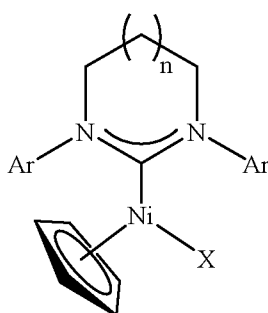


Sposób otrzymywania półsandwiczowych kompleksów niklu(II) z N-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi, zwłaszcza o sześć-, siedmio- lub ośmioczłonowym układzie heterocyklicznym

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania półsandwiczowych kompleksów niklu(II) z N-heterocyklicznymi ligandami karbenowymi (NHC), zwłaszcza o sześć-, siedmio- lub ośmioczłonowym pierścieniu o wzorze ogólnym 1



Wzór 1

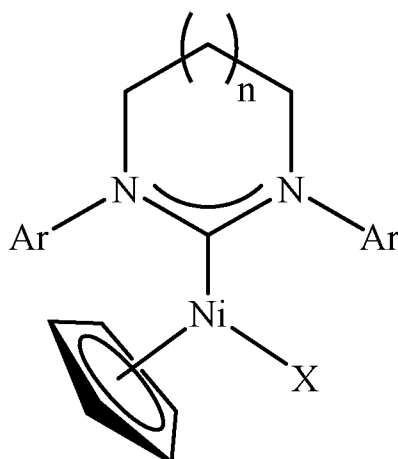
gdzie X oznacza Cl, Br lub I; Ar oznacza grupę arylową; n wynosi 0, 1, 2 lub 3.

Półsandwiczowe kompleksy niklu(II) z ligandami NHC są znane jedynie dla ligandów karbenowych o pięcioczłonowym heterocyklu. Związki te wykazują aktywność katalityczną w wielu transformacjach organicznych, tj. w: aminowaniu halogenowych związków aromatycznych (Kelly, R. A.; Scott, N. M.; Diez-Gonzalez, S.; Stevens E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2005**, *24*, 3442; Martin, A. R.; Makida, Y.; Meiries, S.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2013**, *32*, 6265), polimeryzacji styrenu (Buchowicz, W.; Koziół, A.; Jerzykiewicz, L. B.; Lis, T.; Pasynekiewicz, S.; Pęcherzewska, A.; Pietrzykowski, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 118; Buchowicz, W.; Wojtczak, W.; Pietrzykowski, A.; Lupa, A.; Jerzykiewicz, L. B.; Makal, A.; Woźniak, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 648), sprzęganiu Suzuki-Miaury (Oertel, A. M.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J. *Organometallics* **2012**, *31*, 2829. Luca, O. R.; Thompson, B. A.; Takase, M. K.; Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 730, 79; Ritleng, V.; Oertel, A. M.; Chetcuti, M. J. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8153; Wei, Y.; Petronilho, A.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Organometallics* **2014**, *33*, 5834), polimeryzacji metakrylanu metylu (Buchowicz, W.; Conder, J.; Hryciuk, D.; Zachara, J. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2014**, *381*, 16), polimeryzacji fenyloacetyleny (Buchowicz, W.; Wojtczak, W.; Pietrzykowski, A.; Lupa, A.; Jerzykiewicz, L. B.; Makal, A.; Woźniak,

K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 648), regioselektywnej addycji tioli do alkinów (Malyshev, D. A.; Scott, N. M.; Marion, N.; Stevens, E. D.; Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2006**, 25, 4462), hydrosililowaniu aldehydów i ketonów (Postigo, L.; Royo, B. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 2613; Bheeter, L. P.; Henrion, M.; Brelot, L.; Darcel, C.; Chetcuti, M. J.; Sortais, J.-B.; Ritleng, V. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 2619), arylowaniu ketonów (Henrion, M.; Chetcuti, M. J.; Ritleng, V. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4624) i oligomeryzacji karbenów (Włodarska, A.; Koziół, A.; Dranka, M.; Jurkowski, J.; Pietrzykowski, A. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2014**, 395, 481).

