_{\text{отн}}$ 100%), отвечающий молекулярному иону $[\text{Ni}(\text{DMF})(\text{Tcpp})(\text{bpy})]^+$, 495.2, соответствующий катиону $[\text{Ni}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]^+$, а также пик с m/z 287.9, который соответствует комплексу $[\text{Ni}(\text{DMF})(\text{bpy})\text{H}]^+$. Стоит отметить, что в масс-спектре того же раствора спустя 30 мин интенсивность пика с m/z 287.9 увеличилась с одновременным уменьшением интенсивности двух других сигналов, свидетельствуя о разложении целевого никельорганического комплекса с разрывом связи Ni–C.

Исходя из этого, разработка реакционной смеси и выделение целевого комплекса были проведены незамедлительно после окончания электролиза, причем при выделении комплекса поддерживали температуру не выше 40°C (удаление растворителя осуществлялось в вакууме при 1×10^{-6} бар). Экстракция никельорганического комплекса ацетоном была необходима для отделения продукта от побочных продуктов реакции и никельсодержащего продукта его разложения. Промывка гек-

саном позволила избавиться от органического продукта разложения – биарила (Tcpp)₂. Используя такие модифицированные методики синтеза и выделения, удалось достичь выхода 23% целевого комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$, который представлял собой темно-красные микрокристаллы.

Стоит отметить, что охарактеризовать полученный комплекс методом ЯМР ¹H и ¹³C не удалось, так как в спектрах присутствовали сигналы, отвечающие продуктам его разложения. Элементный анализ подтвердил состав полученного вещества. В то время как монокристаллы комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ были получены путем кристаллизации из ацетона при низкой температуре (–35°C), и его структура была подтверждена рентгенодифракционным методом (рис. 1).

По рентгенодифракционным данным, комплекс кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1$ с двумя молекулами в элементарной ячейке. Геометрия металлического центра в пространстве представлена в виде искаженного плоского квадрата с перпендикулярно скоординированной ароматической группой Tcpp к никелевому центру. Данная координация обусловлена

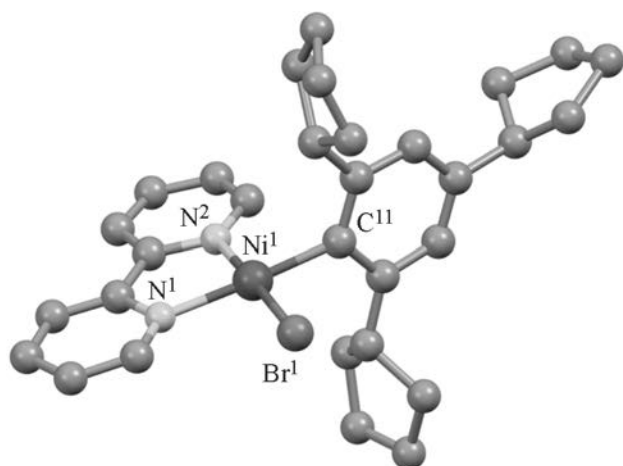


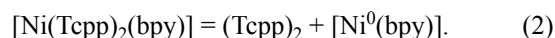
Рис. 1. Общий вид молекулы $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ в кристалле (атомы водорода не показаны для ясности).

стерической загруженностью циклопентильными заместителями в *орто*-положении бензольного кольца, что не позволяет ароматическому фрагменту находится в одной плоскости с металлическим центром. В табл. 1 представлено сравнение некоторых длин связей и углов для комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ с близким по строению более стабильным комплексом $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$. Как видно из таблицы, длины связей атомов с металлическим центром, а также углы элемент–никель–элемент сравнительно близки.

