

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи



ЗИМИНА АНАСТАСИЯ МИХАЙЛОВНА

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

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

(химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Гришин Иван Дмитриевич

Нижний Новгород – 2022

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	8
1.1. Получение и свойства металлокомплексов с нидо- C_2B_9 -карборановыми лигандами	8
1.2. Комплексы рутения, содержащие κ^2 -ацетонитрильный лиганд	36
1.3. Комплексы рутения с хелатными дифосфиновыми лигандами	44
Глава 2. Результаты и их обсуждение	52
2.1. Разработка подходов к синтезу новых клозо-карборановых комплексов рутения (II), содержащих дифосфиновые и нитрильные лиганды	52
2.2. Получение новых комплексов рутения с хелатными дифосфиновыми лигандами ROP-типа	82
2.3. Реакции замещения нитрильного лиганда в синтезированных комплексах Ru(II)	102
2.4. Синтез карборановых комплексов рутения на основе замещенных нидо-[5-Me-7,8- $C_2B_9H_{10}$] $^{2-}$ и нидо-[5,6-Me $_2$ -7,8- $C_2B_9H_9$] $^{2-}$ дикарболлид-анионов	108
2.5. Клозо-карборановые кластеры рутения с κ^2 -O $_2$ - лигандом	128
2.6. Исследование электрохимических и каталитических свойств новых карборановых комплексов рутения	135
Выводы	143
Экспериментальная часть	144
Список сокращений	160
Список литературы	161

Введение

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 $\eta\text{-ringML}_x$ с атомом металла (М), координированным на циклический лиганд (ring). Перспективным подходом к разработке новых комплексов, потенциально обладающих более высокой каталитической активностью, является замена традиционных карбоциклических лигандов (ring = бензол, цикlopентадиенил) на их гетероциклические или неорганические аналоги, например кластеры на основе C_2B_9 -*нидо* карборанового лиганда, являющегося неорганическим изообальным аналогом цикlopендатиенильного 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 P-O-P лиганды с высокими значениями «угла укуса».
- Оптимизировать известные методики синтеза *клозо*-рутенакарборанов для получения комплексов на основе *нидо*-[5-Me-7,8-C₂B₉H₁₀]²⁻ и *нидо*-[5,6-Me₂-7,8-C₂B₉H₉]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-C₂B₉H₈. 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 металлакарборановых 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 элементорганической 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 элементорганических 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.

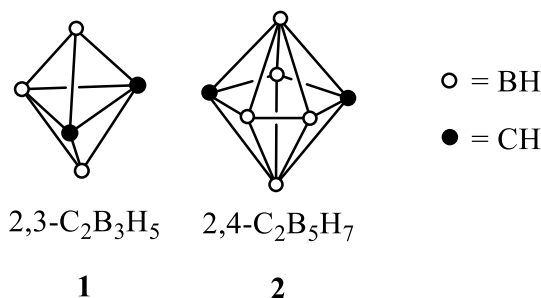
Соответствие диссертации паспорту специальности.

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».

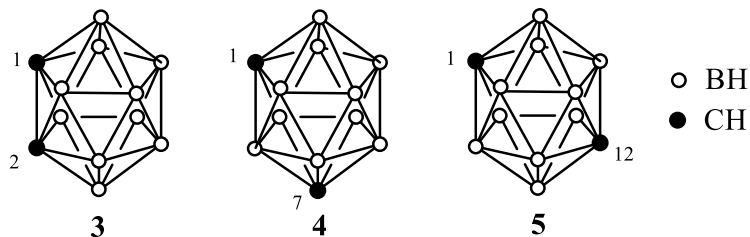
Глава 1. Литературный обзор

1.1. Получение и свойства металлокомплексов с нидо- C_2B_9 -карборановыми лигандами

Кластеры, построенные из атомов углерода и бора, являются уникальными соединениями, привлекающим интерес исследователей благодаря своему необычному строению и наличию неклассических полицентровых связей, характерных для атома бора. Соединениям такого типа дано общее название «карбораны». Они могут представлять собой как замкнутые полиэдрические, так и открытые структуры [1]. Первыми синтезированными карборанами [2] явились малые кластеры: $C_2B_3H_5$, представляющий собой тригональную бипирамиду, и $C_2B_5H_7$, имеющий структуру пентагональной бипирамиды:



Позднее в 1963 году сразу несколько групп ученых сообщили о возможности синтеза ранее предсказанного соединения $C_2H_{10}B_{10}$, структура которого представляет собой икосаэдр [1,3]. Химия указанного карборана впоследствии получила наибольшее развитие. В зависимости от взаимного расположения атомов углерода и бора различают 1,2-, 1,7- и 1,12-дикарбаклозо-додекабораны (3-5) или *орто*- $C_2B_{10}H_{12}$, *мета*- $C_2B_{10}H_{12}$, и *пара*- $C_2B_{10}H_{12}$:



Позднее в 1964 году Висбоек и Хоторн [4] показали, что обработка икосаэдрического *орто*-карборана нуклеофилом приводит к образованию

аниона *нидо*-[7,8-C₂B₉H₁₂]⁻ **6**, в котором два атома бора связаны мостиковым протоном.

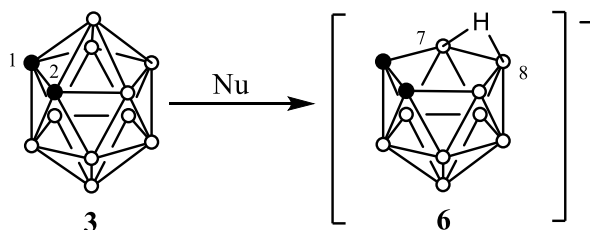
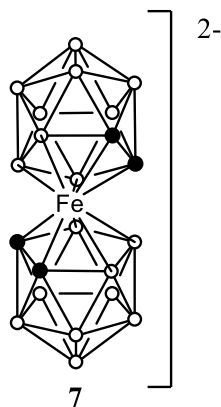


Схема 1

Такие карбораны с недостатком граней, представляющие собой «корзины» с 11 вершинами, принято называть *нидо*-карборанами.

Дикарболлидный анион **7** обладает высокой электронодонорной способностью и способен образовывать комплексы с переходными металлами, называемые металакарборанами. Первые примеры таких соединений, представляющие собой π-комплексы, аналогичные по строению полусэндвичевым циклопентадиенильным производным, были получены в 1965 году Хоторном и коллегами[5]:

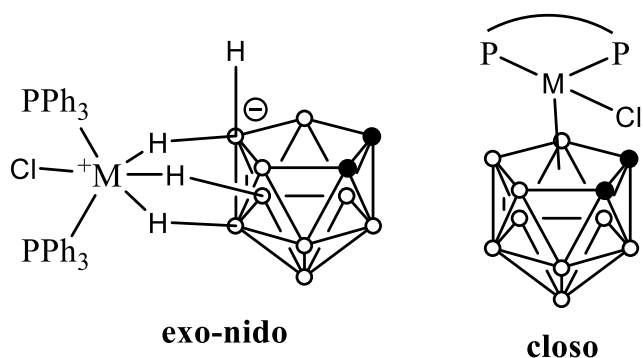


К настоящему моменту синтезировано множество карборановых комплексов широкого ряда переходных металлов с изомерными 7,8- и 7,9-C₂B₉H₁₁²⁻ ионами, получающимися при деборировании *орто*- и *мета*-карборана. Введение заместителей в структуру карборанового лиганда обуславливает соответствующие пространственные и электронные эффекты, определяющие структуру и свойства получаемых металлокомплексов. При этом основным подходом к введению заместителей в карборановую структуру

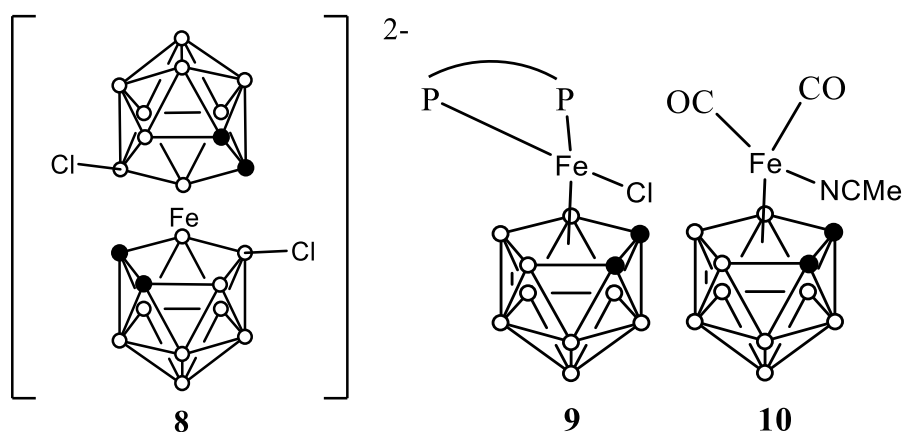
является модификация исходного $C_2B_{10}H_{12}$ -карборана с последующим деборированием и образованием замещенных *нидо*-карборанов.

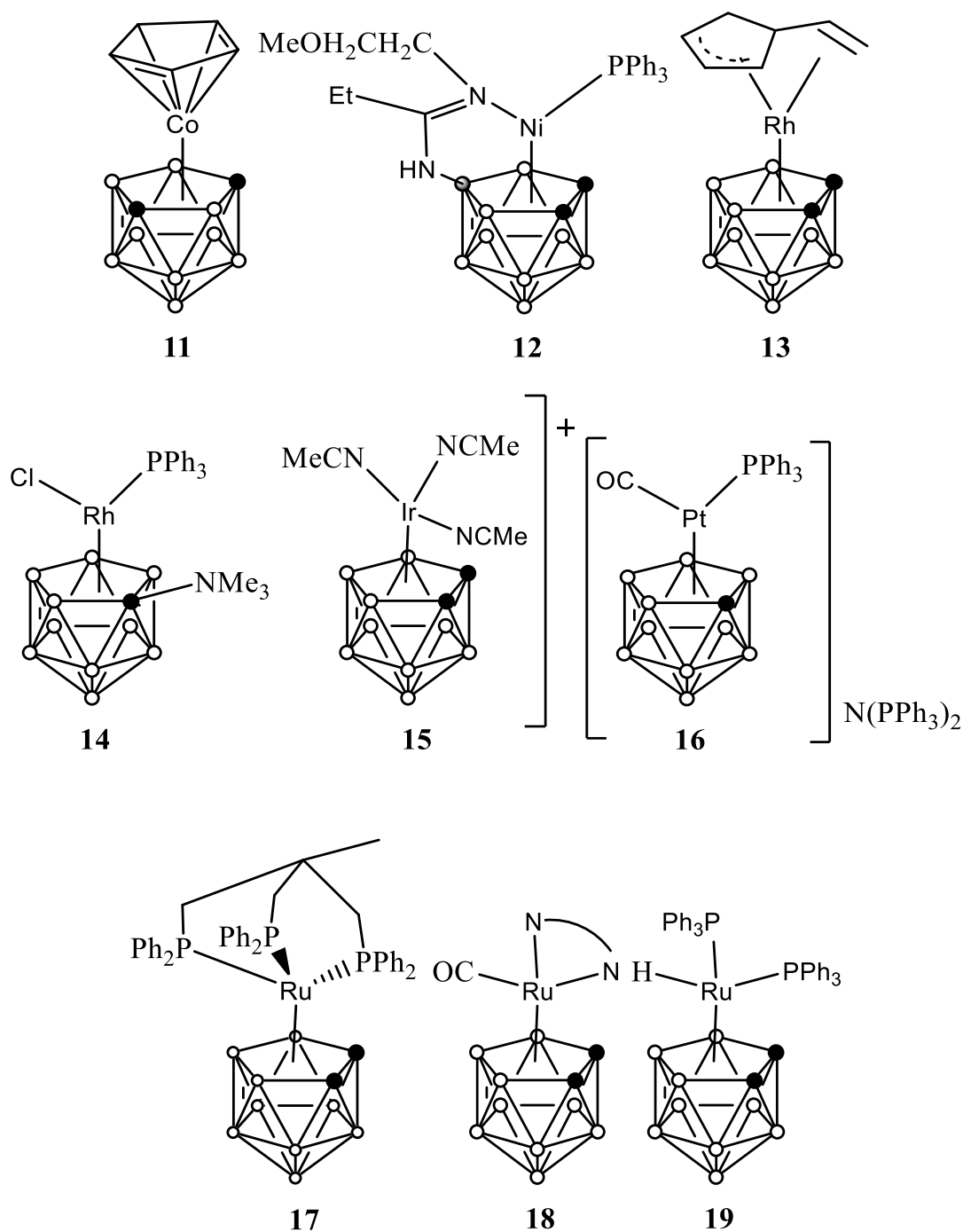
Образование комплексов между *нидо*- $C_2B_9H_{11}^{2-}$ карборановым лигандом и переходным металлом быть осуществлено несколькими способами. В первом случае металл связан с лигандом посредством мостиковых трехцентровых водородных связей, характерных для боранов. Такие комплексы носят название *экзо-нидо*-металлакарборанов.

Во втором случае происходит координация атома металла на открытую пентагональную плоскость карборановой корзины подобно тому, как это реализуется в известных циклопентадиенильных производных. При этом атом металла достраивает структуру кластера до замкнутого додекаэдра (занимая место удаленного при образовании *нидо*-структуры атома бора). Комплексы такого типа называются *клозо*-металлакарборанами.



К настоящему времени синтезированы и охарактеризованы примеры металлакарборановых комплексов железа [6-8], кобальта[9,10], никеля[11], родия[12,13], иридия[14], платины[15], рутения [16-18] и ряда других металлов.





Широкий спектр металакарборанов *экзо-нидо*-строения был синтезирован в ИНЭОС РАН в группе профессора И.Т.Чижевского [19]. Установлено, что взаимодействие калиевых солей карборановых моноанионов [*нидо*-7,8- $R_2C_2B_9H_{10}$]⁻ с $(Ph_3P)_3RuCl_2$ (**20**) в растворе диэтилового эфира, тетрагидрофурана или бензола при комнатной температуре приводит к образованию *экзо-нидо*-кластеров $Cl(Ph_3P)_2Ru(R_2C_2B_9H_{10})$ ($R=H$, $R=Me$) (**21,22**) с выходами более 95%:

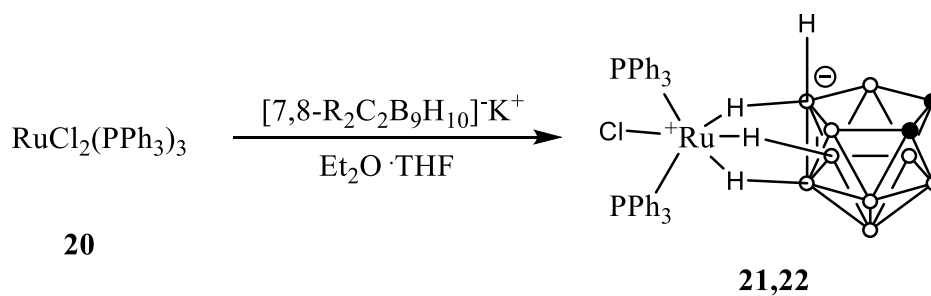
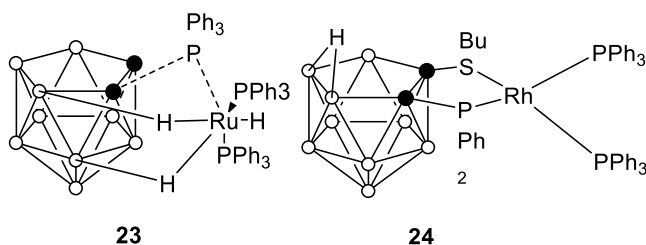


Схема 2

В рассматриваемых структурах связь между атомом рутения и C_2B_9 -*нидо*-карборановым лигандом осуществляется посредством трех агостических В-Н- Ru связей. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что геометрия атома рутения в молекулах указанных соединений близка к октаэдрической, где в вершинах восьмигранника находятся два фосфиновых лиганда, атом хлора и три атома водорода *нидо*-карборанового лиганда.

Примечательно, что образование мостиковых связей между металлом и карборановым остовом в *экзо-нидо*-металлакарборанах может реализовываться не только посредством образования водородных Ru-H-B связей, а также может включать атомы фосфора, серы [20-23] и даже двойные связи [24,25].



Например, в комплексе *экзо-нидо*-5,6,10- $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ru}]$ -5,6- $(\mu\text{-H})_2$ -10- $[\mu\text{-(PhC=CH)}]$ -10-Н-7,8- $(\text{Ph})_2$ -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_6$ **25** образование *экзо-нидо*-структуры происходит за счет двух агостических и одной ковалентной связи с винилиденовым мостиковым фрагментом. Следует отметить, что *экзо-нидо*-металлакарбораны могут существовать в виде двух изомеров, зафиксированных методом низкотемпературной ЯМР спектроскопии:

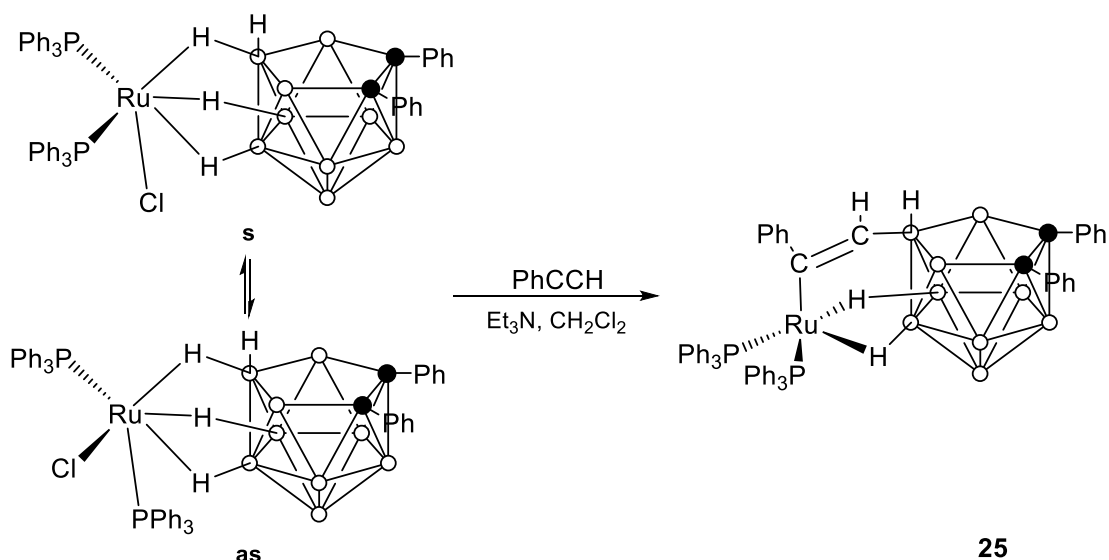


Схема 3

Образование комплекса **25** проходило в хлористом метиле в присутствии фенилацетилена и триэтиламина, а строение подтверждено методами РСА и ЯМР спектроскопии. Сохранение внешнего водорода у В (10) подтверждается сигналом при 0,35 м.д., а сигнал при -3,52 м.д. отвечает мостиковым Ru-H-B протонам.

Известны интересные примеры биядерных *экзо-клозо*-металлакарборанов, в которых *клозо*-металлакарборановый фрагмент дополнительно связан со вторым атомом металла посредством мостиковых агостических связей. Подобные биметаллические кластеры были получены исходя из *экзо-нидо*-комплексов рутения по реакции с соответствующими ацетилацетонатными комплексами родия [26,27]:

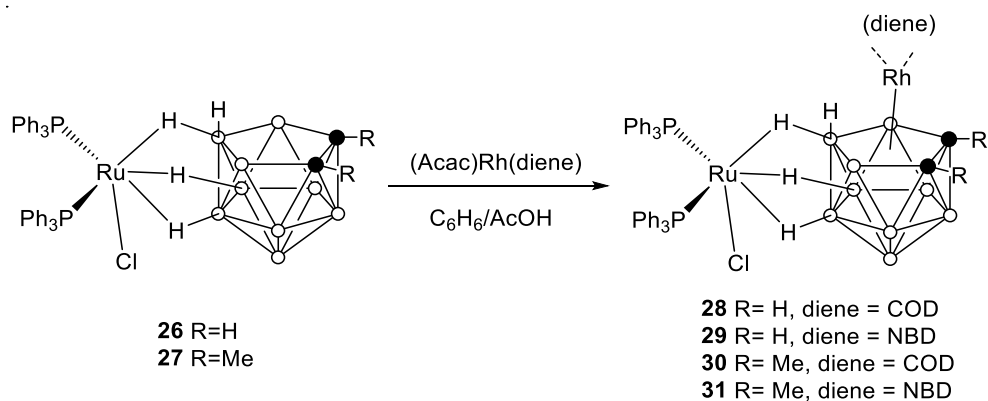


Схема 4

Полученные соединения были охарактеризованы спектральными и структурными методами. Следует отметить, что выход целевых продуктов в значительной степени зависит от условий. Проведение процесса в ТГФ характеризуется низким выходом целевых продуктов и побочным образованием *клозо*-рутенакарборана *клозо*-3- $\{\eta^6-[(\eta^4\text{-COD})\text{RhClPPh}_2\text{C}_6\text{H}_5]\}$ -3,1,2- $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\}$, в котором одно из фенильных колец трифенилфосфина координировано на атом рутения. Добавление в реакционную смесь уксусной кислоты, являющейся промотором элиминации ацетилацетонатного лиганда, позволило уменьшить время реакции и выделить желаемые биметаллакарбораны.

Проведенное исследование полученных соединений показало, что рассматриваемые биядерные комплексы **28-31** подобно *экзо-нидо* металлакарборанам существуют в растворе в виде смеси неразделимых симметричных и ассиметричных изомеров, отличающихся положением фрагмента $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ относительно родакарборановой части. В ^1H ЯМР спектре видны удвоенные сигналы от протонов мостиковых атомов водорода, диенового лиганда и заместителей у атомов углерода карборановой корзины. В ^{31}P ЯМР спектре также наблюдается удвоение числа сигналов относительно предположенного на основании строения молекулы, что свидетельствует о присутствии изомерных молекул.

Кроме *экзо-нидо*-кластеров, включающих три мостиковых лиганда (M-H-B), известны соединения с двумя мостиками. Прекрасным примером таких соединений служит карборановый комплекс осмия (IV) [*экзо-нидо*-10,11- $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{OsH}_2\}$ -10,11-($\mu\text{-H}$) $_2$ -7,9- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9$], полученный при взаимодействии калиевой соли *нидо*-карборана и дихлоробис(трифенилфосфин)осмия[28]:

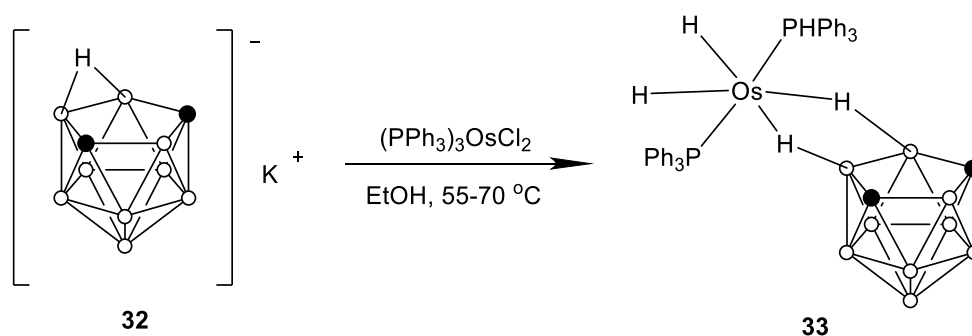


Схема 5

Выделенное и очищенное соединение представляет собой темно-зеленые кристаллы. В ходе исследования соединений методом РСА было установлено, что атом осмия связан с двумя трифосфиновыми лигандами и двумя атомами водорода, а также с карборановой корзиной через два мостиковых водорода. Комплекс **33** является одним из первых представителей класса соединений, в которых все мостиковые связи находятся в верхней плоскости карборанового лиганда. Протоны двух агостических мостиков проявляются в ^1H ЯМР спектре в виде сигналов в области -6.68 м.д. Сигналы в области -8,47 м.д. соответствуют двум гидридным лигандам, связанным с атомом осмия.

При исследовании комплекса **33** методом ЯМР при нагревании было замечено, что в ^1H и ^{31}P спектрах появились новые сигналы. При охлаждении раствора до комнатной температуры сигналы сохранились, что позволило предположить протекание перегруппировки с образованием *клозо*-карборанового комплекса осмия:

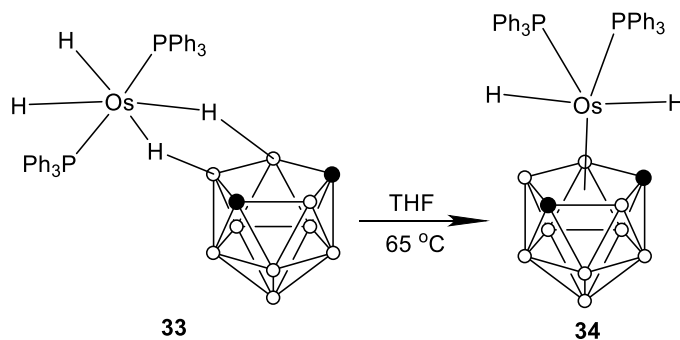


Схема 6

Детальное исследование рассмотренного процесса позволило установить, что при нагревании комплекса **33** в ТГФ, происходит перегруппировка *экзо-нидо*-комплекса в *клозо*-изомер с образованием 18-электронного комплекса осмия *клозо*-2,2-(PPh₃)₂-2,2-H₂-2,1,7-OsC₂B₉H₁₁ (**34**). Образование нового комплекса было подтверждено методом ЯМР-спектроскопии. В ¹H ЯМР-спектре пропали сигналы от протонов мостикового фрагмента. Вместо них появились сигналы от связанных с металлом атомов водорода в области -9,33 м.д. В ³¹P ЯМР-спектре присутствует только один сигнал от эквивалентных атомов фосфора при 17,90 м.д, в отличие от *экзо-нидо*-комплекса, в фосфорном спектре которого присутствовало два сигнала – при 20,00 и 14,00 м.д.

Рассмотренная реакция является примером *экзо-нидо*→*клозо* перегруппировок, характерных для карборановых кластеров металлов платиновой группы. Другим примером подобных процессов является перегруппировка 16-электронного двухмостикового бис(трифенилфосфин)-*экзо-нидо*-родакарборана **36**, приводящая к соответствующего *клозо*-комплекса **37** [29]:

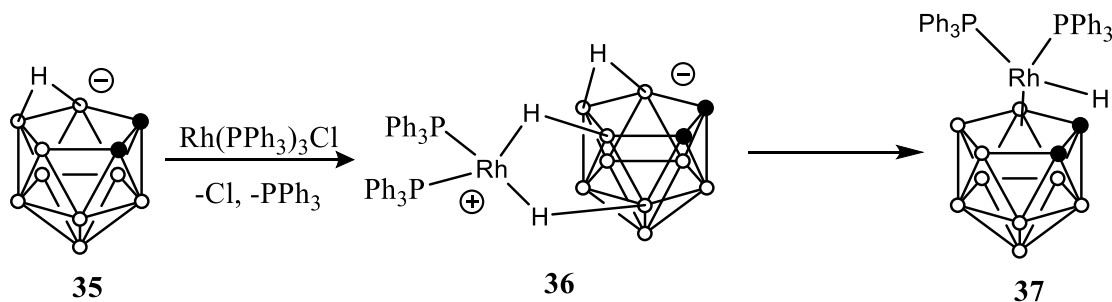


Схема 7

Изомерные *экзо-нидо* и *клозо*-родакарбораны существуют в растворе в равновесной смеси, однако для комплексов, содержащих стерически затрудненные карборановые лиганды, это равновесие смещается в сторону исходных *экзо-нидо*-комплексов.

Экзо-нидо-рутенакарбораны при нагревании в растворах также склонны к перегруппировкам в соответствующие *клозо*-структуры [30]. Показано, что

нагревание *экзо-нидо*-рутенакарборана **21** в бензоле приводит к его изомеризации в соответствующий *клозо*-комплекс 3,3-(PPh₃)₂-3-H-3-Cl-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**38**), строение которого было подтверждено методами ЯМР и РСА. Присутствие атома водорода, связанного с рутением, подтверждается сигналом в ¹H ЯМР спектре в области -9,8 м.д. При этом синглет при 61,6 м.д. в ³¹P ЯМР спектре свидетельствует об эквивалентности атомов фосфора.

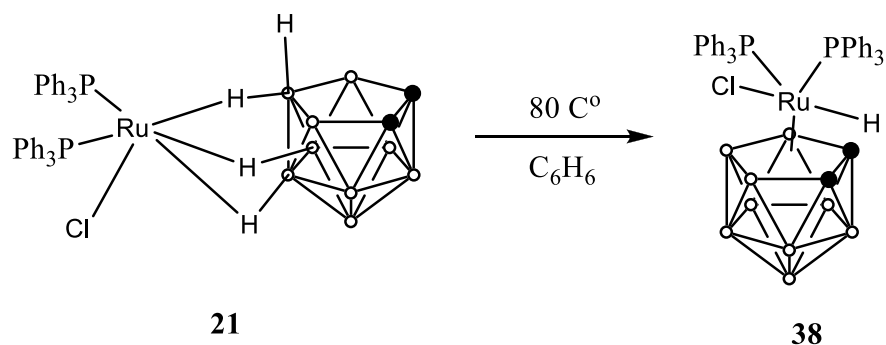


Схема 8

Установлено, что замена трифенилфосфиновых лигандов в трехмостиковом *экзо-нидо*-рутенакарборане **21** на хелатные дифосфины [Ph₂P(CH₂)_nPPh₂] (n= 3 или 4) снижает тепловой барьер *экзо-нидо* → *клозо* перегруппировки. В результате реакция протекает в бензоле уже при 22°C. Так, реакция **21** с 10% избытком 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана (dppb) в бензоле при 22 °C в течение 48 часов дает *клозо*-комплекс 3,3-(dppb)-3-H-3-Cl-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**39**):

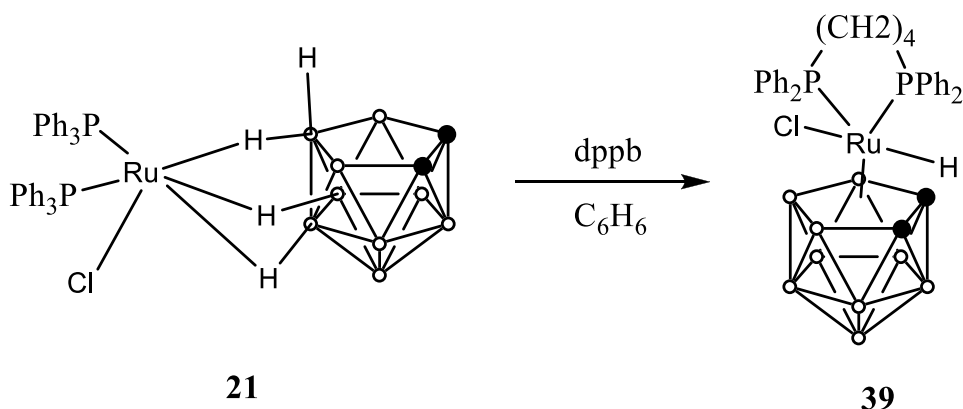
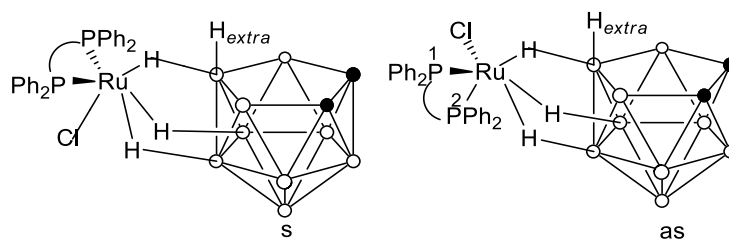


Схема 9

Комплекс **39** был выделен методом колоночной хроматографии с выходом 78 %. Состав и строение *клозо*-комплекса были установлены на основании элементного анализа и данных $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{11}B , и $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектроскопии. Наряду с комплексом **39** из реакции было выделено промежуточное соединение, идентифицированное как 5,6,10-[RuCl(dppb)]-5,6,10-($\mu\text{-H}_3$)-10-Н-экзо-нидо-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8$] (**40**). Этот комплекс оказался кинетически неустойчивым и способным легко превращаться в комплекс **39**. Анализ ЯМР спектров комплекса **40** свидетельствует о том, что он существует в виде смеси геометрических изомеров: симметричных (s) и ассиметричных (as) структур:



40

Аналогичные исследования были проведены и для производного 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана (dppp) [31]. Получаемый из dppp и **21** комплекс 5,6,10-[RuCl(dppp)]-5,6,10-($\mu\text{-H}_3$)-10-Н-экзо-нидо-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8$] **41** способен в мягких условиях превращаться в соответствующий *клозо*-изомер 3,3-(dppp)-3-Н-3-Cl-3,1,2- $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ **42**. Следует отметить, что *экзо-нидо*→*клозо* перегруппировка сопровождается образованием 17-электронного парамагнитного комплекса Ru(III): *клозо*-3,3-(dppp)-3-Cl-3,1,2- $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ **43**. Комплексы удалось разделить с помощью метода ТСХ. Чистый комплекс **43** может быть получен с выходом 44% при нагревании с обратным холодильником смеси комплексов **42** и **43** в бензоле в течение 3.5 часов:



В то же время известен анионный комплекс **44**, образующийся при взаимодействии известного комплекса $(\text{PPh}_3)_3\text{RuHCl}$ с триметиламмониевой солью дикарболлид-аниона в кипящем ТГФ[33]:



19

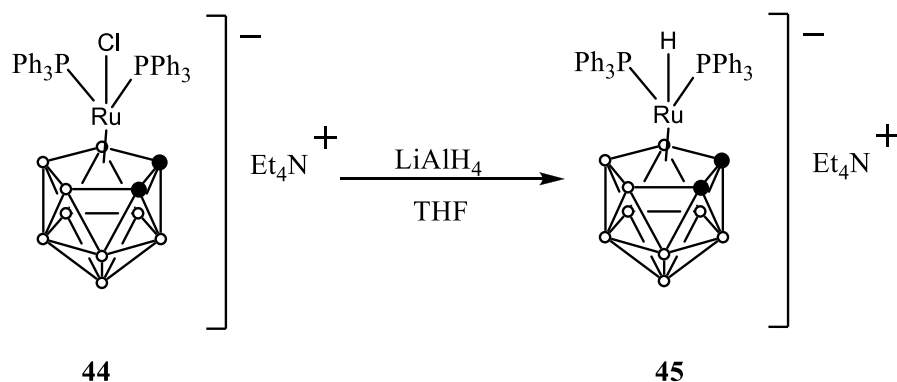


Схема 12

Показано, что по реакции *экзо-нидо*-комплекса **21** с хелатными 2,4-бис-(дифенилфосфино)пентанами (dbpp), протекающей при нагревании, могут быть получены парамагнитные 17-электронные комплексы трехвалентного рутения, содержащие *орто*-фениленциклоборированные фрагменты, обеспечивающие ковалентное связывание между дифосфиновым и карборановым лигандами [34]:

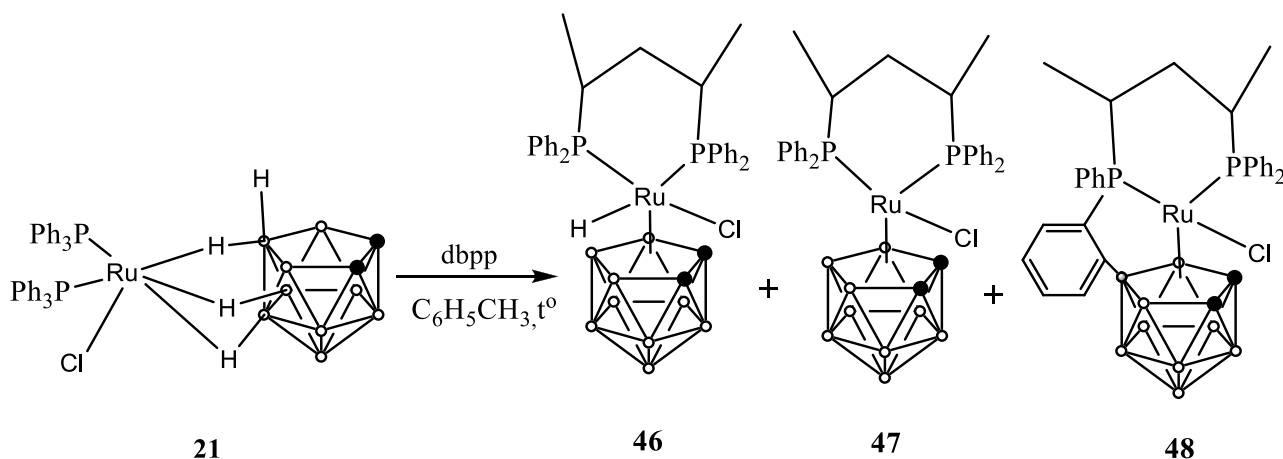


Схема 13

Выходы продуктов рассматриваемой реакции сильно зависят от времени. Проведение процесса в толуоле при 110°C в течение часа приводит к образованию всех трех продуктов, а при увеличении времени реакции до 2 часов, основным продуктом реакции становится комплекс, содержащий *орто*-фениленовый фрагмент.

Парамагнитная природа комплексов **47**, **48** была подтверждена зарегистрированными сигналами в спектрах ЭПР. Зарегистрированный в

твёрдой матрице хлористый метилен-толуол анизотропный спектр содержит три компонента с $g_1 = 2,42$; $g_2 = 2,08$; $g_3 = 1,95$ и $g_1 = 2,32$; $g_2 = 2,13$; $g_3 = 1,98$ для комплексов **47** и **48** соответственно. Согласно результатам рентгеноструктурного исследования длины связей Ru-P в комплексе **48** имеют различные значения (2,3097 Å и 2,3605 Å), что обусловлено образованием *орто*-фениленциклоборированного фрагмента.

