



ЗИМИНА АНАСТАСИЯ МИХАЙЛОВНА

**КЛОЗО-РУТЕНАКАРБОРАНЫ С ДИФОСФИНОВЫМИ И
НИТРИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ
СПОСОБНОСТЬ**

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород, 2022

Работа выполнена на кафедре химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Научный руководитель:

Гришин Иван Дмитриевич

доктор химических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета

Официальные оппоненты:

Логинов Дмитрий Александрович

доктор химических наук, ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», ведущий научный сотрудник лаборатории пи-комплексов переходных металлов (ЛПКПМ)

Москалев Михаил Владимирович

кандидат химических наук, ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук», старший научный сотрудник лаборатории лиганд-промотируемых реакций

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 08 » июня 2022 года в 12:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и ИМХ

им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/> и в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 А.В. Гушину, e-mail: gushchin4@yandex.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

 А.В. Гушин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Обширной группой катализаторов, нашедших применение в широком спектре процессов органического синтеза (полимеризация, метатезис гидрирование и т.д.), являются полусэндвичевые соединения общего вида η -ringML_x с атомом металла (M), координированным на циклический лиганд (ring). Перспективным подходом к разработке новых комплексов, потенциально обладающих более высокой каталитической активностью, является замена традиционных карбоциклических лигандов (ring = бензол, циклопентадиенил) на их гетероциклические или неорганические аналоги, например кластеры на основе C₂B₉-*нидо* карборанового лиганда, являющегося неорганическим изолобальным аналогом циклопентадиенильного лиганда. Высокая донорная способность карборанов позволяет стабилизировать высокие степени окисления металлов, не характерные для комплексов с другими лигандами, что важно для успешного катализа ряда процессов. Не менее значимым моментом является широкая возможность управления электронными и стерическими характеристиками лигандов, а, следовательно, и свойствами образующихся на их основе комплексов путем введения заместителей к атомам углерода и бора, находящихся на различных ярусах карборанового лиганда.

Одной из отраслей практического применения *клозо*-карборановых комплексов рутения является контролируемый синтез полимеров по механизму ATRP. Наибольший интерес представляют комплексы, содержащие электронодонорные лиганды, характеризующиеся низким потенциалом окисления. Синтез новых комплексов, отвечающих отмеченным требованиям, является важной и актуальной научной задачей. Следует отметить, что одним из моментов, затрудняющих практическое применение разработанных к настоящему времени соединений и систем на их основе, является многостадийная методика синтеза, приводящая к низким выходам конечных продуктов.

Цель работы. Целью данной работы является разработка эффективных синтетических подходов, позволяющих получать характеризующиеся низкими окислительно-восстановительными потенциалами *клозо*-рутенакарбораны,

способные выступать в качестве катализаторов контролируемого синтеза полимеров.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих **задач**:

- Разработать эффективные методы получения *клозо*-карборановых комплексов рутения (II), содержащих σ -связанные нитрильные лиганды.
- Изучить возможность синтеза *клозо*-карборановых кластеров рутения, содержащих хелатные дифосфиновые Р-О-Р лиганды с высокими значениями «угла укуса».
- Оптимизировать известные методики синтеза *клозо*-рутенакарборанов для получения комплексов на основе *нидо*-[5-Ме-7,8- $C_2B_9H_{10}$]²⁻ и *нидо*-[5,6-Ме₂-7,8- $C_2B_9H_9$]²⁻ карборановых лигандов.
- Исследовать взаимосвязь между строением комплекса, его электрохимическими свойствами, реакционной способностью и возможностью применения в катализе контролируемой радикальной полимеризации.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Предложены новые синтетические подходы к получению карборановых комплексов рутения *клозо*-строения, содержащих в своей структуре дифосфиновые и нитрильные лиганды. Показано, что указанные соединения могут быть получены как из соответствующих комплексов Ru(III) и (IV) при взаимодействии с изопропиламином в среде ацетонитрила, так и непосредственно из известного *экзо*-5,6,10-[Cl(Ph₃P)₂Ru]-5,6,10-(μ -H)₃-10-H-*нидо*-7,8- $C_2B_9H_8$. Впервые выделен и структурно охарактеризован ряд карборановых комплексов рутения *клозо*-строения, содержащих нитрильные и дифосфиновые лиганды, в том числе XantPhos, NiXantPhos, dpePhos. Получены комплексы рутения на основе замещенных *нидо*-карборановых лигандов. Выделены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа карборановые комплексы рутения, содержащие в качестве лиганда, молекулу кислорода.

Проведено детальное электрохимическое исследование полученных соединений, определены потенциалы окислительно-восстановительных переходов Ru(II)/Ru(III) и Ru(III)/Ru(IV) и оценена их обратимость. Показано, что в зависимости от структуры дифосфинового лиганда реакция комплексов Ru(II) с

HCl приводит к образованию соединений Ru(III) или (IV). Полученные данные внесли вклад в развитие теоретических представлений о строении, свойствах и реакционной способности металлокарборановых кластеров.

Показано, что впервые полученные соединения способны выступать в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, что является практически значимым результатом работы. Предложенные методики синтеза комплексов рутения (II) за счет восстановления соответствующих соединений рутения (III) аминами вносят вклад в расширение синтетических инструментов элементоорганической химии.

Объектами исследования являются *клозо*-комплексы рутения на основе замещенных и незамещенных *нидо*-C₂B₉-карборановых лигандов, содержащих в своей структуре моно- и дифосфиновые, а также нитрильные лиганды.

Методы исследования. При выполнении работы использовались современные методы синтеза элементоорганических соединений. Полученные соединения охарактеризованы с помощью методов ЯМР- и ИК-спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, рентгеноструктурного анализа, циклической вольтамперометрии, времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и элементного анализа. Исходные органические растворители и сыпучие соединения очищены и подготовлены к использованию стандартными методами препаративной органической и металлоорганической химии.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Личный вклад автора и благодарности. Поиск и анализ литературных данных, анализ соединений методами ИК-спектроскопии и жидкостной хроматографии, а также экспериментальная часть выполнялись непосредственно автором. Постановка задач, исследование соединений методами МАЛДИ МС и циклической вольтамперометрии, а также обобщение и анализ результатов проводились совместно с научным руководителем д.х.н. Гришиным И.Д. Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Малышевой и к.х.н. Щегравиной Е.С. (ННГУ, каф.орг.химии) за регистрацию спектров ЯМР, д.ф.-м.н. Сомову Н.В. (ННГУ, каф.кристаллографии и экспериментальной физики) и д.х.н. Долгушину Ф.М. (ИНЭОС РАН) за проведение рентгеноструктурного анализа, д.х.н,

профессору РАН Пискунову А.В. (ИМХ РАН) за регистрацию ЭПР-спектров, а также к.х.н. Ануфриеву С.А. и д.х.н. Сиваеву И.Б. (ИНЭОС РАН) за предоставленные *нидо*-карборановые лиганды. Исследование применения синтезированных комплексов в катализе полимеризационных процессов проводились совместно с аспирантом ННГУ Князевой Н.А.

Апробация работы и публикации. По материалам исследования диссертантом в соавторстве было опубликовано 6 статей, в журналах входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК для публикаций результатов диссертационных исследований. Результаты исследования были представлены более чем на 20 международных и всероссийских конференциях в виде устных и стендовых докладов, в том числе “Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds” (2017), «InorgChem 2018» (2018), ИНЭОС OPEN CUP (2018, 2019), Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures) (2019), 8th European Conference of Boron chemistry (2019), 5th EuCheMs inorganic chemistry conference (2019), «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019» (2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Проблемы теоретической и экспериментальной химии (2020), XXIV всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (2021).

Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (18-73-10092) и Российского фонда фундаментальных исследований (20-33-90074).

Структура и объем диссертации. Диссертация включает в себя введение, обзор литературы по выбранной тематике, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы, список сокращений и цитируемой литературы (106 наименований). Работа изложена на 175 страницах машинописного текста, включает 9 таблиц, 84 схемы и 73 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный в диссертации материал и представленные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.8 – «химия элементоорганических соединений» в п. 1 «Синтез,

выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство» и п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы исследования, выбор объектов и сформулированы цели работы. Глава 1 посвящена анализу литературы, посвященной комплексам рутения на основе C_2B_9 -*нидо*-карборанового лиганда, а также комплексам рутения, содержащим в своей структуре дифосфиновые и нитрильные лиганды. В главе 2 диссертации описаны результаты, полученные в ходе выполнения исследования, и проведено их обсуждение. Глава 3 (экспериментальная часть) содержит подробное описание методик синтеза новых рутенакарборанов, способов их выделения и очистки.