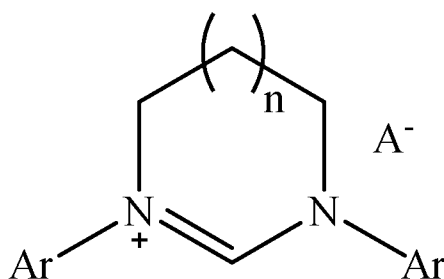
Pólsandwiczowe kompleksy niklu(II) z ligandami NHC o pięcioczłonowym ligandzie karbenowym otrzymuje się w wyniku reakcji pomiędzy niklocenem a halogenkiem imidazoliowym lub imidazolinowym (Abernethy, C. D.; Cowley A. H.; Jones, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 596, 3; Kelly, R. A. III; Scott, N. M.; Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2005**, 24, 3442). W przypadku zatłoczenia sterycznego wynikającego ze struktury podstawionego liganda cyklopentadienylowego syntezę prowadzi się z wykorzystaniem acetyloacetonianu niklu, który poddaje się reakcji ze zdeprotonowaną pochodną cyklopentadienylową a następnie halogenkiem imidazoliowym (Ritleng, V.; Barth, C.; Brenner, E.; Milosevic, S.; Chetcuti, M. J. *Organometallics* **2008**, 27, 4223; Buchowicz, W.; Conder, J.; Hryciuk, D.; Zachara, J. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2014**, 381, 16). Literatura naukowa nie dostarcza informacji na temat sposobu otrzymywania pólsandwiczowych kompleksów niklu(II) z ligandami NHC o sześcioczłonowym lub większym układzie heterocyklicznym. Co więcej najpowszechniej stosowana w syntezie tej klasy związków metoda, tzn. reakcja niklocenu z prekursorem liganda NHC, jest nieskuteczna w przypadku prekursorów o pierścieniu z sześcioczłonowym lub większym układem heterocyklicznym. Podobnie, nieskuteczna jest również metoda wykorzystująca acetyloacetonian niklu.

Nieoczekiwanie okazało się, że pólsandwiczowe kompleksy niklu(II) z ligandami NHC, zwłaszcza o pięcio-, sześcio-, siedmio- lub ośmioczłonowym układzie heterocyklicznym o wzorze ogólnym 1



Wzór 1

gdzie X oznacza Cl, Br lub I; Ar oznacza grupę arylową; n wynosi 0, 1, 2 lub 3 otrzymuje się przez dodanie do zimnego roztworu związku niklu o wzorze $[\text{Ni}(\text{X})_2(\text{DME})]$ gdzie $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{DME} = 1,2\text{-dimetoksyetan}$, lub $[\text{Ni}(\text{DME})_2][\text{I}]_2$ w rozpuszczalniku aprotycznym dodaje się roztwór zdeprotonowanego silną zasadą cyklopentadienu w rozpuszczalniku aprotycznym, przy czym stosuje się 1,1 – 1,2 mola cyklopentadienu na 1 mol związku niklu, a powstałą mieszaninę miesza się przez okres od 30 minut do 60 minut stosując atmosferę gazu obojętnego oraz utrzymując temperaturę poniżej 0°C , korzystnie -40°C . Następnie do roztworu dodaje się zimny roztwór zdeprotonowanego silną zasadą w rozpuszczalniku aprotycznym prekursora liganda NHC o wzorze ogólnym 2



wzór 2

gdzie Ar oznacza grupę arylową; n wynosi 0, 1, 2 lub 3; A^- oznacza anion chlorkowy, bromkowy, jodkowy lub słabo koordynujący anion typu BF_4^- , PF_6^- , przy czym stosuje się 1,1 – 1,2 mola prekursora liganda NHC na 1 mol związku niklu. Otrzymaną mieszaninę pozostawia się w trakcie mieszania do uzyskania temperatury otoczenia, odparowuje się rozpuszczalnik a otrzymany produkt oczyszcza się w znany sposób.

Jako silną zasadę korzystnie stosuje się butylolit, *N,N*-diizopropylamidek litu, *N,N*-bis(trimetylosililo)amidek litu, *N,N*-bis(trimetylosililo)amidek sodu, *N,N*-bis(trimetylosililo)amidek potasu.

Jako rozpuszczalnik aprotyczny korzystnie stosuje się tetrahydrofuran, dioksan, tetrahydropiran i dimetoksyetan.

Wychodząc z prostych, nietoksycznych i trwałych na powietrzu substratów metoda w jednym etapie prowadzi do pożądanych związków, z pominięciem konieczności posługiwania się nietrwałym i toksycznym substratem jakim jest niklocen.