Другие примеры 17-электронных *клозо*-рутенакарборанов, содержащих *орто*-фениленциклоборированные фрагменты, были получены при термоллизе соответствующих 18-электронных *клозо*-рутенакарборанов с хелатными 1,4-бис(дифенилфосфинобутановым) и 1,5-бис(дифенилфосфинопентановым) лигандами [36, 37]:

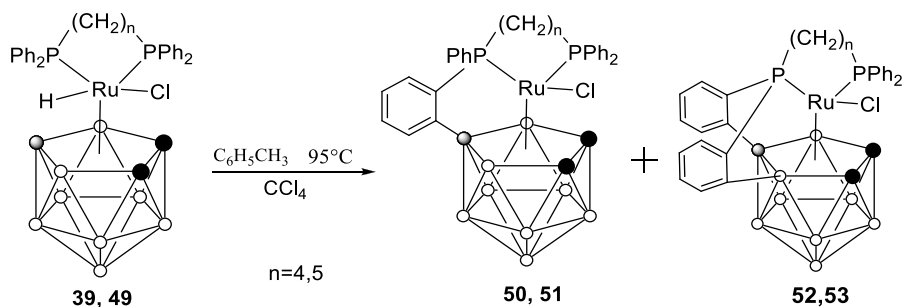


Схема 14

Термолиз исходных комплексов проводили в толуоле при температуре 95°C в течение 7 часов в присутствии небольшого количества четыреххлористого углерода. При этом наряду со схожими по строению с соединением **46** комплексами **50-51** из растворов были выделены соединения **52-53**, содержащие в структуре два *орто*-фениленциклоборированных фрагмента. Образование второго *орто*-фениленциклоборированного фрагмента приводит к дальнейшему сокращению длины связи Ru-P. Так, если для моноборированного комплекса **48** длины связей Ru-P равны 2,3000 Å и 2,3739 Å соответственно, то в случае его *бис*-(*орто*-циклоборированного) производного **50** они составляют 2,2692 Å и 2,3556 Å соответственно.

Стоит отметить, что в случае комплексов содержащих меньшее количество метиленовых звеньев, образование 17-электронных комплексов с ковалентным связыванием между карборановой корзиной и дифосфиновым лигандом не происходит. В то же время, 1,2-бис(дифенилфосфиноэтановый) комплекс Ru (II) **53**, содержащий *орто*-фенилененовый фрагмент был получен в качестве одного из продуктов реакции комплекса **38** с 1,2-бис(дифенилфосфиноэтаном) в бензоле [32,38]:

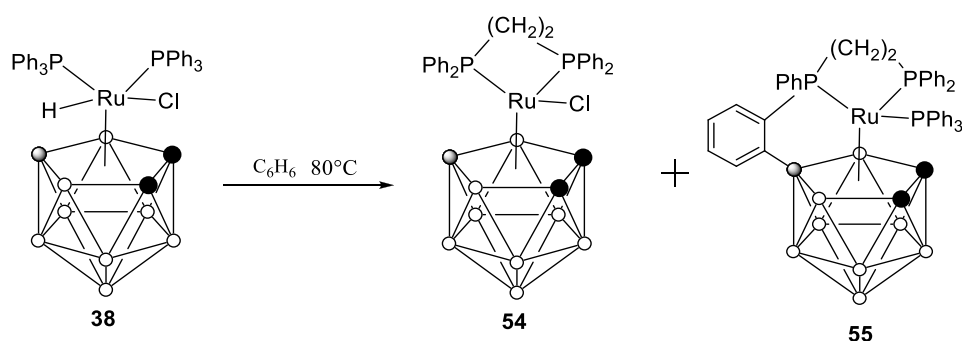


Схема 15

Интересно, что в данном случае не образуется 18-электронного комплекса (IV), содержащего в своей структуре гидридный атом водорода, подобный по строению соединениям **38**, **39**, **46**, **49**. Вместо него образуется 17-электронный комплекс **54**.

Показано, взаимодействие 17- или 18-электронных клозо-рутенакарборанов с избытком четырехбромистого углерода приводит к соответствующим бромсодержащим комплексам [39]:

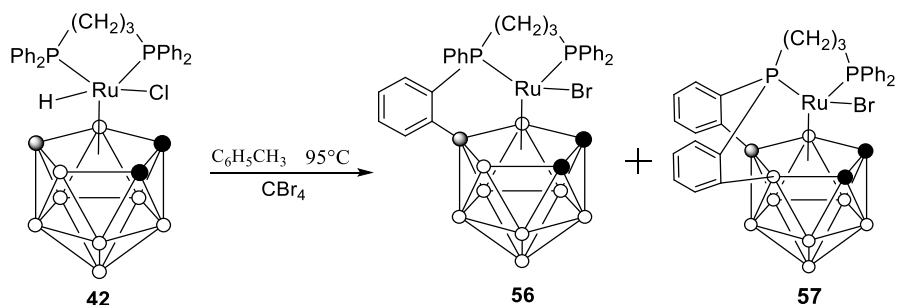


Схема 16

По-видимому, процесс протекает по механизму радикального замещения. Строение полученных соединений было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Замена атома галогена не влияет на конфигурацию комплекса и основные длины связей. В то же время вхождение атома брома в состав молекулы приводит к изменениям в структуре их ЭПР-спектров. Наблюдается расщепление одной из компонент анизотропных спектров на четыре линии. Наряду с комплексами **56** и **57** описаны их аналоги, от 2 до 5 метиленовых звеньев в мостике дифосфинового лиганда [39].

Замещенный 1,2-*нидо*-дикарболлид-анион также способен выступать в качестве лиганда при образовании комплексов *экзо-нидо*- и *клозо*-строения. Комплекс **22** получается аналогично его незамещенному аналогу **21** (схема 2). Наличие двух метильных заместителей в верхнем поясе лиганда приводит к невозможности протекания рассмотренной выше *экзо-нидо* → *клозо* перегруппировки. В то же время замена двух трифенилфосфиновых лигандов на мостиковый дифосфин с последующим термолизом позволяет получать 17-электронные *клозо*-рутенакарборановые комплексы Ru(III), содержащие *орто*-фениленциклоборированные фрагменты [40]:

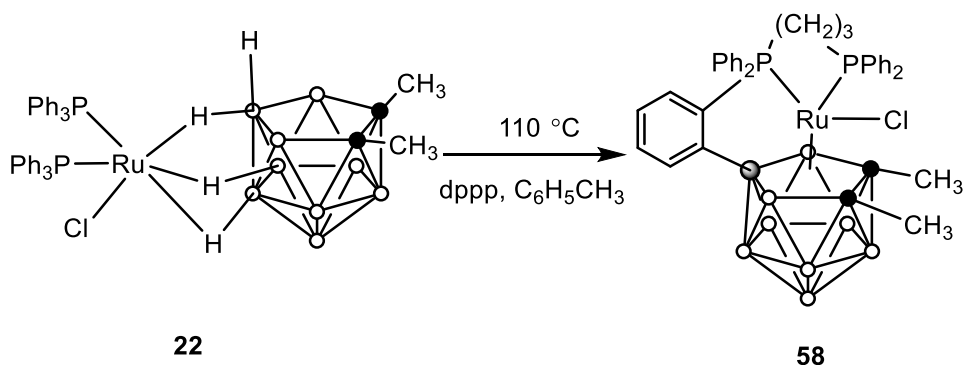


Схема 17

Интересной особенностью комплекса **58** и его аналога **59** является способность образовывать кислородсодержащие комплексы при

взаимодействии с гидроксидом калия на воздухе в среде растворителей метанол/бензол [41]:

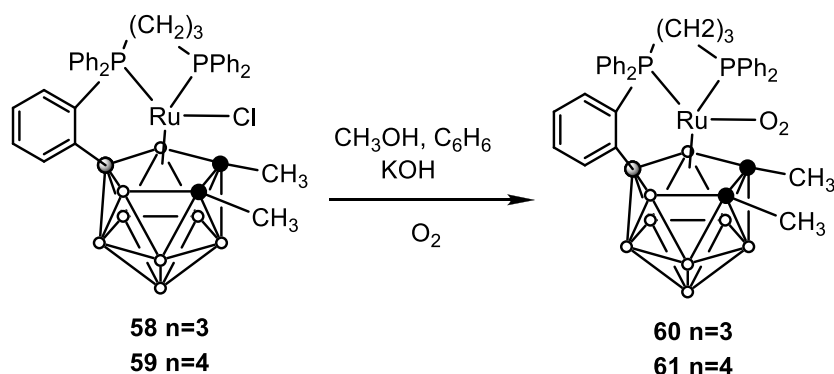


Схема 18

Полученные 18-электронные кислородсодержащие комплексы Ru(II) являлись первыми представителями данного класса соединений. Как следует из результатов исследования соединений методом РСА, молекула кислорода выступает в виде η^2 -лиганда и симметрично координирована на атом металла за счет связи кислород-кислород. Длины связей О-О составляют порядка 1,40 Å, что близко к значениям для аналогичных циклопентадиенильных комплексов рутения. Зарегистрированные для полученных соединений ЯМР спектры подтверждают их диамагнитную природу.

Еще одним подходом к замене атома галогена на двухэлектронный нейтральный лиганд является взаимодействие 17-электронных комплексов с алифатическими аминами. В данной реакции амин выступает в качестве одноэлектронного восстановителя. Полученное в ходе реакции соединение **63** было охарактеризовано методами РСА и ЯМР. Наличие *орто*-фениленциклоборированного фрагмента приводит к неэквивалентности атомов фосфора и их проявлению в спектре в виде отдельных сигналов [42]:

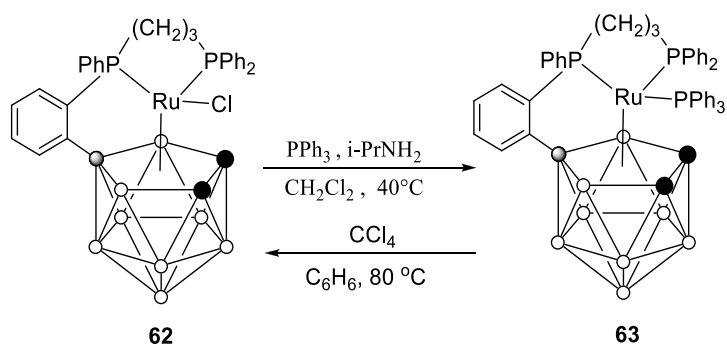


Схема 19

Показано, что реакция комплекса **63** с четыреххлористым углеродом приводит к образованию исходного соединения **62**. Рассмотренное превращение соединений рутения (II) и (III) лежит в основе катализа полимеризационных процессов по механизму с переносом атоме карборановыми кластерами рутения [43,44].

Помимо дифосфинов в качестве бидентантных хелатирующих агентов в рутенакарборанах могут выступать N-донорные лиганлы, например 2,2'-бипиридил. Соответствующий комплекс может быть получен из известного *экзо-нидо*-кластера **21** [45]:

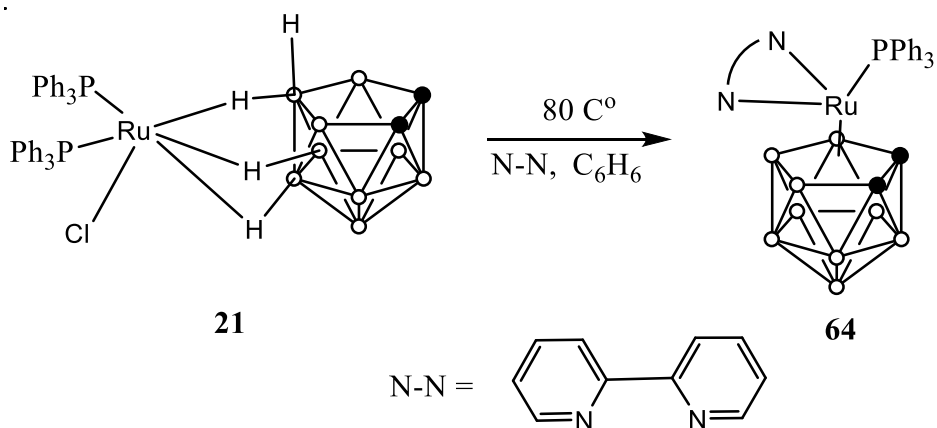


Схема 20

Установлено, что использование *клозо*-изомера **38** позволяет расширить спектр получаемых комплексов, а также способствует снижению температуры реакции до комнатной:

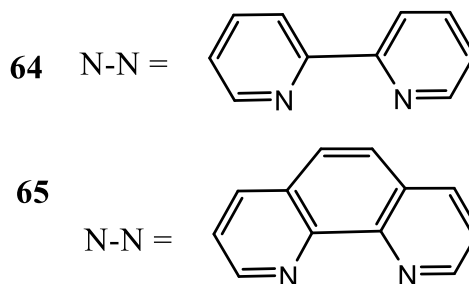
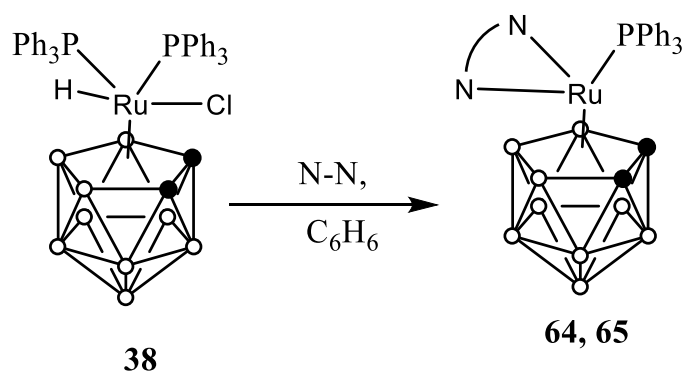


Схема 21

Примечательно, что в данном случае использование бипиридила и фенантролина приводит к образованию комплекса рутения (II) с трифенилфосфиновым лигандом, а не к образованию соединений рутения (III) или (IV), как это происходит в реакции с бис(дифенилфосфино)алканами [30,32].

Ряд интересных рутенакарборановых кластеров необычной структуры был получен в группе проф. А. Велша (Шотландия). Показано, что дианион, получаемый при отрыве протонов от 1,1'-бис(*орто*-карборана) может выступать в качестве лиганда, образующего комплексы с двухвалентным рутением [46]:

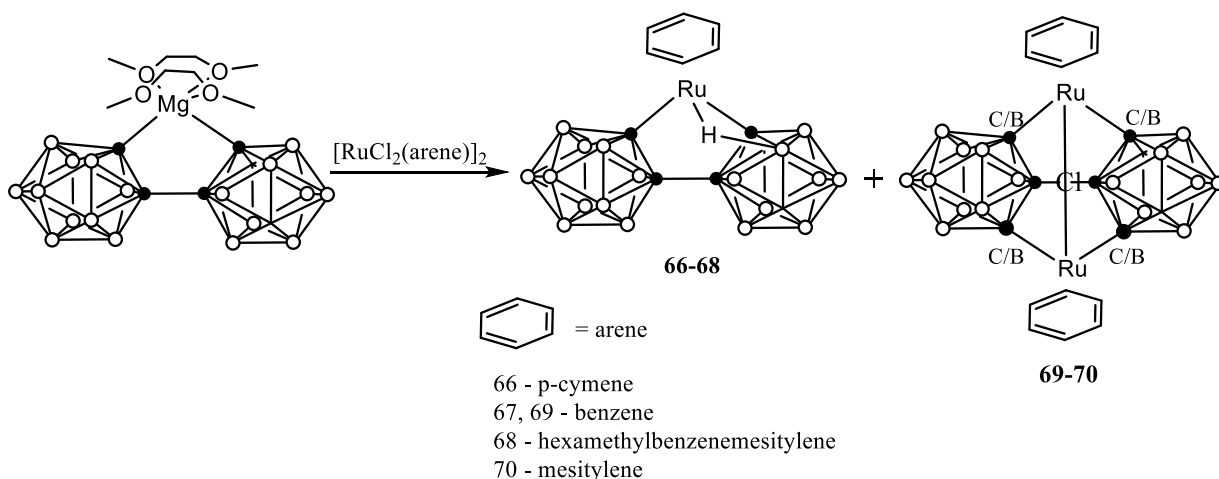


Схема 22

Согласно результатам рентгеноструктурных исследований, в рассматриваемых соединениях η^6 -арен-рутениевый фрагмент связан с бис-карбораном за счет двух ковалентных σ -связей. Наряду с этим реализуется агостическое ($Ru-H3'-B3'$) связывание металла с одной из карборановых корзин для завершения 18-электронной оболочки.

Наряду с рассмотренными соединениями из реакционной среды были выделены интересные биядерные комплексы **69-70**. Каждый из атомов рутения, входящий в их структуру связан с ареновым фрагментом и двумя вершинами 1,1'-бис(*орто*-карборана). При этом стабилизация комплекса осуществляется за счет образования связи между атомами металла и мостикового $Ru-Cl-Ru$ взаимодействия. Формально рутений в данных кластерах пребывает в смешанной степени окисления Ru (II/III).

Показано, что ароматический фрагмент в соединении **66** может быть заменен на хелатный дифосфиновый лиганд бис-(дифенилфосфино)этан или на два трифенилфосфиновых лиганда. При этом агостическая связь между металлом и карборановым лигандом остается на месте:

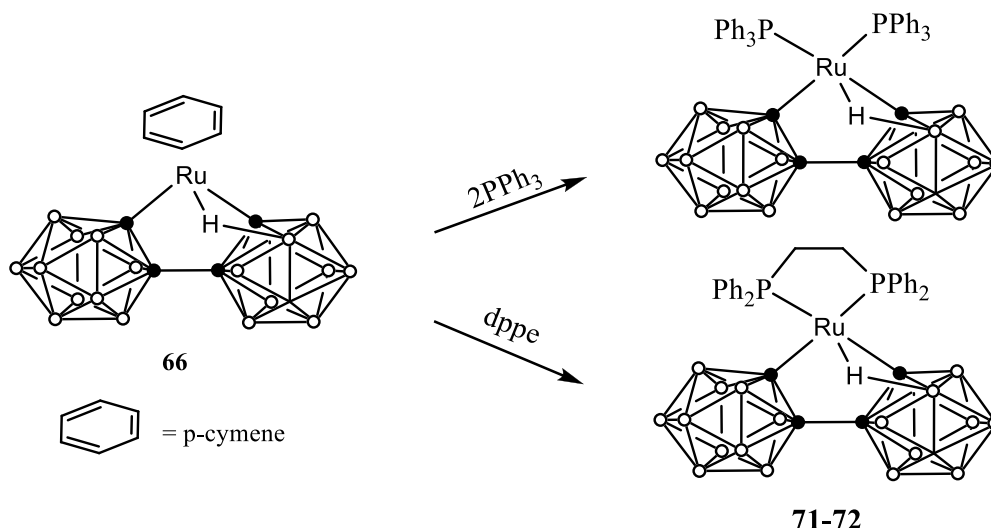


Схема 23

В то же время при реакции с ацетонитрилом или монооксидом углерода происходит разрыв агостической связи и вхождение соответствующего двухэлектронного лиганда в структуру комплекса [46-47]:

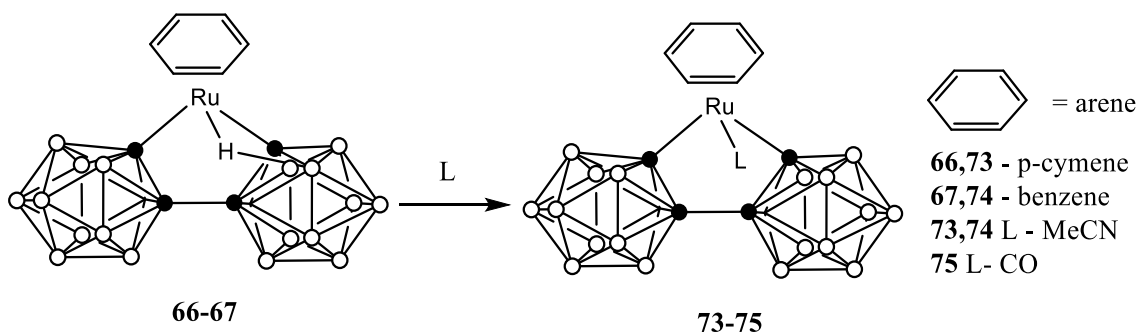


Схема 24

Подобное взаимодействие обуславливает способность соединений **66-67** выступать в роли катализаторов реакции Дильса-Альдера. Механизм процесса подразумевает активацию диенофила за счет координации на атоме металла.

Показано, что депротонирование *экзо-нидо*-кластера **76** бутиллитием приводит к аниону **77**, аналогичному по строению и спектрам ранее описанному кластеру **44**. Предполагается, что роль бутиллития сводится к отрыву *эндо*-протона, облегчающему последующую *экзо-нидо*- $\rightarrow$ *клозо*-перегруппировку с закрытием плоскости C_2B_3 атомом рутения с его лигандным окружением ($\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$). Полученный комплекс **77** является

очень чувствительным к следам воздуха, поэтому с целью исследования его реакционной способности он получался *in situ* [48].

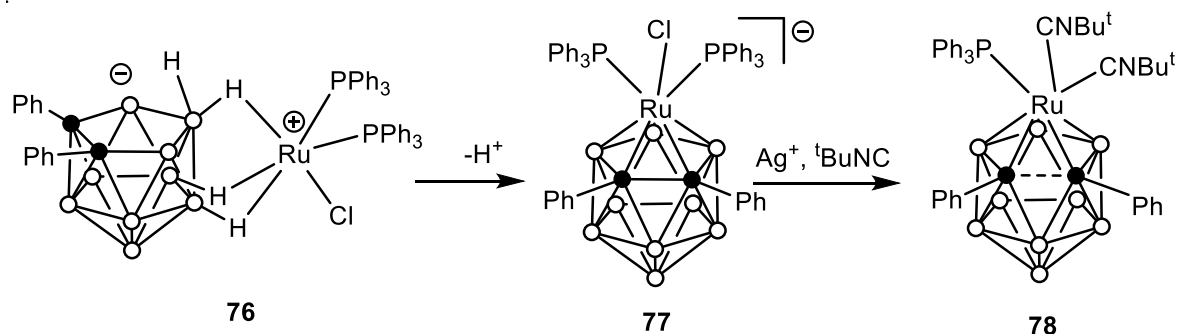


Схема 25

Дегалогенирование аниона **77** солью серебра $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ в присутствии третбутилизотиоцианида приводит к образованию нейтрального комплекса **78**, выделенного в виде кристаллического вещества желтого цвета. Нужно отметить, что указанная реакция сопровождается заменой на изотиоцианид одного из трифенилфосфиновых лигандов, даже если изотиоцианид берется в недостатке. Образующийся при этом рутенакарборан **78** характеризуется увеличенным расстоянием C-C, составляющим 2,521 Å, что превышает сумму ковалентных радиусов атомов. Кластеры такого типа принято называть *псевдоклозо*-металлакарборанами.

Проведение аналогичной реакции в атмосфере CO в отсутствии изотиоцианида привело к образованию аналогичного карбонильного кластера **79**, также имеющего *псевдоклозо*-структуру:

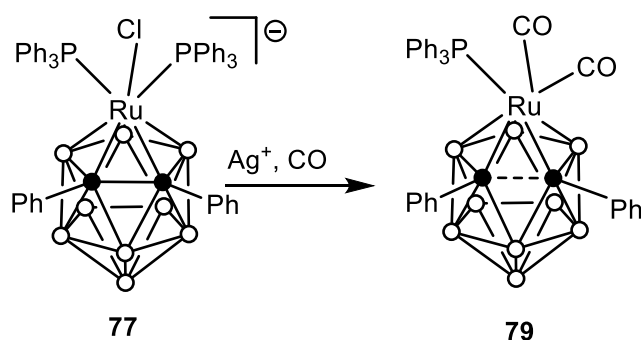


Схема 26

Дегалогенирование кластера **77** в хлористом метиле как растворителе, не обладающем донорной способностью, привело к биядерному кластеру **80**, в

котором в роли η^6 -лиганда выступает одно из фенильных колец дифенилкарборана.

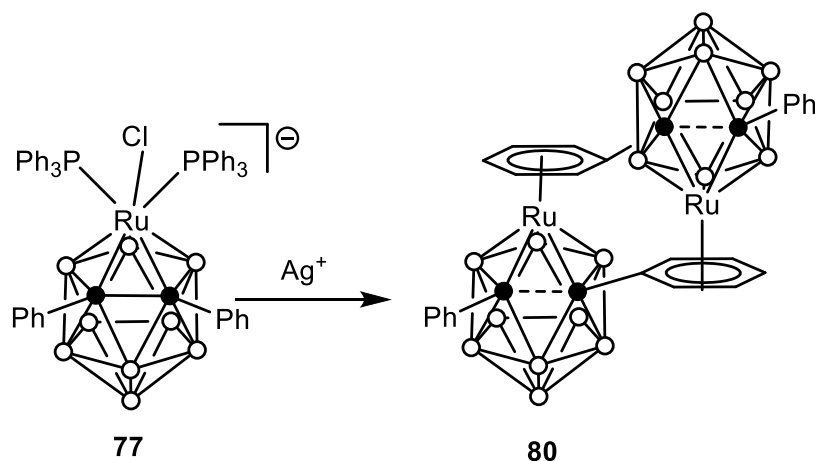


Схема 27

Образование кластера сопровождается изомеризацией *нидо*-карборанового лиганда, связанной с перемещением атома углерода. Следует отметить, что 3,1,2- $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_9$ -карборановый фрагмент имеет *псевдоклозо*-конфигурацию, как и в рассмотренных соединениях **78** и **79**.

В качестве заместителей при атомах углерода карборановой корзины могут выступать и циклические фрагменты. Примером таких соединений является комплекс **81**, полученный по реакции карбонильного комплекса рутения $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ с триметиламмонийной солью соответствующего *нидо*-карборана $[\text{HNMe}_3]^+[\text{7,8-}\mu\text{-(C}_4\text{H}_6\text{)-7,8-нидо-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ в ТГФ в присутствии BuLi [49]:

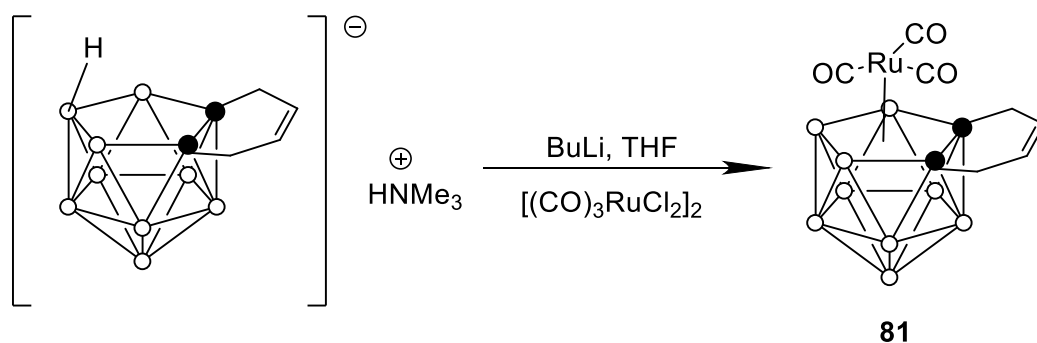


Схема 28

Образующийся *κ*-озо-рутенакарборан **81** [1,2-μ-(C₄H₆)-3,3,3-(CO)₃-3,1,2-*κ*-озо-RuC₂B₉H₉] был охарактеризован методом ИК-спектроскопии. Сигналы от колебаний трех СО-групп видны в областях 2102 , 2051 и 2044 см⁻¹.

Установлено, что карбонильный лиганд в соединении **81** может быть легко заменен в растворе ТГФ на другой бидентатный лиганд, например на третбутилизотиоцианид или триметилфосфин:

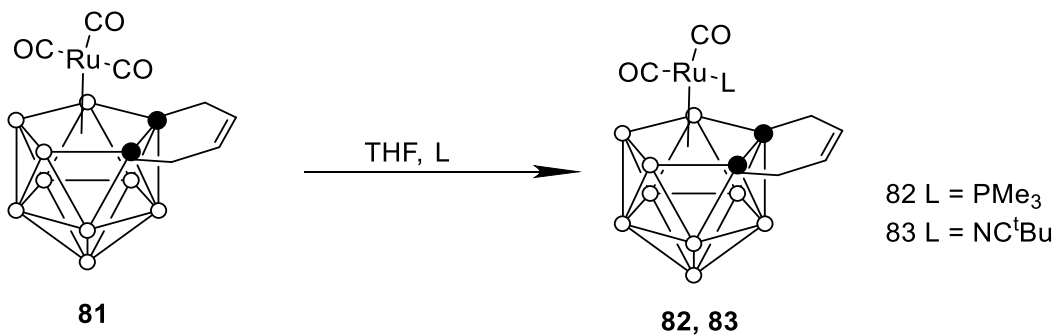


Схема 29

Образование комплексов сопровождается изменением в ИК-спектрах: сохраняются сигналы только от двух СО-лигандов: в области 2039 и 1989 см^{-1} для **82** и 2062 и 2020 см^{-1} для **83**. Присутствие в структуре комплекса **83** изоцианидного лиганда подтверждается появлением полосы при 2192 см^{-1} , соответствующей колебаниям связи C=N.

Реакции замещения карбонильных лигандов в карборановых комплексах рутения (II) известны достаточно давно. Соответствующий карборановый комплекс **84** был получен еще 1975 году [50,51]:

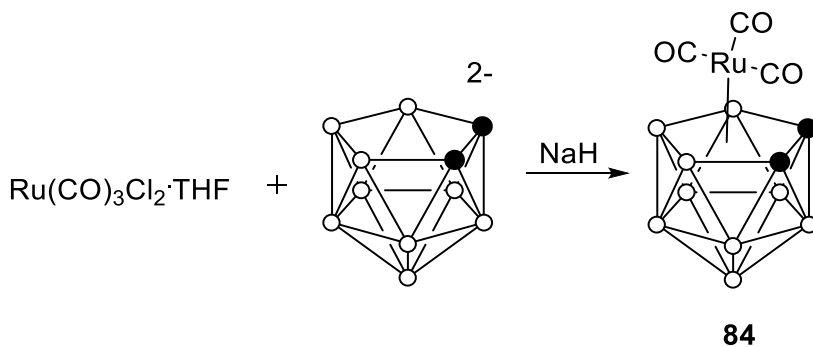


Схема 30

Данное соединение при обработке водным раствором КОН при температуре 0 °С в ТГФ способно образовывать анион **85** [K(18-crown-

6)]⁺[closo-3,3-(CO)₂-3-(H)-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁]. Атом водорода, связанный с металлом, может быть заменен на атом галогена при взаимодействии с комплексом золота [AuCl(PPh₃)] [52]:

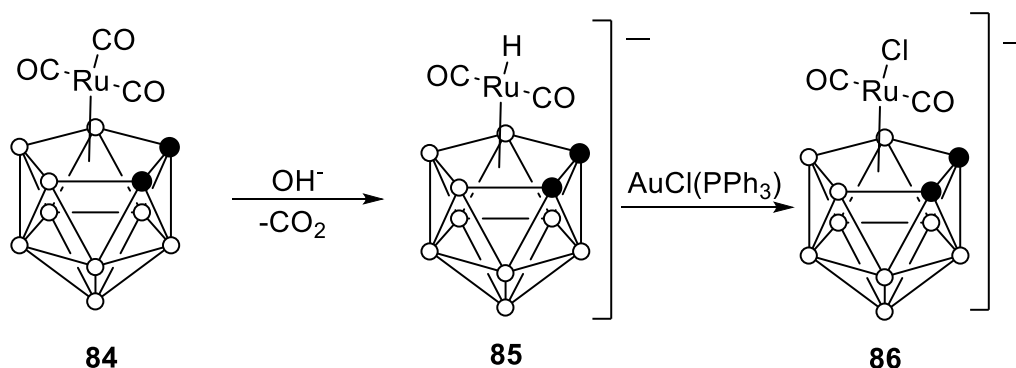


Схема 31

Строение полученных соединений было подтверждено методом РСА. Следует отметить что в соединении **86** длина связи Ru-Cl составляет 2.452 Å, что немного больше чем для подобных кластеров с дифосфиновыми лигандами, например в комплексе с 1,2-бис-(дифенилфосфино)этаном аналогичная связь имеет значение 2,3809 Å [53].

Образование соответствующих анионов, содержащих в качестве лигандов атомы галогена, может происходить и непосредственно из трикарбонильного комплекса **84**:

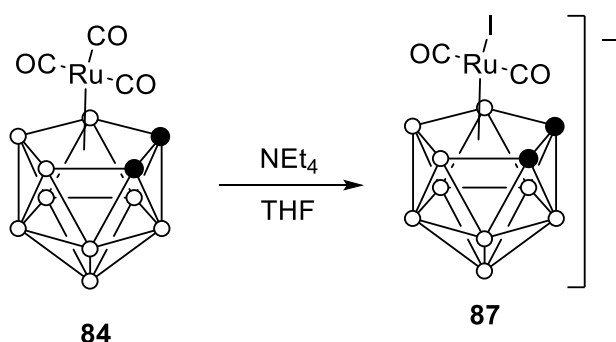


Схема 32

Полученные анионы могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения других комплексов рутения (II). В частности, атом галогена может быть замещен на молекулы ацетонитрила, ТГФ, трифенилфосфина и подобных бидентатных лигандов по реакции с AgBF₄ в присутствии соответствующего соединения [53]. Данные реакции лигандного обмена

протекают достаточно быстро, для их завершения требуется от 10 минут до 2 часов. Установлено, что в ИК-спектрах соединений, зарегистрированных в растворе CH_2Cl_2 , сохраняются две полосы колебаний CO-групп. Например, для ацетонитрильного комплекса **89** они проявляются в области 2064 и 2013 см^{-1} .

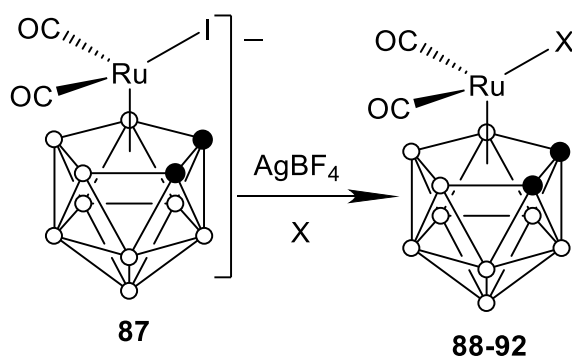


Схема 33

Для комплекса **84** известны реакции, в ходе которых происходит одновременное замещение нескольких карбонильных лигандов [54]:

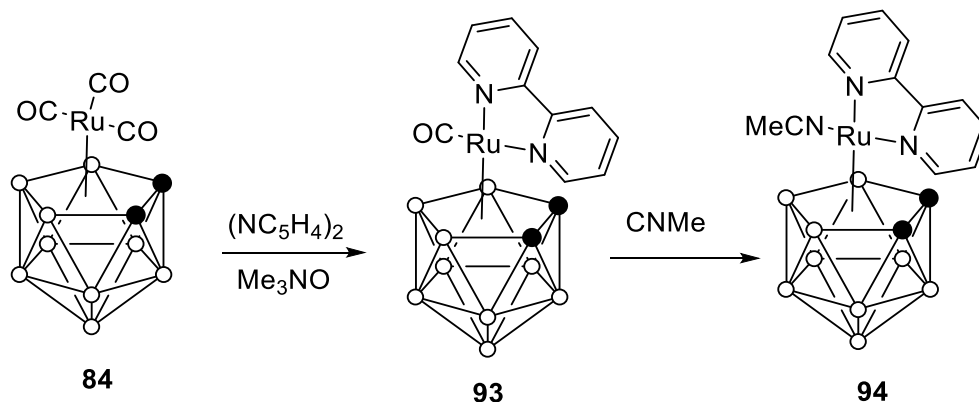


Схема 34

На первой стадии происходит взаимодействие комплекса **84** с бипиридилем, вследствие которого две карбонильные группы заменяются на N-донорный лиганд. В ИК-спектре получаемого таким образом комплекса **93** присутствует лишь одна полоса колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ карбонильного лиганда при 1961-1966 см^{-1} , что соотносится с предполагаемым замещением. При изучении соответствующего комплекса методом циклической вольтамперометрии в ацетонитриле обнаружилось, что одноэлектронное

окисление комплекса **93** сопровождается вытеснением оставшегося карбонильного лиганда молекулой ацетонитрила, приводящим к образованию соединения **94**.

Известны примеры *клозо*-карборановых кластеров рутения на основе так называемых «заряд-компенсированных» *нидо*-карборановых лигандов, содержащих $-S(Me)_2$ группу, связанную с одним из атомов бора карборановой корзины. Введение указанного заместителя в структуру *нидо*-карборана приводит к изменению его заряда, а также обуславливает дополнительные стерические затруднения. [55]:

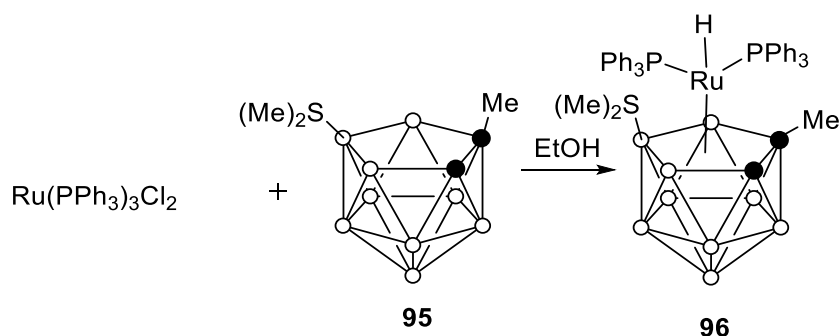


Схема 35

В случае, когда метильный и диметилсульфидный лиганды разделены одним атомом бора B(4) C_2B_3 -фрагмента, продуктом реакции является привычный *клозо*-карборановый комплекс.