1. Разработка подходов к синтезу новых *клозо*-карборановых комплексов рутения (II), содержащих дифосфиновые и нитрильные лиганды

В работе был получен ряд новых *клозо*-карборановых комплексов Ru(II), содержащих хелатный 1,4-бис(дифенилфосфино)бутановый лиганд и стабилизирующие лабильные нитрильные лиганды, такие как ацетонитрил, акрилонитрил, бензонитрил. Показано, что известный комплекс Ru (IV) 3,3-($Ph_2P(CH_2)_4PPh_2$)-3-H-3-Cl-*клозо*-3,1,2-Ru $C_2B_9H_{11}$ (**1**) способен реагировать с изопропиламином в смеси растворителей хлористый метилен / нитрил при температуре 40 °С, давая в качестве продуктов соответствующие соединения Ru(II) **2-4** с выходом 68-97 % (схема 1). Соответствующие продукты были выделены в виде желтых кристаллических веществ и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. В 1H ЯМР спектрах наблюдаются сигналы от протонов ароматических ядер в диапазоне 7,3-7,5 м.д. и мостиковых CH_2 -групп в виде серии мультиплетов в области 1,6-3,1 м.д. Эквивалентные протоны CH -карборановой корзины дают характерный уширенный синглет в районе 2,4 м.д. Присутствие в молекуле **2** ацетонитрильного лиганда подтверждается интенсивным синглетом при 2,19 м.д. в ЯМР-спектре, а также характерными колебаниями связей $C\equiv N$ в ИК-спектрах в области 2250 см^{-1} .

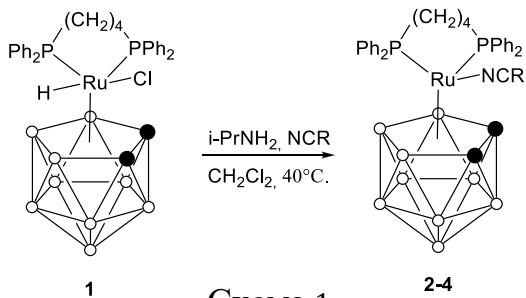


Схема 1

структура комплекса 2. Комплекс имеет *клозо*-строение. Атом рутения координирован на открытой пентагональной плоскости карборанового лиганда и связан с двумя атомами фосфора и атомом азота ацетонитрильного лиганда.

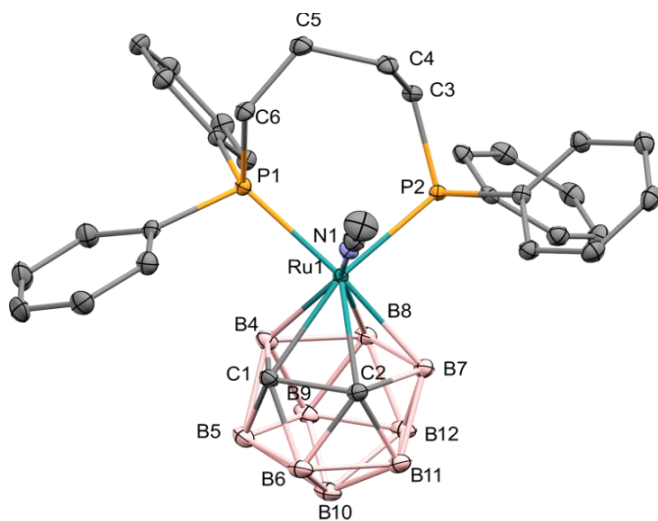


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса 2. Сольватная молекула ацетонитрила и атомы водорода не показаны.

клозо-карборановые комплексы рутения (II) могут быть получены из 17-электронных комплексов 5 и 9, содержащих один и два *орто*-фениленциклоборированных фрагмента (схема 2).

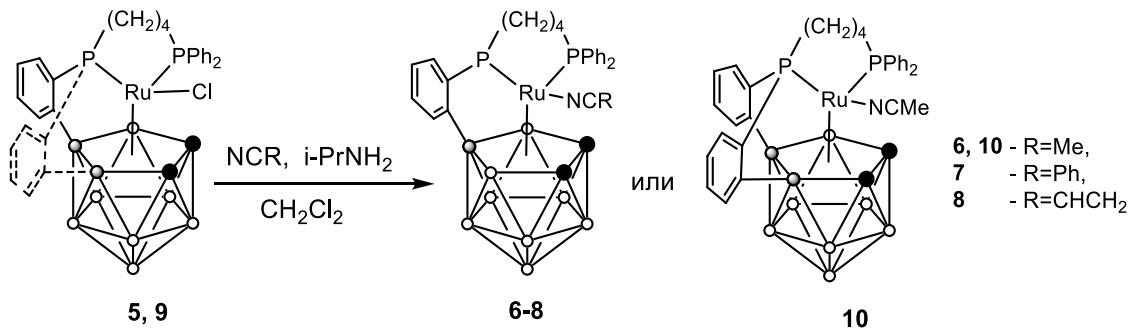


Схема 2

Полученные продукты были выделены методом колоночной хроматографии на силикагеле и перекристаллизованы из горячего ацетонитрила с образованием

Предположенное на основе спектральных данных строение комплексов 2-4 было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 1. приведена

Структуры соединений 3 и 4 аналогичны. При этом не наблюдается существенного различия в длинах связей Ru-N. Показано, что акрилонитрил координируется на атом рутения за счет неподеленной электронной пары атома азота, а не двойной связи.

Аналогичные по строению соединениям 2-4 18-электронные

кристаллов желтого цвета. Строение комплексов было предположено на основании данных ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, COSY ^1H - ^1H , HSQC ^1H - ^{13}C ЯМР спектроскопии и подтверждено элементным и рентгеноструктурным анализом. Приведенный на рис.3 ^{31}P ЯМР спектр соединения **6** содержит два сигнала, что говорит о неэквивалентности атомов фосфора и свидетельствует о сохранении в ходе реакции *орто*-фениленциклоборированного фрагмента, делающего свободное вращение карборанового лиганда вокруг оси Ru-B10 невозможным.

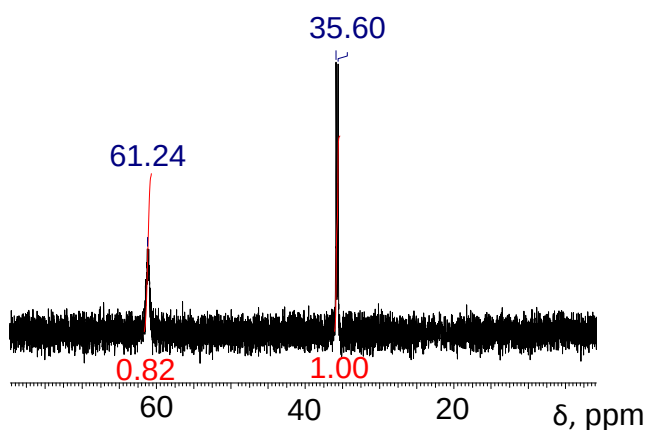


Рис. 2. ^{31}P ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **6**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Применение методов двумерной COSY ^1H - ^1H , HSQC ^1H - ^{13}C ЯМР спектроскопии позволило однозначно соотнести сигналы протонов метиленового мостика и при атомах углерода карборанового лиганда в ^1H ЯМР-спектре комплекса **6** (рис. 3).

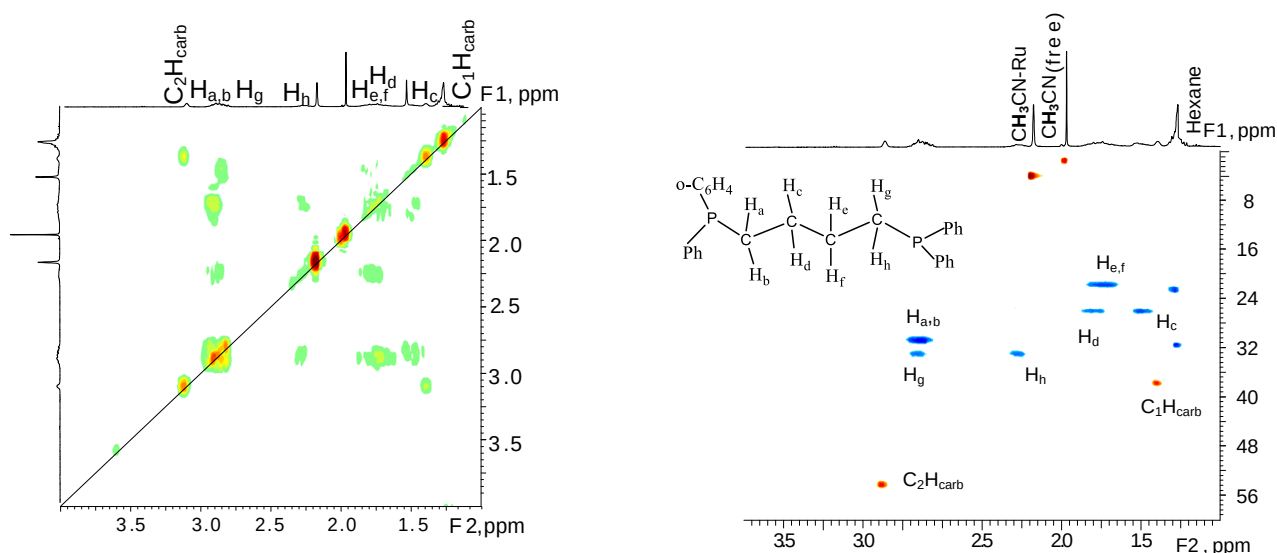


Рис. 3. (^1H - ^1H) COSY и (^1H - ^{13}C) HSQC ЯМР-спектры, зарегистрированные для соединения **2**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Наличие *орто*-фениленциклоборированного фрагмента приводит к неэквивалентности всех четырех атомов углерода метиленового мостика, атомов

углерода карборановой корзины и связанных с ними протонов. Анализ структуры комплекса **6**, проведенный методом РСА, позволяет утверждать, что наблюдаемое существенное различие в химических сдвигах обусловлено спецификой их экранирования со стороны ароматических колец дифосфинового лиганда (рис. 5).