Sposób według wynalazku jest jedynym sposobem otrzymywania półsandwiczowych kompleksów niklu(II) z ligandami NHC o sześć-, siedmio- lub ośmioczłonowym układzie heterocyklicznym i jako taka stanowi użyteczne narzędzie w syntezie metaloorganicznej. Ponadto sprawdza się w przypadku syntezy kompleksów z klasycznymi, pięcioczłonowymi ligandami NHC prowadząc do pożądanych produktów z wysokimi wydajnościami w jednym przejściu z podstawowych substratów. Dzięki temu jest bardziej efektywna od powszechnie stosowanej metody wykorzystującej niklocen jako substrat. W szczególności wyeliminowanie konieczności stosowania niklocenu jest istotną zaletą opisywanej metody ze względu na potencjalną kancerogenność tego związku.

Kompleksy opisane wzorem 1 mogą mieć praktyczne zastosowania jako katalizatory reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura, polimeryzacji styrenu oraz polimeryzacji metakrylanu metylu. Aktywność katalityczna kompleksów według wynalazku w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura pomiędzy kwasem fenyloboronowym a 4-bromoacetofenonem prowadzi do 90% konwersji w czasie jednej godziny.

Sposób otrzymywania półsandwiczowych kompleksów niklu(II) z ligandami NHC o pięcio-, sześć-, siedmio- i ośmioczłonowym układzie heterocyklicznym według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach.

Przykład 1. Otrzymywanie kompleksu **1a** (Ar = 2,4,6-trimetylofenyl; X = Br, n = 0)

W trzech wypełnionych argonem kolbach Schlenka z elementami mieszającymi przygotowano odpowiednio: zawiesinę $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{DME})]$ (207,0 mg; 0,67 mmol) w tetrahydrofuranie (THF, 3,2 mL), roztwór cyklopentadienu (60 μL ; 0,74 mmol) w THF (2,5 mL) oraz zawiesinę bromku 1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-4,5-dihydroimidazoliwego (273,0 mg; 0,71 mmol) w THF (4,8 mL). Roztwór

cyklopentadienu oraz zawiesinę prekursora liganda NHC ochłodzono do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i w atmosferze argonu wkroplono roztwór butylolitu w heksanie ($1,30\text{ mol/L}$), odpowiednio: $0,61\text{ mL}$ i $0,60\text{ mL}$. Powstałe mieszaniny mieszano w temperaturze $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 15 minut. Po tym czasie mieszanie prowadzono w temperaturze pokojowej. Po 30 minutach zawiesinę kompleksu niklu oraz roztwór przygotowany przez dodanie butylolitu do cyklopentadienu ochłodzono do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. W atmosferze argonu przeniesiono uzyskany roztwór cyklopentadienylolitu do zawiesiny $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{DME})]$. Uzyskaną mieszaninę mieszano w temperaturze $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 45 minut. Po tym czasie dodano do niej ochłodzoną do $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zawartość kolby, w której prowadzono deprotonowanie prekursora karbenu. Otrzymaną mieszaninę pozostawiono w łaźni chłodzącej $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nad mieszadłem magnetycznym do uzyskania temperatury pokojowej i przez kolejne 18 godzin. Następnie odparowano pod obniżonym ciśnieniem zawartość kolby reakcyjnej uzyskując czerwone ciało stałe. Surowy produkt rozpuszczono w 5 mL toluenu i naniesiono na kolumnę chromatograficzną wypełnioną żelazem krzemionkowym. Elucję prowadzono stosując mieszaninę heksan/eter dietylowy. Uzyskano produkt w postaci fioletowego ciała stałego ($209,9\text{ mg}$; $0,41\text{ mmol}$). Wydajność 61%.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz , C_6D_6): δ 6.86 (s, 2H, *m*-ArH), 4.76 (s, 5H, C_5H_5), 3.08 (s, 4H, CH_2N), 2.33 (s, 12H, *o*-ArCH₃), 2.13 (s, 6H, *p*-ArCH₃).