Аналогичная картина наблюдается и для более пространственно-затрудненных лигандов, например для фенильного, входящего в состав карборановой корзины при C(2)[56]:

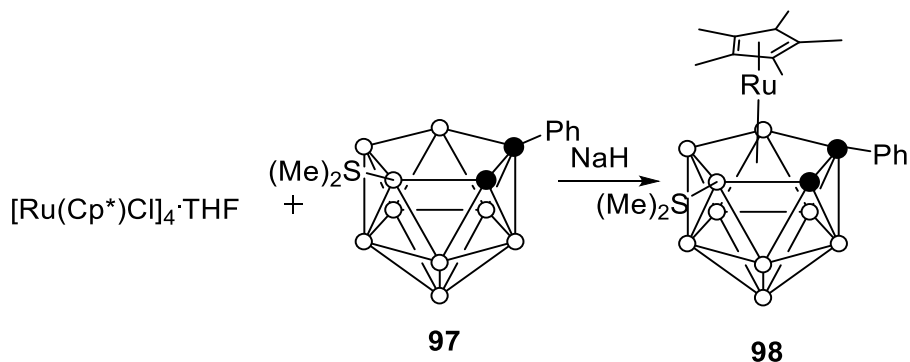


Схема 36

Комплекс **98** также имеет *клозо*-строение и характеризуется длиной связи C(1)-C(2) равной 1,66(2) Å.

В то же время при наличии у атома углерода C(1) фенильного заместителя происходит образование соединения **100** с *псевдо-клозо*-структурой. Значение длины связи C(1)-C(2) равно 2,533 Å.

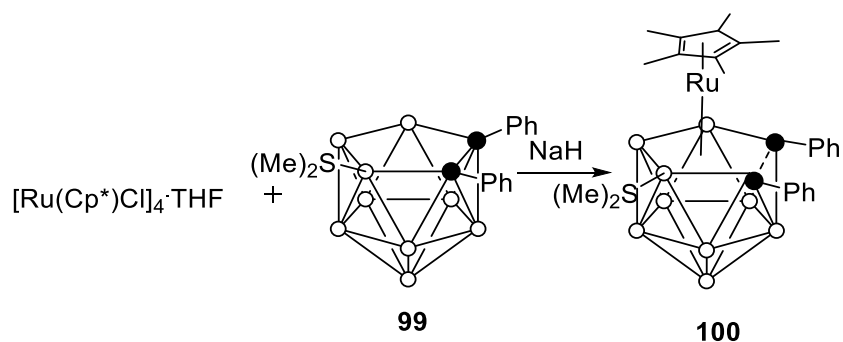


Схема 37

1.2. Комплексы рутения, содержащие κ^2 -ацетонитрильный лиганд

Ацетонитрил является полярным растворителем, широко используемым в органической химии и химии элементоорганических соединений. Спецификой указанного растворителя является наличие неподеленной электронной пары у атома азота, обуславливающей его способность образовывать комплексы с переходными металлами. При этом слабая координирующая способность делает этот лиганд лабильным, что позволяет рассматривать ацетонитрильные комплексы в качестве удобных промежуточных соединений в цепочках синтезов целевых металлокомплексов с заданной структурой. Данный подход широко используется и при получении комплексов рутения.

В 1969 году Вилкинсон выделил $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NCR})_2$ из реакции $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с избытком ацетонитрила в ацетоне [57]. Исследование показало, что полученные ацетонитрильные комплексы в среде ацетона имели *цис*-строение, но при замене растворителя на толуол образовался *транс*-изомер.

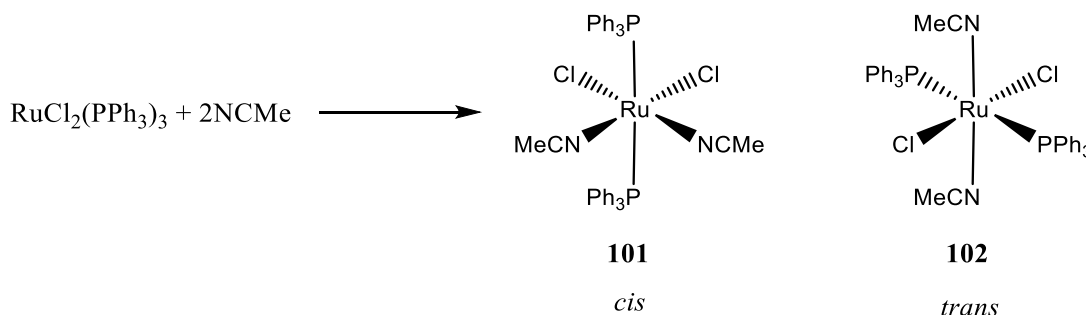


Схема 38

Круз с коллегами повторили эксперимент Вилкинсона заменив ацетонитрил на бензонитрил [58]. В отличие от работы Вилкинсона рассмотренная реакция приводит к образованию только *цис*- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NCPh})_2$ **103**.

Строение полученного комплекса было подтверждено методом ИК-спектроскопии, в спектре наблюдалось два сигнала средней интенсивности в области колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$, что согласуется с *цис*-строением комплекса, полученного Вилкинсоном. Следует отметить, что ЯМР-спектр соединения

оставался неизменным при повторном анализе через несколько недель, что свидетельствует о стабильности комплекса.

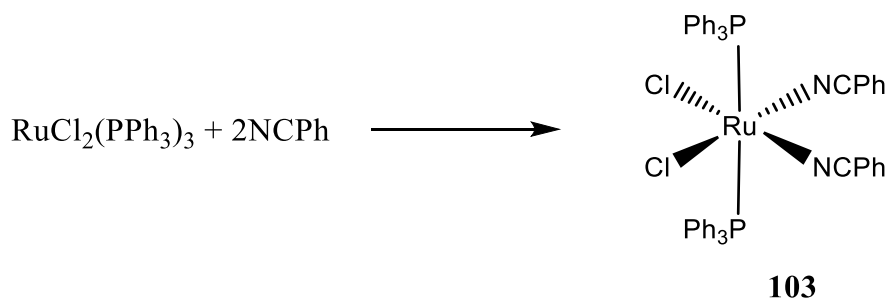


Схема 39

Конфигурация соединения близка к правильной октаэдрической, наблюдаются лишь небольшие отклонения значений валентных углов от 90 град.: N-Ru-N (86,12 град.) и Cl-Ru-Cl (95,54 град.).

Было установлено, что при взаимодействии избытка $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с бензонитрилом, образуется биядерный комплекс **104**:

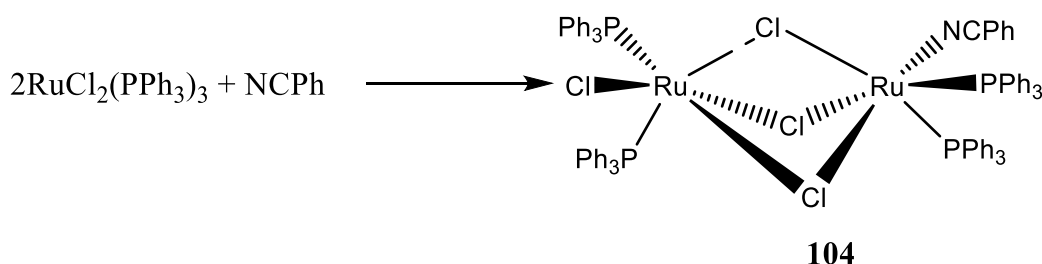


Схема 40

В молекуле $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Ru}(-\eta\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{NCPh})(\text{PPh}_3)_2$ два атома рутения находятся в центрах искаженных октаэдров и соединены тремя хлоридными мостиками. ЯМР-спектр соединения $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{Cl})\text{Ru}(-\eta\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{NCPh})(\text{PPh}_3)_2$ представлен рядом слаборазрешенных сигналов.

Американским ученым удалось получить соединение с аминофосфиновым лигандом, в котором ацетонитрил выступает в качестве стабилизирующего лиганда [59]. Соединение **107** было получено в ходе двухступенчатой реакции $(\text{Ph}_2\text{PNMeMeNPPH}_2)_2\text{RuCl}_2$ с избытком $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ с последующим добавлением AgBF_4 , после чего происходит отщепление Cl и образуется 16-электронный комплекс:

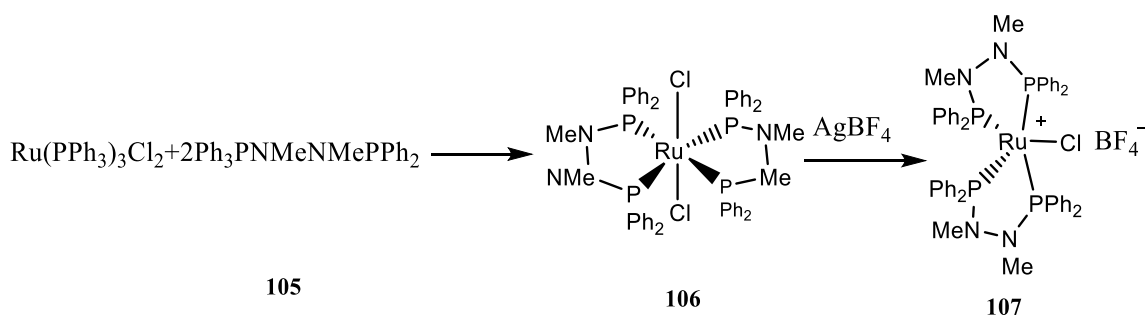


Схема 41

Взаимодействие комплекса **107** с ацетонитрилом в среде хлористого метилена приводит к образованию соединения **108**:

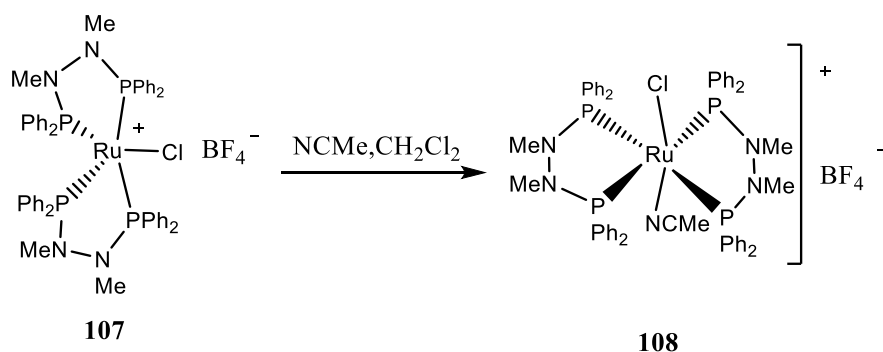


Схема 42

Для 6-координационных производных также характерно замещение ацетонитрила на N,N-функциональные лиганды. Благодаря большей координирующей способности последних, замещение эффективно протекает даже в среде ацетонитрила, используемого в качестве растворителя[60]:

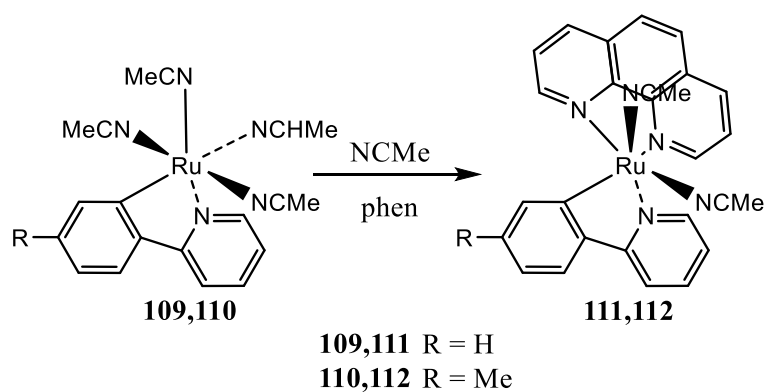


Схема 43

Общей особенностью комплексов **111** и **112** является *цис*-конфигурация MeCN лигандов и то, что один из атомов азота фенантралина расположен в *транс*-положении к σ-связанному углероду циклометаллированного лиганда.

Соответствующая длина связи Ru-N длиннее по сравнению со связью Ru-N в фенантролине, находящейся в *транс*-положении по отношению к MeCN. Установлено, что **112** длины связей Ru-N в фенантролированном фрагменте больше, чем у Ru-N (ацетонитрил), что скорее всего связано с лучшей координационной способностью ацетонитрила.

Помимо рассмотренных 6-координационных октаэдрических комплексов рутения известно множество примеров, содержащих молекулы ацетонитрила у полусэндвичевых комплексов с η^5 -лигандами.

Комплекс $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{PF}_6]$ **115** является одним из прекурсоров для получения цикlopентадиенильных производных рутения. Классическая схема его получения, предложенная Джил и Мэнн [61] основана на фотолизе катиона рутеноцена в среде ацетонитрила. Исходный рутеноцен получается по реакции $[(\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2)_2]$ с TiCp в ацетонитриле при комнатной температуре с последующим добавлением NH_4PF_6 :

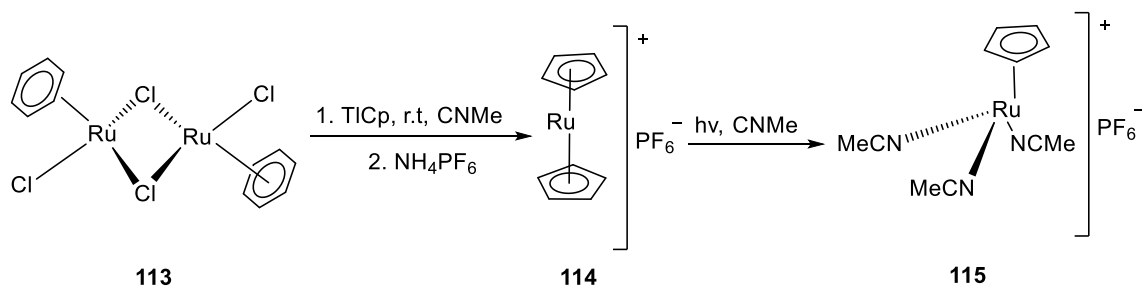


Схема 44

Альтернативный способ заключается в замене одного из пентадиенильных лигандов на нафталин с последующей заменой его на ацетонитрильные группы[62]:

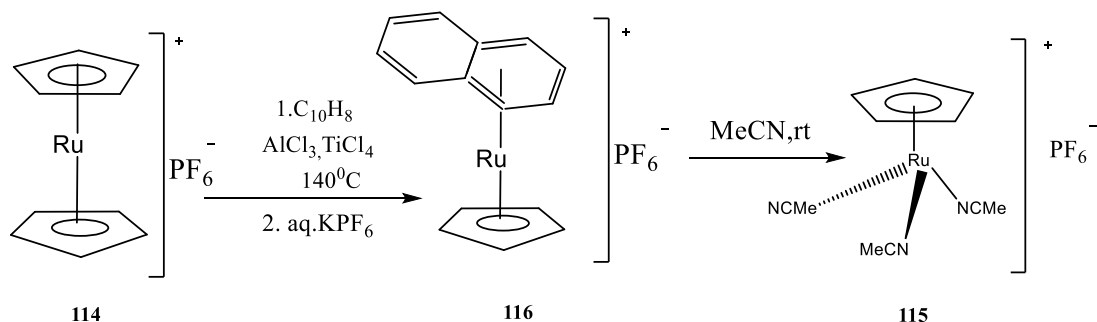


Схема 45

Достоинством предложенного метода является получение целевого продукта без применения ядовитых реактивов, содержащих талий. Комплекс **115** является удобным прекурсором для синтеза многих комплексов и катализаторов, содержащих фрагмент RuCp. Арены реагируют с **115** в мягких условиях, что приводит к образованию сэндвичевых комплексов.

Полученное соединение $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3][\text{PF}_6]$ **115** содержит в своей структуре три слабокоординированных лиганда NCMe, что дает возможность поэтапно обменивать их на другие двухэлектронные лиганды $[\text{CpRu}(\text{L})(\text{NCMe})_2][\text{PF}_6]$, $[\text{CpRu}(\text{L})_2(\text{NCMe})][\text{PF}_6]$ и $[\text{CpRu}(\text{L})_3][\text{PF}_6]$ ($\text{L}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{CCPh}$). Эта способность комплекса делает его прекрасным прекурсором для получения широкого спектра соединений. Было выявлено, что комплекс **115** хорошо взаимодействует с полусэндвичевыми соединениями железа $\text{CpFe}(\text{CO})\text{L}'\text{X}$ ($\text{L}'=\text{CO}, \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3$; $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$), в ходе реакции получают полусэндвичевые 16-электронные соединения рутения **118** и ферроцены[63]:

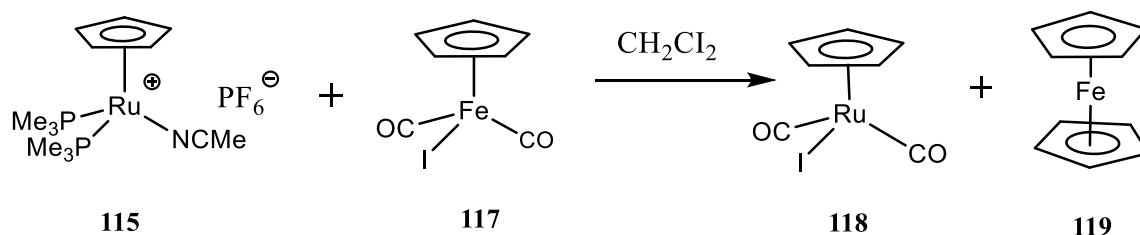
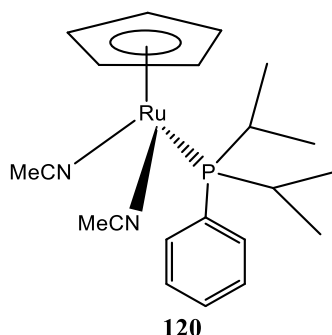


Схема 46

По реакции комплекса **115** с фосфином в ацетоне были получены монофосфиновые производные типа $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PR}_3][\text{PF}_6]$ **120**:



Указанные комплексы проявляют каталитическую активность в реакциях изомеризации аллиловых алкоголятов в альдегиды и кетоны [64].

Полусэндвичевые соединения рутения на основе пентаметилциклопентадиенильного аниона могут быть получены аналогичными способами. Отщепление аренового лиганда в присутствии хелатных дифосфиновых лигандов, например, 1,2-бис(дифенилфосфино)этана приводит к комплексам смешанного строения [65]:

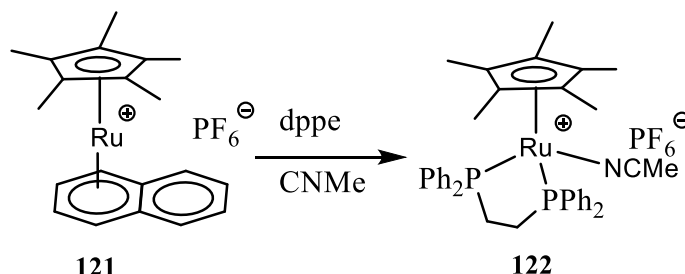


Схема 47

Вхождение молекулы ацетонитрила в соединение **122** подтверждается наличием сигнала в ^1H ЯМР спектре при 1,83 м.д.. При этом ^{31}P ЯМР спектр содержит один сигнал при 75,1 м.д., что говорит об эквивалентности атомов фосфора в полученном соединении. Длина связи Ru-N в полученном комплексе имеет значение 2,0455 Å, а длины связей Ru-P – 2,3013 и 2,3054 Å, что характерно для фосфиновых комплексов рутения.

Ацетонитрильные производные рутения могут быть получены и из соответствующих галогенсодержащих комплексов. Взаимодействие последних с натриевой солью тетракис(перфторарил)боратов NaBAr^f среде ацетонитрила приводит к целевым продуктам [66]:

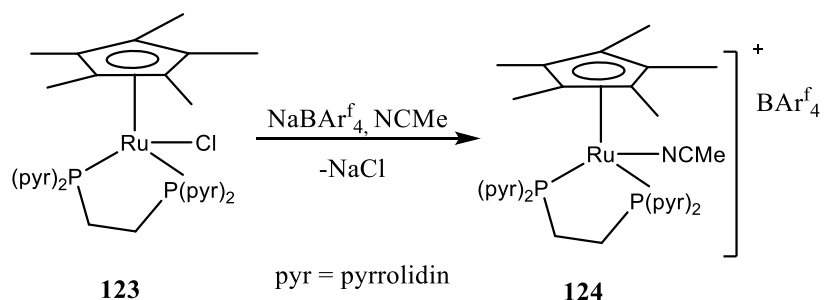


Схема 48

Замена галогена на ацетонитрил практически не влияет на геометрию комплекса, а основные значения длин связи и валентных углов остаются практически неизменными. Значение «угла укуса» P-Ru-P в **123** составляет

81,45 град., а для нитрильного комплекса **124** – 81,34 град. Длины связей Ru-Cl и Ru-N равны соответственного 2,4334 и 2,024 Å.

Аналогичные превращения характерны и для комплекса **125** $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ с трифенилфосфиновыми лигандами [67]:

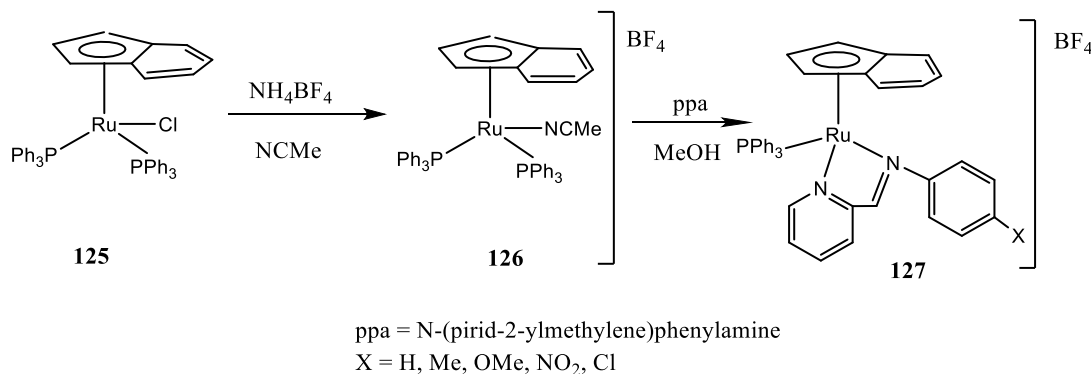


Схема 49

Комплекс **126** характеризуется длиной связи Ru-N 2,015Å. Лабильность ацетонитрильного лиганда подтверждается способностью **126** способно замещать ацетонитрильный и один из трифенилфосфиновых лигандов на на N,N-донорные лиганды. Длины связей Ru-P(1) равны 2,300 и 2,2715 Å для **126** и **127** соответственно.

Ацетонитрильные производные вида $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ (**128**) были использованы Штейнмецем и Шенком в качестве прекурсоров для получения триметилфосфиновых комплексов рутения $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ (**129**) [68]:

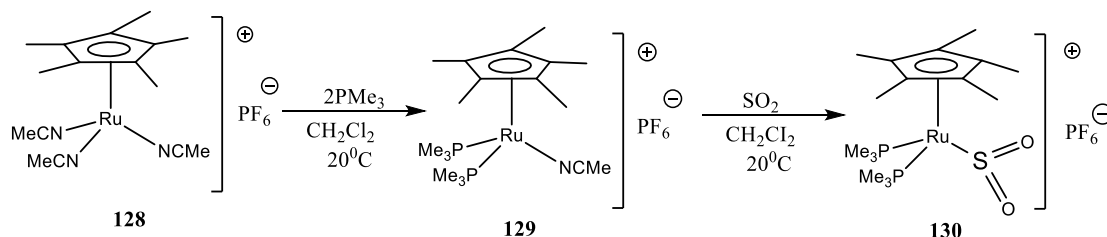


Схема 50

Координированная молекула ацетонитрила проявляется в ¹H ЯМР-спектре сигналом при 2,40 м.д. Ацетонитрильный лиганд в комплексе **129** остается лабильным, что обеспечивает его легкое замещение с образованием других продуктов, например соединения **130**.

Лабильность ацетонитрильного лиганда в подобных соединениях обуславливает высокую эффективность подобных комплексов в качестве катализаторов полимеризационных процессов. Диссоциация молекулы ацетонитрила приводит к образованию из исходного 18-е комплекса **131** неустойчивого 16-е комплекса **132**, являющегося истинным катализатором процесса полимеризации. На следующей полученный интермедиат взаимодействует с спящей полимерной цепью, отрывая от нее атом галогена (например атом хлора) и образуя 17-е хлорсодержащий комплекс **133**. Обратимость последней стадии обуславливает пофрагментарный рост полимерной цепи, характерный для процесса контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома [69].

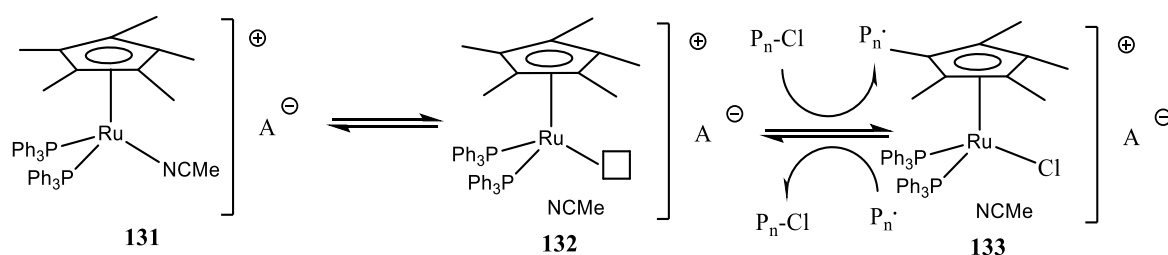


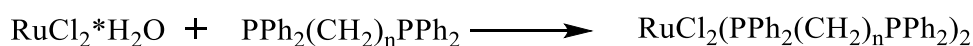
Схема 51

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о широком спектре полученных комплексов рутения с ацетонитрильными лигандами. За счет лабильности NCMе лиганда такие комплексы могут быть использованы как удобные прекурсоры для получения комплексов с другими лигандами, а также для использования в катализе различных процессов. В то же время, перечень ацетонитрильных производных рутенакарборанов является ограниченным.

1.3. Комплексы рутения с хелатными дифосфиновыми лигандами

Замещенные фосфины и дифосфины являются одними из наиболее распространенных лигандов, используемых в химии координационных соединений рутения. Трифенилфосфин образует более прочные комплексы с рутением по сравнению с ацетонитрилом, однако также является достаточно лабильным. Использование хелатных бидентантных дифосфиновых лигандов позволяет получить более стабильные к диссоциации комплексы. Одной из характеристик комплексов с хелатными лигандами является значение так называемого «угла укуса» P-Ru-P. Значение указанного параметра определяет как пространственную координацию металлокомплекса, так и величину окислительно-восстановительного потенциала перехода Ru(II)-Ru(III), что оказывает влияние на эффективность применения комплекса в качестве катализатора различных процессов органического синтеза и полимеризации [70-71]. Примерами лигандов активно применяемых в синтезе комплексов рутения являются бис(дифенилфосфино)алканы, (dppe, dppp, dppb, dpppn), а так же так называемые POP-лиганды, такие как dpePhos, XantPhos, NiXanPhos.

Известно, что структура образующихся бис-(дифенилфосфино)алкановых комплексов рутения, зависит от длины метиленового мостика реагирующего дифосфина [72]. Исследование взаимодействия солей рутения с хелатными дифосфинами общей формулы $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n=1$ dppm, $n=2$ dppe, $n=3$ dppp, $n=4$ dppb) показало, что указанная реакция приводит к образованию продуктов с различной структурой. Реакция $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с dppm при кипении в этаноле приводит к образованию *транс*- $\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2$, в аналогичных условиях проходит и реакция образования *транс*- $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$:



134-136

134. $n = 1$ dppm

135. $n = 2$ dppe

136. $n = 3$ dppp

Схема 52

В то же время, использование в качестве лиганда 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана приводит к образованию смеси двух изомеров: *цис*- и *транс*- $\text{RuCl}_2(\text{dppp})_2$.

Иная картина возникает при взаимодействии указанных дифосфинов с трифенилфосфиновым комплексом рутения $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Так при взаимодействии $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ в хлористом метиле с дифосфином с коротким метиленовым мостом ($n=1,2$ dppm , dppe) происходит образование димерного комплекса рутения:

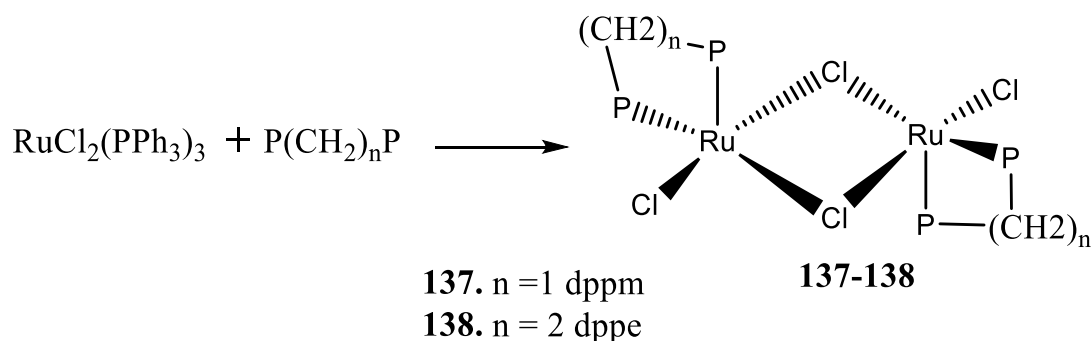


Схема 53

Реакция указанного трифосфинового комплекса рутения $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с эквивалентными количествами dppr и dppb приводит к несколько отличным результатам – мономерным комплексам **139** и **140**. Согласно данным ^{31}P ЯМР-спектроскопии в ходе реакции образуется пятикоординационный комплекс, имеющий структуру, близкую к исходному $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$:

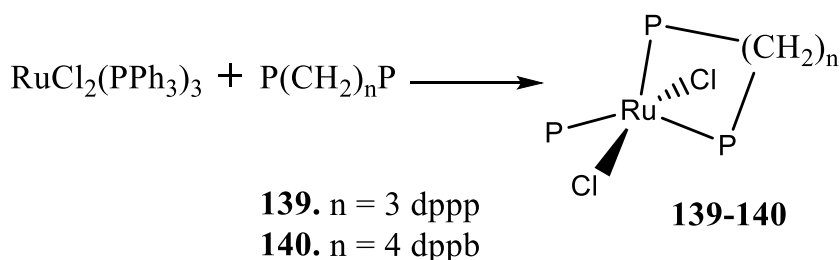


Схема 54

Полученный *бис*-дифенилфосфинобутановый комплекс рутения (II) **140** оказался удобным прекурсором для синтеза различных комплексов рутения, содержащих указанный хелатный лиганд. Реакция **140** с 1-фенил-2-(пиридин-2-ил)этиламино в изопропиловом спирте приводит к образованию

комплекса рутения **141** за счет замещения трифенилфосфинового и хлорного лигандов [73]:

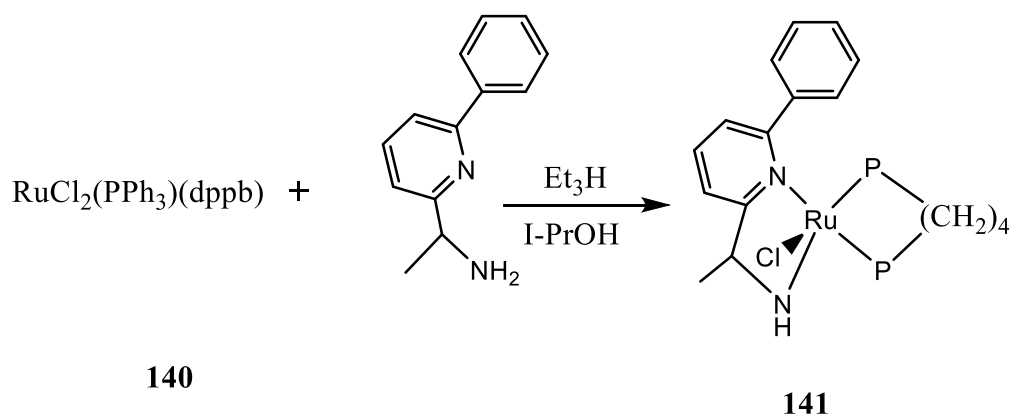


Схема 55

Интересным примером комплексов рутения с хелатными дифосфинами является аквадифосфиновый комплекс рутения (III) $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$, полученный из $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$ взаимодействием с хлором в метаноле [74]. Благодаря достаточно легкой диссоциации воды из комплекса ее можно заменить на различные монодентатные лиганды [75]. Таким образом, данный аквадифосфиновый комплекс становится хорошим прекурсором для синтеза комплексов рутения (II):

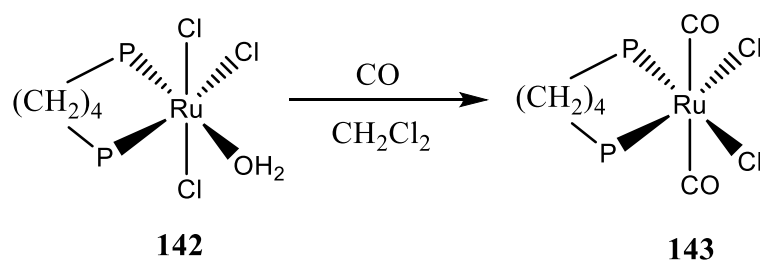


Схема 56

Термолиз данного 18-е комплекса **143** приводит к диссоциации одной из молекул CO и образованию 16-е комплекса [76].

Известны примеры полусэндвичевых комплексов рутения, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды. Они могут быть получены при замещении трифенилфосфиновых лигандов в комплексе **145** на соответствующий дифосфин [77]:

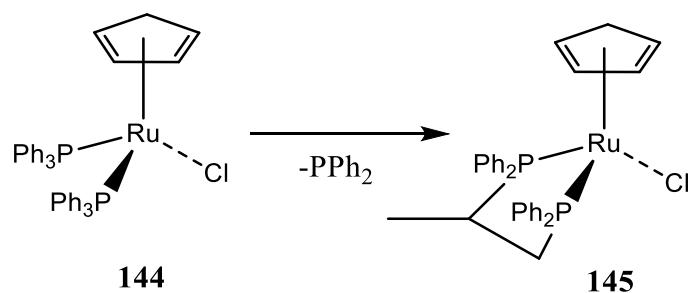


Схема 57

Аналогичным путем были получены полусэндвичевые соединения на основе пентаметилзамещенного циклопентадиенильного лиганда [78]:

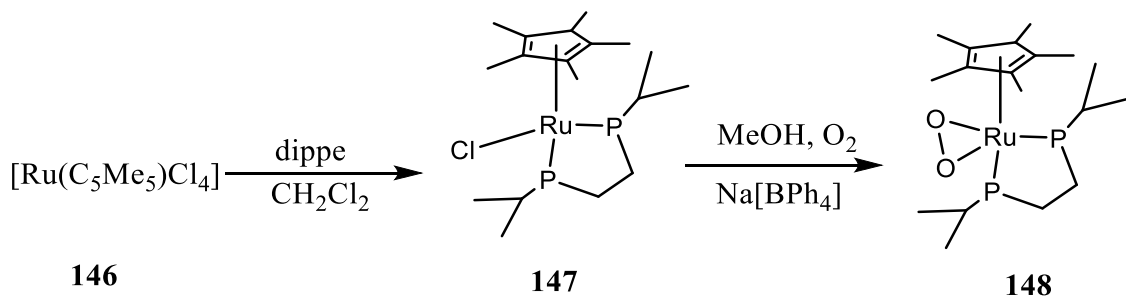


Схема 58

В ходе изучения свойств соединения **147** было установлено, что длительное стояние его раствора на воздухе приводит к образованию кислородсодержащего комплекса **148**. При этом цвет раствора меняется с оранжевого на желто-черный. Строение соединений подтверждается исследованиями РСА, отметим, что значение «угла укуса» P-Ru-P в полученных соединениях уменьшается от 82,8 град. в **147** до 80,8 град. в **148**, данное явление связано с координацией кислорода, который занимает в координационной сфере несколько больший объем по сравнению с атомом хлора.

Важным классом хелатных дифосфиновых лигандов являются так называемые P-O-P лиганды. Их особенностью является то, что они могут выступать как в роли бидентантных лигандов аналогично бис(дифенилфосфино)алканом, так и осуществлять дополнительную координацию за счет атома кислорода [79]. Взаимодействие Xantphos с

упомянутым комплексом рутения $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ в хлороформе при кипении приводит к соединению **150**:

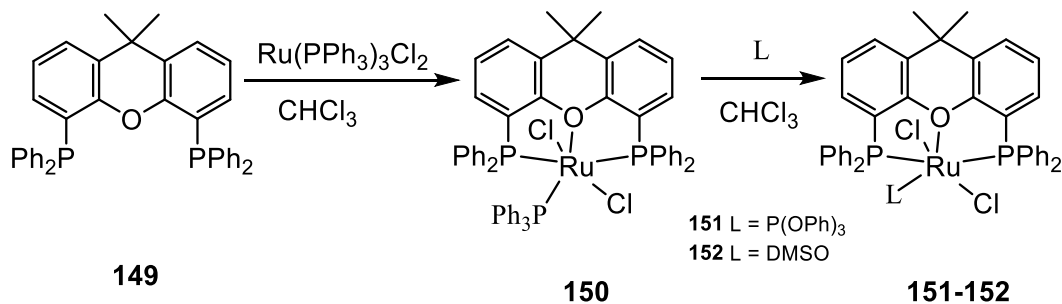


Схема 59

В указанном комплексе дифосфиновый лиганд является тридентантным и занимает одно аксиальное и два *транс*-экваториальных положения в координационной сфере металла. Межатомное расстояние Ru-O составляет 2,315 Å, что свидетельствует об образовании координационной связи. Установлено, что замена молекулы трифенилфосфина на другие двухэлектронные лиганды не приводит к изменению конфигурации молекулы. Длины связей Ru-O в соединениях **151** и **152** равны 2,265 и 2,183 Å соответственно.