Таблица 1. Сравнение избранных длин связей (Å) и углов (град) между атомами в никельорганических комплексах $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ и $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$

Связь, угол	$[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$	$[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ [26]
Ni ¹ –N ¹	1.99(1)	1.982(8)
Ni ¹ –N ²	1.94(1)	1.937(7)
Ni ¹ –Br ¹	2.303(7)	2.301(2)
Ni ¹ –C ¹¹	1.91(1)	1.90(1)
N ¹ Ni ¹ N ³	82.9(5)	82.6(3)
N ¹ Ni ¹ C ¹¹	175.0(6)	173.5(3)
N ¹ Ni ¹ Br ¹	95.7(3)	96.7(2)
N ² Ni ¹ C ¹¹	92.1(5)	92.3(3)
N ² Ni ¹ Br ¹	177.9(4)	179.3(2)
C ¹¹ Ni ¹ Br ¹	89.3(4)	88.4(3)

При этом кристаллическая упаковка у комплексов $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ и $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ разная (рис. 2). Так, $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ образует более эффективную сетку межмолекулярных взаимодействий, представленную в основном слабыми C–H⋯C водородными связями алкильных групп, что приводит к формированию небольших пустот. В то же время, для комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ подобного явления не наблюдается, а упаковка более плотная. Более того, в кристалле $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ ближайшие атомы никеля располагаются на 0.527 Å ближе друг к другу, чем у его аналога. Исходя из этого, можно предположить, что подобные межмолекулярные взаимодействия могут привести к сравнительно большей стабильности $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ комплекса, в то время как $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ с большей вероятностью будет вступать в равновесную реакцию Шленка [32] с образованием биарила $(\text{Tcpp})_2$, согласно уравнениям (1) и (2):



Таким образом, модифицирована методика препаративного электрохимического синтеза и выделения никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{Aryl})(\text{bpy})]$ для получения низкостабильного комплекса 2,4,6-трициклопентилникель(II) бромид-2,2'-бипиридил $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$. Кристаллическая структура полученного комплекса была описана методом рентгеновской дифракции. Проведено сравнение его структуры со структурой его более стабильного аналога – комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$, где Tchp – 2,4,6-трициклогексилфенил. Обнаружено, что в кристалле комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ образуется более эффективная сетка межмолекулярных взаимодействий, что может объяснить его более высокую стабильность, в то время как $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ с большей вероятностью вступает в равновесную реакцию Шленка, приводящую к его разложению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с подготовкой исходных реагентов и проведением электрохимических исследований, были выполнены в инерт-