Przykład 2. Otrzymywanie kompleksu **1b** (Ar = 2,4,6-trimetylofenyl; X = Br, n = 1)

W trzech wypełnionych argonem kolbach Schlenka z elementami mieszającymi przygotowano odpowiednio: zawiesinę $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{DME})]$ ($185,0\text{ mg}$; $0,60\text{ mmol}$) w tetrahydrofuranie (THF, 3 mL), roztwór cyklopentadienu ($55\text{ }\mu\text{L}$; $0,66\text{ mmol}$) w THF (2 mL) oraz zawiesinę bromku 1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-3,4,5,6-tetrahydropirydiniowego ($249,0\text{ mg}$; $0,62\text{ mmol}$) w THF (4 mL). Roztwór cyklopentadienu oraz zawiesinę prekursora liganda NHC ochłodzono do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i w atmosferze argonu wkroplono roztwór butylolitu w heksanie ($1,51\text{ mol/L}$), odpowiednio: $0,48\text{ mL}$ i $0,45\text{ mL}$. Powstałe mieszaniny mieszano w temperaturze $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 15 minut. Po tym czasie mieszanie prowadzono w temperaturze pokojowej. Po 30 minutach zawiesinę kompleksu niklu oraz roztwór przygotowany przez dodanie butylolitu do cyklopentadienu ochłodzono do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. W atmosferze argonu przeniesiono uzyskany roztwór cyklopentadienylolitu do zawiesiny $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{DME})]$. Uzyskaną mieszaninę mieszano w temperaturze $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 45 minut. Po tym czasie

do dodano do niej ochłodzoną do $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zawartość kolby, w której prowadzono deprotonowanie prekursora karbenu. Otrzymaną mieszaninę pozostawiono w łaźni chłodzącej $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nad mieszadłem magnetycznym do uzyskania temperatury pokojowej i przez kolejne 18 godzin. Następnie odparowano pod obniżonym ciśnieniem zawartość kolby reakcyjnej uzyskując czerwone ciało stałe. Surowy produkt rozpuszczono w 5 mL toluenu i naniesiono na kolumnę chromatograficzną wypełnioną żelem krzemionkowym. Elucję prowadzono stosując mieszaninę heksan/eter dietylowy. Uzyskano produkt w postaci fioletowego ciała stałego (103,7 mg; 0,20 mmol). Wydajność 33%.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.12 (s, 2H, *m*-ArH), 7.01 (s, 2H, *m*-ArH), 4.21 (s, 5H, C_5H_5), 3.40 (m, 4H, CH_2N), 2.60 (s, 6H, *p*-Ar CH_3), 2.39 (s, 6H, *o*-Ar CH_3), 2.15 (s, 6H, *o*-Ar CH_3), 2.15 (m, 2H, CH_2). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 144.6, 137.7, 137.4, 134.9, 130.5, 128.5, 93.6, 47.3, 29.7, 21.1, 20.4, 18.3. EI MS m/z (^{58}Ni , ^{79}Br): 522 (M^+ , 33%), 457 ($[\text{M-Cp}]^+$, 30%), 443 ($[\text{M-Br}]^+$, 16%), 319 ($[\text{NHC-H}]^+$, 100%). Analiza elementarna (% $_{\text{mas}}$). Obliczono dla $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{Ni}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C, 56.09; H, 6.80; N, 4.84. Otrzymano: C, 56.07; H, 6.84; N, 4.41.

Przykład 3. Otrzymywanie kompleksu **1c** (Ar = 2,4,6-trimetylofenyl; X = Br, n = 2)

W trzech wypełnionych argonem kolbach Schlenka z elementami mieszającymi przygotowano odpowiednio: zawiesinę $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{DME})]$ (178,0 mg; 0,58 mmol) w THF (3 mL), roztwór cyklopentadienu (53 μL ; 0,63 mmol) w THF (2 mL) oraz zawiesinę bromku 1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-1,3-diazepiniowego (228,0 mg; 0,59 mmol) w THF (4 mL). Roztwór cyklopentadienu oraz zawiesinę prekursora liganda NHC ochłodzono do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i w atmosferze argonu wkroplono roztwór butylolitu w heksanie (1,55 mol/L), odpowiednio: 0,45 mL i 0,42 mL. Powstałe mieszaniny mieszano w temperaturze $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 15 minut. Po tym czasie mieszanie prowadzono w temperaturze pokojowej. Po 30 minutach zawiesinę kompleksu niklu oraz roztwór przygotowany przez dodanie butylolitu do cyklopentadienu ochłodzono do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. W atmosferze argonu przeniesiono uzyskany roztwór cyklopentadienylolitu do zawiesiny $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{DME})]$. Uzyskaną mieszaninę mieszano w temperaturze $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 45 minut. Po tym czasie dodano do niej ochłodzoną do $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zawartość kolby, w której prowadzono deprotonowanie prekursora karbenu. Otrzymaną mieszaninę pozostawiono w łaźni chłodzącej $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ nad mieszadłem magnetycznym do uzyskania temperatury pokojowej i przez kolejne 18 godzin. Następnie odparowano pod