Альтернативным подходом к получению соединения **152** является замена ДМСО в соответствующем комплексе [80]:

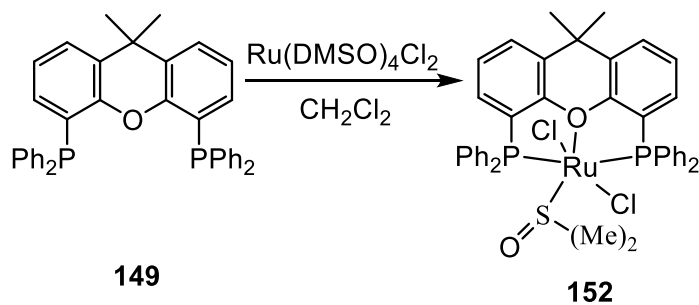


Схема 60

Аналогичным образом могут быть получены комплексы рутения с другим P-O-P лигандом: dpePhos [81]:

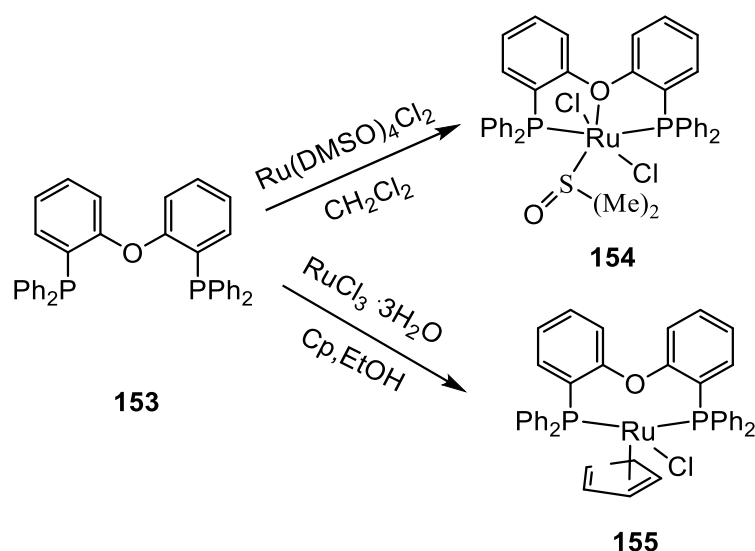


Схема 61

Схема 60 наглядно показывает способность указанных соединений выступать как в роли бидентантных, так и тридентантных лигандов. В случае соединения **154** координация металла на лиганд происходит за счет двух связей Ru-P и одной Ru-O (2,209 Å). Данный комплекс имеет строение искаженного октаэдра. В комплексе **155** связывание дифосфина происходит только за счет атомов фосфора. Очевидно, это связано с тем, что необходимое для образование третьей координационной связи место занято циклопентадиенильным лигандом.

Известны примеры комплексов рутения на основе P-O-P-лигандов, содержащих в своей структуре дополнительные кислородсодержащие лиганды [82]:

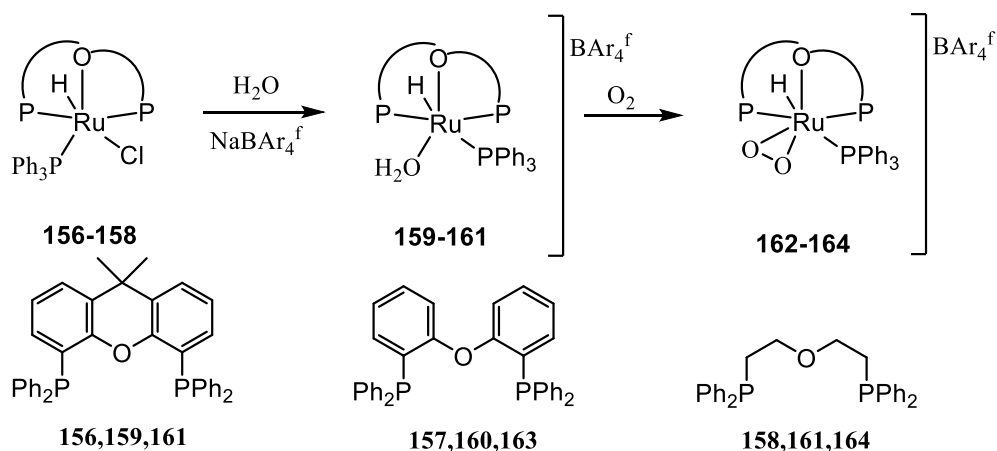


Схема 62

Кислородсодержащие комплексы **162-164** образуются аналогично рассмотренному ранее соединению **148** при стоянии раствора своего предшественника на воздухе. В случае соединений **162-164** соединения с XantPhos и dpePhos являются устойчивыми, а комплекс **164** при длительном стоянии на воздухе окисляется до комплекса Ru(III).

Наличие трех связей между металлом и лигандом обуславливает устойчивость Ru-POR-структуры в ходе химических превращений. Так, например, в дигидридном комплексе **165** водород может быть поэтапно заменен на бром[83].

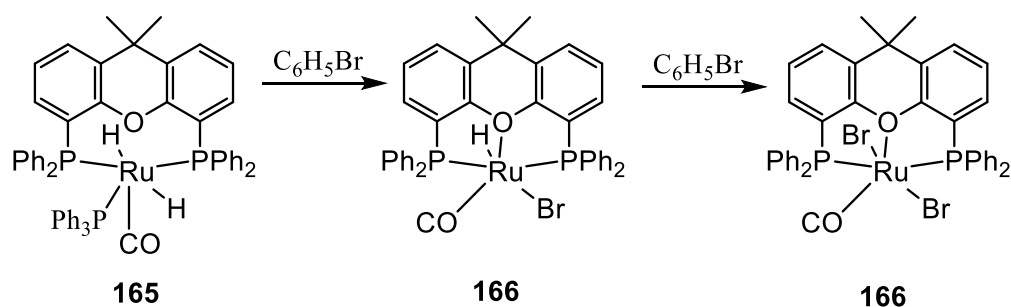


Схема 62

Проведенный РСА показал схожую геометрию молекул соединений **165** и **166**. Оба комплекса они имеют конфигурацию искаженного октаэдра. Следует отметить, что в монобромидном комплексе длина связи Ru-Br имеет значение 2,6239 Å, а образование дибромиды приводит к уменьшению длин связей до 2,5201 и 2,5225 Å, что по-видимому, связано с влиянием атом водорода *транс*-положении соединения **166**.

Также из литературы известно, что карборановые комплексы рутения с бис-дифенилфосфиноалкенами показали высокую эффективность в катализе метилметакрилата по механизму с переносом атома [84,85].

Кроме того, дифосфиновые комплексы показывают эффективность не только в полимеризации, но и в других органических процессах. Так комплексы содержащие в своем составе NiXantPhos нашли применение в реакциях кросс-сочетания [86], арилирование по слабокислым C-H связям [87], используются в качестве катализатора для N-алкилирования аминов и α-алкилирования кетонов с использованием спиртов [88], родиевые комплексы

на основе dpePhos используются в качестве прекурсоров дегидрополимеризации $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMeH}_2$ с образованием N-метилполиаминборанов[89].

Проведенный анализ литературы свидетельствует о широком разнообразии комплексов рутения на основе C_2V_9 -*нидо*-карборанового лиганда, ацетонитрильных производных и комплексов с хелатными дифосфинами. При этом возможно образование соединений, содержащих атом металла в формальных степенях окисления от +2 до +4, характеризующихся разными геометрическими особенностями. В то же время следует отметить, что примеры рутенкакарборанов с хелатными дифосфинами как правило ограничены галогенсодержащими комплексами. При этом спектр рутенакарборанов, содержащих в качестве лигандов молекулы нитрилов является весьма ограниченным. С учетом того, что данные соединения могут проявлять высокую эффективность при использовании в качестве катализаторов процесса контролируемой радикальной полимеризации и родственных процессов, исследования в данной области интересны как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения.

Глава 2. Результаты и их обсуждение

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

Проведенный в литературном обзоре анализ публикаций свидетельствует о том, что атом рутения в известных клозо-металлакарборанах может находиться в формальных степенях окисления +2, +3 и +4. При этом специфика окислительно-восстановительных превращений, лежащих в основе синтеза указанных соединений, в большинстве работ практически не рассматривается. Вместе с тем, с учетом возможности образования стабильных соединений рутения в перечисленных выше степенях окисления, окислительно-восстановительные реакции могут быть рассмотрены в качестве эффективного инструмента при разработке методик синтеза металлакарборанов, рассматриваемых в качестве потенциальных катализаторов процесса контролируемой радикальной полимеризации.

В данной работе был предложен подход к получению карборановых кластеров рутения (II), содержащих нитрильные лиганды, за счет восстановления соответствующих производных трехвалентного рутения алифатическими аминами.

Реакция известного [3-Cl-3,3,8-{Ph₂P(CH₂)₄PPh-μ-(C₆H₄-орто)}-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] **1** (схема 14) с изопропиламином в смеси растворителей хлористый метилен – ацетонитрил (1:1) при 40°C приводит к образованию с выходом 88,4 % за 1 час единственного продукта реакции [3-NCMe-3,3,8-{Ph₂P(CH₂)₄PPh-μ-(C₆H₄-орто)}-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] (**2**, схема 63).

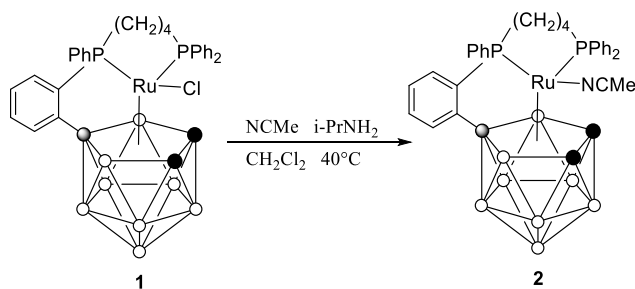


Схема 63

Полученный продукт был выделен методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием ацетонитрила в качестве элюента. Перекристаллизация из горячего ацетонитрила позволила выделить комплекс **2** в виде кристаллов ярко-желтого цвета, пригодных для рентгеноструктурного анализа (см. ниже) [90]. Строение комплекса было предположено на основании данных ЯМР спектроскопии. Представленный на рисунке 1 ^{31}P ЯМР спектр содержит два сигнала, что говорит о неэквивалентности атомов фосфора и свидетельствует о сохранении в ходе реакции *орто*-фениленциклоборированного фрагмента.

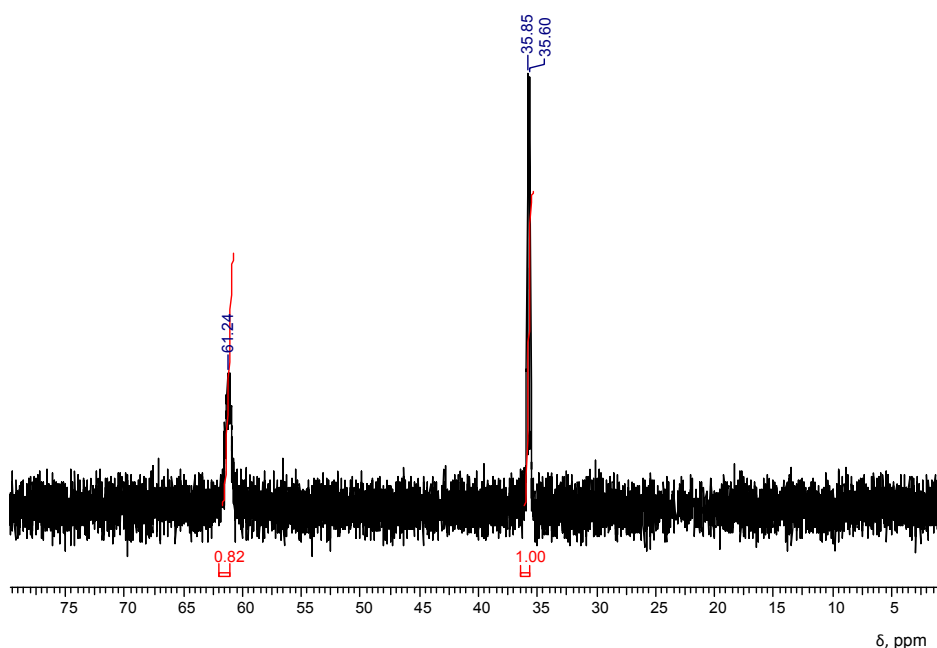


Рисунок 1. ^{31}P ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **2**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

В ^1H ЯМР спектре (рис.2) наблюдаются сигналы от протонов ароматических ядер дифенилфосфинобутанового лиганда при 6,5-8,0 м.д., уширенные синглеты при 3,12 и 1,40 м.д. от СН-групп карборановой корзины. Сигналы от алифатических протонов метиленового фрагмента проявляются в виде мультиплетов в области 1,4-3,0 м.д. Интенсивный синглет при 1,97 м.д. соответствует некоординированному ацетонитрилу, присутствующему в растворе, а синглет при 2,18 м.д. - молекуле ацетонитрила, входящей в состав комплекса рутения.

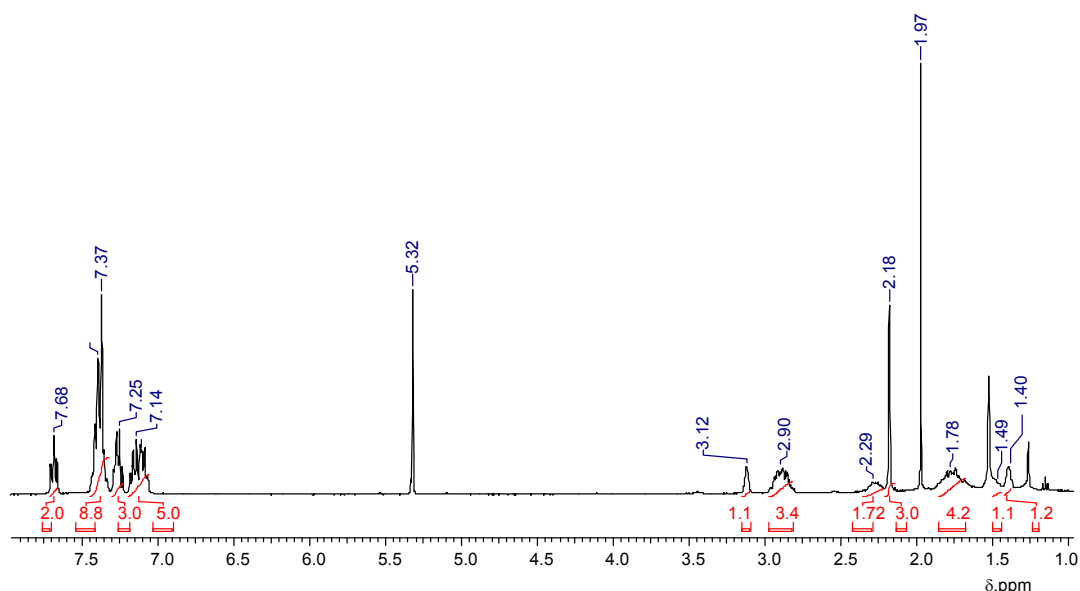


Рисунок 2. ^1H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **2**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Применение методов двумерной $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY и $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ HSQC ЯМР спектроскопии позволило соотнести сигналы протонов метиленового мостика в ^1H ЯМР спектре и протонов, связанных с атомами углерода карборановой корзины. На рисунке 3 приведен фрагмент двумерного гомоядерного корреляционного $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ ЯМР спектра, зарегистрированного для комплекса **2**. Протоны, резонирующие при 1,5 м.д., взаимодействуют с протонами, резонирующими при 2,9 м.д., которые в свою очередь связаны с протонами, резонирующими при 1,8 и 2,3 м.д. Между сигналами при 1,8 и 2,3 м.д. также находится кросс-пик, что указывает на их взаимодействие. В спектре также присутствует кросс-пик между сигналами протонов при атомах углерода карборановой корзины при 3,12 и 1,40 м.д., что говорит об их магнитной неэквивалентности, обусловленной наличием *орто*-фениленциклоборированного фрагмента.

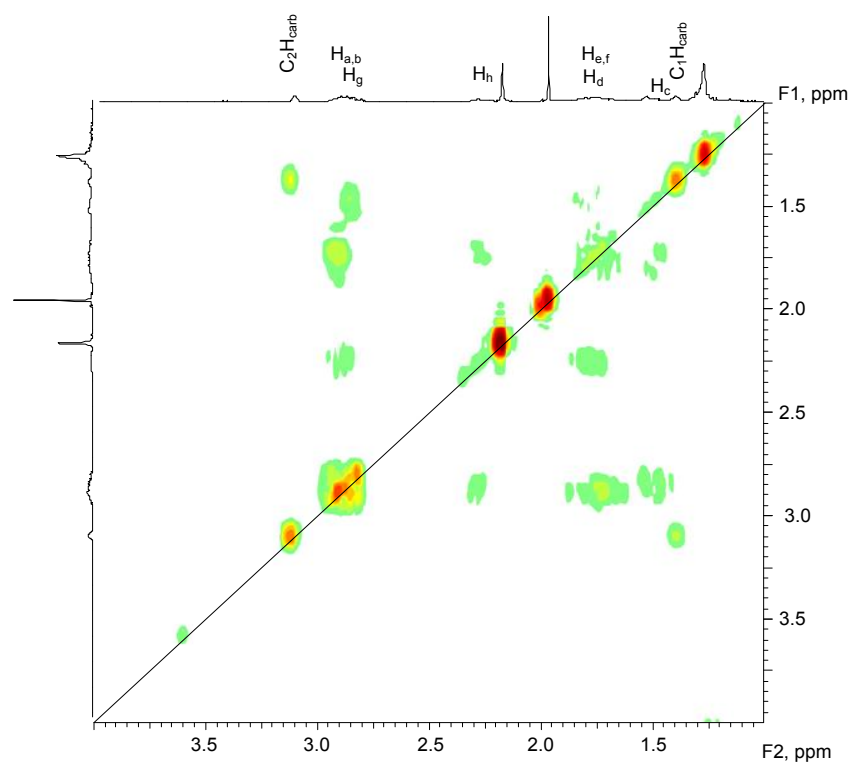


Рисунок 3. (^1H - ^1H) COSY ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **2**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

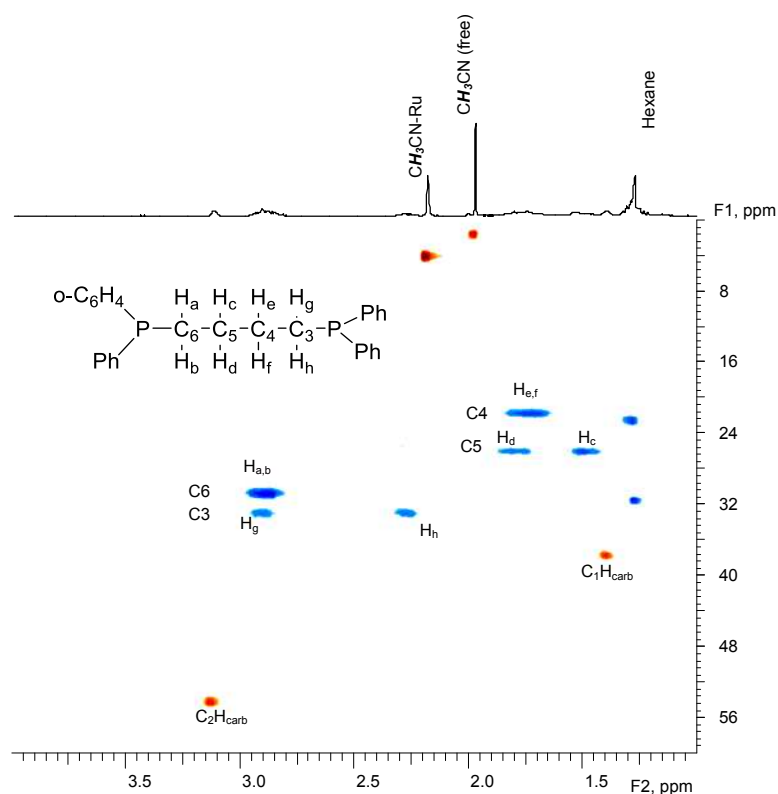


Рисунок 4. (^1H - ^{13}C) HSQC ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **2**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Приведенный на рисунке 4 двумерный $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ HSQC ЯМР отражает неэквивалентность всех четырех атомов углерода, образующих метиленовый мостик, а также неэквивалентность атомов водорода при каждом атоме углерода. На основе спектров, приведенных на рис. 3 и 4 можно сделать вывод о том, что протоны $\text{H}_{a,b}$ и $\text{H}_{g,h}$, резонирующие в наиболее слабом поле, связаны с концевыми атомами углерода C_6 и C_3 метиленового мостика, находящимися при атомах фосфора и резонирующими при 30 м.д. и 33 м.д. в ^{13}C -спектре. В то время четыре других протона $\text{H}_{d,c}$ и $\text{H}_{e,f}$ связаны с атомами углерода C_5 и C_4 , находящимися в центре метиленового фрагмента и резонирующими в более сильном поле при 26 и 21 м.д. в ^{13}C спектре. Несмотря на магнитную неэквивалентность, химические сдвиги геминальных протонов, находящихся при атоме C_4 , отличаются незначительно. То же справедливо и для протонов, связанных с атомом C_6 . В то же время наблюдается существенное различие между химическими сдвигами протонов, связанных с атомами углерода C_3 и C_5 .

Объяснение наблюдаемому различию в химических сдвигах протонов было предложено на основании анализа структуры комплекса **2**, определенной методом рентгеноструктурного анализа (рис. 5, а). Конформация метиленового мостика такова, что оба атома водорода при C_4 и C_6 развернуты в сторону от ароматических колец дифосфина и карборановой корзины и не испытывают влияния с их стороны. Конфигурация атомов C_3 и C_5 несколько отличается. В их случае один из атомов водорода направлен «внутрь», а второй – «наружу», что обуславливает их неэквивалентность.

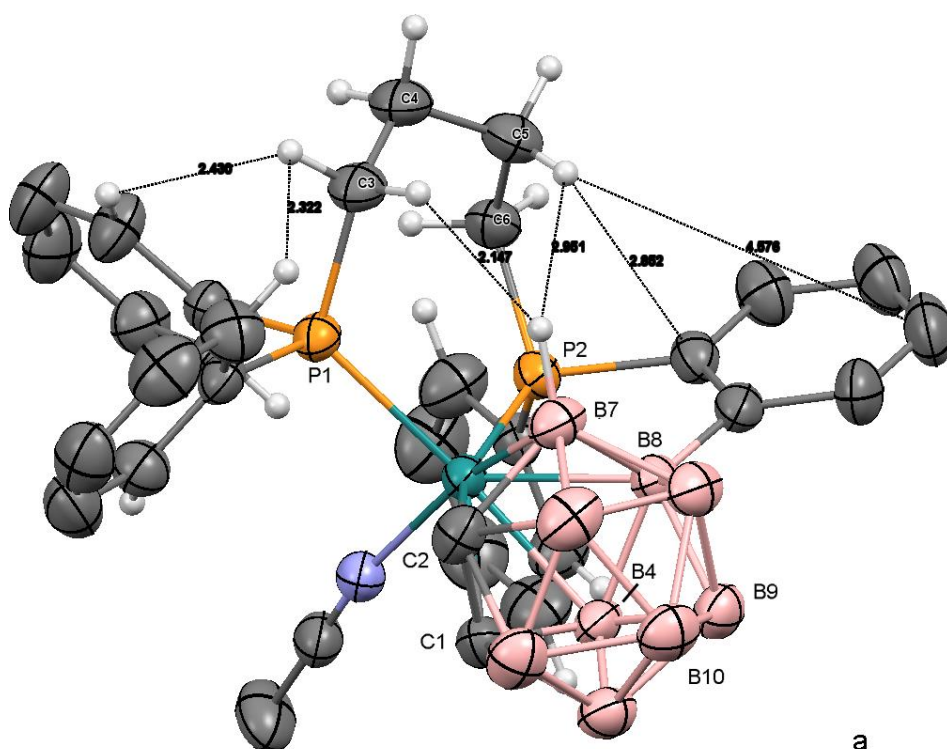
Аналогичные взаимодействия приводят к существенному различию в значениях химических сдвигов атомов углерода карборанового лиганда C_1 и C_2 и, соответственно, связанных с ними протонов. Проявление сигнала от протона, связанного с атомом углерода карборановой корзины C_1 , в сильном поле при $\delta=1,40$ обусловлено его возможным экранированием со стороны фенильного кольца (рис 5, б). Сигнал от протона, связанного со вторым

атомом углерода карборановой корзины проявляется в более слабом поле в области 3,12 м.д.

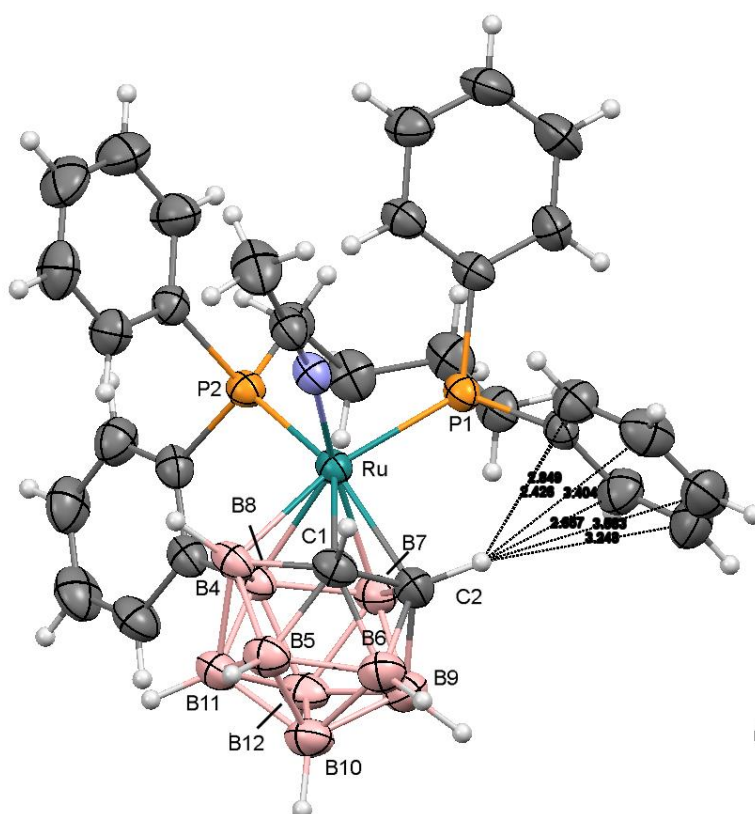
Наличие в молекуле *орто*-фениленциклоборированного фрагмента, ковалентно связывающего карборановый и дифосфиновый лиганды, делает свободное вращение карборанового лиганда вокруг оси Ru-B10 невозможным.

Структура комплекса **2** отражает его *κ*лозо-строение. Атом рутения координирован на открытой пентагональной плоскости двузарядного *нидо*-карборанового лиганда и связан с двумя атомами фосфора дифосфинового лиганда и атомом азота молекулы ацетонитрила. Отличительной особенностью комплекса **2** является наличие в его структуре *орто*-фениленциклоборированного фрагмента, обуславливающего различия в длинах связей Ru—P(1) (2,351 Å) и Ru—P(2) (2,273 Å).

Превращение комплекса **1** в **2** сопровождается изменением формальной степени окисления металла с +3 до +2. Отметим, что в соединении **2** длины связей Ru-P1 и Ru-P2 несколько меньше (2,351 Å и 2,275 Å), чем в исходном соединении (2,3739 Å и 2,3000 Å соответственно). Также следует отметить, что связь Ru-NCMe значительно короче (2,080) Å по сравнению со связью Ru—Cl (2,375 Å) в исходном соединении [35], что обусловлено различием в ковалентных радиусах хлора и азота. В то же время, указанное значение соизмеримо с таковым для известного комплекса $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})$ (2,072 Å), полученного в группе Стоуна [75]. Наблюдаемые длины связей указывают на то, что атом рутения прочно связан с карборановым и дифосфиновым лигандами, в то время как его координация с ацетонитрилом оказывается слабее. Таким образом, можно отметить относительно слабую связь между атомом рутения и ацетонитрилом, что проявляется в способности указанного лиганда к легкой диссоциации, обсуждаемой ниже.



a



b

Рисунок 5. Молекулярная структура комплекса **2**. а - экранирование протонов у C₃ и C₅ ароматическими кольцами дифосфинового лиганда; б - экранирование протона карборановой корзины ароматическим кольцом дифосфинового лиганда.

Присутствие в молекуле комплекса **2** координированной молекулы ацетонитрила подтверждается данными ИК-спектроскопии. В спектре соединения **2** наблюдается полоса при 2252 см^{-1} , соответствующая колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{N}$ ацетонитрильного фрагмента. В области 2919 см^{-1} наблюдаются колебания от $-\text{CH}_2$ связей мостикового лиганда. Валентные колебания от $-\text{CH}$ групп ароматических фрагментов проявляются в области 3100 см^{-1} . Наиболее интенсивная полоса поглощения в области около 2540 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей В-Н карборановой корзины.

Мы предполагаем, что образование комплекса **2** в присутствии изопропиламина протекает по следующему механизму (схема 64):

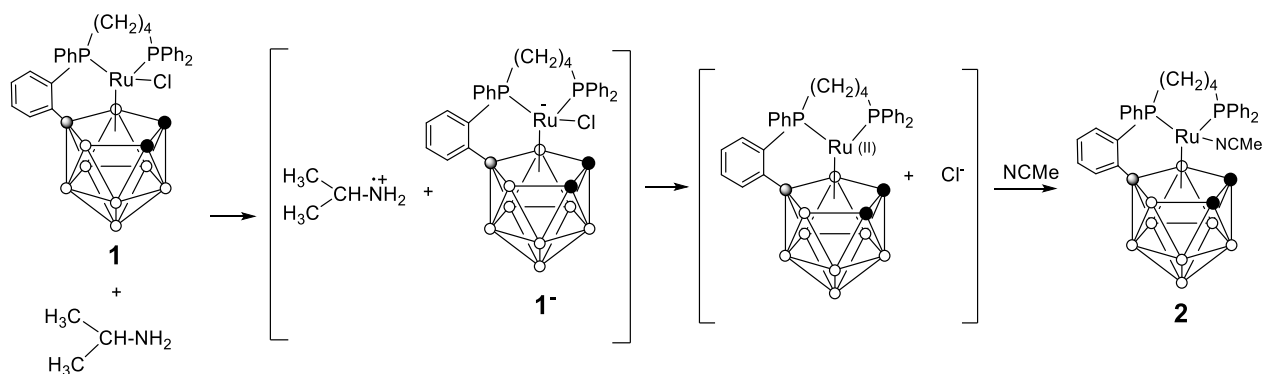


Схема 64

На первой стадии происходит одноэлектронное восстановление исходного комплекса Ru(III) с образованием соответствующего аниона, который способен отщеплять атом галогена с образованием реакционноспособного 16-электронного комплекса двухвалентного рутения. Последний стабилизируется путем присоединения молекулы ацетонитрила, образуя соответствующий 18-электронный комплекс **2**.

Предложенный метод, основанный на взаимодействии комплекса Ru(III) с амином, был успешно применен для получения ряда других близких по строению рутенакарборанов. Показано, что взаимодействие $[3\text{-Cl-}3,3\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{P-}\mu\text{-}7,8\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-}ortho)_2\}\text{-}closo\text{-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ **3** (схема 14), отличающегося от $[3\text{-Cl-}3,3,8\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh-}\mu\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-}ortho)\}\text{-}closo\text{-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ **1** наличием двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов,

с ацетонитрилом и изопропиламином в среде хлористого метилена при комнатной температуре за 1,5 часа приводит к образованию комплекса **4** с выходом 63,5%. Комплекс был выделен в качестве единственного продукта реакции в виде кристаллов ярко-желтого цвета:

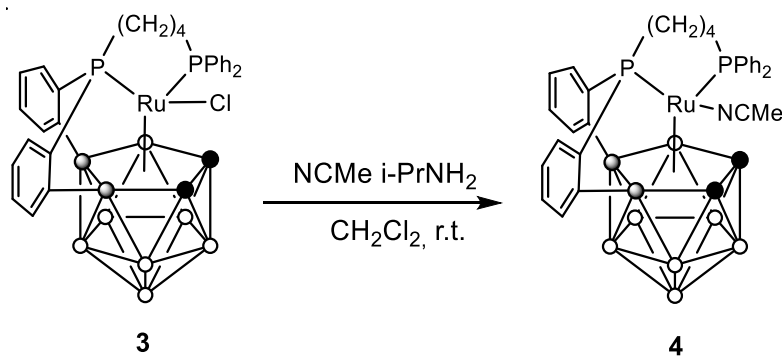


Схема 65

Строение соединения **4** было предположено на основании данных ЯМР- и ИК-спектроскопии. ИК-спектр указанного соединения в целом аналогичен ранее рассмотренному для комплекса **2** и содержит полосы валентных колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ ацетонитрильного фрагмента (2250 см^{-1}), связей ВН- карборановой корзины (2540 см^{-1}), а также колебаний связей C-H мостиковых $-\text{CH}_2-$ (2900 см^{-1}) групп и ароматических фрагментов (3100 см^{-1}).

Зарегистрированные ЯМР-спектры, приведенные на рисунках 7-10, в целом аналогичны таковым для ранее обсужденных для комплекса **2** и являются типичными для рутенакарборановых кластеров с дифосфиновыми лигандами. В ^1H ЯМР спектре присутствуют сигналы от протонов ароматических ядер (6,9-7,5 м.д.) и алифатического фрагмента (мультиплеты в области 1,5-3,6 м.д) дифенилфосфинобутанового лиганда. Неэквивалентность атомов углерода карборановой корзины обуславливает проявление сигналов от CH -групп в виде двух уширенных синглетов при 3,38 и 1,86 м.д. Интенсивный синглет при 1,97 м.д. соответствует некоординированному ацетонитрилу, входящему в состав сольвата, а синглет при 2,14 м.д. — молекуле ацетонитрила, координированной на атоме рутения.

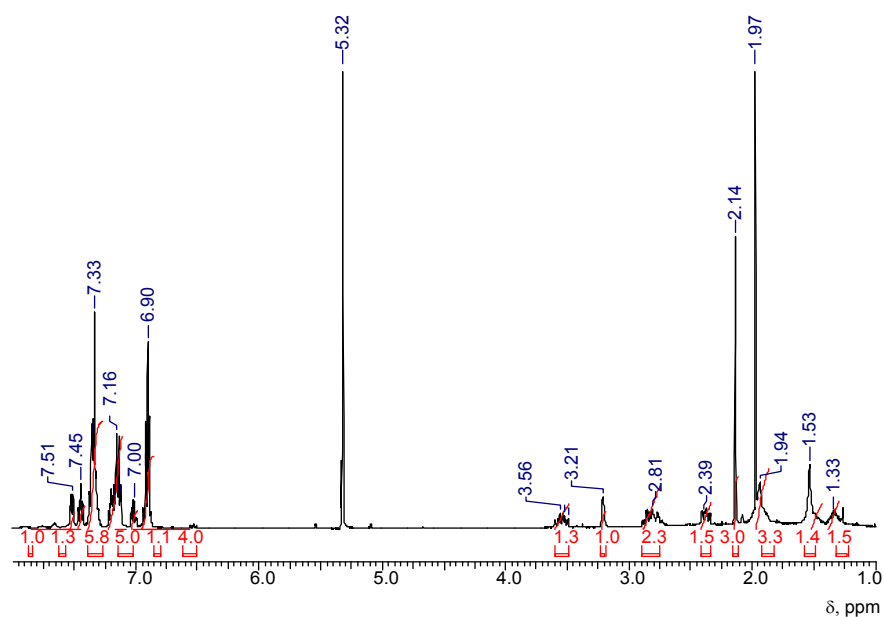


Рисунок 6. ^1H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **4**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Представленный на рисунке 7 ^{31}P ЯМР спектр, содержит два дублета в области 73,3 и 30,3 м.д. от неэквивалентных атомов фосфора, что согласуется с наличием двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов, блокирующих свободное вращение карборановой корзины.