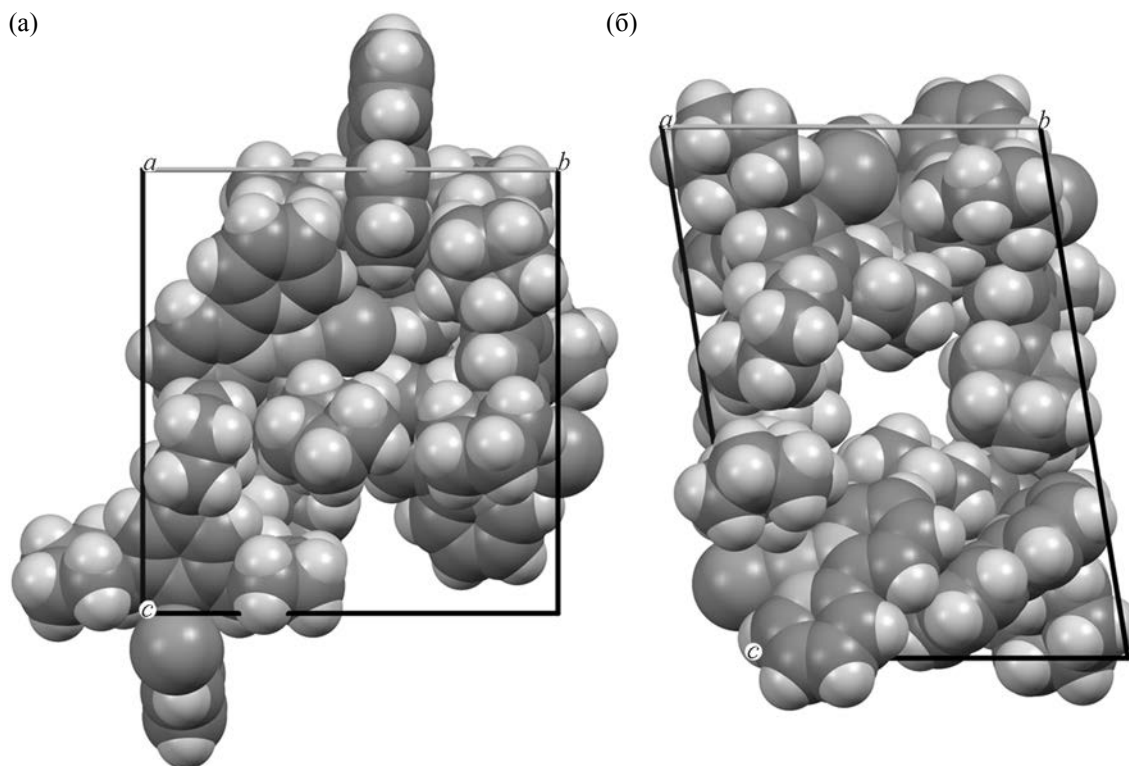


Рис. 2. Кристаллическая упаковка никельорганических комплексов $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ (а) и $[\text{NiBr}(\text{Tchp})(\text{bpy})]$ (б), вид вдоль оси a .

ной атмосфере (азот, 99.6%) с использованием стандартной аппаратуры Шленка. ДМФА очищали трехкратной перегонкой над гидридом кальция в инертной атмосфере. Исходный комплекс никеля $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ получали по ранее опубликованной методике [33]. Безводный дибромид никеля и ароматический бромид TcppBr (Sigma–Aldrich) использовались без дополнительной очистки. Электролиз проводили с использованием источника постоянного тока АКТАКОМ APS-1721 (Россия).

Элементный анализ выполнен на CHNS высокотемпературном анализаторе Elementar vario MACRO cube (Германия). Масс-спектры ИЭР получены на масс-спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Германия). Детектирование положительных ионов выполнено в интервале m/z от 100 до 2800 Да. 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

2,4,6-Трициклопентилникель(II)бромид-2,2'-бипиридил $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$. Синтез никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ проводили в электрохимической ячейке без разделения электродных пространств с рабочим объемом 30 мл. В качестве растворимого («жертвенного») анода использовали никелевый стержень, а в качестве катода – платину (площадь рабочей поверхности 50 cm^2). Значение потенциала рабочего электрода фиксировали относительно электрода сравнения (Ag/AgNO_3 , 0.01 М. в CH_3CN). Раствор для электролиза готовили растворением комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ (0.2 г, 0.5 ммоль) в ДМФА (25 мл) с последующим добавлением ароматического бромида TcppBr (0.18 мл, 0.5 ммоль). Электрохимический синтез проводили в гальваностатическом режиме при силе тока 28 мА в течение 60 мин ($2e/\text{Ni}$ -атом) при комнатной температуре, при постоянном перемешивании раствора и в инертной атмосфере. В процессе электролиза потенциал рабочего электрода