obniżonym ciśnieniem zawartość kolby reakcyjnej uzyskując czerwone ciało stałe. Surowy produkt rozpuszczono w 5 mL toluenu i naniesiono na kolumnę chromatograficzną wypełnioną żelem krzemionkowym. Elucję prowadzono stosując mieszaninę heksan/eter dietylowy. Uzyskano produkt w postaci fioletowego ciała stałego (127,0 mg; 0,24 mmol). Wydajność 41%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.13 (s, 2H, *m*-ArH), 7.01 (s, 2H, *m*-ArH), 4.14 (s, 5H, C_5H_5), 4.13 (bdd, $J = 14.3$ Hz, 2H, CH_2N), 3.58 (bdd, $J = 14.3$ Hz, 2H, CH_2N), 2.71 (s, 6H, *p*-ArCH₃), 2.38 (s, 6H, *o*-ArCH₃), 2.37 (m, 2H, CH₂), 2.18 (s, 6H, *o*-ArCH₃), 1.95 (m, 2H, CH₂). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 146.4, 137.4, 134.7, 130.6, 128.7, 93.7, 55.0, 24.8, 21.1, 21.0, 19.0. EI MS m/z (^{58}Ni , ^{79}Br): 536 (M^+ , 25%), 471 ($[\text{M-Cp}]^+$, 25%), 457 ($[\text{M-Br}]^+$, 29%), 333 ($[\text{NHC-H}]^+$, 100%). Analiza elementarna (%_{mas}). Obliczono dla $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BrN}_2\text{Ni}$: C, 62.49; H, 6.55; N, 5.21. Otrzymano: C, 62.05; H, 6.53; N, 5.11.

Przykład 4. Otrzymywanie kompleksu **1d** (Ar = 2,4,6-trimetylofenyl; X = Br, n = 3)

W trzech wypełnionych argonem kolbach Schlenka z elementami mieszającymi przygotowano odpowiednio: zawiesinę $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{DME})]$ (451,8 mg; 1,46 mmol) w THF (10 mL), roztwór cyklopentadienu (134 μL ; 1,61 mmol) w THF (5 mL) oraz zawiesinę bromku 1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-3,4,5,6,7,8-heksahydro-1,3-diazocyniowego (644,0 mg; 1,50 mmol) w THF (10 mL). Roztwór cyklopentadienu oraz zawiesinę prekursora liganda NHC ochłodzono do -40 °C i w atmosferze argonu wkroplono roztwór butylolitu w heksanie (1,55 mol/L), odpowiednio: 1,13 mL i 1,15 mL. Powstałe mieszaniny mieszano w temperaturze -40 °C przez 15 minut. Po tym czasie mieszanie prowadzono w temperaturze pokojowej. Po 30 minutach zawiesinę kompleksu niklu oraz roztwór przygotowany przez dodanie butylolitu do cyklopentadienu ochłodzono do -40 °C. W atmosferze argonu przeniesiono uzyskany roztwór cyklopentadienylolitu do zawiesiny $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{DME})]$. Uzyskaną mieszaninę mieszano w temperaturze -30 °C przez 45 minut. Po tym czasie dodano do niej ochłodzoną do -30 °C zawartość kolby, w której prowadzono deprotonowanie prekursora karbenu. Otrzymaną mieszaninę pozostawiono w łaźni chłodzącej -30 °C nad mieszadłem magnetycznym do uzyskania temperatury pokojowej i przez kolejne 18 godzin. Następnie odparowano pod obniżonym ciśnieniem zawartość kolby reakcyjnej uzyskując czerwone ciało stałe. Surowy produkt rozpuszczono w 5 mL toluenu i naniesiono na kolumnę chromatograficzną wypełnioną żelem krzemionkowym. Elucję prowadzono stosując