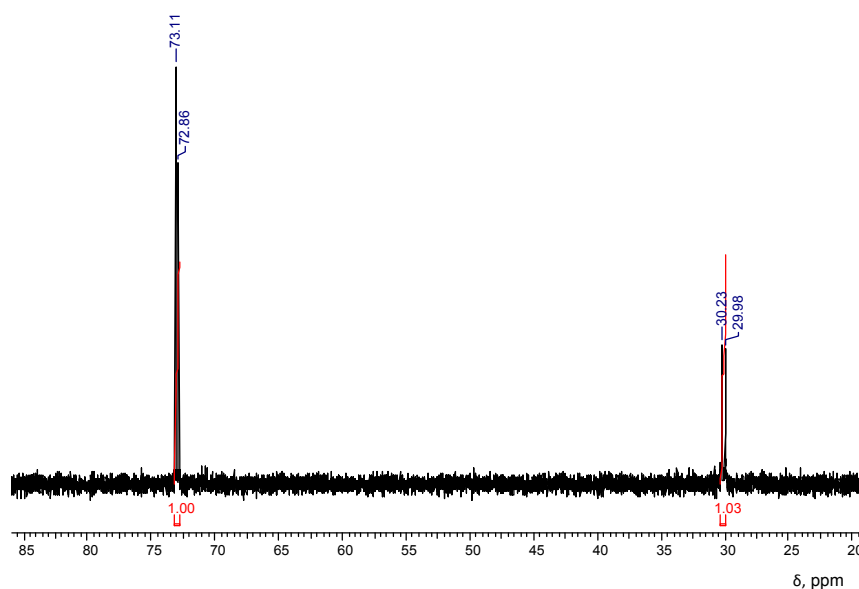


Рисунок 7. ^{31}P ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **4**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

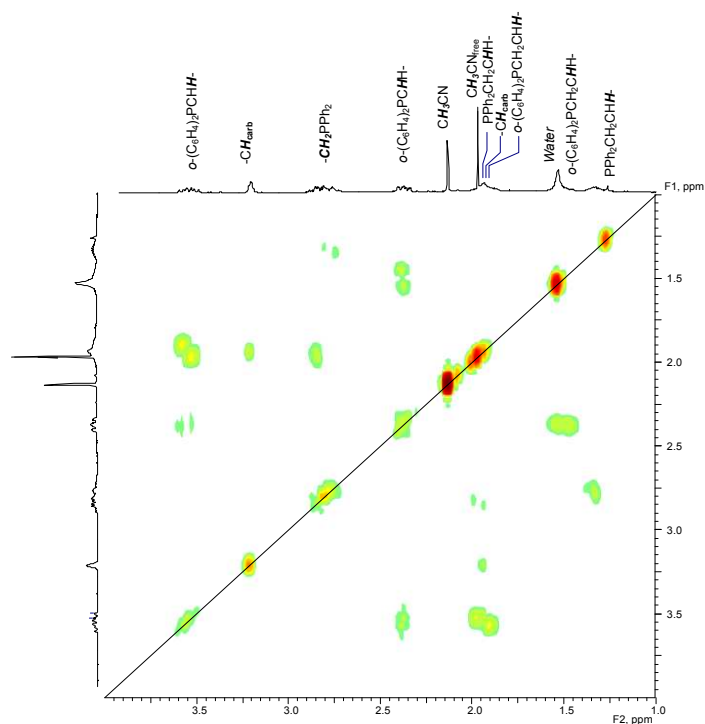


Рисунок 8. (^1H - ^1H) COSY ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **4**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

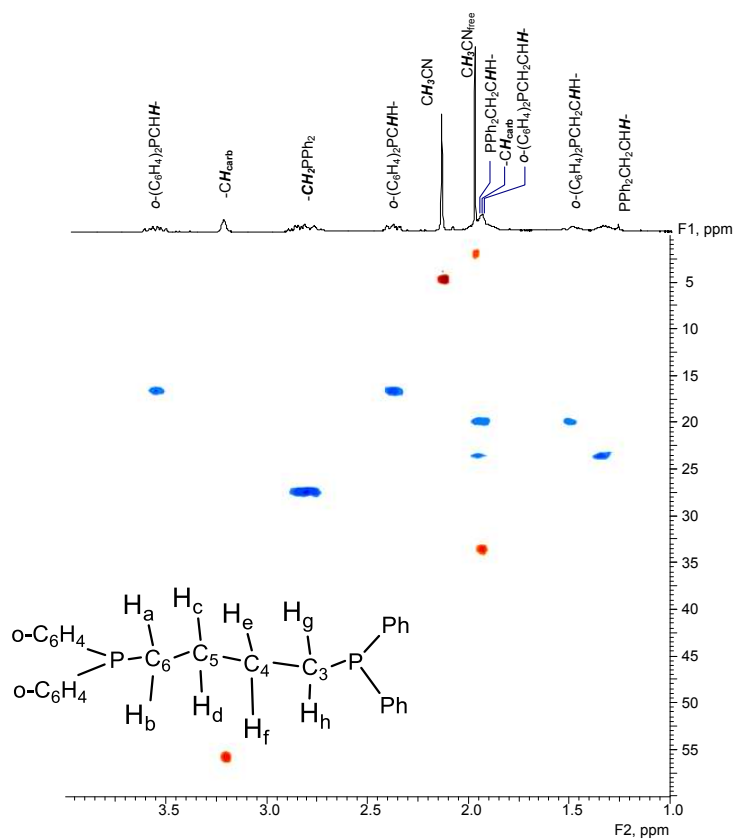


Рисунок 9. (^1H - ^{13}C) HSQC ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **4**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Приведенные на рисунках 8 и 9 $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY и $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ HSQC ЯМР-спектры позволили однозначно соотнести сигналы протонов метиленового мостика и атомов углерода карборановой корзины. Из спектра, приведенного на рисунке 9 видно, что все протоны метиленового мостика являются магнитно-неэквивалентными из-за разного экранирования со стороны фенильных колец и карборанового лиганда. Анализ спектра позволяет предположить, что протоны $\text{H}_{\text{a,b}}$ резонирующие при 3,5 и 2,4 м.д. связаны с атомом C_6 резонирующим в области 16 м.д. в ^{13}C спектре. Четыре протона $\text{H}_{\text{c,d}}$ и $\text{H}_{\text{e,f}}$, связанные с атомами C_4 и C_5 в середине метиленового мостика также отличаются друг от друга величиной химического сдвига. В то же время протоны, связанные с атомом углерода C_3 , характеризуются незначительным различием химических сдвигов.

Строение комплекса **4**, предположенное на основании спектральных данных, было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Полученная структура приведена на рисунке 10 и в целом очень схожа с таковой для близкого по строению комплекса **2**, отличаясь от нее наличием двух *орто*-фениленциклоборированных фрагментов. Наличие второй связи между карборановым и дифосфиновым лигандами приводит к еще большему различию длин связей рутений-фосфор.

Таблица 1. Значения основных длин связей и валентных углов в соединениях **2, 4, 6, 7 и 8**.

	2	4	6	7	8
Длины связей, Å					
Ru-P1	2,351	2,329	2,333	2,330	2,316
Ru-P2	2,275	2,253	2,294	2,321	2,330
Ru-L	2,080	2,088	2,072	2,044	2,042
C-N	1,132	1,138	1,138	1,143	1,158
Ru-C1	2,266	2,238	2,234	2,210	2,223
Ru-C2	2,252	2,187	2,212	2,203	2,217
Ru-B8	2,264	2,256	2,272	2,258	2,276
Ru-B7	2,254	2,239	2,281	2,288	2,280
Ru-B4	2,235	2,199	2,233	2,224	2,228
C1-C2	1,583	1,632	1,622	1,631	1,629
C-B8	1,584	1,593	--	--	--
C-B9	--	1,594	--	--	--
Валентные углы, град.					
P-Ru-P	91,23	94,72	94,01	93,20	93,02
P1-Ru-CN	92,73	83,29	89,42	85,98	86,95
P2-Ru-CN	90,88	94,55	94,01	92,60	89,89

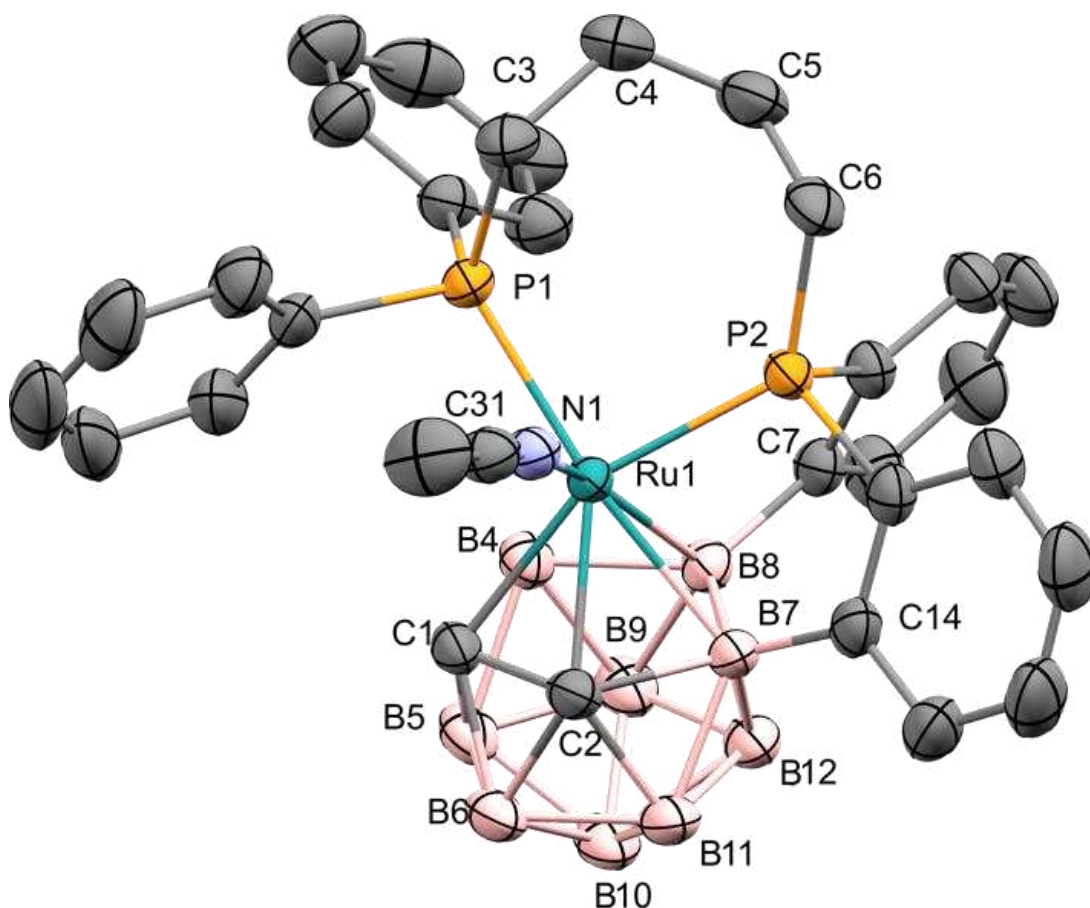


Рисунок 10. Молекулярная структура комплекса **4**. Сольватная молекула ацетонитрила и атомы водорода не показаны.

Из таблицы 1 видно, что длины связей Ru-P1 и Ru-P2 в бис-(*орто*-фенилен)циклоборированном комплексе **4** немного меньше, чем в соединении **2**, что связано с ковалентным связыванием второго кольца дифосфинового лиганда с карборановой корзиной. В комплексе **4** наблюдается увеличение угла «укуса» P-Ru-P (94,72 град.) по сравнению кластером **2** (91,23 град.). Также происходит изменение углов P-Ru-L: P1-Ru-CN (83,29 град.) и P2-Ru-CN (94,55 град.), по сравнению с моноборированным комплексом **2** P1-Ru-CN (92,73 град.) и P2-Ru-CN (90,88 град.).

Дальнейшие исследований показали, что комплекс **5**, являющийся соединением Ru(IV), также может вступать в реакцию с изопропиламином в среде хлористого метилена/ацетонитрила при 40°C, приводящую к образованию нового продукта **6**, полученного в виде ярко-желтых кристаллов с выходом 96,2% за 1,5 часа.

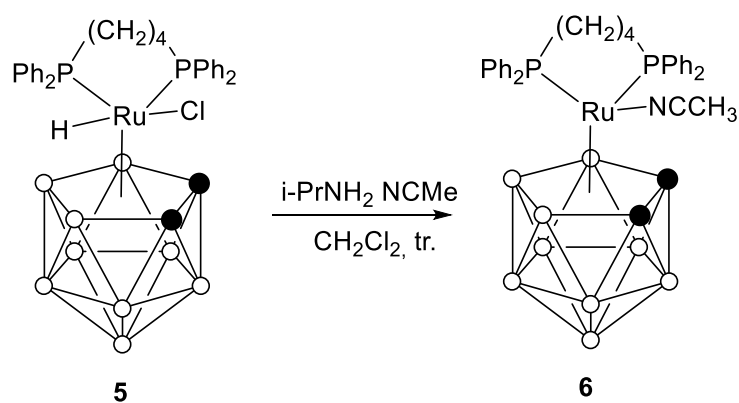


Схема 66

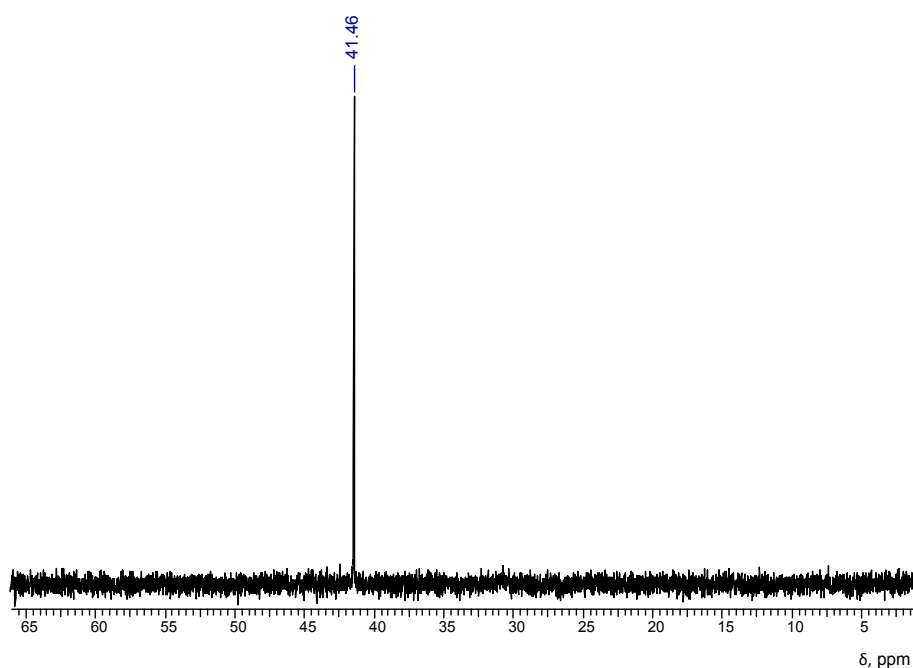


Рисунок 11. ^{31}P ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **6**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

В спектре ^{31}P ЯМР соединения **6** (рис. 11) в отличие от двух других рассмотренных выше соединений **2** и **4**, наблюдается только один сигнал. Возможность свободного вращения и наличие в молекуле плоскости симметрии делают атомы фосфора эквивалентными. В приведенном на рисунке 12 ^1H ЯМР спектре соединения **6** присутствуют те же основные группы сигналов, что и в ранее рассмотренных спектрах его аналогов. Нужно отметить, что отсутствие *орто*-фениленциклоборированных фрагментов приводит к упрощению спектра и сужает диапазон проявления сигналов от

протонов ароматических ядер до интервала 7,3-7,5 м.д. Два эквивалентных протона СН-карборановой корзины дают характерный уширенный синглет при 2,46 м.д. Протоны мостиковых СН₂-групп проявляются в виде серии мультиплетов в области 1,6-3,1 м.д. Присутствие в молекуле ацетонитрильного лиганда подтверждается интенсивным синглетом при 2.19 м.д.

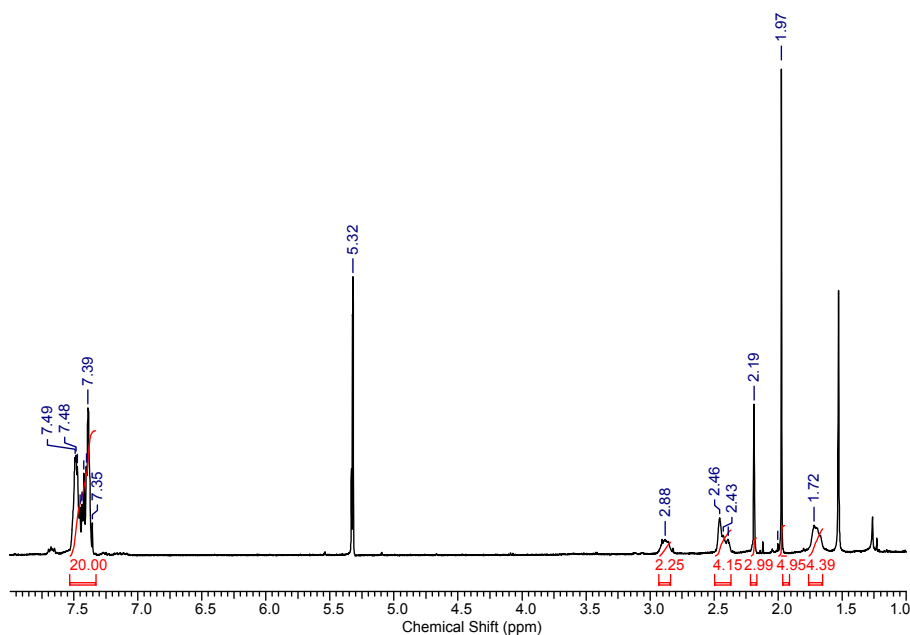


Рисунок 12. ¹H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **6**. Растворитель CD₂Cl₂. T = 25°C.

На рисунке 13 приведен двумерный корреляционный ¹H-¹H ЯМР гомоядерный COSY спектр, зарегистрированный для комплекса **6**. Сигналы зафиксированные области 1,7 - 2,9 м.д., принадлежат протонам метиленового фрагмента дифосфина. Детальное рассмотрение спектра позволяет выявить три корреляционных взаимодействия между протонами, резонирующими при 1,7 м.д. и 2,5 м.д., протонами, резонирующими при 1,7 м.д. и 2,9 м.д., а также взаимодействие между протонами, резонирующими при 2,5 м.д. и 2,9 м.д. На основании наличия указанных кросс-пигов можно сделать вывод о том, что сигналы в области 1,72 м.д. отвечают протонам H_{c,d} и H_{e,f} средних метиленовых групп мостика, а сигналы при 2,88-2,45 м.д. отвечают протонам концевых –СН₂– групп, что соотносится с их химическими сдвигами.

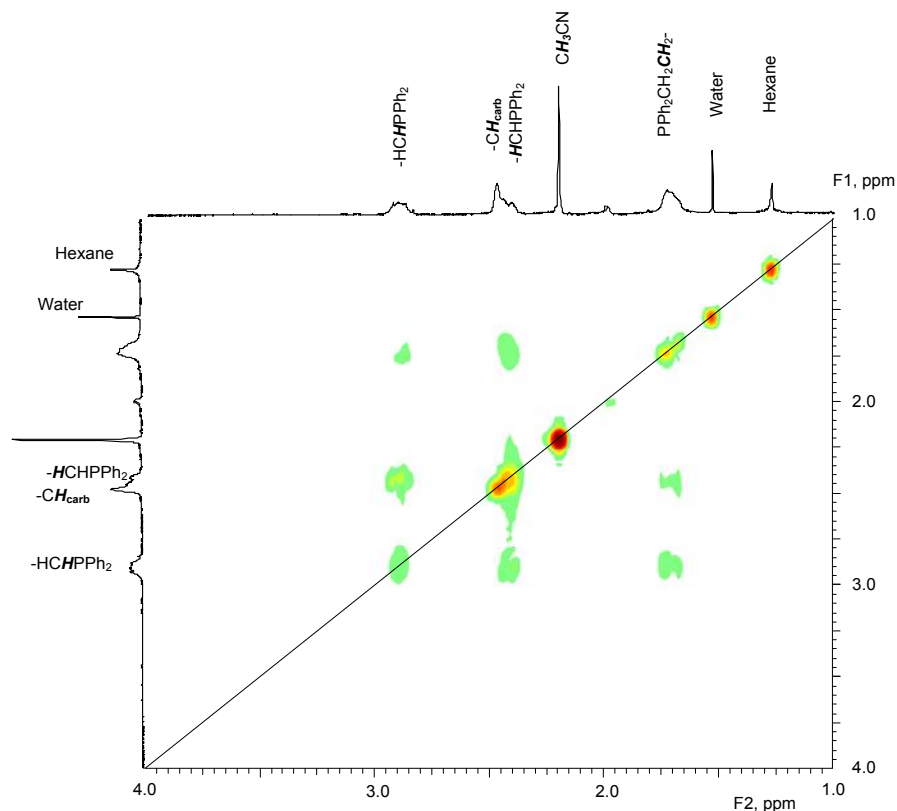


Рисунок 13. (^1H - ^1H) COSY ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **6**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Данные гетероядерной ^{13}C - ^1H ЯМР спектроскопии HSQC (рис. 14) свидетельствуют о попарной эквивалентности атомов углерода метиленового мостика. При этом протоны, связанные с каждым из терминальных атомов углерода, характеризуются разными химическими сдвигами и резонируют при 2,5 и 2,9 м.д. Четыре других протона, связанные с атомами углерода, находящимися в центре метиленового фрагмента, несмотря на магнитную неэквивалентность мало отличаются величиной химического сдвига и дают один уширенный сигнал при 1,7 м.д. Приведенный на рисунке спектр позволяет однозначно идентифицировать сигнал от атомов водорода карборановой корзины. Сигнал, проявляющийся в ^1H спектре в области 2,5 м.д., коррелирует с сигналом от атомов углерода, проявляющимся при 43 м.д. в ^{13}C спектре в области, характерной для сигналов атомов углерода карборановых кластеров.

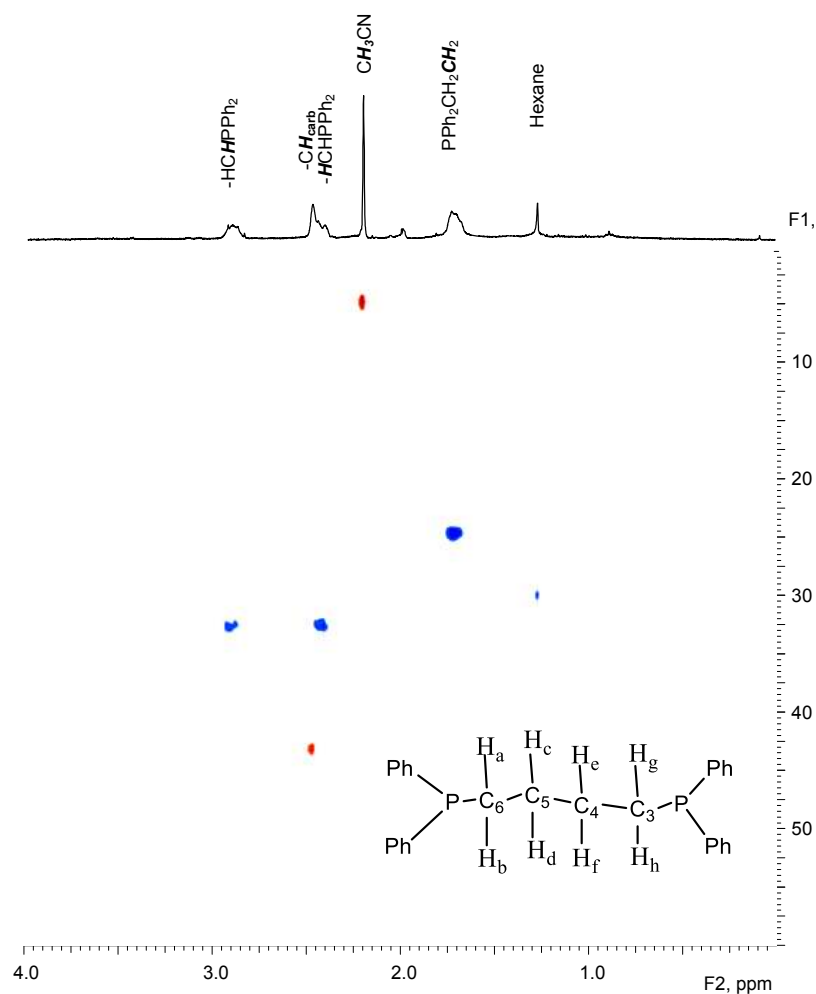


Рисунок 14. (^1H - ^{13}C) HSQC ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **6**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

В ИК-спектре металлакарборана **6** наблюдаются колебания в области 2919 см^{-1} от $-\text{CH}_2$ связей мостикового лиганда. Полоса при 2252 см^{-1} соответствует колебанию $\text{C}\equiv\text{N}$ связи ацетонитрильного фрагмента. Валентные колебания от $\text{C}-\text{H}$ групп ароматических фрагментов проявляются в области 3100 см^{-1} . Колебания $\text{B}-\text{H}$ связей карборановой корзины проявляются в области 2540 см^{-1} .

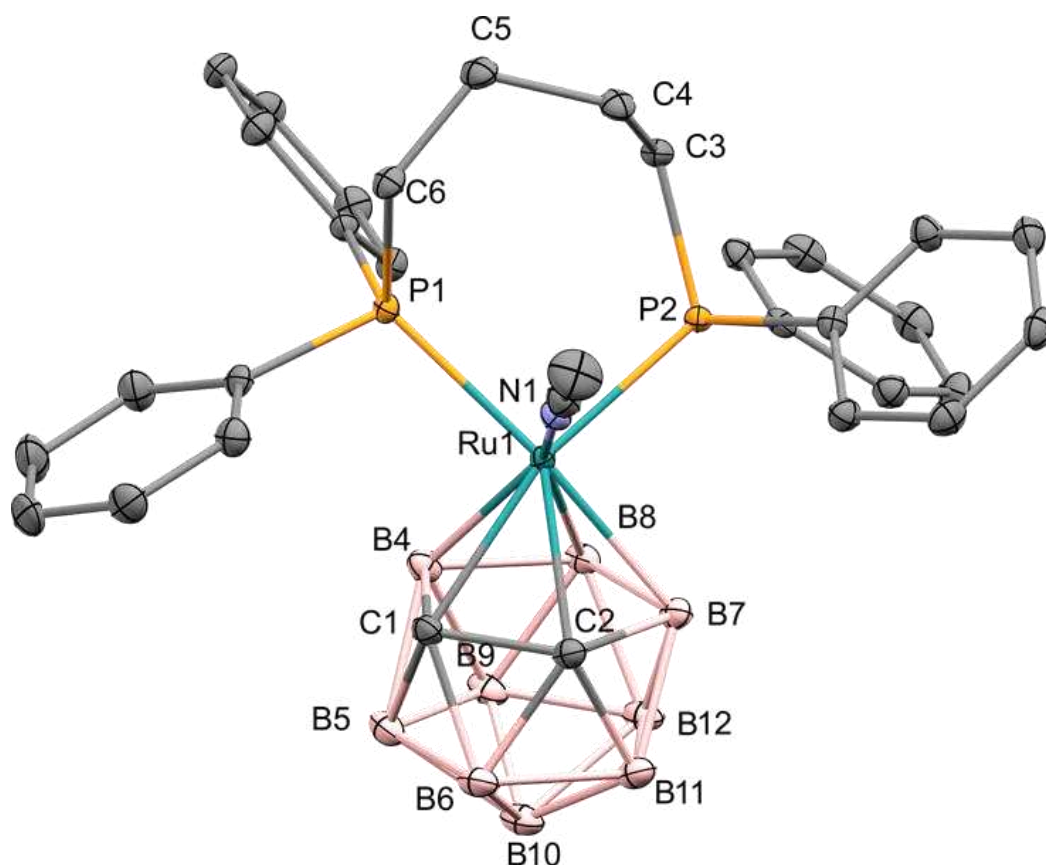


Рисунок 15. Молекулярная структура комплекса **6**. Сольватная молекула ацетонитрила и атомы водорода не показаны.

Строение комплекса **6** также подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 15). В полученном комплексе атом рутения координирован на открытой пентагональной плоскости двузрядного *нидо*-карборанового лиганда и связан с двумя атомами фосфора и атомом азота ацетонитрильного лиганда. Следует отметить, что длины связей Ru-P в кристалле несколько отличаются друг от друга, несмотря на эквивалентность атомов фосфора, установленную на основании данных спектроскопии ЯМР. По-видимому, это обусловлено спецификой кристаллической упаковки.

Исходными соединениями для получения комплексов **2** и **4** являлись 17-электронные комплексы Ru(III). В то же время комплекс **6** был получен исходя из 18-электронного соединения **5**, содержащий атом рутения в степени окисления +4 по реакции с амином. Данный факт позволяет предположить для

данной реакции несколько другой, отличный от представленного на схеме 64 механизм.

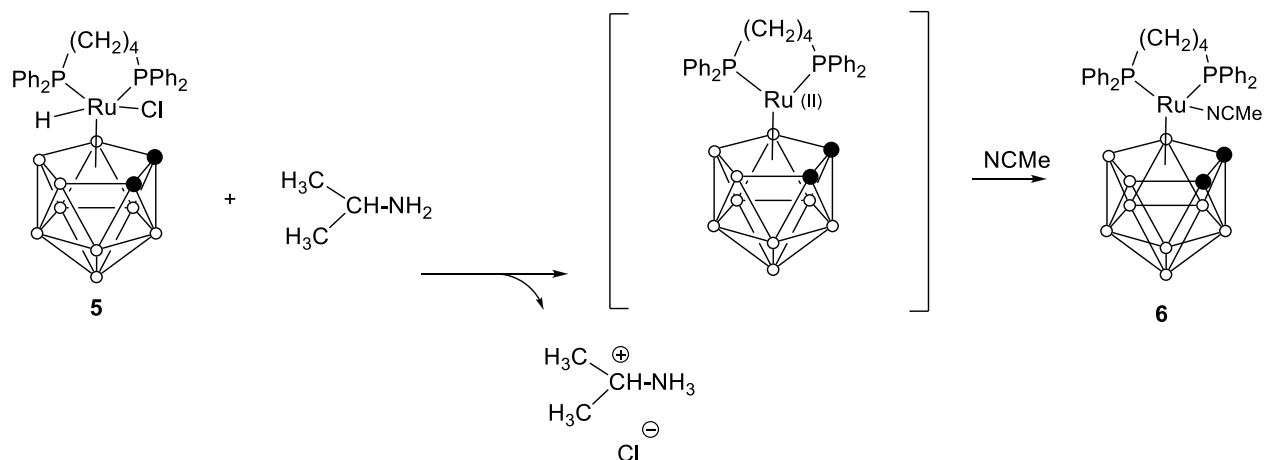


Схема 67

По-видимому, в данной ситуации амин выступает не в роли одноэлектронного восстановителя, а как основание, действие которого приводит к элиминированию молекулы HCl с образованием 16-электронного комплекса Ru(II). Взаимодействие образовавшегося 16-электронного комплекса Ru(II) с ацетонитрилом приводит к образованию комплекса **6**.

С целью оценки возможности применения разработанного метода получения ацетонитрильных комплексов для синтеза других соединений и расширения спектра возможных нитрильных производных, нами было исследование взаимодействие комплекса **5** с акрилонитрилом и бензонитрилом.

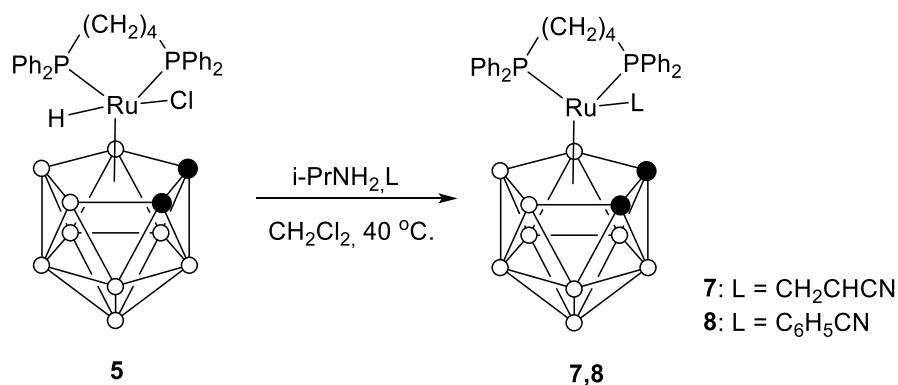


Схема 68

В ходе реакций нами были получены новые рутенакарбораны **7** и **8**, выделенные в виде желтых кристаллических веществ с выходами 96,9 % и 67,5 % соответственно (схем 68). Обнаружено, что кластеры растворяются в таких растворителях, как этилацетат и ацетон, но не растворимы в диэтиловом эфире, метаноле и алифатических углеводородах.

Строение соединений было предположено на основе данных ЯМР спектроскопии. В ^1H ЯМР спектре соединений **7** и **8**, представленном на рисунке 16, наблюдаются сигналы от протонов ароматических ядер. Для бензонитрильного комплекса **8** область проявления рассматриваемых сигналов является более широкой за счет наличия дополнительного фенильного заместителя в нитриле (7,87-7,39 м.д. против 7,68-7,30 м.д. в **7** и **8** соответственно). Вхождение акрилонитрила в состав комплекса подтверждается наличием сигналов в области 6,19 м.д. и 5,96 м.д., отвечающих протонам винильной группы. Сигналы от метиленовых протонов мостикового фрагмента дифосфина проявляются в виде серии мультиплетов в диапазоне 1,7-3,0 м.д., а уширенный синглет от двух СН-протонов карборановой корзины проявляется в области 2,45 м.д. и 2,53 м.д.

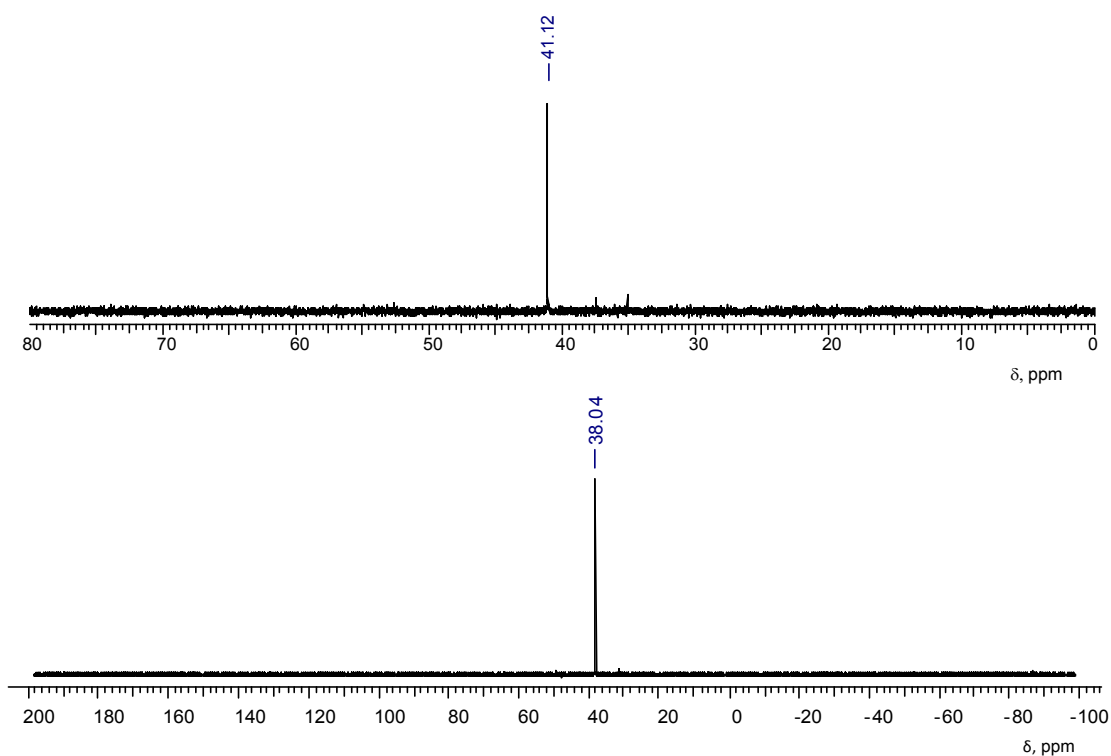


Рисунок 17. ^{31}P ЯМР-спектры, зарегистрированные для соединений **7** (а) и **8** (б). Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Приведенные на рисунке 18 двумерные COSY ^1H - ^1H ЯМР спектры соединений **7** и **8** в области 1-4 м.д. в целом практически совпадают между собой и аналогичны рассмотренному ранее спектру комплекса **6**. В области 1-4 м.д. наблюдаются три корреляционных взаимодействия между протонами метиленового мостика в области 1,7 и 2,5 м.д., 1,7 и 2,9 м.д. и 2,5 и 2,9 м.д. соответственно. Сигнал в области 2,4 м.д. отвечает протонам карборановой корзины.

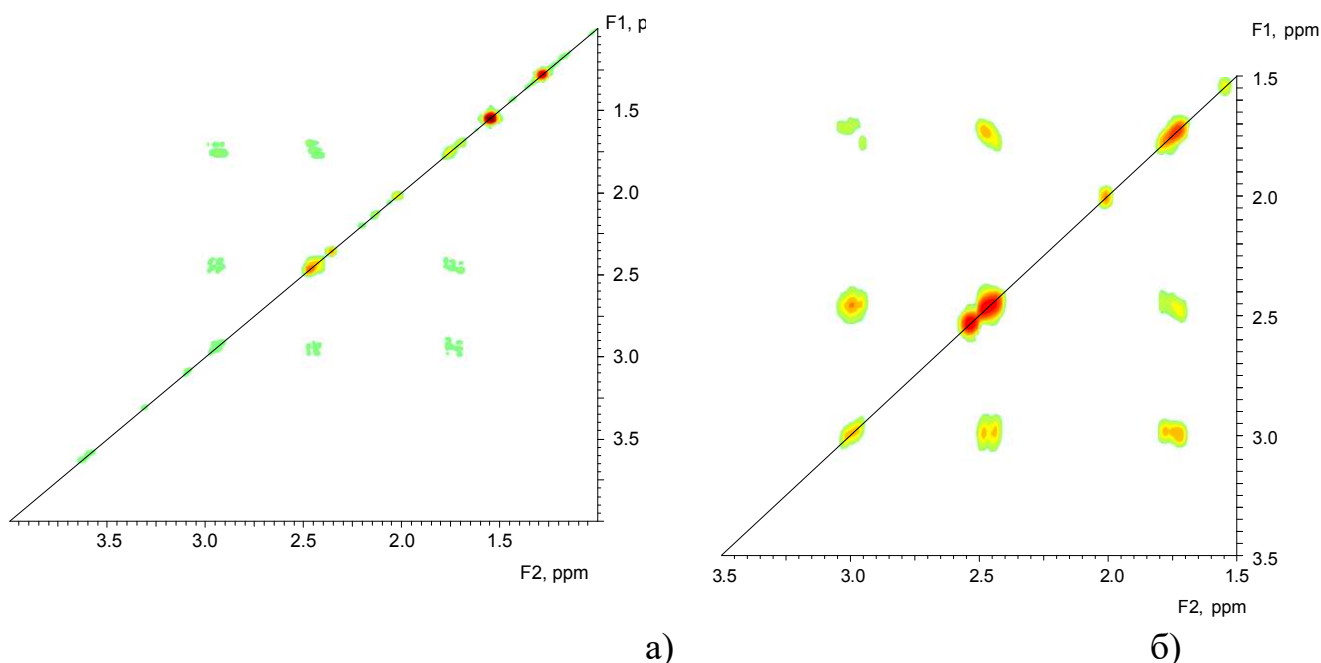


Рисунок 18. (^1H - ^1H) COSY ЯМР-спектры, зарегистрированные для соединений **7** (а) и **8** (б). Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Анализ приведенных на рисунке 19 гетероядерных двумерных ^1H - ^{13}C HSQC ЯМР спектров позволяет определить положение протонов в метиленовом мостике дифенилфосфинобутанового фрагмента. Так, для комплекса **7** четыре протона проявляющиеся при 1,7 м.д., связаны с атомами углерода при 24 м.д. и находятся в середине мостика, а протоны, резонирующие при 2,5 и 2,9 м.д. относятся к атомам углерода концевых групп, резонирующих при 32 м.д. Так же в двумерном спектре наблюдаются сигналы от протонов акрилонитрильного лиганда в области 5,8-6,1 м.д., связанные с атомом углерода, резонирующим при 140 м.д., что доказывает координацию лиганда в молекуле. Двумерный HSQC спектр соединения **8** аналогичен рассмотренным спектрам соединений **6** и **7**.