поддерживали в диапазоне от -1.45 до -1.60 В, что соответствовало двухэлектронному процессу восстановления комплекса $[\text{NiBr}_2(\text{bpy})]$ в $[\text{Ni}^0(\text{bpy})]$. По завершению синтеза реакционную смесь отфильтровали от осадка через канюлю, после чего упарили растворитель при пониженном давлении (1×10^{-6} бар) при $30-35^\circ\text{C}$. Никельорганический сигма-комплекс $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ экстрагировали из полученного остатка ацетоном (40 мл). После упаривания ацетона при пониженном давлении (1×10^{-6} бар) при 20°C , продукт промывали гексаном (3×10 мл), что привело к получению никельорганического сигма-комплекса $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ с выходом 23% (0.066 г). Монокристаллы соединения $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ получены путем кристаллизации из ацетона при -35°C . Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 287.9 (75) $[\text{Ni}(\text{DMF})(\text{bpy}) + \text{H}]^+$, 495.2 (30) $[\text{Ni}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]^+$, 568.3 (100) $[\text{Ni}(\text{DMF})(\text{Tcpp})(\text{bpy})]^+$. Найдено, %: С 63.99; Н 6.60; N 5.44. $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{BrN}_2\text{Ni}$. Вычислено, %: С 64.61; Н 6.47; N 4.86.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ был проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S (Англия) с детектором HyPix и микрофокусной рентгеновской трубкой PhotonJet с использованием излучения CuK_α (1.54184 \AA) при 100 К. Полученные данные были проиндексированы и интегрированы с помощью пакета программ CrysAlisPro [34]. Учет поглощения проведен с использованием модуля ABSPACK: численная коррекция поглощения на основе гауссовского интегрирования по многогранной кристаллической модели и эмпирическая коррекция поглощения на основе сферических гармоник в соответствии с симметрией кристалла. Модуль GRAL использовался для анализа систематических затуханий и определения пространственной группы симметрии. Структура была решена прямым методом с использованием SHELXT [35] и уточнена методом наименьших квадратов с использованием SHELXL [36]. Все неводородные атомы были уточнены анизотропно. Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в модели *наездника*. Изображения сгенерированы с помощью программы Mercury 4.1 [37]. Кристаллографические данные для $[\text{NiBr}(\text{Tcpp})(\text{bpy})]$ (CCDC 2213539), $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Ni}_2$ (M 1152.49 г/моль): моноклинная сингония, про-

странственная группа $P2_1$ (№ 4), a 9.2648(4) Å , b 16.5808(8) Å , c 17.7062(9) Å , β 91.646(4)°, V 2718.9(2) Å^3 , Z 2, T 100.00(10) К, $\mu(\text{CuK}_\alpha)$ 2.901 мм^{-1} , $d_{\text{выч}}$ 1.408 г/см^3 , измерено отражений: 32667 ($7.306^\circ \leq 2\theta \leq 155.818^\circ$), из них уникальных 10622 (R_{int} 0.0946, R_{sigma} 0.0872), R_1 0.0801 [$I > 2\sigma(I)$] и wR_2 0.2274.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кагилев Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5603-1311>

Гафуров Зуфар Нифигуллович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6615-8968>

Сахапов Ильяс Фаридович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7440-1486>

Исламов Даут Ринатович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5988-1012>

Кантюков Артем Олегович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2285-300X>

Михайлов Илья Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9373-2996>

Яхваров Дмитрий Григорьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3906-8841>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Масс-спектрометрические исследования и элементный анализ выполнены на оборудовании Спектро-аналитического центра Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН».

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-00136).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diccianni J., Lin Q., Diao T. // Acc. Chem. Res. 2020. Vol. 53. N 4. P. 906. doi 10.1021/acs.accounts.0c00032
2. Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // ACS Catal. 2022. Vol. 12. N 2. P. 1180. doi 10.1021/acscatal.1c04705