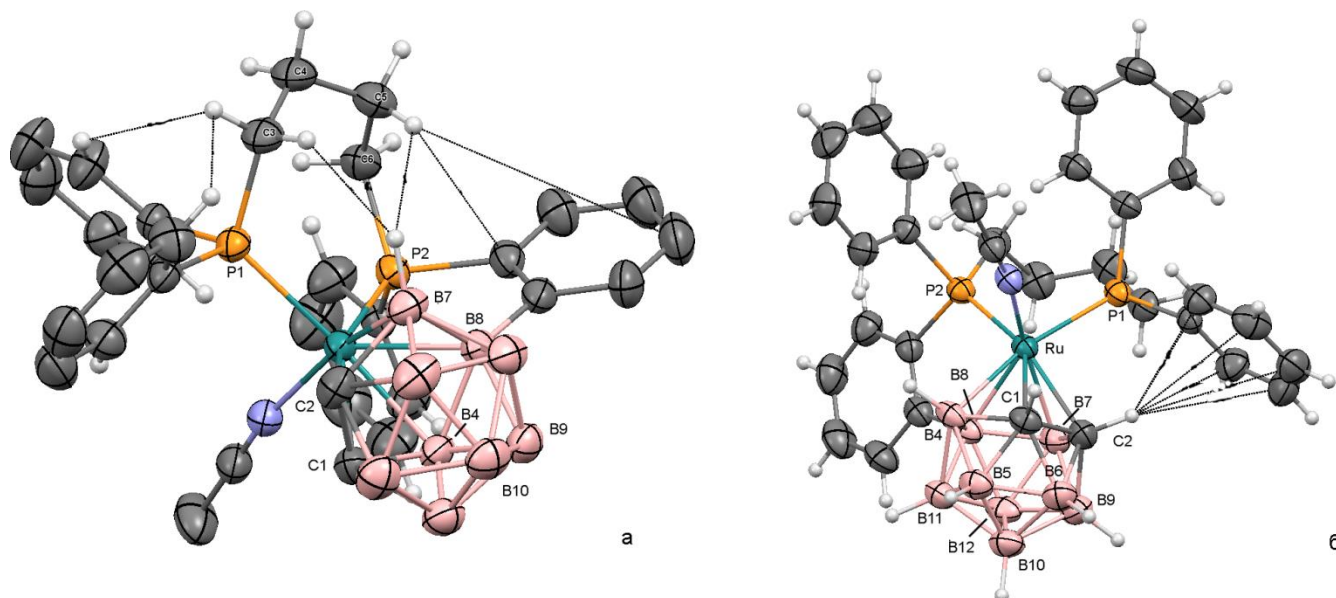


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса **2**. а - экранирование протонов у C_3 и C_5 ароматическими кольцами дифосфинового лиганда; б - экранирование протона карборановой корзины ароматическим кольцом дифосфинового лиганда.

Наличие в структуре соединения **6** *орто*-фениленциклоборированного фрагмента, приводит к различию в длинах связей Ru—P(1) (2,351 Å) и Ru—P(2) (2,273 Å), которое характерно и для исходного комплекса **5**. Превращение комплекса **5** в **6** сопровождается изменением формальной степени окисления металла с +3 до +2. При этом наблюдается незначительное уменьшение длин связей Ru-P1 и Ru-P2 (2,351 Å и 2,275 Å), относительно исходного соединения (2,3739 Å и 2,3000 Å соответственно). Методом РСА показано, что комплекс **10** имеет структуру, аналогичную **6**, но характеризуется наличием двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов.

Возможный механизм образования 18-электронных соединений Ru(II) из их 17-электронных аналогов под действием амина представлен на схеме 3. На первой стадии происходит одноэлектронное восстановление исходного комплекса Ru(III) с образованием соответствующего аниона, который способен отщеплять атом галогена с образованием реакционноспособного 16-е комплекса Ru(II). Последний

стабилизируется путем присоединения молекулы ацетонитрила, образуя 18-е комплекс. В случае использования в качестве прекурсора 18-е комплекса **1** амин выступает в качестве основания, отщепляющего молекулу HCl, приводя к аналогичному 16-е комплексу, который стабилизируется при взаимодействии с нитрилом.

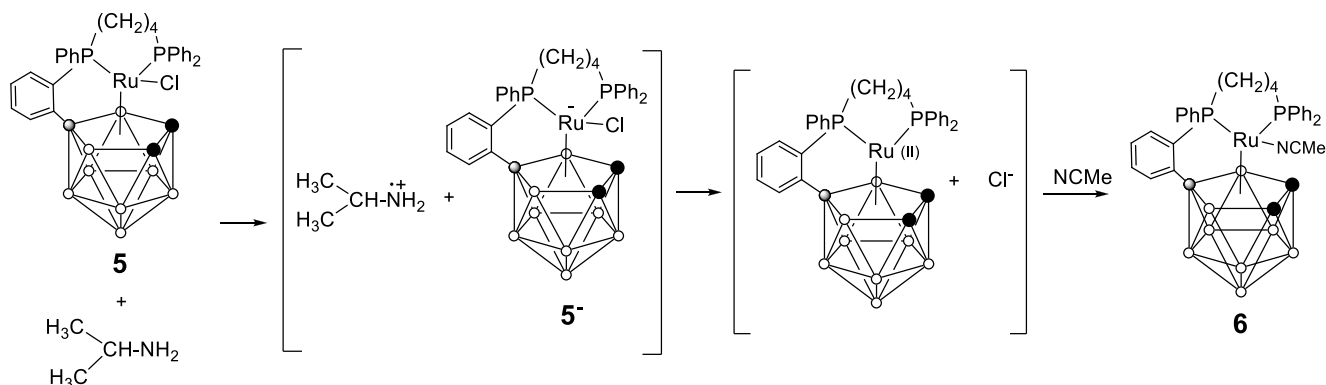
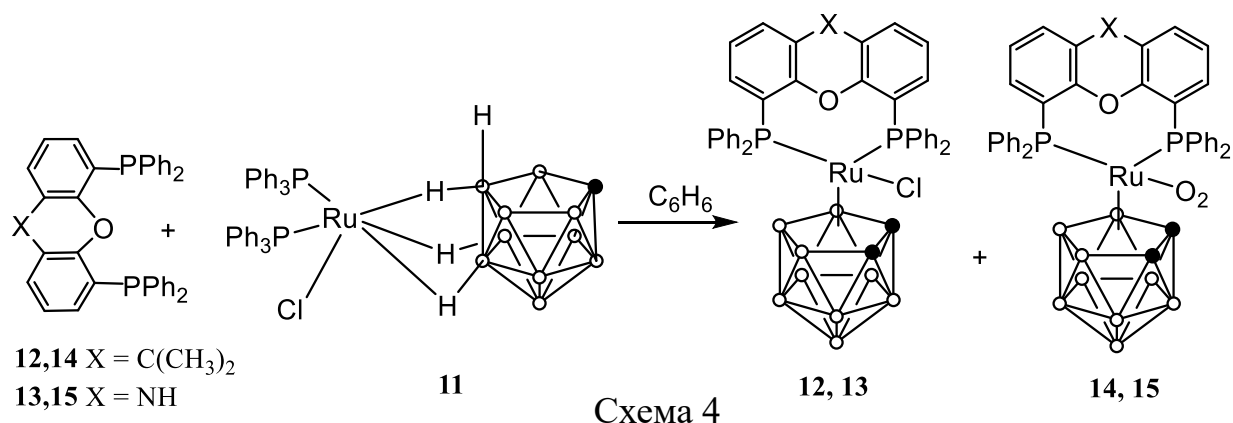


Схема 3

2. Получение новых комплексов рутения с хелатными дифосфиновыми лигандами POP-типа

Среди широкого спектра дифосфиновых лигандов особую группу образуют так называемые POP – лиганды: XantPhos, Ni-XantPhos, DpePhos. Отличительной чертой указанных соединений является наличие в их структуре атома кислорода, за счет которого они могут связываться с металлом не только как бидентатные, но и как триденатные лиганды. Указанные лиганды характеризуются ярко выраженной донирующей способностью и достаточно большими величинами "угла укуса", что позволяет рассматривать комплексы с их участием в качестве перспективных катализаторов процесса контролируемой радикальной полимеризации.

Реакции *экзо*-5,6,10-[Cl(Ph_3P)₂Ru]-5,6,10-(μ -H)₃-10-H-*нидо*-7,8-C₂B₉H₈ (**11**) с выбранным с XantPhos и Ni-XantPhos в бензоле при 80 °C позволили получить новые *клозо*-рутенакарборановые комплексы 3-Cl-3,3-[κ^2 -XantPhos]-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**12**) и 3-Cl-3,3-[κ^2 -Ni-XantPhos]-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**13**) в виде тёмно-красных кристаллических веществ с выходами порядка 40 %. Наряду с ними из системы были выделены побочные продукты **14** и **15**, рассмотренные ниже (Схема 4).



Зарегистрированные в условиях МАЛДИ-ионизации в режиме регистрации анионов масс-спектры соединений **12** и **13** содержат интенсивные сигналы от молекулярных анионов в виде характерных для *клозо*-рутенакарборанов «конвертов» с центрами при $m/z = 848,2$ Да и $m/z = 821,2$ Да.