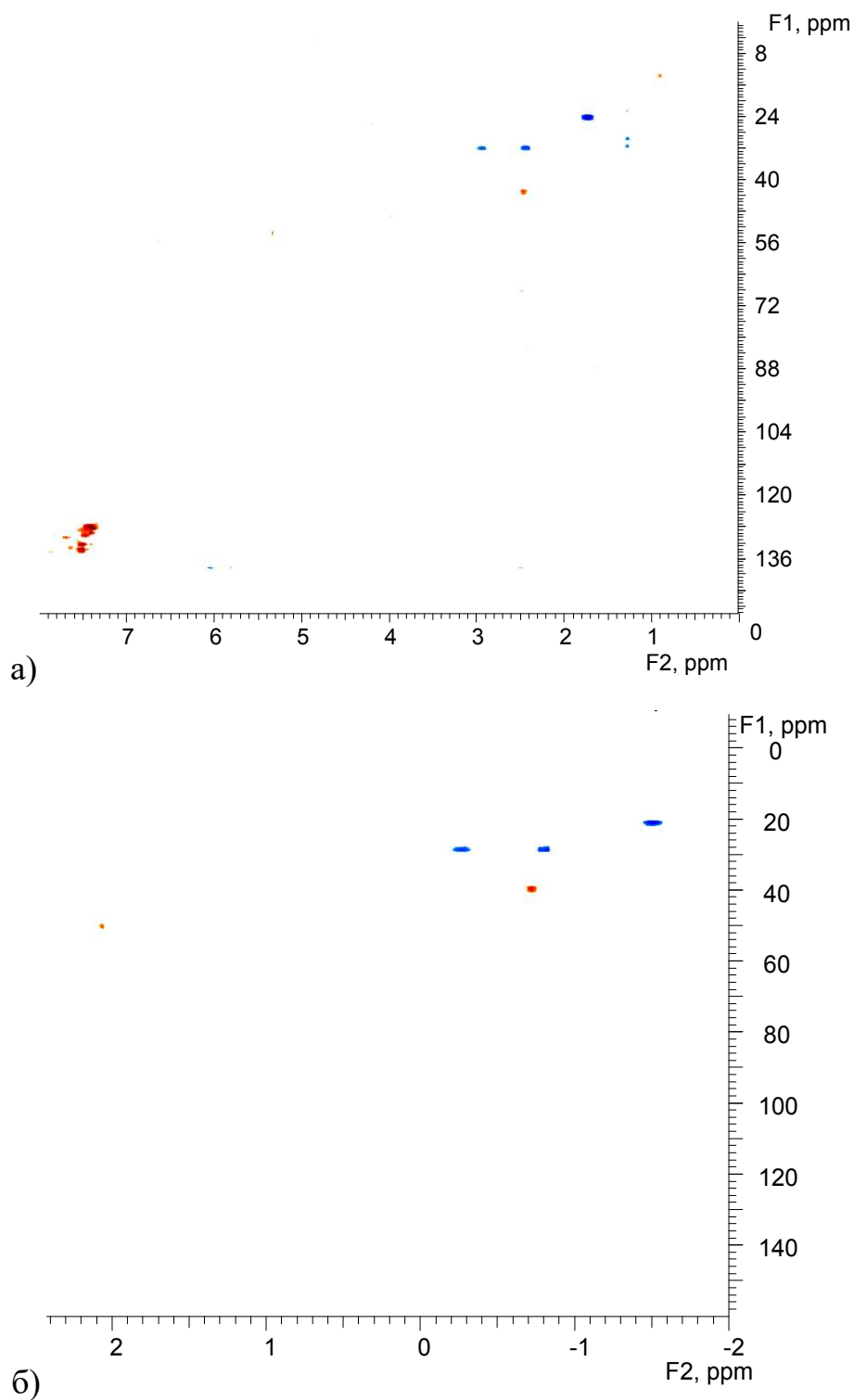


Рисунок 19. (^1H - ^{13}C) HSQC ЯМР-спектры, зарегистрированные для соединений **7** (а) и **8** (б). Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Таким образом, результаты спектроскопических исследований свидетельствуют о том, что природа нитрильного лиганда практически не оказывает влияния на строение комплекса и химические сдвиги протонов метиленового мостика дифосфинового лиганда.

В ИК-спектрах соединения **7** и **8** наблюдается полосы соответствующие колебанию связей $C\equiv N$ нитрильных лигандов при 2207 см^{-1} и 2212 см^{-1} . Колебания в области 2862 см^{-1} характерны для $C-H$ связей мостикового фрагмента дифосфина. Наиболее интенсивная полоса поглощения в области около 2532 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $B-N$ карборановой корзины. Сигналы в области 3054 см^{-1} отвечают валентным колебаниям связей $C-H$ ароматических фрагментов.

Предположенное на основании спектральных данных строение соединений было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Значения валентных углов и длин связей представлены в таблице 1, а молекулярные структуры приведены на рисунке 20. В полученных комплексах **7** и **8** атом рутения координирован на открытой пентагональной плоскости двузарядного *нидо*-карборанового лиганда и связан с двумя атомами фосфора и нитрильным лигандом. В представленных комплексах связь $Ru-N$ значительно короче ($2,042\text{ \AA}$ и $2,042\text{ \AA}$), чем связь $Ru-Cl$ в исходном соединении ($2,375\text{ \AA}$), что согласуется с меньшим значением ковалентного радиуса азота по сравнению с хлором. Также отметим, что длина связи между атомом металла и нитрильным лигандом имеет меньшее значение по сравнению со связью $Ru-N$ в ранее синтезированном ацетонитрильном комплексе **6** ($2,072\text{ \AA}$), что говорит о более сильном взаимодействии между лигандом и металлом.

Аналогичным образом взаимодействие кластера **1**, содержащего (*орто*-фенилен)циклоборированный фрагмент, с изопропиламином и выбранным нитрилом в указанных выше условиях позволили выделить соответствующие комплексы **9**, **10** в виде желтых кристаллов с выходами $58,4\%$ и $51,1\%$ соответственно (схема 69).

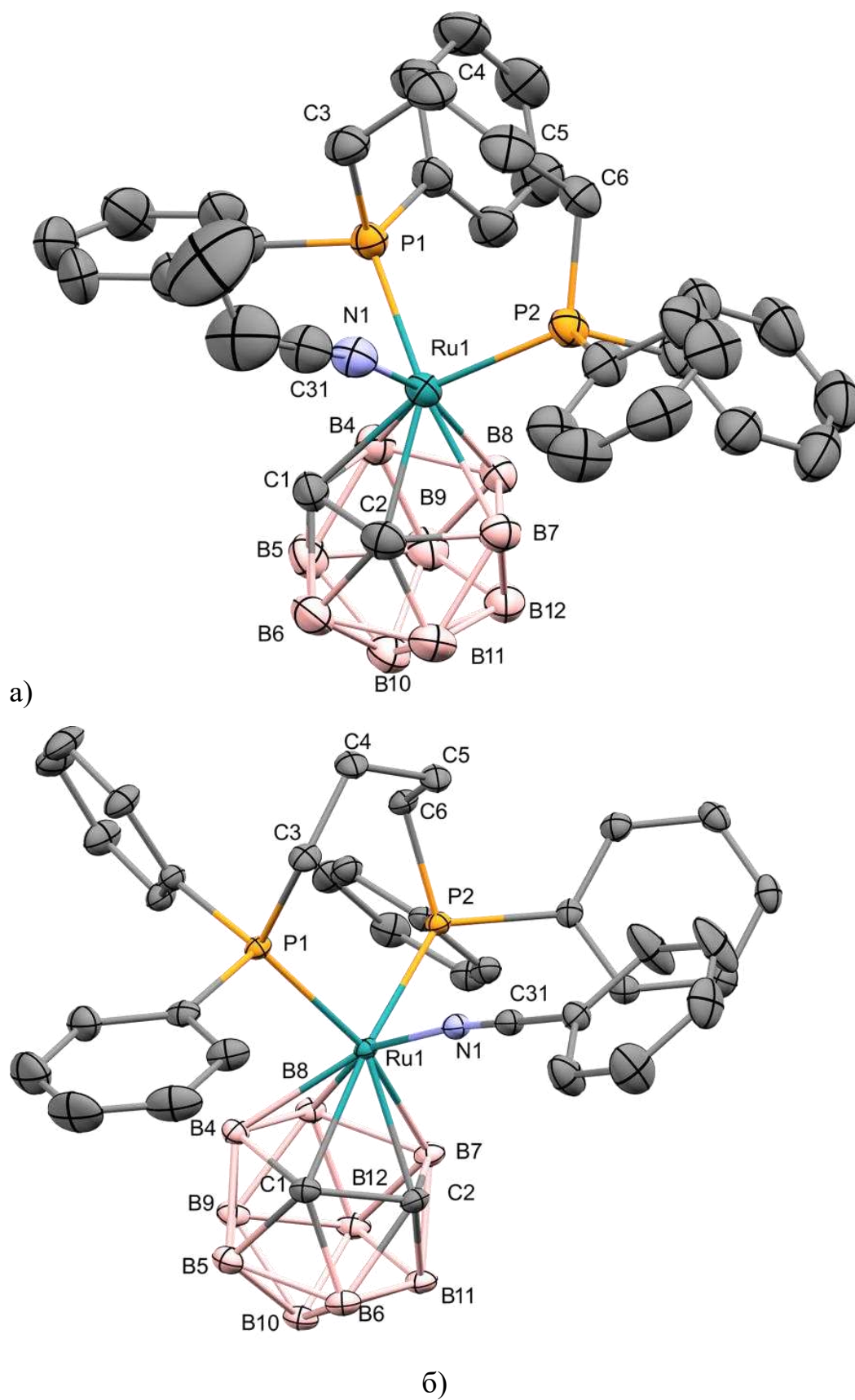


Рисунок 20. Молекулярные структуры комплексов **7** (а) и **8** (б). Атомы водорода не показаны.

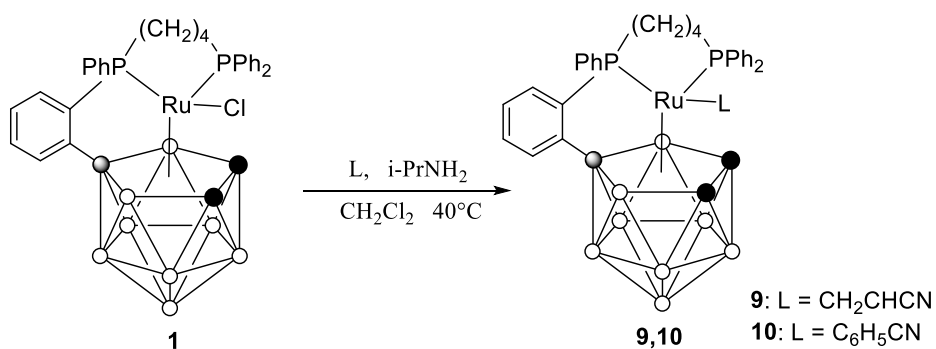


Схема 69

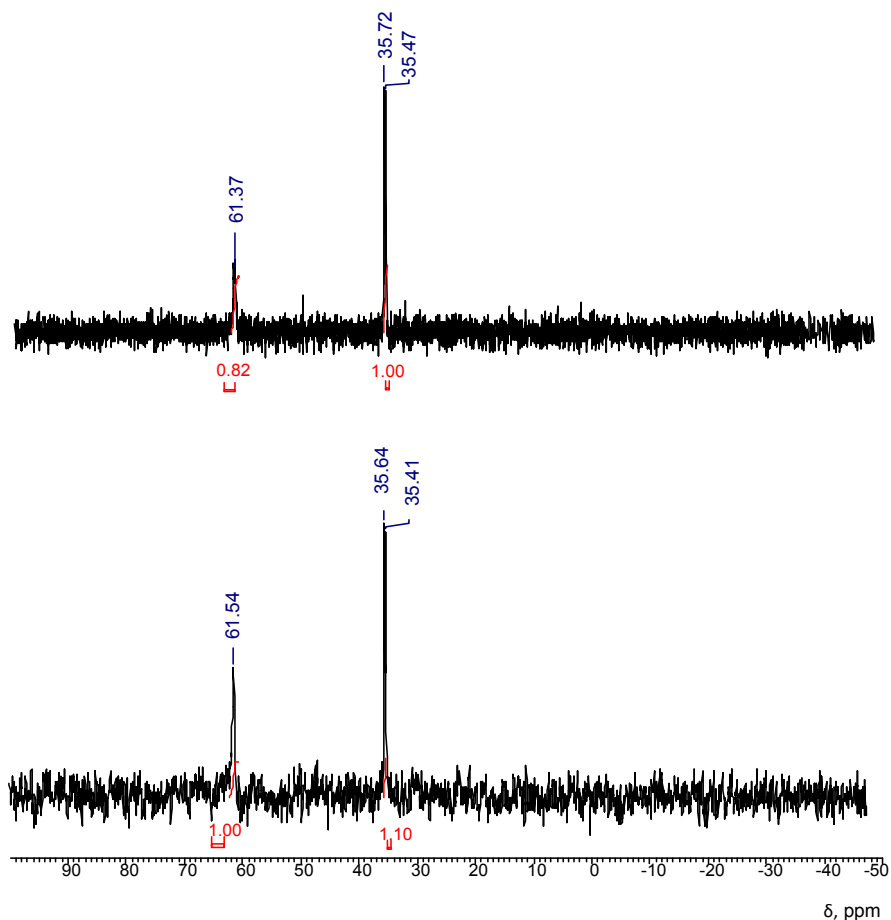


Рисунок 21. ^{31}P ЯМР-спектры, зарегистрированные для соединений **9** (а) и **10** (б). Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Структура соединений была предположена, основываясь на спектрах ЯМР. Присутствие *орто*-циклоборированного фрагмента в кластерах **9** и **10** делает атомы фосфора в структуре кластеров неэквивалентными, что приводит к наличию двух сигналов в спектрах ЯМР примерно при 35 и 61 м.д. Следует отметить, что наблюдаемые химические сдвиги для комплексов **9** и

10 практически совпадают между собой и с ранее рассмотренными для ацетонитрильного производного **2**.

В зарегистрированном ^1H ЯМР спектре соединения **10** (рис.22) наблюдаются сигналы от ароматических протонов дифенилфосфинобутанового и бензонитрильного фрагментов в области 7,78-7,12 м.д. Уширенные синглеты при 3,21 м.д. и 1,48 м.д. отвечают сигналам от СН-протонов карборановой корзины. Четыре протона центральной части метиленового мостика дают сигнал в области 1,78 м.д. в виде мультиплета, Один атом водорода концевой метиленовой группы, связанной с неборированным дифенилфосфиновым фрагментом, дает сигнал при 2,30 м.д., а три оставшихся протона - в области 2,96 м.д.

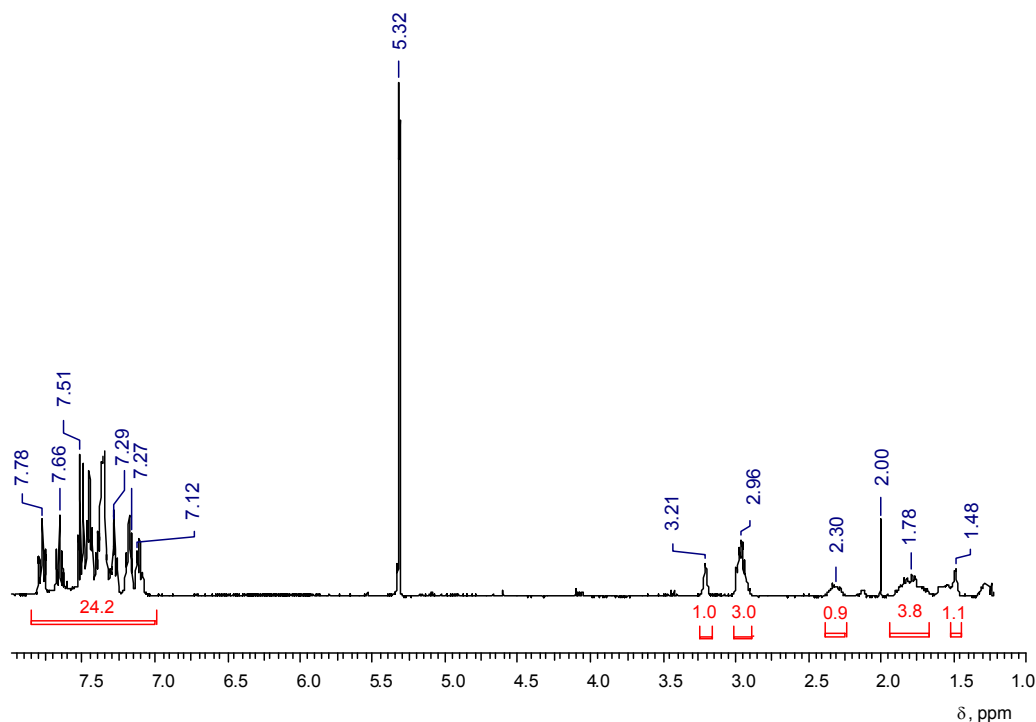


Рисунок 22. ^1H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **10**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Присутствие ковалентного связывания между фосфиновым и карборановым лигандами, приводящее к потере молекулой симметрии, оказывает влияние и на структуру сигнала от протонов акрилонитрильного лиганда (рис. 23). Наблюдается увеличение разницы между химическими

сдвигами протонов H_a и H_b и соответствующих констант спин-спинового взаимодействия [91]:

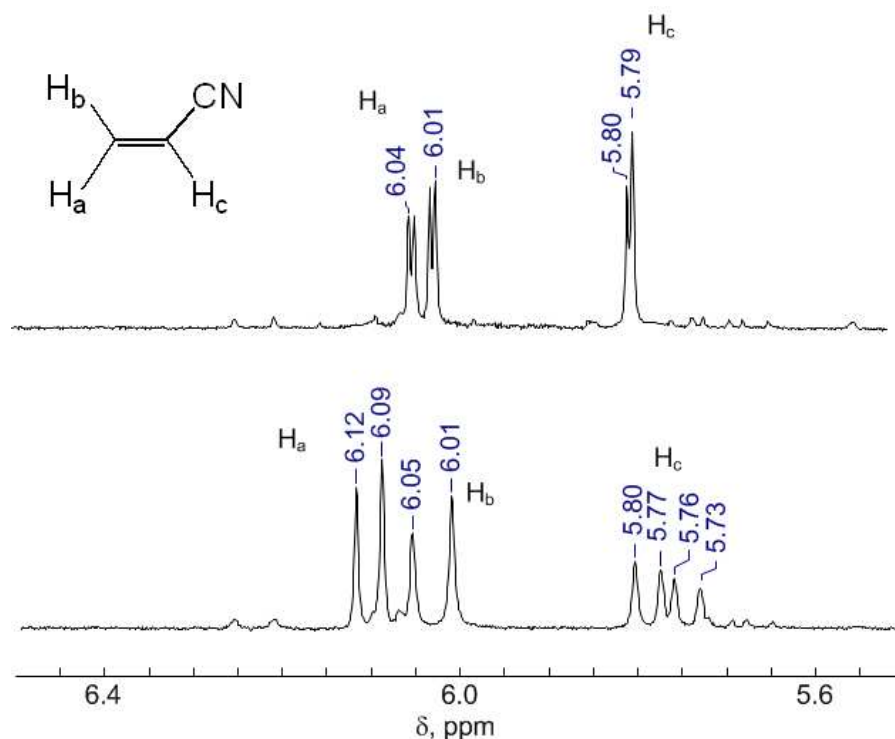
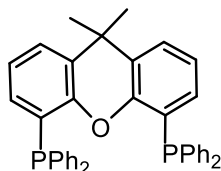


Рисунок 23. 1H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **9**. Растворитель CD₂Cl₂. T = 25°C.

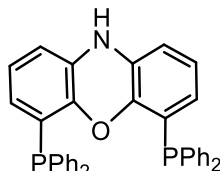
Таким образом, в ходе проведенных экспериментов были разработаны новые методы получения карборановых комплексов рутения (II) с дифосфиновыми и нитрильными лигандами. Показано, что целевые продукты могут быть получены исходя из комплексов, содержащих металл в степени окисления +3 и +4. При этом используемый в качестве действующего реагента амин может выступать либо как основание, либо как одноэлектронный восстановитель.

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

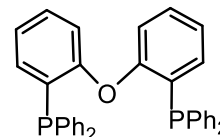
Среди широкого спектра дифосфиновых лигандов, известных к настоящему времени, особую группу образуют так называемые *POP* – лиганды: XantPhos, N-XantPhos, DpePhos и им подобные.



XantPhos



Ni-XantPhos



DpePhos

Как было отмечено в литературном обзоре, отличительной чертой указанных соединений является наличие в их структуре атома кислорода, за счет которого они могут связываться с металлом не только как бидентантные, но и как триденантные лиганды. Указанные лиганды характеризуются ярко выраженной донирующей способностью и достаточно большими (более 90°) величинами "угла укуса", что позволяет рассматривать комплексы с их участием в качестве перспективных катализаторов процесса контролируемой радикальной полимеризации [92,93]. В литературе описано большое число примеров образования стабильных комплексов рутения с *POP*-лигандами [78, 81, 89, 94], наряду с этим известны карборановые комплексы олова [95]. В то же время, карборановые кластеры рутения, содержащие в своем составе рассматриваемые лиганды, до настоящего времени не были получены.

Из литературы известно, что взаимодействие $(PPh_3)_3RuCl_2$ с XantPhos приводит к замене двух трифенилфосфиновых лигандов и образованию комплекса $(\kappa^3\text{-XantPhos})(PPh_3)RuCl_2$ (Схема 59) [78], в котором рассматриваемый *POP*-лиганд занимает три экваториальных места в координационной сфере металла.

Предпринятая нами попытка получить карборановый комплекс рутения, содержащий XantPhos в качестве дифосфинового лиганда, по реакции $(\kappa^3\text{-XantPhos})(PPh_3)RuCl_2$ с $[K]^+[нидо-7,8-C_2B_9H_{12}]^-$ в бензоле, аналогично

методике получения производных хелатных бис-(дифенилфосфино)-алканов [32], не привела к ожидаемым результатам. По-видимому, это связано с отмеченной выше способностью ROP-лиганда занимать три экваториальных места в координационной сфере металла. Это делает невозможным образование соответствующего *экзо-нидо*-комплекса, рассматриваемого в качестве промежуточного продукта в схеме образования *клозо*-рутенакарборанов. Образование *экзо-нидо*-рутенакарборанов возможно лишь при наличии двух вакантных экваториальных (в *цис*-положении) и одного аксиального места в координационной сфере рутения.

В качестве альтернативного подхода к получению целевых комплексов с Р-О-Р лигандами было рассмотрено замещение трифенилфосфиновых лигандов в *экзо*-5,6,10-[Cl(Ph₃P)₂Ru]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-*нидо*-7,8-C₂B₉H₈ (**11**) [96]. Проведение указанной реакции с XantPhos и Ni-XantPhos в бензоле при 80 °С позволило выделить новые *клозо*-рутенакарборановые комплексы 3-Cl-3,3-[κ²-XantPhos]-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**12**) и 3-Cl-3,3-[κ²-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 в соответствующей главе диссертации.

Проведение аналогичной реакции с dpePhos не привело к целевому продукту. Вместо него было получено вещество красного цвета, отличающееся по свойствам и спектрам от **12** и **13**, точное строение которого установить не удалось.

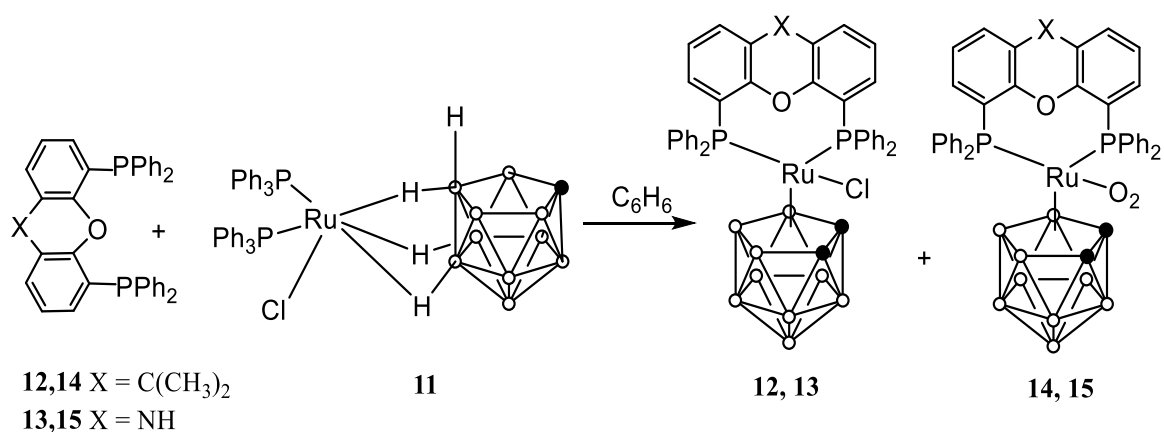


Схема 70

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.24).

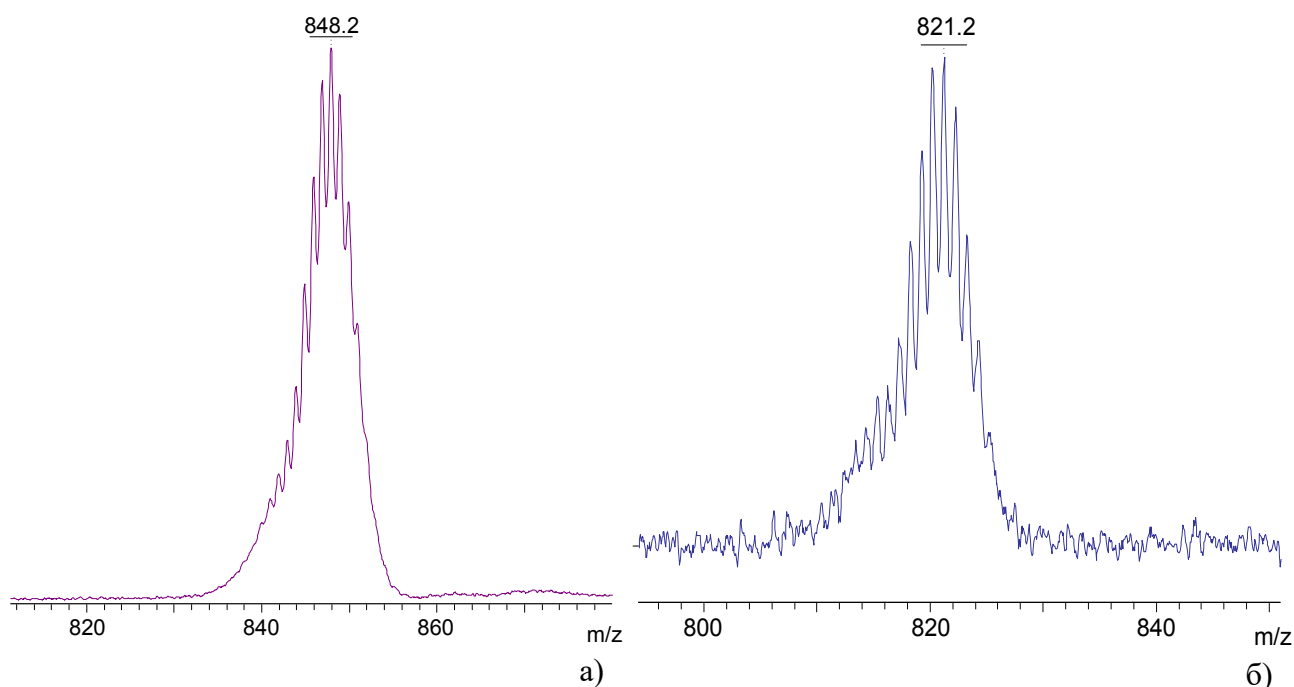


Рис 24. Фрагменты МАЛДИ масс-спектров соединений **12** (а) и **13** (б), зарегистрированные в режиме отрицательных ионов.

Проведенные методом спектроскопии ЭПР-исследования указали на парамагнитную природу полученных соединений, затрудняющую их исследование методом спектроскопии ЯМР. Зарегистрированные в твердой

матрице хлористый метилен-толуол анизотропные спектры содержат три компоненты с $g_1 = 2,502$; $g_2 = 2,049$; $g_3 = 1,942$ для **12** и с $g_1 = 2,524$; $g_2 = 2,043$; $g_3 = 1,937$ для **13** (рис. 25). Форма спектра является характерной для комплексов рутения, содержащих металл в псевдооктаэдрическом окружении, а значения g-фактора очень близки к таковым для ранее исследованных парамагнитных *клозо*-рутенакарборанов с хелатными дифосфиновыми лигандами [35].

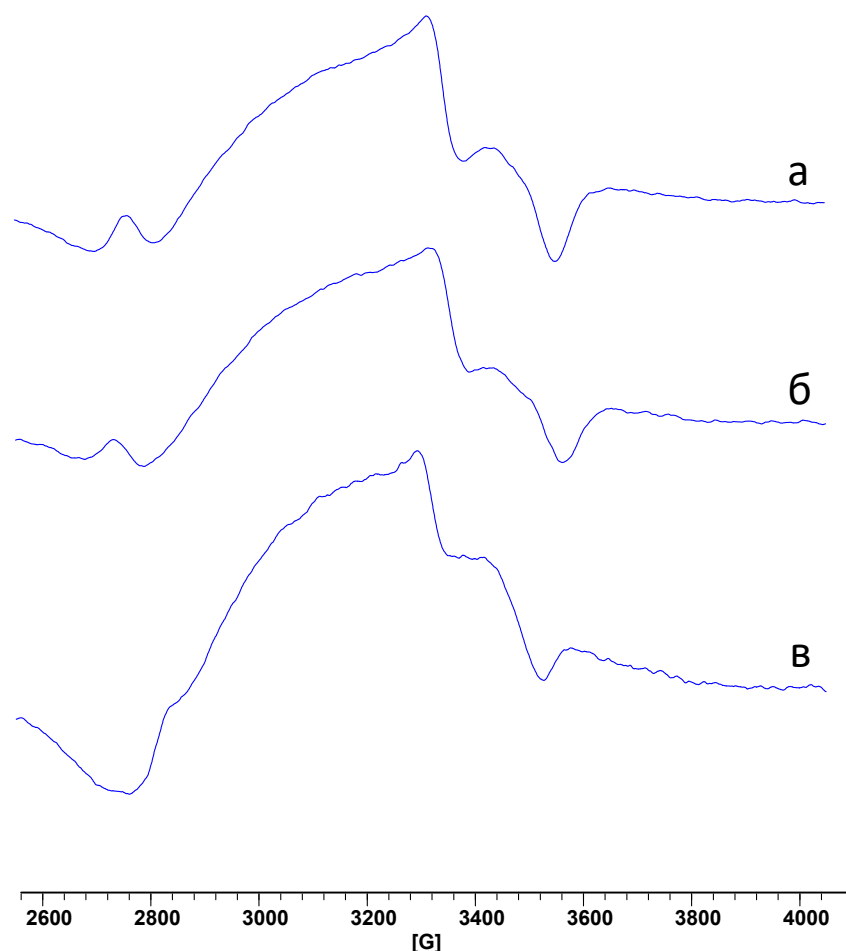


Рис 25. ЭПР-спектры, зарегистрированные для соединений **12** (а), **13** (б) и **19** (в) в твердой матрице толуол-хлористый метилен при 150 К.

Предположенная на основании спектральных данных структура комплекса **12** была подтверждена методом РСА. Согласно данным, представленным на рисунке 26, соединение является *клозо*-металлакарбораном, в котором атом рутения координирован на открытую пентагональную плоскость карборанового лиганда и связан с двумя атомами фосфора и хлором. В данном случае XantPhos выступает в качестве

бидентантного лиганда. Расстояние между атомом рутения и кислородом составляет 3,539 Å, что существенно превышает сумму ковалентных радиусов. При этом следует отметить практически равные длины связей Ru-P в отличие от ранее синтезированных дифосфиновых комплексов. Так, например, в соединении **1** длины связей Ru-P(1) и Ru-P(2) имеют значения 2,3670 и 2,3305 Å соответственно [35]. Аналогичная разница в значениях длин связей наблюдается и для комплекса **23** (см. ниже) с более жесткой конфигурацией, содержащей в метиленовом фрагменте два звена (табл.4) [32].

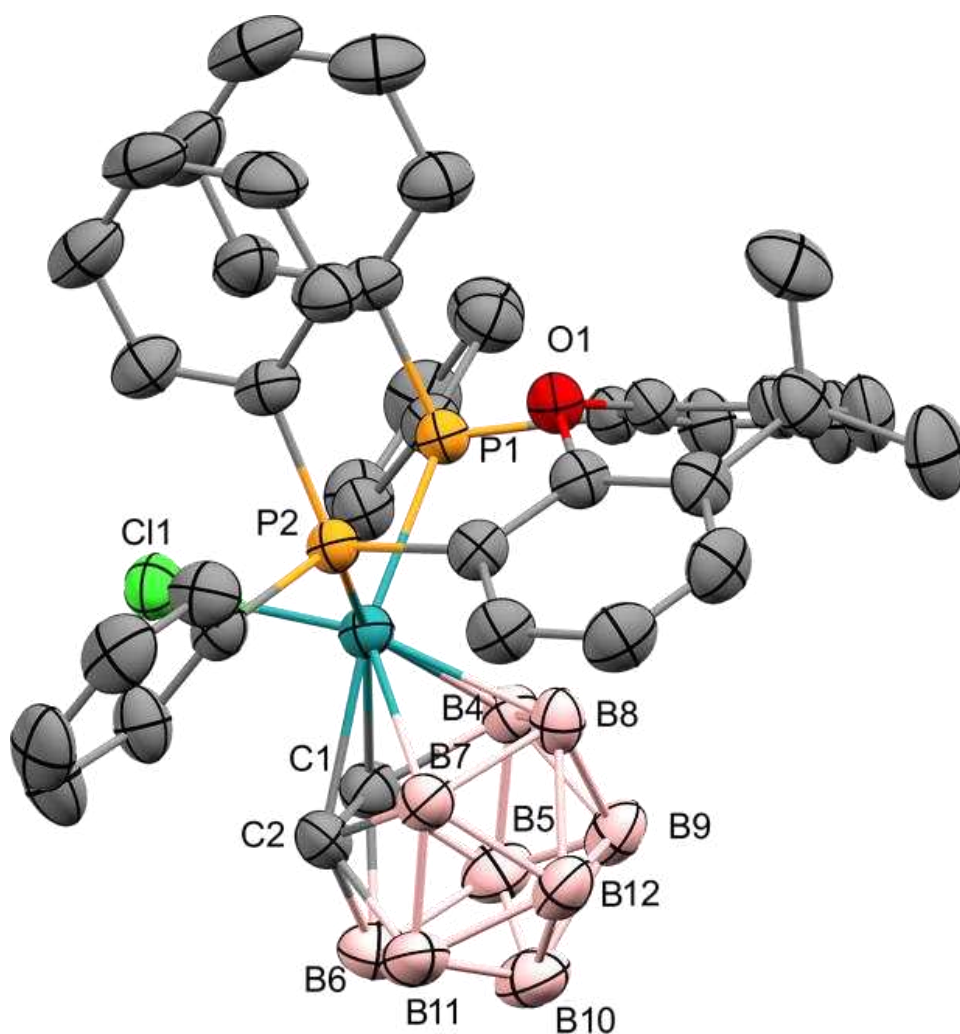


Рисунок 26. Молекулярная структура комплекса **12**. Атомы водорода не показаны.

Таблица 2. Значения основных длин связей и валентных углов в соединениях **12**, **16**, **17**.

	12	16	17
Длины связей, Å			
Ru-P1	2,405	2,367	2,358
Ru-P2	2,402	2,361	2,374
Ru-L	2,383	2,064	2,064
Ru-O	3,539	3,503	3,455
Ru-C1	2,246	2,213	2,209
Ru-C2	2,248	2,206	2,228
Ru-B8	2,259	2,294	2,295
Ru-B7	2,245	2,243	2,255
Ru-B4	2,248	2,243	2,259
C1-C2	1,603	1,631	1,643
Валентные углы, град.			
P-Ru-P	94,51	95,59	96,10
P1-Ru-CN	92,47	89,79	88,37
P2-Ru-CN	91,65	89,99	91,88

Соединения **12** и **13** могут быть превращены в соответствующие комплексы рутения (II) по рассмотренной выше реакции с амином в смеси хлористый метилен/ацетонитрил. Полученные диамагнитные продукты были выделены в виде веществ желтого цвета и охарактеризованы спектроскопией ЯМР.