3. *Rodríguez A., García-Vázquez J.A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 303. P. 42. doi 10.1016/j.ccr.2015.05.006
4. *Khrizanforov M., Strekalova S., Khrizanforova V., Grinenko V., Kholin K., Kadirov M., Burganov T., Gubaidullin A., Gryaznova T., Sinyashin O., Xu L., Vicic D.A., Budnikova Y.* // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. N 45. P. 19674. doi 10.1039/c5dt03009a
5. *Mills L.R., Graham J.M., Patel P., Rousseaux S.A.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141. N 49. P. 19257. doi 10.1021/jacs.9b11208
6. *Lombardi L., Cerveri A., Giovanelli R., Castiñeira Reis M., Silva-Lopez C., Beertuzzi G., Bandini M.* // *Angew. Chem.* 2022. P. e202211732. doi 10.1002/ange.202211732
7. *Zhang G., Miao H., Guan C., Ding C.* // *J. Org. Chem.* 2022. Vol. 2022. P. 12791. doi 10.1021/acs.joc.2c01401
8. *Boehm P., Müller P., Finkelstein P., Rivero-Crespo M.A., Ebert M.O., Trapp N., Morandi B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144. N 29. P. 13096. doi 10.1021/jacs.2c01595
9. *Hu J., Du Q., Zhao Y., Zhang F., Chen R., Zhou J.S., Wu X.* // *Org. Lett.* 2022. Vol. 24. N 24. P. 4328. doi 10.1021/acs.orglett.2c01360
10. *Savka R., Plenio H.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 2014. N 36. P. 6246. doi 10.1002/ejic.201402830
11. *Wang L., Lu Y., Zhang L., Fang H., Zhang X., Li Y.* // *J. Organomet. Chem.* 2022. Vol. 975. P. 122434. doi 10.1016/j.jorganchem.2022.122434
12. *Chakravorti M.C., Subrahmanyam G.V.B.* // *Coord. Chem. Rev.* 1994. Vol. 135–136. P. 65. doi 10.1016/0010-8545(94)80065-0
13. *Kaur N., Kaur G.* // *Mater. Today Proc.* 2021. Vol. 48. P. 1283. doi 10.1016/j.matpr.2021.08.288
14. *Pourmorteza N., Jafarpour M., Feizpour F., Rezaei-fard A.* // *RSC Adv.* 2022. Vol. 12. N 8. P. 4931. doi 10.1039/d1ra07252h
15. *Völler J.S.* // *Nat. Catal.* 2022. Vol. 5. N 9. P. 748. doi 10.1038/s41929-022-00849-5
16. *Wu K., Wu C., Jia X.Y., Zhou L., Li Q.H.* // *RSC Adv.* 2022. Vol. 12. N 21. P. 13314. doi 10.1039/d2ra02127g
17. *Mills L.R., Edjoc R.K., Rousseaux S.A.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143. N 27. P. 10422. doi 10.1021/jacs.1c05281
18. *Gordeychuk D.I., Sorokoumov V.N., Mikhaylov V.N., Panov M.S., Khairullina E.M., Melnik M.V., Kochemirovsky V.A., Balova I.A.* // *Chem. Eng. Sci.* 2020. Vol. 227. P. 115940. doi 10.1016/j.ces.2020.115940
19. *Artem'ev A. V., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Sukhov B.G., Sutyryna A.O., Matveeva E.A., Vasilevsky S.F., Govdi A.I., Gatilov Y.V., Albanov A.I., Trofimov B.A.* // *Tetrahedron.* 2016. Vol. 72. N 4. P. 443. doi 10.1016/j.tet.2015.11.009
20. *Trofimov B.A., Stepanova Z. V., Sobenina L.N., Mikhaleva A.I., Ushakov I.A.* // *Tetrahedron Lett.* 2004. Vol. 45. N 34. P. 6513. doi 10.1016/j.tetlet.2004.06.114
21. *Artem'ev A. V., Kuimov V.A., Matveeva E.A., Bagryanskaya I.Y., Govdi A.I., Vasilevsky S.F., Rakhmanova M.I., Samultsev D.O., Gusarova N.K., Trofimov B.A.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2017. Vol. 86. P. 94. doi 10.1016/j.inoche.2017.09.008
22. *Wassenaar J., Jansen E., Van Zeist W.J., Bickelhaupt F.M., Siegler M.A., Spek A.L., Reek J.N.H.* // *Nat. Chem.* 2010. Vol. 2. N 5. P. 417. doi 10.1038/nchem.614
23. *Yan Y., Sun J., Li G., Yang L., Zhang W., Cao R., Wang C., Xiao J., Xue D.* // *Org. Lett.* 2022. Vol. 24. N 12. P. 2271. doi 10.1021/acs.orglett.2c00203
24. *Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Kagilev A.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. Vol. 442. P. 213986. doi 10.1016/j.ccr.2021.213986
25. *Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. Vol. 438. P. 213889. doi 10.1016/j.ccr.2021.213889
26. *Sakharov I.F., Gafurov Z.N., Babaev V.M., Rizvanov I.K., Dobrynin A.B., Krivolapov D.B., Khayarov K.R., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G.* // *Mendeleev Commun.* 2016. Vol. 26. N 2. P. 131. doi 10.1016/j.mencom.2016.03.016
27. *Гафуров З.Н., Саханов 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.* // *Изв. АН, Сер. хим.* 2017. Т. 2. С. 254; *Gafurov Z.N., Sakharov I.F., Babaev V.M., Dobrynin A.B., Kurmaz V.A., Metlushka K.E., Rizvanov I.K., Shaikhutdinova G.R., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. Vol. 66. N 2. P. 254. doi 10.1007/s11172-017-1725-8
28. *Саханов И.Ф., Гафуров З.Н., Кантюков А.О., Кагилев А.А., Михайлов И.К., Зуева Е.М., Бузюрова Д.Н., Бабаев В.М., Штейнгольц С.А., Файзуллин Р.Р., Бекмухамедов Г.Э., Яхваров Д.Г.* // *Электрохимия.* 2022; *Sakharov I.F., Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Kagilev A.A., Mikhailov I.K., Zueva E.M., Buzuyrova D.N., Babaev V.M., Shteingolts S.A., Fayzullin R.R., Bekmukhamedov G.E., Yakhvarov D.G.* // *Russ. J. Electrochem.* 2022. doi 10.31857/S0424857022120064
29. *Yakhvarov D.G., Petr A., Kataev V., Büchner B., Gómez-Ruiz S., Hey-Hawkins E., Kvashennikova S.V., Ganushevich Y.S., Morozov V.I., Sinyashin O.G.* // *J. Organomet. Chem.* 2014. Vol. 750. P. 59. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.11.003
30. *Yakhvarov D.G., Khusnuriyalova A.F., Sinyashin O.G.* // *Organometallics.* 2014. Vol. 33. N 18. P. 4574. doi 10.1021/om500100q