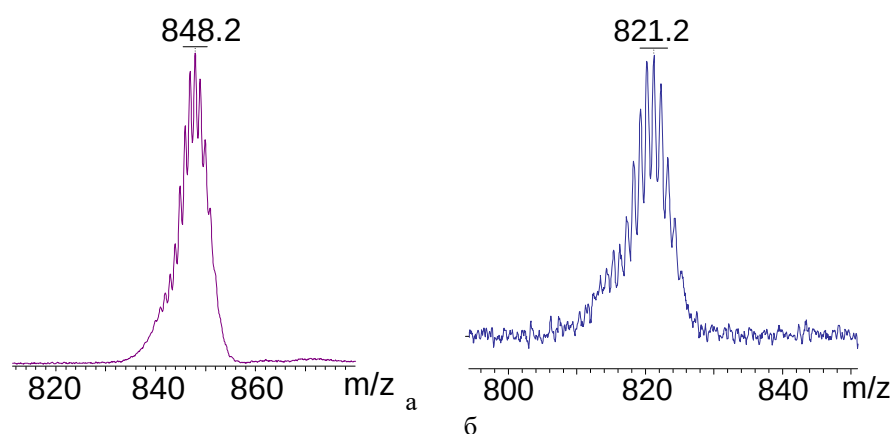
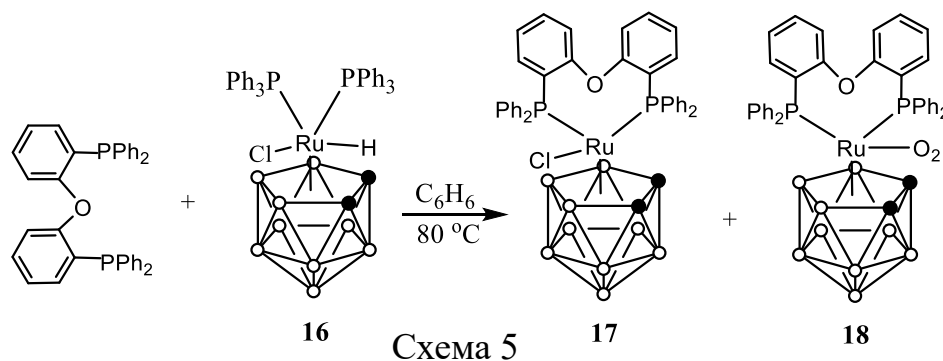


Рис. 5. Фрагменты МАЛДИ масс-спектров соединений **12** (а) и **13** (б), зарегистрированные в режиме отрицательных ионов

Проведение аналогичной реакции с DреPhos не привело к целевому продукту. Для получения соответствующего соединения был предложен альтернативный подход, основанный на использовании в качестве прекурсора известного комплекса *клозо*-строения **16** (схема 5):



Реакция протекала в течение 1,5 часов в бензоле при температуре 80 °С. Основной продукт **17** был выделен методом колоночной хроматографии с последующей перекристаллизацией из смеси бензол/гексан с выходом 66 %.

Наряду с ним в качестве побочного продукта был получен кислородсодержащий комплекс **18** с выходом 8 %.

Реакции комплексов **12,13,17**, с амином в смеси растворителей хлористый метилен - ацетонитрил по описанной выше методике привели к образованию ацетонитрильных комплексов двухвалентного рутения **19-21** с выходом 80 %:

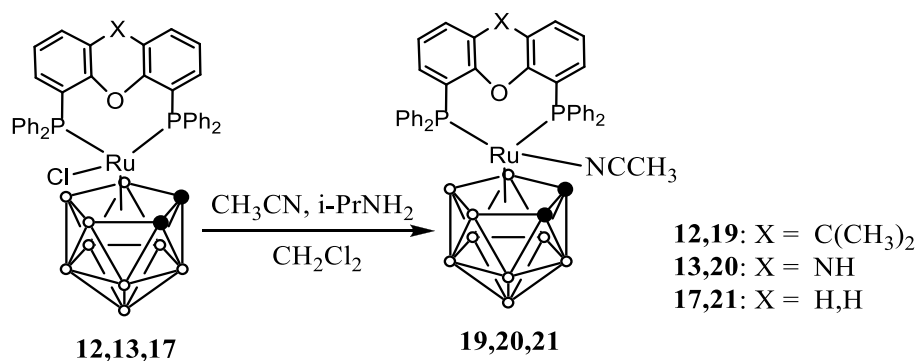


Схема 6

Методом РСА установлено, что полученные комплексы рутения с Р-О-Р-лигандами имеют *клозо*-строение, а исследуемые дифосфиновые лиганды выступают как бидентатные (рис. 6).

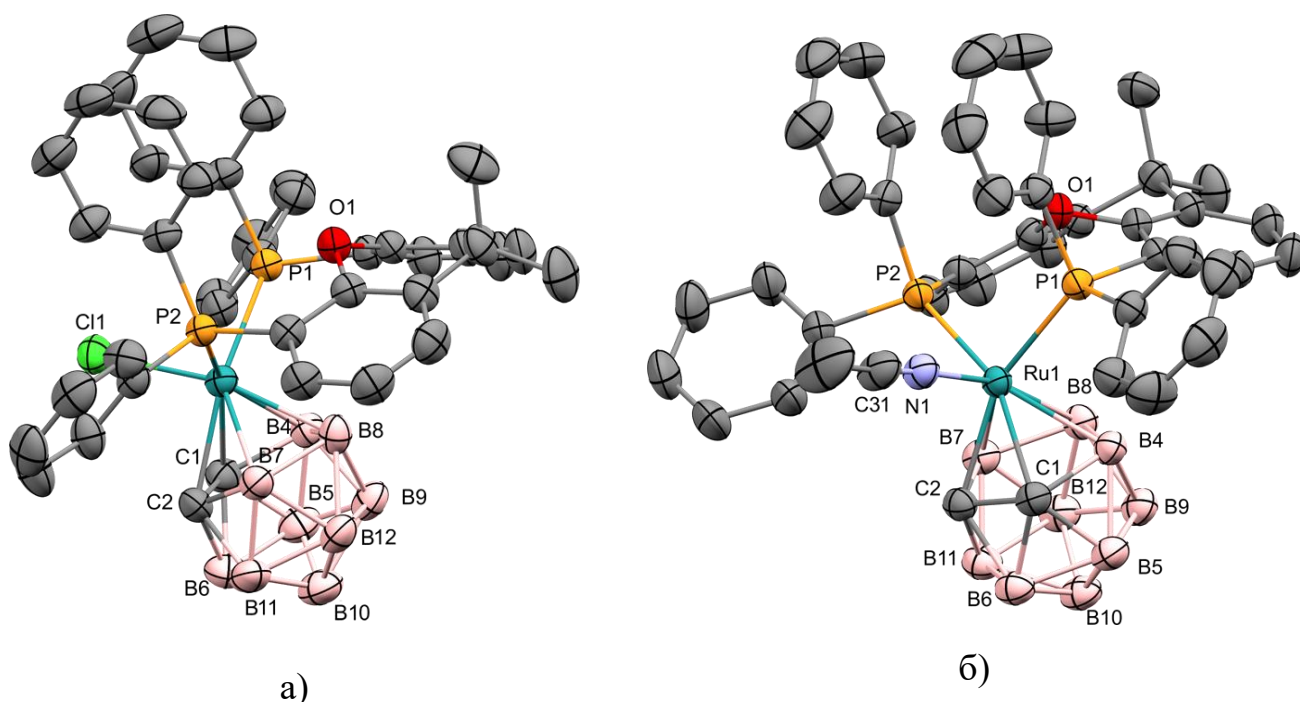


Рис. 6. Молекулярные структуры комплексов **12** (а) и **19** (б). Атомы водорода не показаны.

Расстояние между атомом рутения и фосфорами РОР-лиганда составляет 2,405 и 2,402 Å для хлорсодержащего соединения **12** и 2,367 и 2,361 Å для

ацетонитрильного производного **19**. Длины связей Ru-Cl и Ru-N соответственно равны 2,383 и 2,064 Å в **12** и **19** и являются характерными для подобных соединений.

Предложенный путь получения *клозо*-карборановых комплексов рутения (II) с ацетонитрильными лигандами, основанный на восстановлении их трех- и четырехвалентных аналогов, является многостадийным и в ряде случаев характеризуется низкими выходами целевых продуктов в расчете на исходные рутенийсодержащие прекурсоры. Было показано, что соответствующие комплексы двухвалентного рутения могут быть легко получены в одну стадию по реакции *экзо-нидо*-комплекса **11** с соответствующим дифосфином (dppe, dppb, XantPhos, NXantPhos, DpePhos) в среде ацетонитрила и присутствии амина (Схема 7).

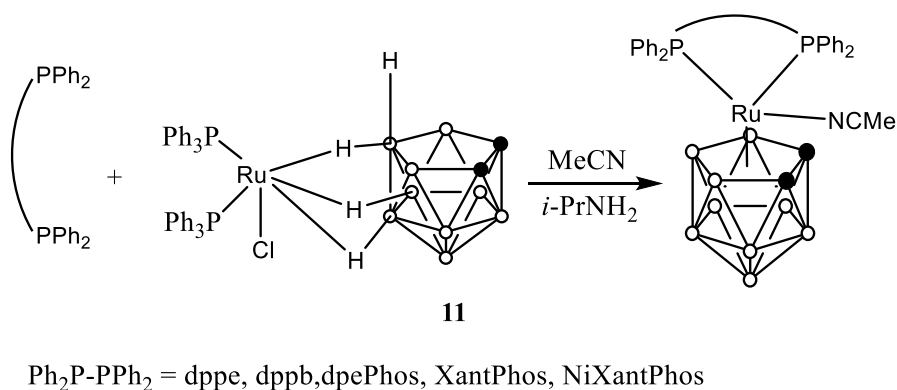


Схема 7

Предложенный подход позволил существенно увеличить выходы целевых продуктов, а также снизить количество используемых дополнительных реагентов.