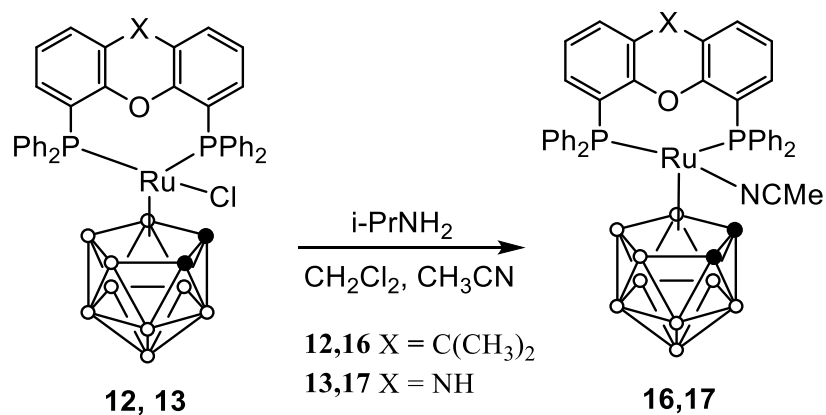


Схема 71

^{31}P ЯМР спектры комплексов **16** и **17** содержат по одному сигналу при $\delta=35,21$ и $29,25$ м.д. соответственно, что свидетельствует об эквивалентности атомов фосфора и симметрии молекулы в растворе.

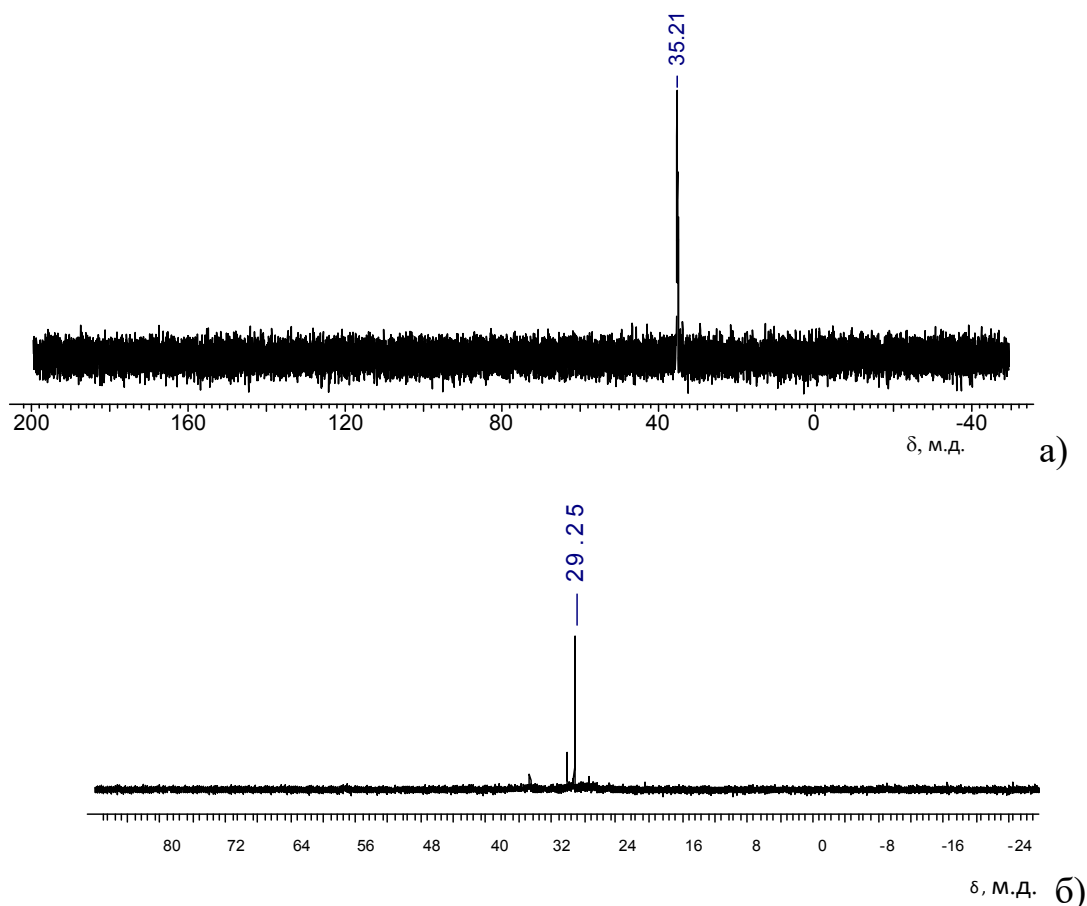


Рисунок 27. ^{31}P ЯМР-спектры, зарегистрированные для соединений **16** (а) и **17** (б). Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

В ^1H ЯМР спектрах проявляются сигналы от протонов фенильных колец и ксантенового ядра 6,73-7,62 м.д.. Сигналы от протонов при атомах углерода карборановой корзины проявляются в виде уширенного сигнала в области 1,53 м.д.. Наряду с этим отчетливо видны три синглета от метильных групп лиганда и некоординированной молекулы ацетонитрила 2,47, 1,93 и 1,69 м.д. Судя по данным ^1H ЯМР спектроскопии, метильные группы XantPhos лиганда являются неэквивалентными.

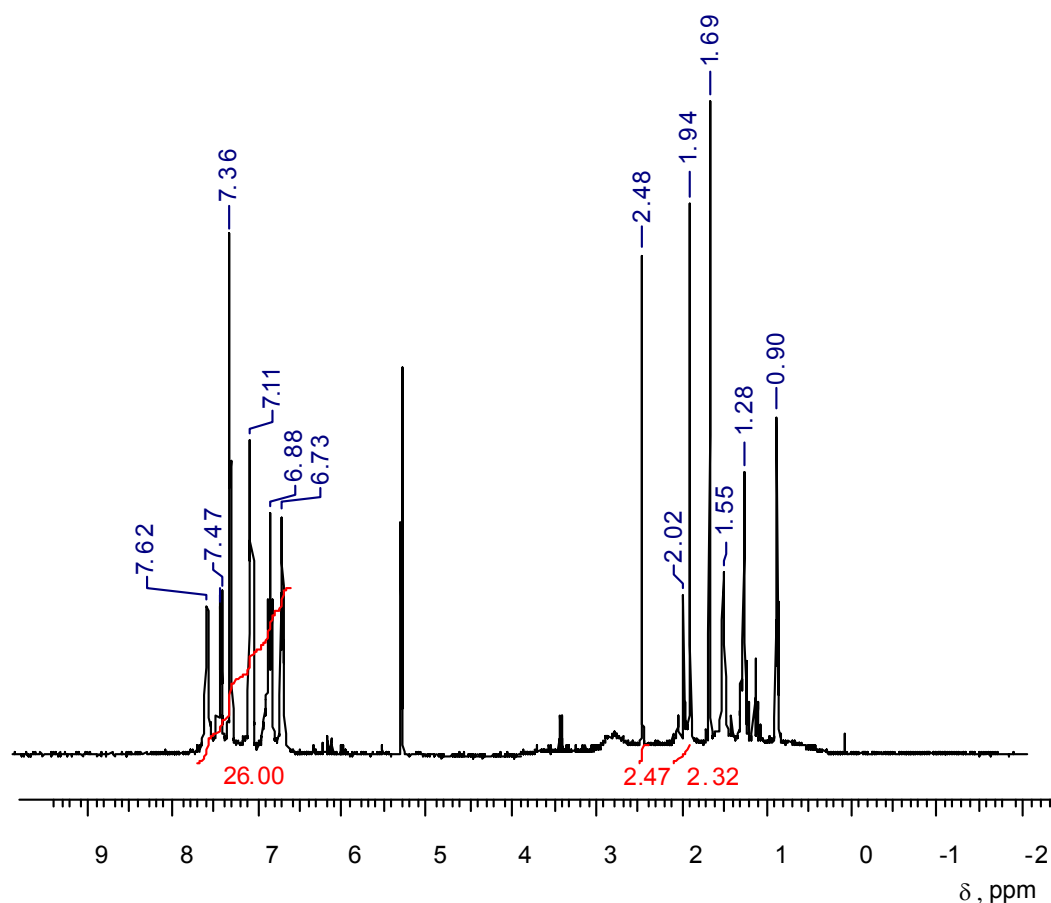
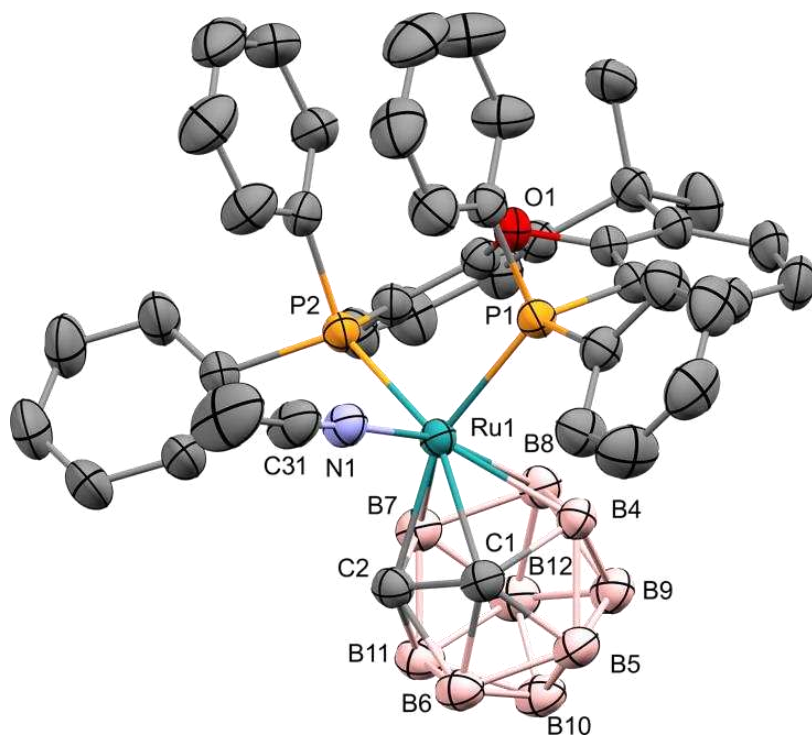
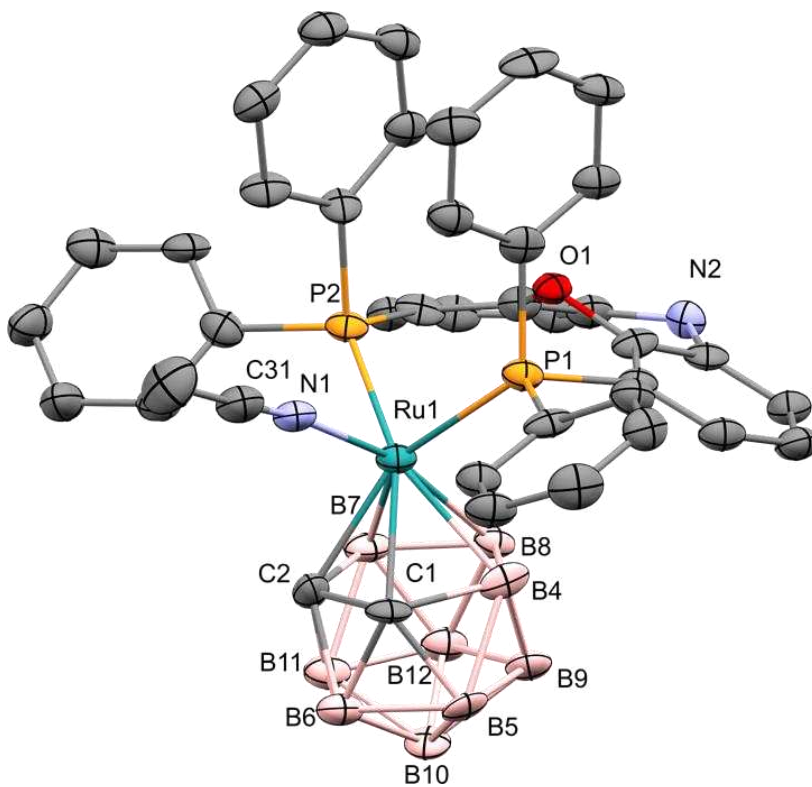


Рисунок 28. ^1H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **16**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Предполагаемое строение кластера было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа. Как можно увидеть из рисунка 29, объемный XantPhos лиганд за счет κ^2 -координации не мешает вхождению в координационную сферу рутения молекулы ацетонитрила. В целом строение кластера **16** является типичными для *клозо*-рутенакарборанов с нитрильными лигандами. Длина связи Ru-N также является характерной для указанного класса соединений. Следует отметить, что для данного комплекса с POP-лигандом характерны более длинные связи Ru-P1 и Ru-P2. Наряду с этим наблюдается увеличение угла “укуса” P-Ru-P по сравнению с кластерами на основе 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана.



a)



б)

Рисунок 29. Молекулярные структуры комплексов **16** (a) и **17** (б).
Атомы водорода не показаны.

Рентгеноструктурный анализ соединения **17** подтвердил строение кластера. Основные длины связей и валентных углов в целом совпадают с аналогичными значениями, наблюдаемыми в комплексе **16** (табл. 2).

Как было отмечено, попытка получить по описанной выше методике карборановые комплексы рутения, содержащие в качестве дополнительного лиганда DPErphos, к сожалению, не увенчалась успехом. Для их получения был разработан альтернативный подход, основанный на использовании в качестве прекурсора известного комплекса *клозо*-строения **18** (схема 8) [32]:

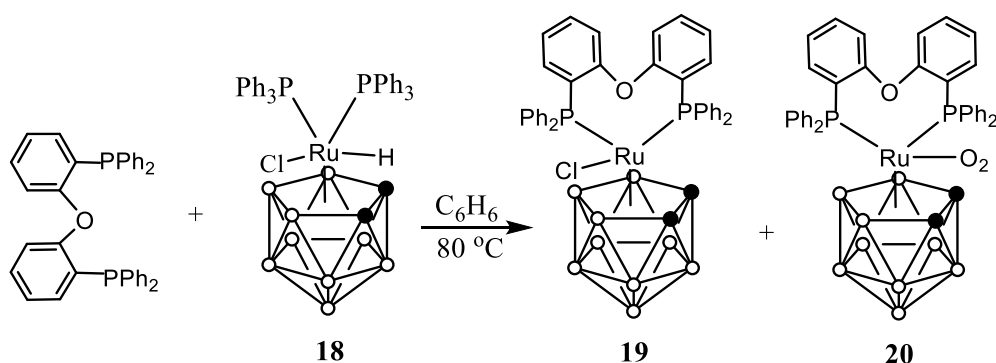


Схема 72

Реакция протекала в течение 1,5 часов в бензоле при температуре 80°C . Предполагаемый продукт был выделен методом колоночной хроматографии с последующей перекристаллизацией из смеси бензол/гексан с выходом 66,1 %. Наряду с ним был получен побочный кислородсодержащий комплекс **20** с выходом 8,2 %.

Согласно проведенному методом ЭПР исследованию комплекс **19** является парамагнитным. Зарегистрированный в твердой матрице хлористый метилен-толуол анизотропный спектр содержит три компоненты с $g_1 = 2,433$; $g_2 = 2,068$; $g_3 = 1,955$. Форма спектра (рис. 25, в) является типичной для комплексов рутения, содержащих металл в псевдооктаэдрическом окружении. Значения компонентов g -фактора характерны для парамагнитных *клозо*-рутенакарборанов.

Зарегистрированный в отрицательном режиме МАЛДИ масс-спектр соединения **19** содержит интенсивный сигнал от молекулярного аниона в виде «конверта» с центром при $m/z = 807,2$ Да, характерный для подобных соединений и полностью соответствующий рассчитанному изотопному распределению, что также подтверждает предполагаемое *клозо*-строение комплекса.

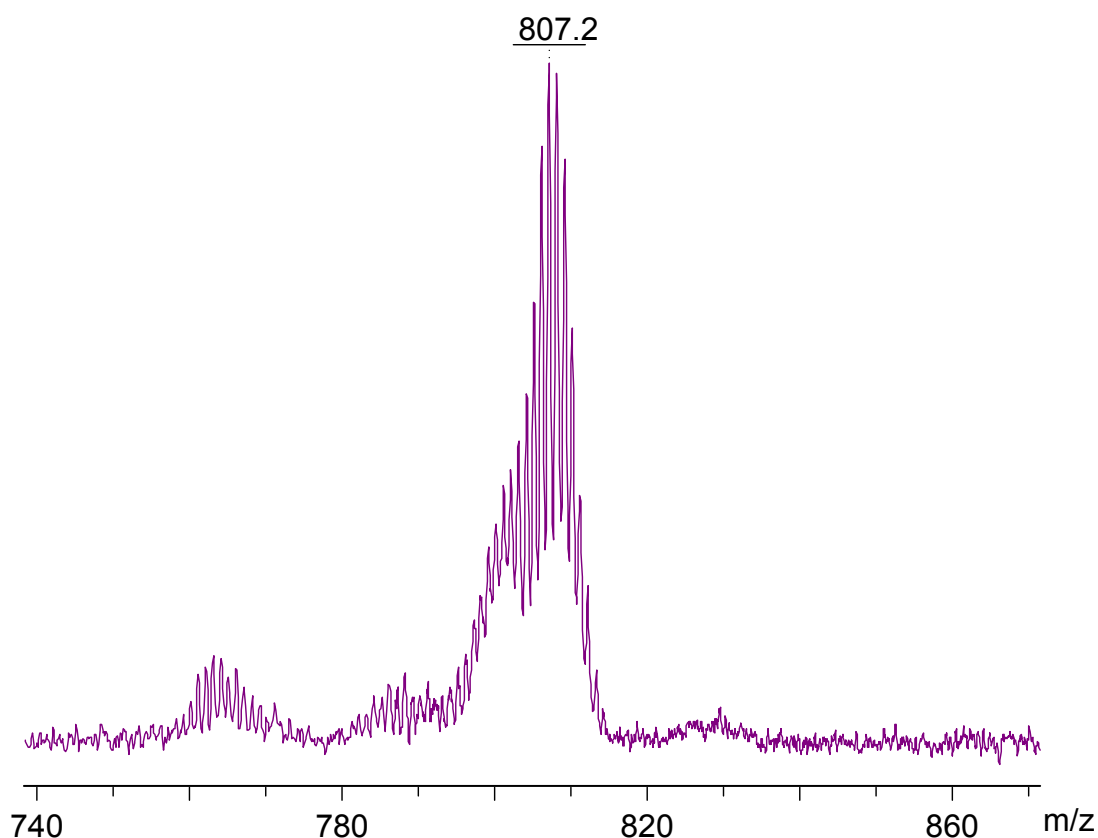


Рис.30. МАЛДИ масс-спектр соединения **19**, зарегистрированный в отрицательном режиме.

Восстановление комплекса **19** амином в смеси растворителей хлористый метилен-ацетонитрил по описанной выше методике привело к образованию ацетонитрильного комплекса двухвалентного рутения **21** с выходом 80%:

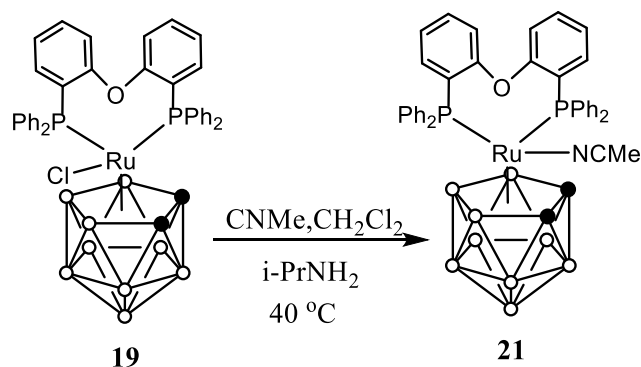


Схема 73

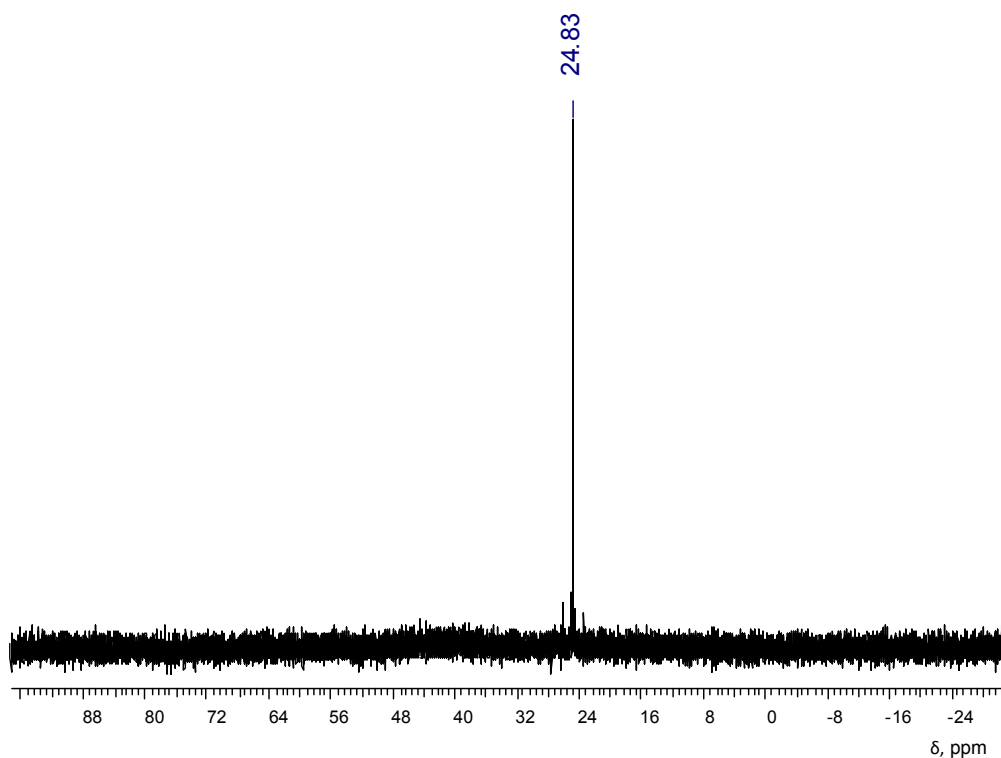


Рисунок 31. ^{31}P ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **21**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Образование комплекса подтверждено методом ЯМР-спектроскопии. В ^{31}P -ЯМР спектре наблюдается единственный сигнал при 24,83 м.д., свидетельствующий об эквивалентности атомов фосфора. ^1H ЯМР-спектр является аналогичным рассмотренным для описанных выше карборановых комплексов рутения (II) и содержит характерные сигналы. В области 6,8-7,4 м.д., располагается ряд мультиплетов от протонов ароматической части фосфинового лиганда, в области 2,45 м.д. находится широкий синглет от СН-протонов карборановой корзины, узкий и интенсивный синглет при 1,99 м.д.

относится к протонам ацетонитрила и подтверждает координацию молекулы в комплексе.

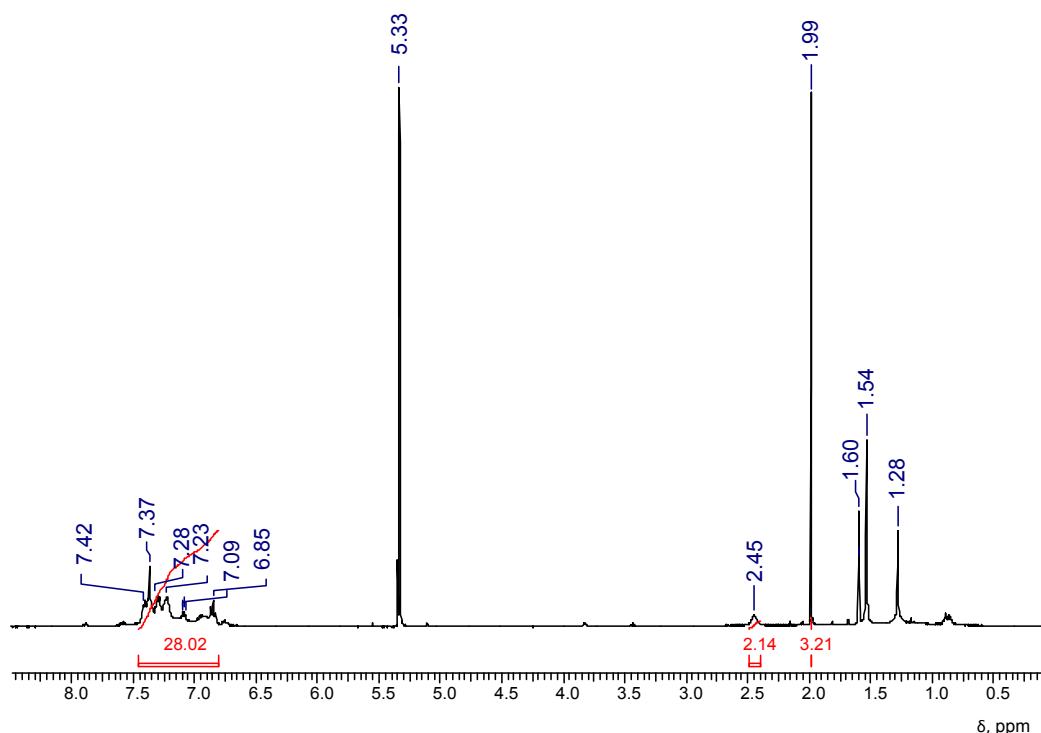
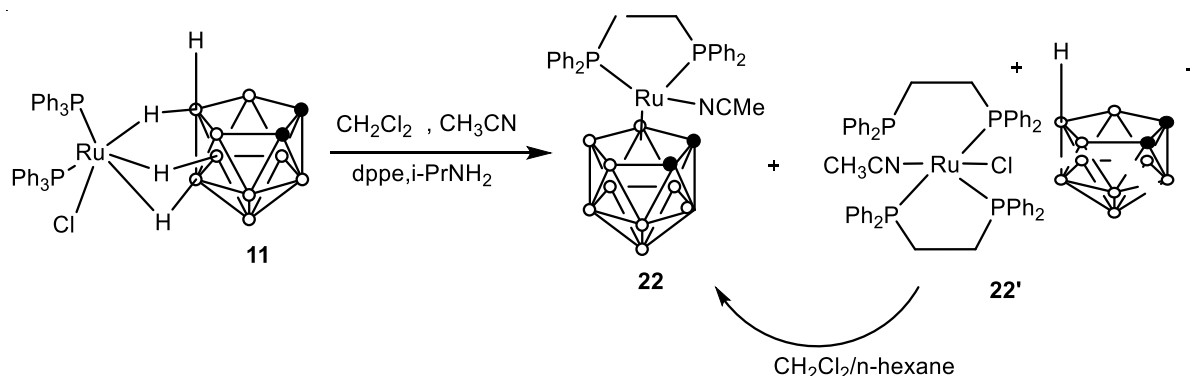


Рисунок 32. ¹H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **21**. Растворитель CD₂Cl₂. T = 25°C.

Предложенный путь получения *клозо*-карборановых комплексов рутения (II), основанный на восстановлении их трехвалентных аналогов, является многостадийным и в ряде случаев характеризуется низкими выходами целевых продуктов в расчете на исходные рутенийсодержащие прекурсоры. В ходе дальнейших исследований было показано, что соответствующие комплексы двухвалентного рутения могут быть получены в одну стадию по реакции *экзо-нидо*-комплекса **11** с соответствующим дифосфином (dppe, dppb, XantPhos, NXantPhos, dpePhos) в среде ацетонитрила и присутствии амина [38] (Схема 13). Предложенный подход позволяет существенно увеличить выходы целевых продуктов, а также снизить количество используемых дополнительных реагентов. Выходы продуктов соответствующих реакций приведены в таблице 3.



Детальное исследование процессов показало, что при проведении реакции с участием *dppe* наблюдается образование в качестве побочного продукта цвиттер-ионного соединения **22'**. Перекристаллизация продукта из смеси растворителей хлористый метилен/гексан приводит к его перегруппировке в кластер **22**.

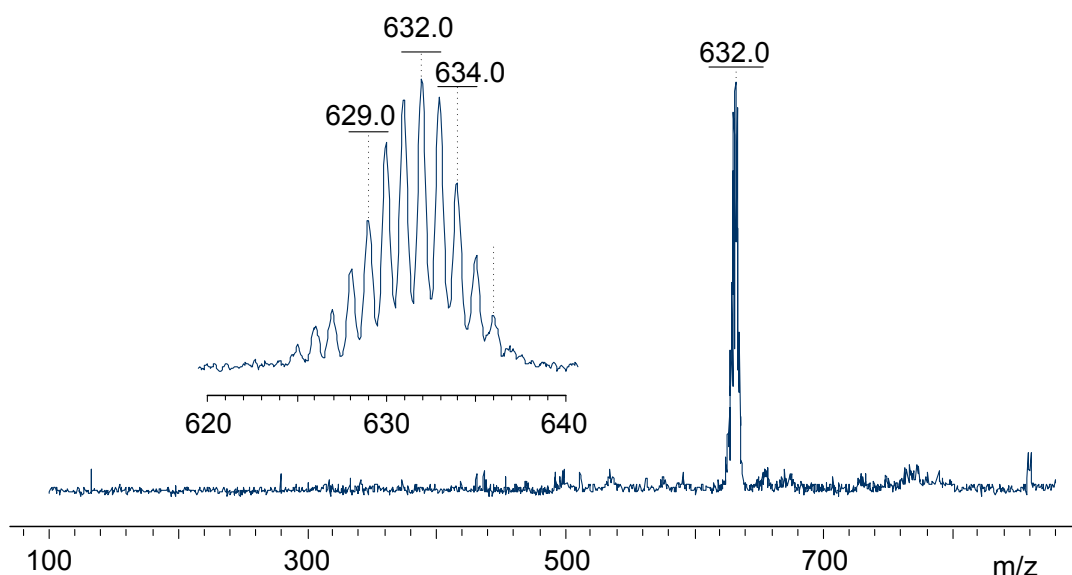


Рис.33. Масс-спектр соединения **22**.

Так, в масс-спектре соединения **22** присутствует сигнал от иона $[M - \text{CH}_3\text{CN}]^+$ с m/z равном 632,0 Да образующегося при отрыве ацетонитрильного лиганда. Зарегистрированный сигнал имеет характерное для *клозо*-карборанов изотопное распределение в виде конверта.

Зарегистрированные для комплекса **22** ЯМР-спектры соответствуют предположенной структуре. Сигнал от метильной группы ацетонитрила проявляется в ^1H ЯМР спектре в области 1,97 м.д. и перекрывается с сигналом от свободного растворителя. Протоны мостиковой части дифосфинового

лиганда проявляются в виде двух мультиплетов при 2,42 и 2,56 м.д., уширенный сигнал при 2,80 м.д. отвечает СН-протонам карборановой корзины. Протоны ароматических колец 1,2-бис(дифенилфосфино)этана проявляются в виде характерных мультиплетов в области 7,3-7,8 м.д (рис. 34).

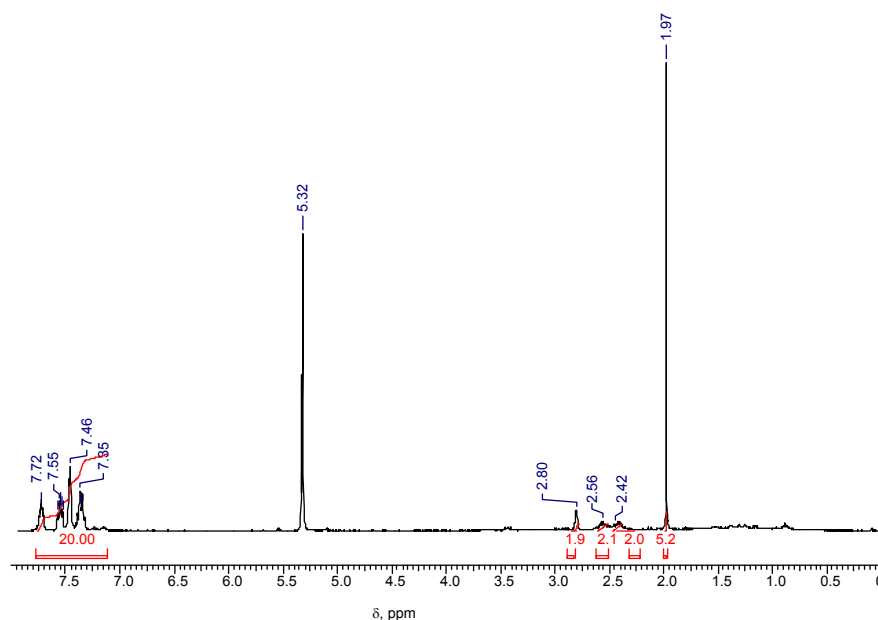


Рисунок 34. ^1H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **22**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

^{31}P ЯМР спектр, приведенный на рисунке 35, представлен одним сигналом от эквивалентных атомов фосфора при 71,5 м.д.

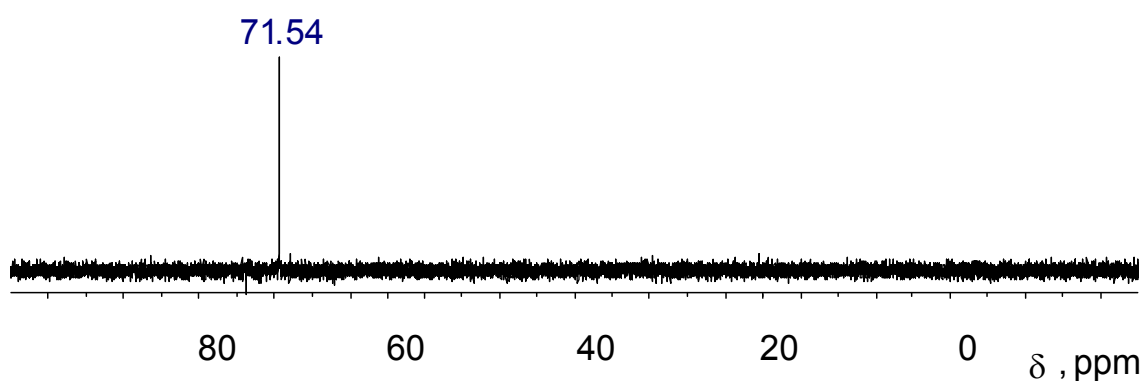


Рисунок 35. ^{31}P ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **22**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

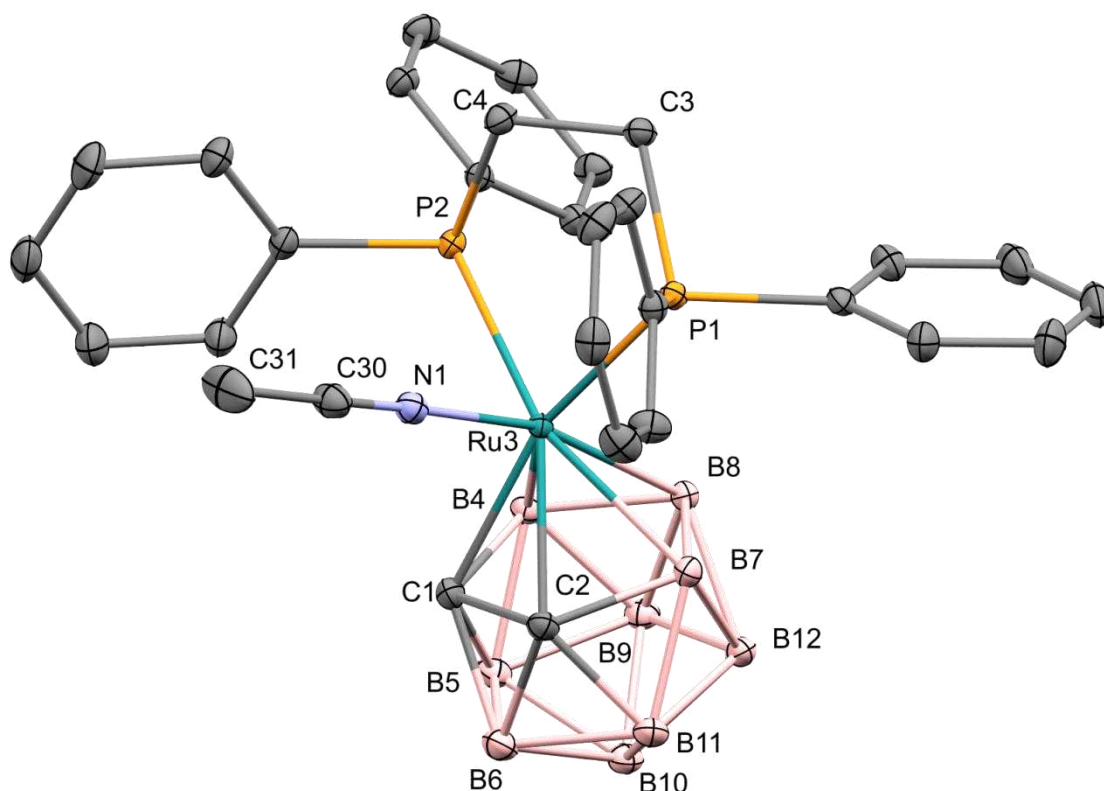


Рисунок 36. Молекулярная структура комплекса **22**. Сольватная молекула ацетонитрила и атомы водорода не показаны.

Исследование соединения методом РСА подтвердило, 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. Зарегистрированная структура однозначно подтверждает вхождение в состав кластера молекулы ацетонитрила. Длина связи рутений-азот характерна для подобных соединений. В таблице 4 приведены основные геометрические параметры комплекса **22** в сравнении с таковыми для его хлорсодержащего аналога **23**, полученного ранее [32]. Следует отметить несколько меньшие длины связей Ru-P1 и Ru-P2 в комплексе **22**, а также небольшое различие в значении углов P1-Ru-L, по-видимому, обусловленное различием в объеме лигандов.

Таблица 4. Значения основных длин связей и валентных углов в соединениях **22**, **23**.