31. Яхваров Д.Г., Трофимова Е.А., Ризванов И.Х., Фомина О.С., Синяшин О.Г. // Электрохимия. 2011. Т. 47. Вып. 10. С. 1180; Yakhvarov D.G., Trofimova E.A., Rizvanov I.K., Fomina O.S., Sinyashin O.G. // Russ. J. Electrochem. 2011. Vol. 47. N 10. P. 1100. doi 10.1134/S1023193511100247
32. Quisenberry K.T., Smith J.D., Voehler M., Stec D.F., Hanusa T.P., Brennessel W.W. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. N 12. P. 4376. doi 10.1021/ja044308s
33. Uchino M., Asagi K., Yamamoto A., Ikeda S. // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 84. N 1. P. 93. doi 10.1016/S0022-328X(00)88778-1
34. Agilent. CrysAlis PRO, Agilent Technologies Ltd, 2014.
35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
37. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., Van De Streek J. // J. Appl. Crystallogr. 2006. Vol. 39. N 3. P. 453. doi 10.1107/S002188980600731X

Crystal Structure of Organonickel Sigma-Complex [NiBr(Tcpp)(bpy)]

A. A. Kagilev^{a,b}, Z. N. Gafurov^a, I. F. Sakhapov^a, D. R. Islamov^c, A. O. Kantyukov^{a,b},
I. K. Mikhailov^{a,b}, and D. G. Yakhvarov^{a,b,*}

^a Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center
"Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420088 Russia

^b A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

^c Laboratory for Structural Studies of Biomacromolecules, Federal Research Center
"Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420111 Russia

*e-mail: yakhvar@iopc.ru

Received October 23, 2022; revised November 11, 2022; accepted November 14, 2022

The low-stable organonickel sigma-complex 2,4,6-tricyclopentylnickel(II)-2,2'-bipyridine bromide [NiBr(Tcpp)(bpy)] was obtained using a modified procedure of preparative electrochemical synthesis and isolation. The crystal structure of the obtained organonickel complex was determined by X-ray diffraction. Its structure was compared with that of its more stable analogue, the [NiBr(Tchp)(bpy)] complex, where Tchp is 2,4,6-tricyclohexylphenyl. It was found that a more efficient network of intermolecular interactions is formed in the crystal of the [NiBr(Tchp)(bpy)] complex, which explains its higher stability, while [NiBr(Tcpp)(bpy)] analogue would more likely undergo the Schlenk equilibrium reaction leading to its decomposition.

Keywords: organonickel sigma-complexes, preparative electrolysis, crystal structure