Таблица 1. Результаты экспериментов по синтезу *клозо*-карборановых комплексов рутения (II) в соответствии со схемой 7. Время - 24 часа.

Дифосфиновый лиганд	Используемый амин	T, °C	Массовый выход, %
dppe	<i>i</i> -PrNH ₂	25	88,7
dppb	<i>i</i> -PrNH ₂	25	72,0
XantPhos	<i>i</i> -PrNH ₂	25	77,6
Ni-XantPhos	<i>i</i> -PrNH ₂	25	63,2
DpePhos	Et ₃ N	5	92,6

С использованием разработанной методики был впервые получен ацетонитрильный комплекс Ru(II) **22**, содержащий 1,2-бис(дифенилфосфино)этан с выходом 88,7 %. Нужно отметить, что известные подходы к синтезу рутенакарборанов на основе данного дифосфина характеризовались многостадийностью и выходами, не превышающими 30 %.

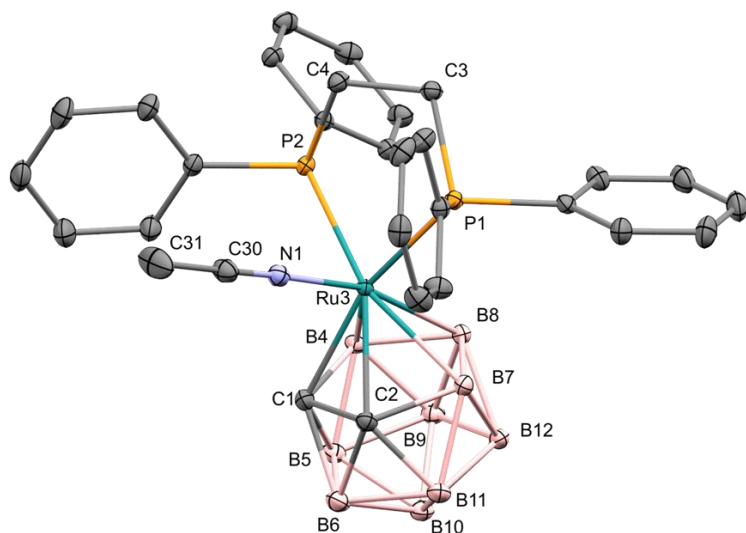


Рис. 7. Молекулярная структура комплекса **22**. Сольватная молекула ацетонитрила и атомы водорода не показаны.

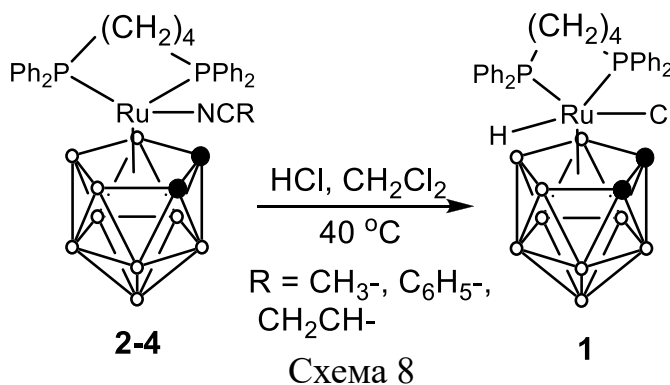
Методом РСА показано, что кластер **22** имеет *клозо*-строение. Атом рутения связан с двумя атомами фосфора 1,2-бис-(дифенилфосфино)этанового лиганда и координирован на открытую плоскость карборанового лиганда (рис. 7). Длина связи рутений-азот характерна для подобных соединений и составляет 2.081 Å.

3. Реакции замещения нитрильного лиганда в синтезированных комплексах Ru(II)

Показано, что синтезированные карборановые комплексы рутения (II), содержащие нитрильные лиганды, способны вступать в реакцию с хлористым водородом в хлористом метиле при небольшом нагреве.

Показано, что в случае комплексов **2-4** с *dppe*, не содержащих *орто*-фениленциклоборированных фрагментов, наблюдается образование гидридсодержащего комплекса **1**, являющегося соединением Ru(IV) (схема 8):

Попытки провести аналогичное превращение с соединениями,



содержащими *орто*-фениленциклоборированный фрагмент, привели к образованию соединений Ru(III). Аналогичная картина наблюдается и для комплексов с меньшей длиной метиленового мостика (соединение **22**), а также комплексов, содержащих жесткие ROP- лиганды (схема 9):

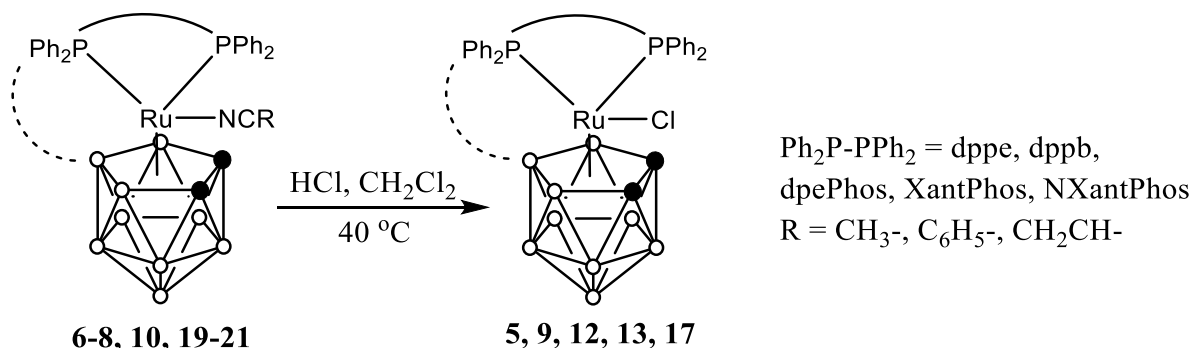


Схема 9

По-видимому, наблюдаемое различие в реакционной способности комплексов обусловлено возникающими стерическими затруднениями. Указанные затруднения могут быть вызваны образованием *орто*-фениленциклоборированных фрагментов, большого объема ROP-лиганда или экранированием атома металла жестким метиленовым мостиком в случае dppe.

4. Синтез карборановых комплексов рутения на основе замещенных *нидо*-[5-*Me*-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$]²⁻ и *нидо*-[5,6-*Me*₂-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9$]²⁻ дикарболлид-анионов

Установлено, что классический подход к получению *клозо*-рутенакарборанов с дифосфиновыми лигандами, основанный на использовании в качестве прекурсора *экзо-нидо*-комплекса **11**, не подходит для получения производных замещенных *нидо*-карборана, содержащих заместители в нижнем поясе лиганда. Для получения целевых *клозо*-комплексов был предложен альтернативный подход, основанный на взаимодействии комплекса **25**, содержащего 1,4-бис(дифенилфосфино)бутановый лиганд с калиевой (или цезиевой) солью соответствующего *нидо*-карборана. Наряду с целевыми продуктами **26-27** с незначительными выходами были выделены комплексы **28-29**, содержащие координированную молекулу кислорода (схема 10):

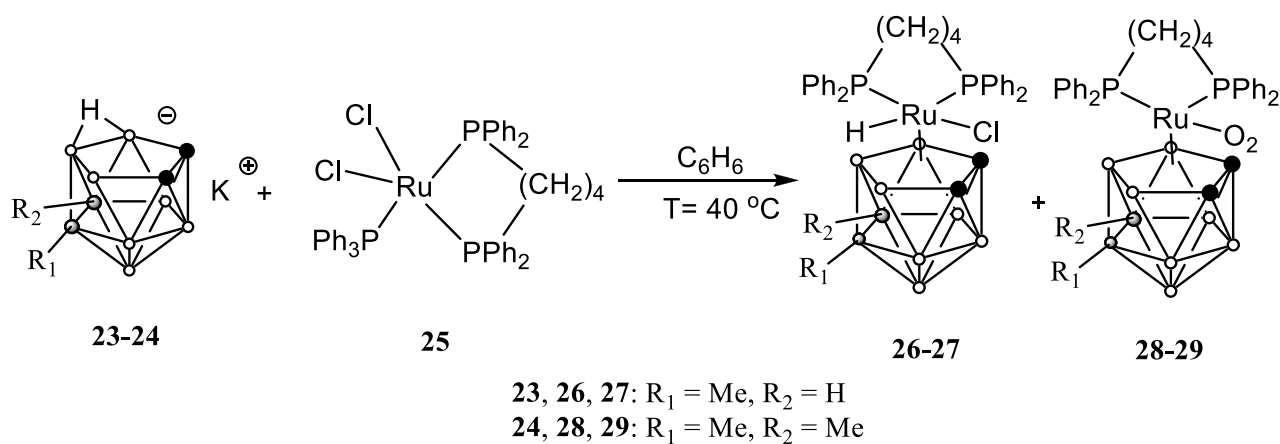


Схема 10

В ^{31}P ЯМР спектре комплекса **26** присутствуют два триплета от двух неэквивалентных атомов фосфора при 38,0 и 36,3 м.д. ^{31}P ЯМР спектр соединения **27**, представлен одним сигналом, что говорит об эквивалентности двух атомов фосфора, обусловленной наличием в молекуле плоскости симметрии. Проведенный рентгеноструктурный анализ соединений **26** и **27** показал, что атом рутения, координированный на открытую пентагональную C_2B_3 -плоскость карборанового лиганда, связан с двумя атомами фосфора дифосфинового лиганда, а также атомами хлора и водорода (рис. 8). Длины связи Ru-H в данных соединениях имеют длину порядка 1,50 Å, длины связей Ru-Cl отличаются незначительно 2,438 Å в **26** против 2,427 Å в **27**. При этом в монометильном комплексе **26** и в диметильном комплексе **27** углы «укуса» P1-Ru-P2 имеют близкие значения 102,28 и 102,14 град. соответственно.