mieszaninę heksan/eter dietylowy. Uzyskano produkt w postaci fioletowego ciała stałego (297,0 mg; 0,54 mmol). Wydajność 37%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.13 (bs, 2H, *m*-ArH), 7.02 (bs, 2H, *m*-ArH), 4.12 (bs, 2H, CH_2N), 3.68 (s, 5H, C_5H_5), 3.68 (bs, 2H, CH_2N), 2.70 (bs, 6H, *p*-ArCH₃), 2.40-1.75 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) 2.39 (bs, 6H, *o*-ArCH₃), 2.17 (bs, 6H, *o*-ArCH₃). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 148.2, 137.2, 135.0, 130.8, 129.0, 95.6, 56.6, 26.8, 24.1, 22.1, 20.9, 19.3. Analiza elementarna (%_{mas}). Obliczono dla $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{BrN}_2\text{Ni}$: C, 63.08; H, 6.75; N, 5.07. Otrzymano: C, 63.05; H, 6.75; N, 5.13.

Przykład 5. Otrzymywanie kompleksu **1e** (Ar = 2,4,6-trimetylofenyl; X = Cl, n = 1)

W trzech wypełnionych argonem kolbach Schlenka z elementami mieszającymi przygotowano odpowiednio: zawiesinę $[\text{Ni}(\text{Cl})_2(\text{DME})]$ (278,0 mg; 1,27 mmol) w THF (6 mL), roztwór cyklopentadienu (116 μL ; 1,38 mmol) w THF (4,5 mL) oraz zawiesinę tetrafluoroboranu 1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-3,4,5,6-tetrahydropiryminyowego (531,0 mg; 1,30 mmol) w THF (9 mL). Roztwór cyklopentadienu oraz zawiesinę prekursora liganda NHC ochłodzono do $-40\text{ }^\circ\text{C}$ i w atmosferze argonu wkroplono roztwór butylolitu w heksanie (1,51 mol/L), odpowiednio: 1,00 mL i 0,96 mL. Powstałe mieszaniny mieszano w temperaturze $-40\text{ }^\circ\text{C}$ przez 15 minut. Po tym czasie mieszanie prowadzono w temperaturze pokojowej. Po 30 minutach zawiesinę kompleksu niklu oraz roztwór przygotowany przez dodanie butylolitu do cyklopentadienu ochłodzono do $-40\text{ }^\circ\text{C}$. W atmosferze argonu przeniesiono uzyskany roztwór cyklopentadienylolitu do zawiesiny $[\text{Ni}(\text{Br})_2(\text{DME})]$. Uzyskaną mieszaninę mieszano w temperaturze $-30\text{ }^\circ\text{C}$ przez 45 minut. Po tym czasie dodano do niej ochłodzoną do $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zawartość kolby, w której prowadzono deprotonowanie prekursora karbenu. Otrzymaną mieszaninę pozostawiono w łaźni chłodzącej $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nad mieszadłem magnetycznym do uzyskania temperatury pokojowej i przez kolejne 18 godzin. Następnie odparowano pod obniżonym ciśnieniem zawartość kolby reakcyjnej uzyskując czerwone ciało stałe. Surowy produkt rozpuszczono w 5 mL toluenu i naniesiono na kolumnę chromatograficzną wypełnioną żelam krzemionkowym. Elucję prowadzono stosując mieszaninę heksan/eter dietylowy. Uzyskano produkt w postaci fioletowego ciała stałego (192,0 mg; 0,40 mmol). Wydajność 32%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.15 (s, 2H, *m*-ArH), 7.03 (s, 2H, *m*-ArH), 4.10 (s, 5H, C_5H_5), 3.40 (m, 4H, CH_2N), 2.58 (s, 6H, *p*-ArCH₃), 2.40 (s, 6H, *o*-ArCH₃), 2.28 (m, 2H, CH_2), 2.14 (s, 6H, *o*-ArCH₃). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 203.8, 144.6, 137.6, 137.5,

134.7, 130.4, 128.5, 93.5, 47.2, 29.8, 21.2, 19.7, 18.3. Analiza elementarna (%_{mas}).
Obliczono dla $C_{27}H_{33}ClN_2Ni \cdot (3/2)H_2O$: C, 64.00; H, 7.16; N, 5.53. Otrzymano: C, 64.21;
H, 6.88; N, 5.17.