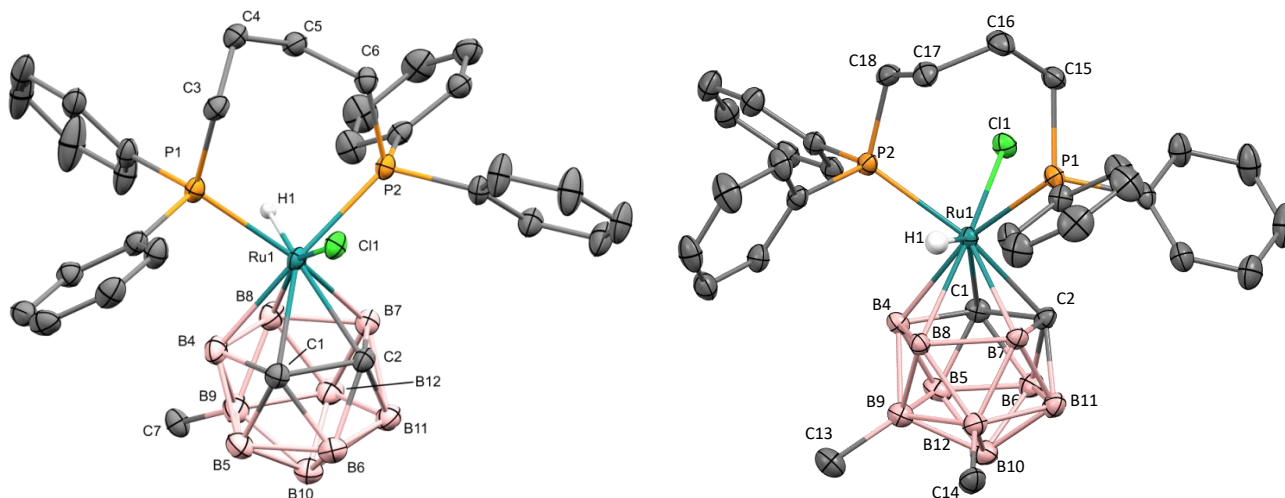
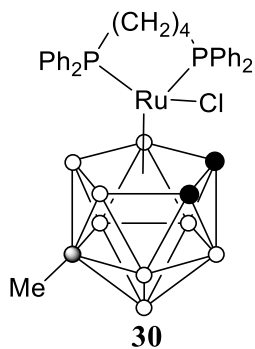
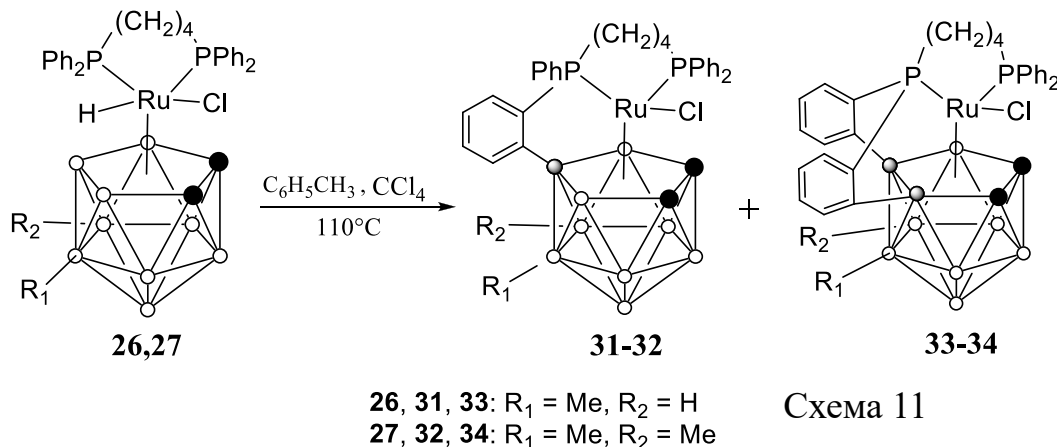


Рис. 8. Молекулярные структуры комплексов **26**, **27**. Атомы водорода, кроме связанных с рутением, не показаны.



Установлено, что комплекс **26** способен вступать в реакцию с четыреххлористым углеродом при нагревании до 80 °С в бензоле. Данное взаимодействие приводит к образованию 17-электронного парамагнитного комплекса [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-9-Me-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁] **30** с выходом 40 %. Строение соединения **30** было подтверждено анализом, проведенным методом МАЛДИ масс-спектрометрии в отрицательном режиме. В масс-спектре присутствует один интенсивный сигнал в виде «конверта», характерного для подобных рутенакарборанов, с центром при 709 Да, соответствующий молекулярному аниону кластера. Парамагнитная природа кластера, содержащего 17 электронов у атома металла, подтверждается зарегистрированным спектром ЭПР (рис. 9).

Установлено, что соединения **26-27** подобно своему незамещенному аналогу, исследованному ранее, могут вступать в реакцию термоллиза в толуоле при температуре 110 °С в течение 4,5 часов в присутствии небольшого количества четыреххлористого углерода (схема 11).



Чистота выделенных соединений **31-34** была подтверждена методом ВЭЖХ. Соединения были охарактеризованы методами ЭПР, МАЛДИ масс-спектрометрии. Структура комплексов **32** и **34** была доказана методом РСА. Показано, что как и в случае их предшественников **26** и **27**, введение метильных заместителей в нижний пояс лиганда не оказывает влияние на конфигурацию атома металла.

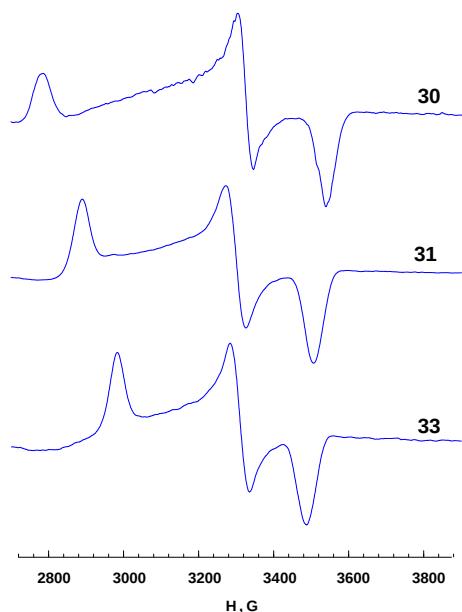


Рис. 9. ЭПР-спектры, зарегистрированные для соединений **30** (а), **31** (б) и **33** (в) в твердой матрице толуола при 150 К.

Парамагнитная природа комплексов **31** и **33** подтверждена их ЭПР-спектрами, представленными на рисунке 9. Анизотропные спектры имеют характерный для *клозо*-рутенакарборанов вид. Как видно из представленных данных, образование первого и второго *орто*-фениленциклоборированных фрагментов приводит к смещению первой компоненты *g*-фактора анизотропного спектра в область сильного поля.

5. Клозо-карборановые кластеры рутения с κ^2 -O₂- лигандом

Выше было указано, что в ходе некоторых исследованных реакций наряду с целевыми *клозо*-карборановыми комплексами рутения (II)-(IV) образуются комплексы рутения, содержащие в качестве лигандов координированную молекулу кислорода. В частности, подобные продукты выделены при исследовании комплексов с ROP-лигандами, а также кластеров на основе замещенных *нидо*-карборанов с выходами, не превышающими 10 %. Выделенные в ходе обозначенных реакций монокристаллы комплексов были исследованы методами РСА.

Образование кислородсодержащих комплексов было зафиксировано в ходе исследования ацетонитрильного производного **6** методом ВЭЖХ с использованием смеси хлористого метилена и *n*-гексана в качестве элюента. Хроматограммы, регистрируемые для свежеполученных перекристаллизованных соединений, всегда содержали несколько сигналов. При этом при стоянии раствора на воздухе наблюдалось его потемнение и постепенное исчезновение одного из сигналов, соответствующего исходному соединению.

Медленное упаривание растворителя позволило выделить небольшое количество темно-красных кристаллов. Проведенный рентгеноструктурный

анализ свидетельствует о вхождении в соединение молекулы кислорода (рис. 10).

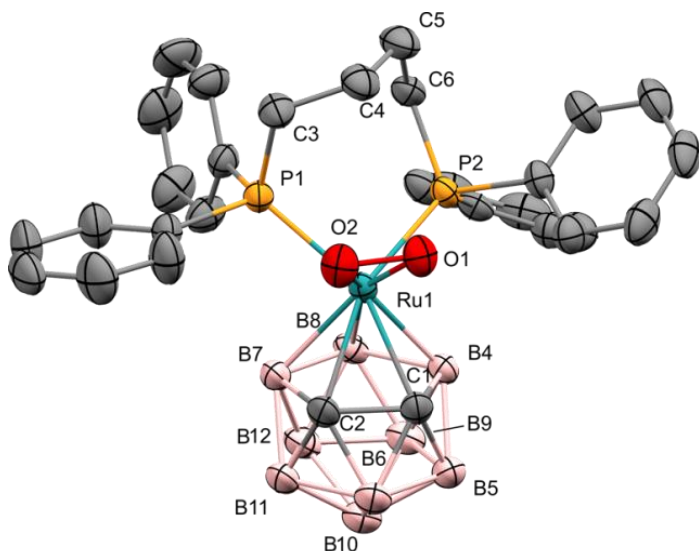
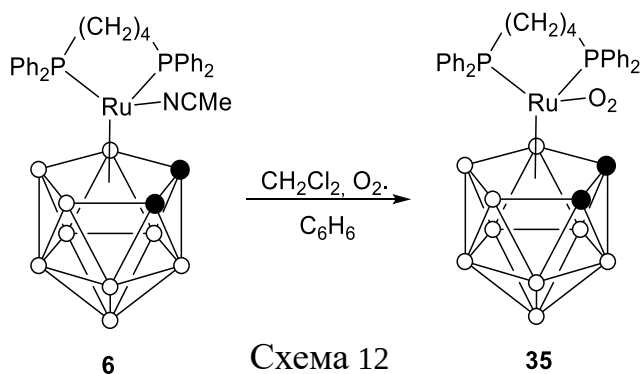


Рис. 10. Молекулярная структура комплекса **35**. Атомы водорода не показаны

В полученном комплексе атом рутения координирован на открытой пентагональной плоскости *нидо*-карборанового лиганда. Молекула кислорода координирована на атом рутения за

счет π -связи кислород-кислород. Длина связи O(1)-O(2) в синтезированном соединении равна 1,403 Å, что практически не отличается от значений аналогичных связей в ранее синтезированных соединениях, имеющих близкое строение (1.398 Å).

Предполагается, что в разбавленных растворах соединения **2** происходит диссоциация лабильного ацетонитрильного лиганда, а образующиеся 16-



электронные частицы стабилизируются за счет присоединения растворенного кислорода с образованием соединения **36** (схема 12). Масс-спектр соединения **35** содержит сигнал от молекулярного иона соответствующего кислородного комплекса при m/z равном 692.7 Да.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что 16-электронные комплексы рутения (II) являются крайне реакционноспособными частицами и в отсутствии других лигандов могут координировать на себе молекулу кислорода с образованием координационно-насыщенных соединений.

6. Исследование электрохимических и каталитических свойств новых карборановых комплексов рутения

Карборановые кластеры рутения, впервые полученные в рамках выполнения данной работы, представляют интерес в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации, протекающей по механизму с переносом атома, известной в англоязычной литературе как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Известно, что способность металлокомплексов выступать в роли катализаторов рассматриваемого процесса напрямую связана с их электрохимическими свойствами: значением окислительно-восстановительного потенциала перехода Ru(II)-Ru(III) и его обратимостью. Варьирование лигандным окружением атома металла позволяет настраивать катализатор для проведения тех или иных процессов.

Полученные соединения были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Электрохимические исследования проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре в среде 1,2-дихлорэтана и присутствии $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ как фонового электролита.

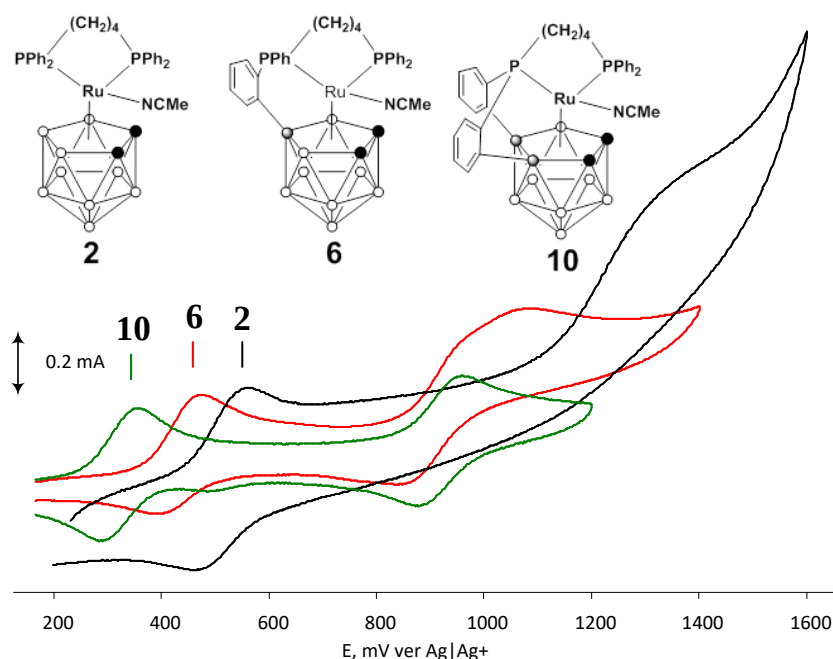


Рис. 11. Кривые ЦВА, зарегистрированные для рутенакарборанов **6**, **9**, **2** в 1,2-дихлорэтано ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит - $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Представленные на рис. 11 кривые, а также данные, приведенные в таблице 2, свидетельствуют о том, что окислительный переход Ru(II)-Ru(III) является обратимым для всех трех соединений. При этом наличие *орто*-фениленциклоборированных фрагментов: одного в комплексе **6** и двух в комплексе **9** приводит к снижению значения окислительно-восстановительного

потенциала $E_{1/2}$.

Таблица 2. Значения окислительно-восстановительных потенциалов синтезированных карборановых кластеров рутения с ацетонитрильными лигандами, зарегистрированные в 1,2-дихлорэтаноле ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит - $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.2 М). Скорость развертки потенциала - 100 мВ/с. Потенциалы приведены относительно потенциала окисления ферроцена как внутреннего стандарта. N-число *орто*-фениленциклоборированных фрагментов

N		0			1			2
комплекс		2	3	4	6	7	8	9
Переход Ru(II)- Ru(III)	E_{pa} , В	0,367	0,400	0,366	0,284	0,291	0,285	0,164
	E_{pc} , В	0,280	0,273	0,283	0,211	0,204	0,204	0,093
	$E_{1/2}$, В	0,325	0,320	0,326	0,248	0,247	0,244	0,128
Переход Ru(III)- Ru(IV)	E_{pa} , В	1,16	0,848	0,750	0,630	0,680	0,690	0,763
	E_{pc} , В	-	-	-	-	-	-	0,685
	$E_{1/2}$, В	-	-	-	-	-	-	0,725

Следует отметить, что в случае кластера **2**, не содержащего данных фрагментов, происходит необратимое окисление частиц до формального состояния окисления Ru(IV). Окисления комплекса **6** также является необратимым, однако на кривой ЦВА присутствует небольшой сигнал обратного процесса восстановления. В то же время соединение **9** с двумя *орто*-фениленциклоборированными фрагментами характеризуется обратимым окислением с четко выраженными переходами.

Исследование комплексов рутения (III) на основе замещенных по нижнему поясу *нидо*-карборановых лигандов показало, что введение указанных заместителей не влияет на общий характер кривых ЦВА, однако приводит к их смещению в область низких потенциалов (Рис 12, табл. 3). Так, комплекс Ru(IV) **26** претерпевает необратимый переход с максимумом пика тока при 960 мВ. Соединения **31** и **33** претерпевают обратимое восстановление Ru(III)-Ru(II) при величине потенциалов -423 и -464 мВ относительно ферроцена соответственно. Окисление комплекса **31** до состояния Ru(IV) протекает необратимо при значении анодного потенциала $E_{pa} = 600$ мВ, о чем свидетельствует отсутствие катодного

сигнала в данной области, в то время как комплекс **33**, содержащий два *орто*-фениленциклоборированных фрагмента, претерпевает обратимое окисление при $E_{1/2}=555$ мВ относительно ферроцена.

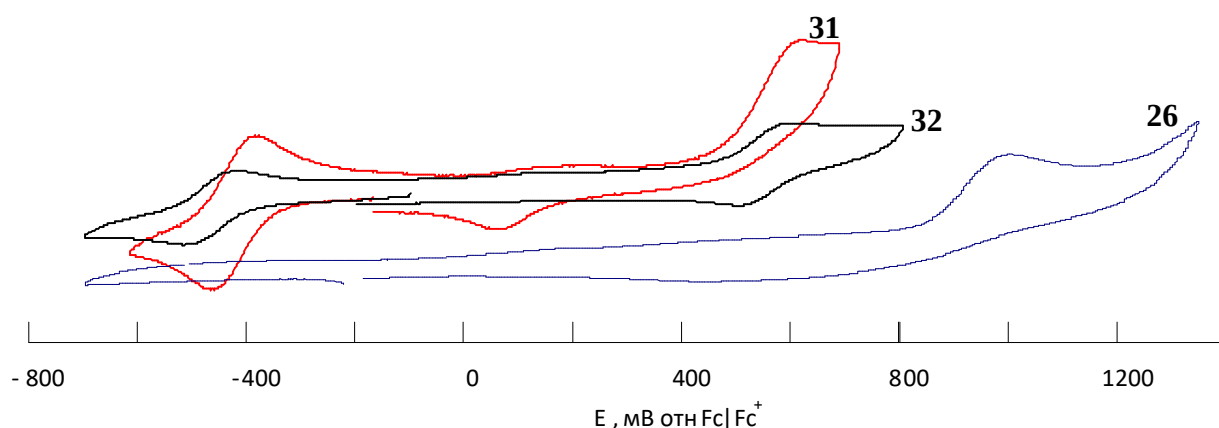


Рис. 12. Кривые ЦВА, зарегистрированные для рутенакарборанов **26**, **31** и **32** в 1,2-дихлорэтане ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит - $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Таблица 3. Значения окислительно-восстановительных потенциалов синтезированных карборановых кластеров рутения на основе замещенных *нидо*-карборановых лигандов, зарегистрированные в 1,2-дихлорэтане ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит - $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Потенциалы приведены относительно потенциала окисления ферроцена как внутреннего стандарта.

Комплекс		31	33	32	34
Переход Ru(II)-Ru(III)	E_{pa} , мВ	-383	-419	-487	-454
	E_{pc} , мВ	-463	-510	-417	-540
	$E_{1/2}$, мВ	-423	-464	-452	-497
Переход Ru(III)-Ru(IV)	E_{pa} , мВ	600	601	576	571
	E_{pc} , мВ	-	509	-	488
	$E_{1/2}$, мВ	-	555	-	530

Таким образом, можно утверждать, что как введение метильных заместителей в нижний пояс лиганда, так и образование *орто*-фениленциклоборированных фрагментов приводят к снижению потенциала

перехода Ru(II)-Ru(III).

Полученные в рамках работы карборановые кластеры рутения были исследованы в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), протекающей по механизму ATRP. В таблице 4 представлены результаты проведенных экспериментов. Показано, что синтезированные комплексы рутения могут выступать в качестве катализаторов процесса даже при введении в систему в количестве 0,01 мол. %. Необходимо отметить, что наилучшие результаты с точки зрения контроля над процессом были получены при использовании в качестве катализаторов соединений на основе замещенных *нидо*-карборановых лигандов **31–34**.

Комплексы с хелатными ROP-лигандами также проявляют активность в качестве катализаторов процесса, однако в их случае образуются полимеры с несколько более широким молекулярно-массовым распределением. При этом использование в качестве лиганда XantPhos является наиболее предпочтительным.

Таблица 4. Результаты полимеризации ММА под действием систем на основе карборановых комплексов рутения в присутствии 25 об. % толуола. [ММА]:[CCl₄]:[Ru]:[i-PrNH₂] = 10000:25:1:40. T=40°C.

Комплекс	Время, ч	Конверсия, %	M _n , теор	M _w /M _n	M _n
12	2	47	18800	1.60	17200
13	2	54	21600	1.77	16500
19	2	62	24800	1.59	19100
20	2	53	21200	1.85	21700
17	2	45	18000	1.98	43200
21	2	60	24000	1.94	70000
26	11	99	38000	1.40	41800
31	12	66	26400	1.38	28600
33	12	62	22400	1.47	21200
27	4	99	39600	1.38	56200
32	12	56	24800	1.38	30700
34	12	94	37600	1.34	39200

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые синтетические подходы к получению *клозо*-карборановых комплексов рутения (II) с хелатными дифосфиновыми и нитрильными лигандами, характеризующиеся высоким выходом целевых продуктов, а также исследованы взаимные превращения полученных соединений.

2. Впервые получен и структурно охарактеризован ряд карборановых комплексов рутения (II) и (III) *клозо*-строения, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды, такие как XantPhos, NiXantPhos, dpePhos, а также ряд комплексов рутения на основе 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана и *нидо*-карборанов, содержащих метильные заместители в нижнем поясе лиганда.

3. Показано, что синтезированные *клозо*-рутенакарбораны претерпевают обратимые окислительно-восстановительные переходы Ru(II)-Ru(III). Введение метильных заместителей в структуру карборанового лиганда приводит к смещению потенциалов в отрицательную область, что говорит об их донорной природе.

4. Установлена способность синтезированных соединений выступать в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата, протекающей по механизму с переносом атома.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах

1. Penkal' A.M., D. I. Dyachihin, Somov N.V., Shchegravina E.S., Grishin I.D. Synthesis of novel *closo*-carborane complexes of ruthenium (II) with triphenylphosphine or acetonitrile ligands via reduction of paramagnetic Ru(III) derivatives // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. - V. 872. - P. 63-72.

2. Penkal' A.M., Somov N.V., Shchegravina E.S., Grishin I.D. Ruthenium diphosphine *closo*-C₂B₉-carborane clusters with nitrile ligands: synthesis and structure determination // Journal of Cluster Science. – 2019. - V. 30. - № 5. - P. 1317–1325.

3. Гришин И.Д., Князева Н.А., Пенкаль А.М. Новые карборановые комплексы рутения(II) и (III) с дифосфиновыми лигандами и их применение в радикальной полимеризации // Известия академии наук. Серия химическая. -2020. -Т. 8. - С. 1520-1529.

4. Zimina A.M., Knyazeva N.A., Balagurova E.V., Dolgushin F.M., Somov N.V., Vorozhtsov D.L., Malysheva Yu.B., Grishin I.D. Revising the chemistry of κ^2 -dppe-*closo*-RuC₂B₉H₁₁ fragment: Synthesis of novel diamagnetic complexes and its transformations // Journal of Organometallic Chemistry.- 2021. - № 946-947. - 121908.

5. Зими́на А.М., Ануфриев С.А., Дерендяева М.А., Князева Н.А., Сомов Н.В., Малышева Ю.Б., Сиваев И.Б., Гришин И.Д. Комплексы рутения на основе 5-МеC₂B₉-карборанового лиганда: синтез и применение в катализе полимеризационных процессов //

Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. - 2021.- Т. 498. - № 1.-С. 34-41.

6. Grishin I.D., Zimina A.M., Anufriev S.A., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Dolgushin F.M., Sivaev I.B. Synthesis and catalytic properties of novel ruthenacarboranes based on *nido*-[5-Me-7,8-C₂B₉H₁₀]²⁻ and *nido*-[5,6-Me₂-7,8-C₂B₉H₉]²⁻ dicarbollide ligands // Catalysts. - 2021. - V. 11.- № 11. - 1409.

Тезисы докладов научных конференций

1. Grishin I.D., Penkal' A.M. Synthesis of novel ruthenium carborane clusters with labile acetonitrile ligand // 27th International Chugaev conference on coordination chemistry and 4th young conference school "Physicochemical methods in the chemistry of coordination compounds". Nizhny Novgorod.- 2017. -P. 91.

2. Grishin I.D., Penkal' A.M., Dyachichin D.I., Somov N.V., Zaharov A.A. New *closo*-ruthenacarborane clusters with C₂B₉-*nido*-carborane ligand. Synthesis and properties // Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «InorgChem 2018». Астрахань. - 2018. – С. 45.

3. Пенкаль А.М., Гришин И.Д. Восстановление карборановых комплексов рутения(III) алифатическими аминами как метод синтеза новых металлокарборанов // Открытый конкурс конференция научно исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (ИНЭОС OPEN CUP 2018). Москва. - 2018. –С . 267-268

4. Grishin I.D., Penkal' A.M., Kalytenberg A.A., Somov N.V. Novel *closo*-C₂B₉-carborane complexes of ruthenium (II): synthesis and application in catalysis // Book of abstracts of 8th European Conference on Boron Chemistry "Euroboron 8". Montpellier, France.-2019.-P. O6.

5. Grishin I.D., Penkal' A.M., Kalytenberg A.A., Somov N.V. Ruthenium (ii) carborane clusters with chelate ligands: synthesis, structure and applications // Book of abstracts of Cluster of International Conferences "Topical Problems of Modern Chemistry". Nizhny Novgorod. - 2019. - P. 26.

6. Penkal' A.M., Grishin I.D., Kaltenberg A.A. Synthesis of novel carborane clusters of Ru(II) and its application in ATRP polymerization // 5th EuChems inorganic chemistry conference, Moscow.-2019.-P. 234

7. Пенкаль А.М., Кальтенберг А. А., Гришин И. Д.. Синтез новых карборановых кластеров рутения(II) и их применение в катализе полимеризации // Открытый конкурс конференция научно исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (ИНЭОС OPEN CUP 2019), Москва. - 2019. - С.152-155

8. Penkal' A.M., Somov N.V., Grishin I.D. Carborane complexes of ruthenium (II) with diphosphine ligands: synthesis and use in catalysis // Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019» Москва .- 2019 .- С.218.

9. Пенкаль А.М., Дерендяева М.А. Синтез новых моно- и дизамененных *клозо*-карборанов // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» Москва.-2020.

10. Князева Н.А., Гришин И.Д., Зимина А.М. Синтез новых карборановых комплексов рутения (II) и (III) с дифосфиновыми лигандами и их применение в контролируемом синтезе макромолекул // Проблемы теоретической и экспериментальной химии, Екатеринбург.- 2020. - С.451-452.