	22 (3-CNMe-3,3-[κ^2 -dppe]- <i>κ</i> лозо-3,1,2-RuC ₂ B ₉ H ₁₁)	23 (3-Cl-3,3-[κ^2 -dppe]- <i>κ</i> лозо-3,1,2-RuC ₂ B ₉ H ₁₁)
Длины связей, Å		
Ru-P1	2,291	2,324
Ru-P2	2,307	2,344
Ru-L	2,081	2,380
C-N	1,144	-
Ru-C1	2,225	2,261
Ru-C2	2,203	2,237
Ru-B4	2,228	2,235
Ru-B7	2,252	2,243
Ru-B8	2,268	2,256
C1-C2	1,638	1,611
Валентные углы, град.		
P-Ru-P	82,89	82,02
P1-Ru-L	91,20	88,49
P2-Ru-L	82,16	86,61

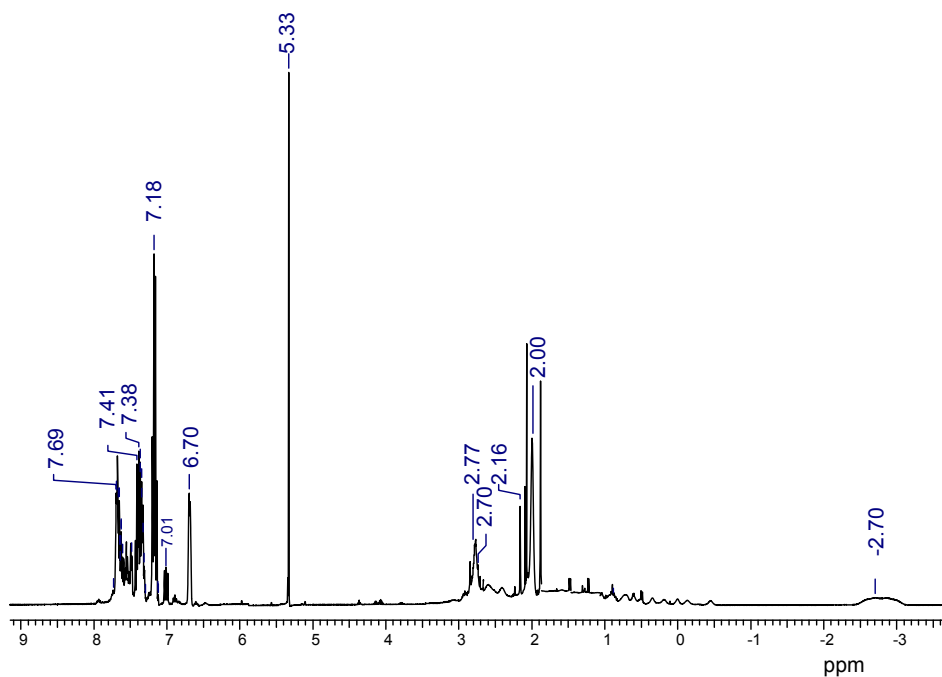


Рисунок 37. ¹H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **22'**.

Растворитель CD₂Cl₂. T = 25°C.

Строение соли **22'** было установлено на основании данных, полученных методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР. Спектр ^1H ЯМР содержит сигналы, характерные для ранее описанных в литературе ионов $[\text{транс}-(\text{CH}_3\text{CN})\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}]^+$ [97] и $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$ [98]. Сигналы ароматических протонов проявляются при 6,7-7,7 м.д., протонов метиленовой фрагмента - в виде мультиплета при 2,77 м.д., метильная группа ацетонитрила дает сигнал при 2,16 м.д.. Протоны $\text{C}_{\text{carb}}\text{H}$ и H_{extra} *нидо*-аниона проявляются при 2,0 и -2,70 м.д.

В ^{31}P ЯМР спектре, приведенном на рис 38, наблюдается лишь один синглет от четырех атомов фосфора при 43,89 м.д., указывающий на то, что обе молекулы *dppe* занимают экваториальные позиции в координационной сфере рутения.

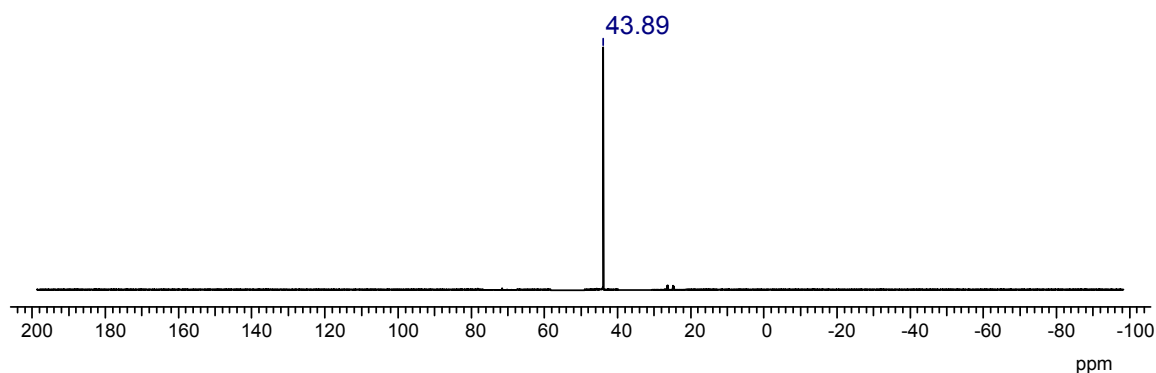


Рисунок 38. ^{31}P ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **22'**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

В МАЛДИ масс-спектре, зарегистрированном в режиме фиксации положительных ионов, наблюдаются сигналы от катионов $\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}^+$ и $\text{Ru}(\text{dppe})_2^+$ с характерными изотопными распределениями, в то время как в режиме отрицательных ионов виден интенсивный сигнал от аниона $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$.

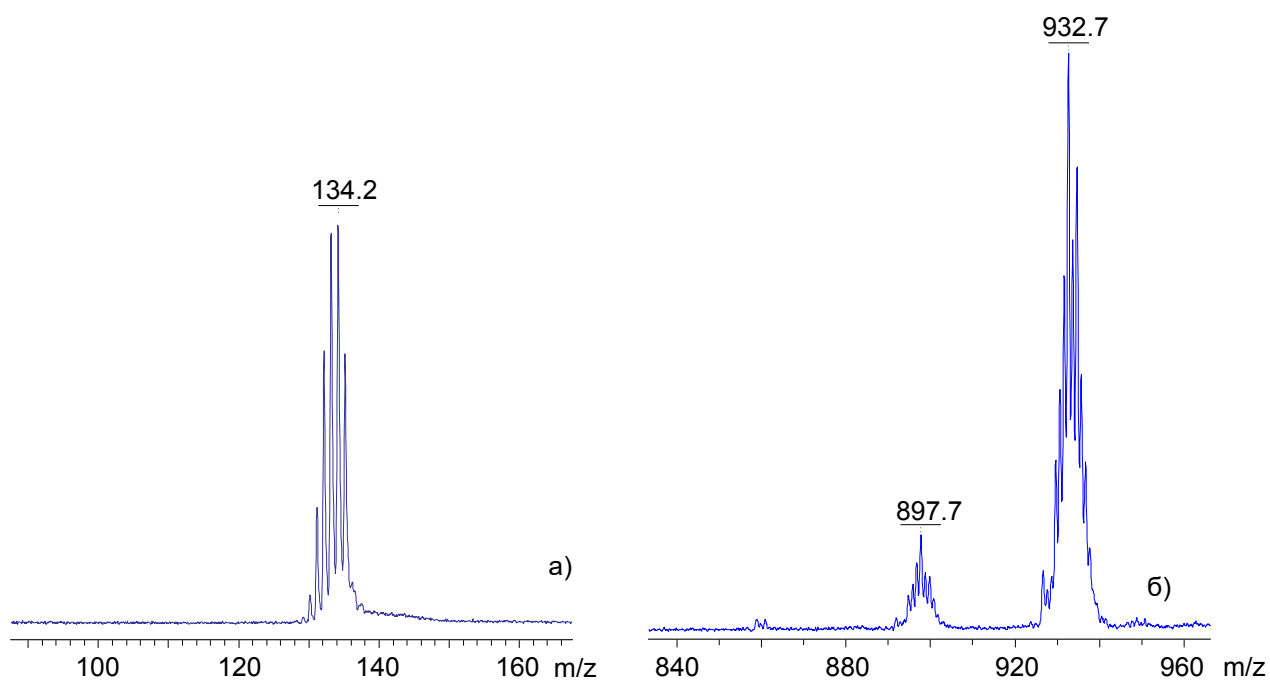


Рис.39. Фрагменты МАЛДИ масс-спектров соединения **22'**, зарегистрированных в режиме обнаружения анионов (а) и катионов (б).

Таким образом, в ходе проведенных исследований, было разработано два синтетических подхода к клозо-металлакарборановым кластерам Ru(II) с хелатными ROP-лигандами. Примечательно, что второй подход, основанный на непосредственном взаимодействии *экзо-нидо*-комплекса **11** с амином, характеризуется более высокими выходами и может быть успешно применен для получения различных металлакарборанов с дифосфиновыми лигандами.

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

Как уже упоминалось в литературном обзоре, нитрильные лиганды являются достаточно лабильными и способны легко диссоциировать в растворе. В данной работе нами показано, что синтезированные карборановые комплексы рутения (II), содержащие нитрильные лиганды, способны вступать в реакцию с хлористым водородом в хлористом метиле при небольшом нагреве.

Стоит отметить, что при этом в случае *бис*-(дифенилфосфино)бутановых комплексов, не содержащих *орто*-фениленциклоборированных фрагментов, наблюдается образование гидридсодержащего комплекса **5**, являющегося соединением Ru(IV):

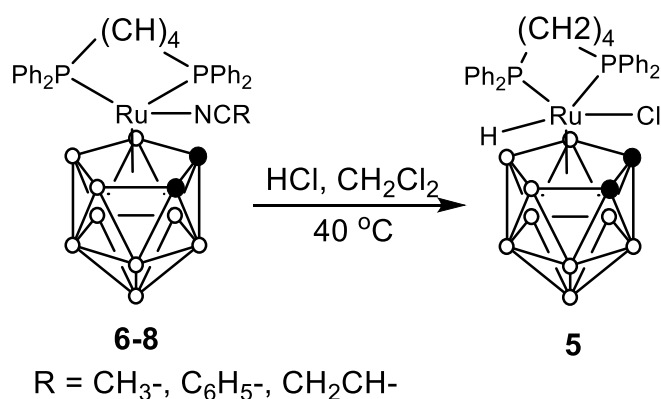
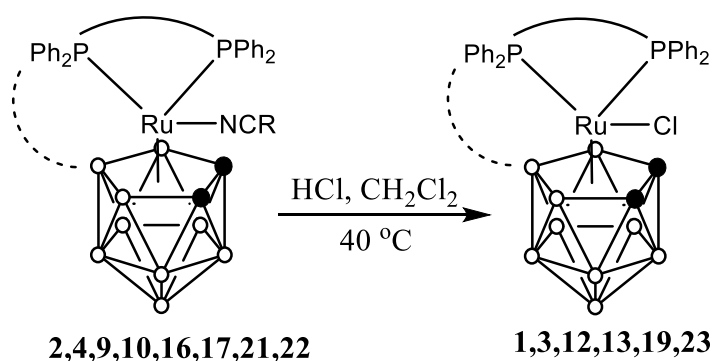


Схема 76

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 метильного мостика (соединение **22**), а также комплексов, содержащих жесткие P-O-P- лиганды:



$\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2 = \text{dppe, dppb, dpePhos, XantPhos, NXantPhos}$

$\text{R} = \text{CH}_3\text{-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{-}, \text{CH}_2\text{CH-}$

Схема 77

По-видимому, наблюдаемое различие в реакционной способности комплексов обусловлено возникающими стерическими затруднениями. Указанные затруднения могут быть вызваны наличием экранирующих атом металла *орто*-фениленциклоборированных фрагментов, большого объема ROP-лиганда или близким расположением к атому металла короткого и жесткого метиленового мостика в случае dppe.

Еще одним примером, подтверждающим лабильность нитрильных лигандов, служит реакция нитрильного комплекса **22** с избытком 1,2-бис(дифенилфосфино)этана. Медленное замещение ацетонитрила в растворе хлористого метилена в течение 4 дней приводит к образованию комплекса **24**, содержащего две молекулы дифосфина:

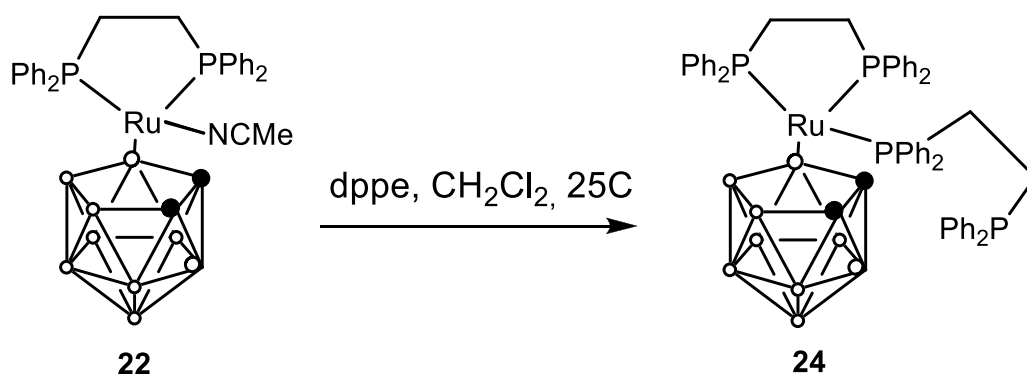


Схема 78

Соединение выделено в виде мелких желтых кристаллов с выходом 85% и охарактеризовано методом ЯМР и методом времяпролетной масс-спектрометрии:

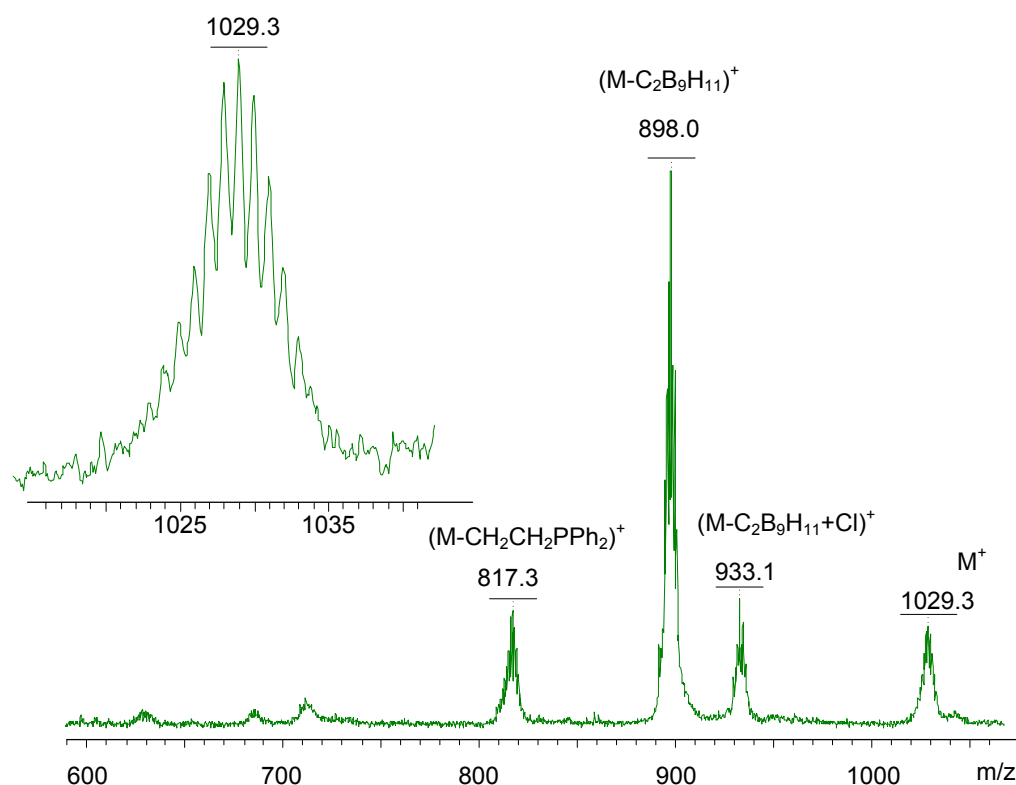


Рис.40. Масс-спектр соединения **24**.

В масс-спектре соединения **24** присутствует сигнал от молекулярного иона соответствующего *клозо*-комплекса при m/z равном 1029.3 Да.

^{31}P ЯМР спектр соединения **24** представлен тремя сигналами с соотношением интегральных интенсивностей 2:1:1. Сигнал в виде дуплета при 62,63 м.д. отвечает координированной молекуле дифосфина. Сигнал находится в несколько более сильном поле по сравнению с таковым для ацетонитрильного комплекса **22**. Сигнал при -12,42 м.д. отвечает некоординированной PPh_2 -группе 1,2-бис(дифенилфосфино)этана, а мультиплет при 33,92 - координированной фосфиновой группе κ^1 -связанного лиганда.

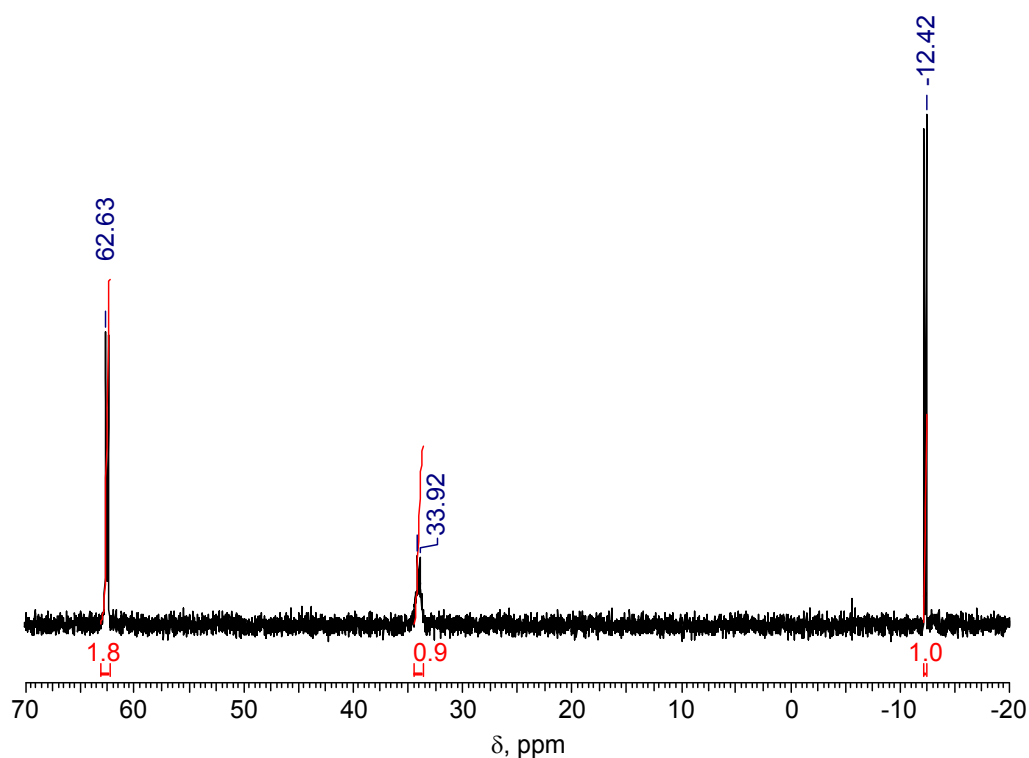


Рисунок 41. ^{31}P ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **24**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Проведенное соотнесение сигналов хорошо подтверждается результатами двумерной $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ COSY спектроскопии. В приведенном на рисунке 42 спектре видны корреляционные взаимодействия между атомами фосфора κ^2 -связанного дифосфинового лиганда с атомом фосфора, дающим сигнал при 33,92 м.д. В то же время наблюдается несколько более слабое взаимодействие между двумя атомами фосфора κ^1 -связанного лиганда.

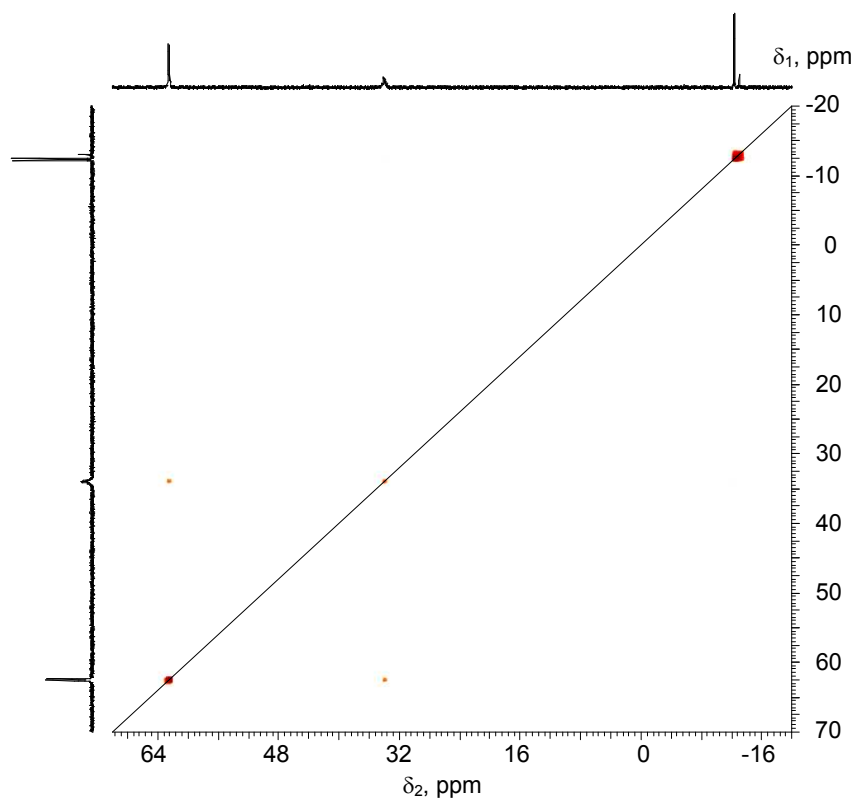


Рисунок 42. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ COSY ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **24**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

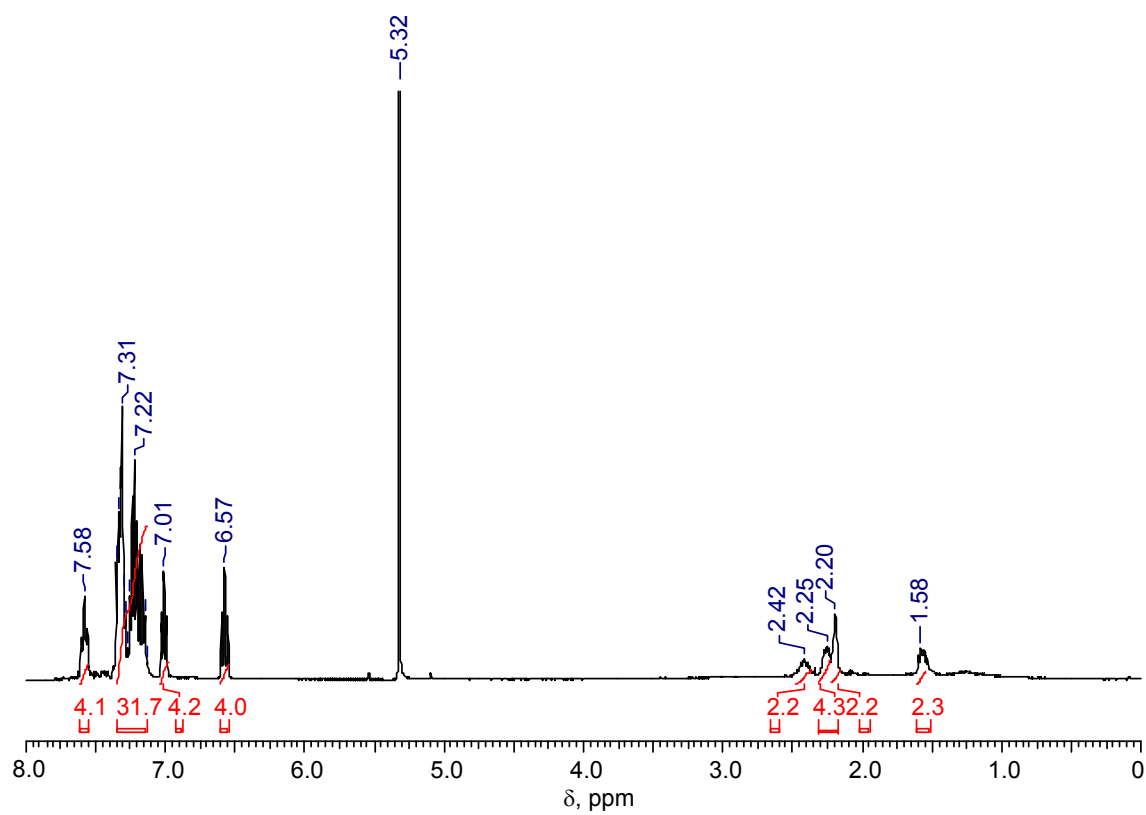


Рисунок 43. ^1H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **24**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР спектр комплекса **24**, представленный на рисунке 43, типичен для *κ*-3-карборановых кластеров Ru(II) и содержит сигналы от протонов фенильных колец в области 6,57-7,58 м.д., метиленовых звеньев при 1,58, 2,25 и 2,42 м.д. и протонов C-H карборанового лиганда при 2,20 м.д.

Подробное исследование строения кластера **24** было выполнено с использованием двумерной ^1H - ^1H COSY спектроскопии ЯМР. В представленном на рисунке 44 спектре наблюдается сигнал от протонов метиленовой группы, связанной с свободным PPh_2 -концом κ^1 -dppe лиганда в области 1,58 м.д. В то же время сигналы трех других групп $-\text{CH}_2-$ лежат в области 2,23-2,42 м.д. Наряду с ними отчетливо наблюдаются сигналы от атомов водорода фенильных колец некоординированного PPh_2 -фрагмента, лежащие в области более сильного поля.

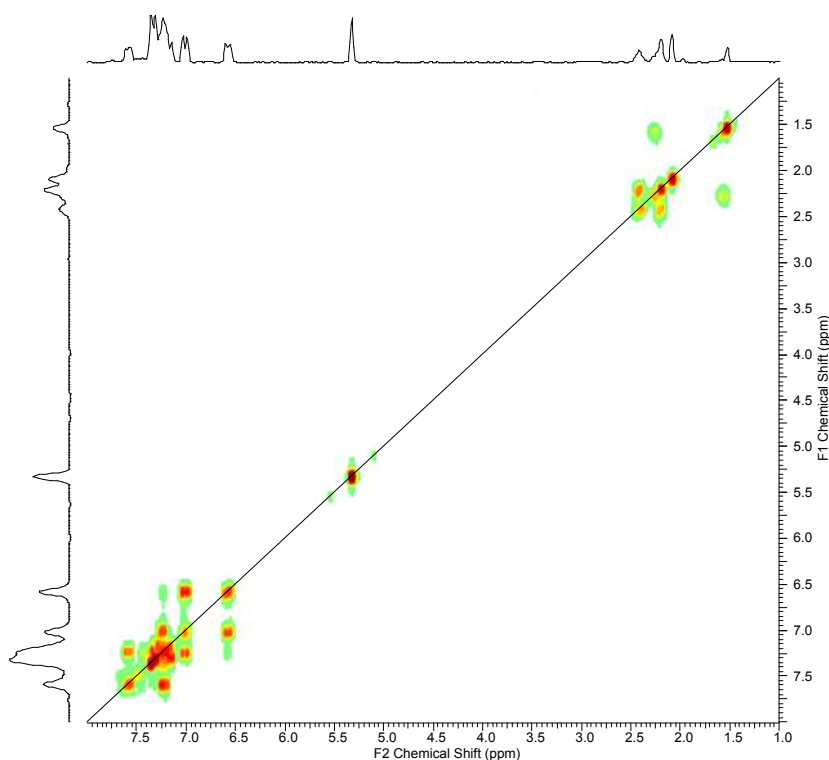


Рисунок 44. (^1H - ^1H) COSY ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **24**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Проведенные исследования свидетельствуют о лабильности ацетонитрильных лигандов в составе металакарборановых кластеров, что создает благоприятные предпосылки для их использования в катализе полимеризационных процессов.

2.4. Синтез карборановых комплексов рутения на основе замещенных *нидо*-[5-*Me*-7,8- $C_2B_9H_{10}$]²⁻ и *нидо*-[5,6-*Me*₂-7,8- $C_2B_9H_9$]²⁻ дикарболлид-анионов

Введение заместителей к атомам углерода и бора карборановой корзины является основным подходом к модификации свойств карборановых лигандов, а также получаемых на их основе комплексов. Ранее было показано, что введение метильных заместителей к атомам углерода карборанового лиганда приводит к снижению значения потенциала окислительно-восстановительного перехода Ru(II)-Ru(III) соответствующих комплексов относительно ферроцена с -335 до -456 мВ [85]. В работе данный факт объясняется электродонорной способностью метильных заместителей. Другим эффектом от введения заместителей к атомам углерода, находящимся в верхнем поясе лиганда, является возникновение стерических затруднений, негативно сказывающихся на поведении металлакарборанов в катализе полимеризационных процессов. С целью получения соединений, характеризующихся необходимым для успешного применения в катализе низкими окислительно-восстановительными потенциалами и отсутствием избыточных стерических затруднений при атоме металла, были синтезированы кластеры с алкильными заместителями в нижней части карборанового лиганда.

Классический подход к получению *клозо*-рутенакарборанов с дифосфиновыми лигандами основан на использовании в качестве прекурсора *экзо-нидо*-комплекса **11** [19]. Наличие метильных заместителей в нижнем поясе карборанового лиганда делает образование подобных соединений невозможным в случае замещенных *нидо*-карборанов. В связи с этим для получения целевых *клозо*-комплексов был предложен альтернативный подход, основанный на взаимодействии комплекса **26** (схема 54) [72], содержащего 1,4-бис(дифенилфосфино)бутановый лиганд с калиевой солью соответствующего *нидо*-карборана. Реакция протекала в бензоле при температуре 40°C, выделение целевых продуктов проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент бензол: *n*-гексан = 2: 1). Выход целевого продукта **27** составил 69 % [99]. Наряду с ним с

незначительным выходом (3 %) было выделено соединение **28**, содержащее в качестве лиганда координированную молекулу кислорода.

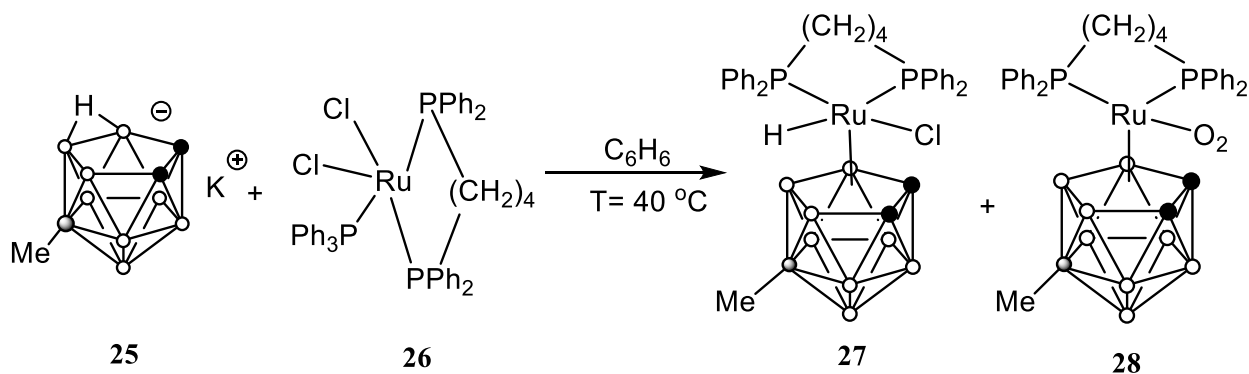


Схема 79

Структура соединения **27** была установлена на основании данных спектроскопии ЯМР и подтверждена рентгеноструктурным анализом.

В ^{31}P ЯМР спектре комплекса **27** присутствуют два триплета от двух неэквивалентных атомов фосфора при 38,0 и 36,3 м.д.

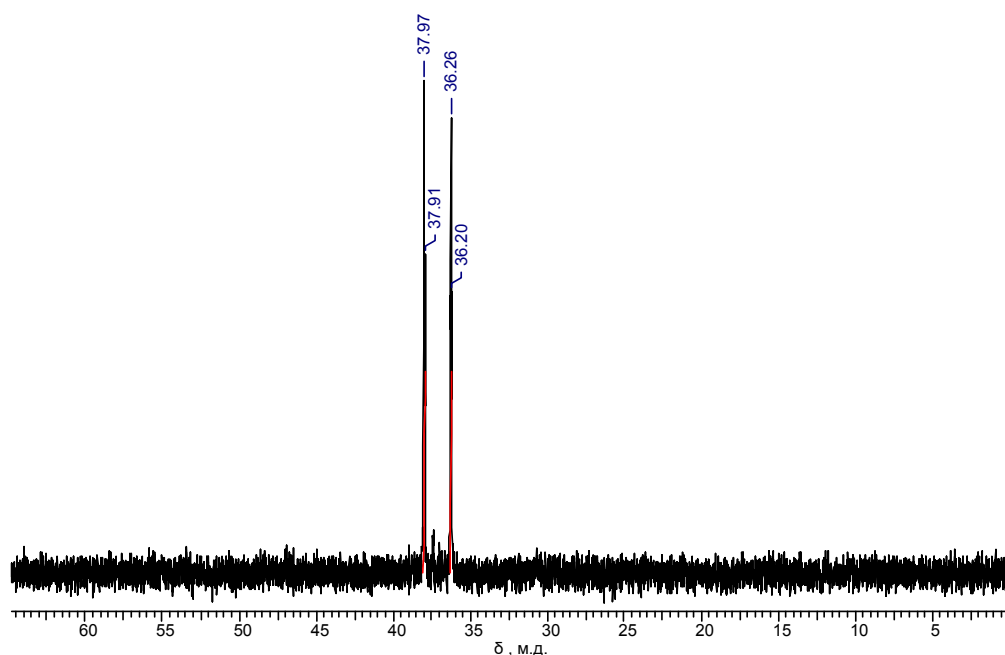


Рисунок 45. ^{31}P ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **27**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ C$.

Спектр 1H ЯМР характерен для рутенакарборанов *клозо*-строения с дифосфиновыми лигандами. Спектр содержит сигналы ароматических колец дифосфинового лиганда в области 7,3-8,0 м.д., протоны метиленового мостика в области 1,2-3,8 м.д. в виде ряда мультиплетов. Два уширенных синглета СН-

групп карборанового лиганда наблюдаются при 3,62 и 2,88 м.д., синглет от метильного заместителя в карборановом лиганде проявляется при 0,07 м.д. При -8,35 м.д. резонируют атомы водорода, связанные с рутением.

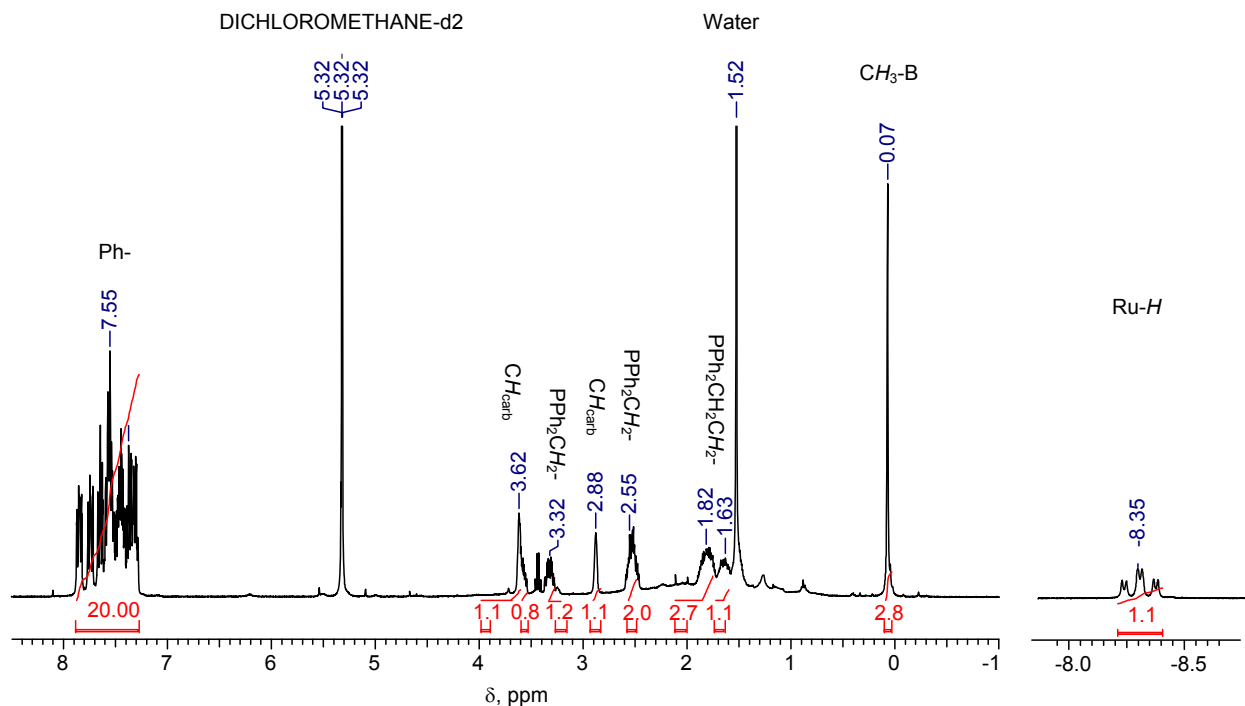


Рисунок 46. ^1H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **27**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр соединения **27** представлен шестью уширенными сигналами в области от -20 до +9 м.д., характерной для клозо-рутенакарборановых кластеров.

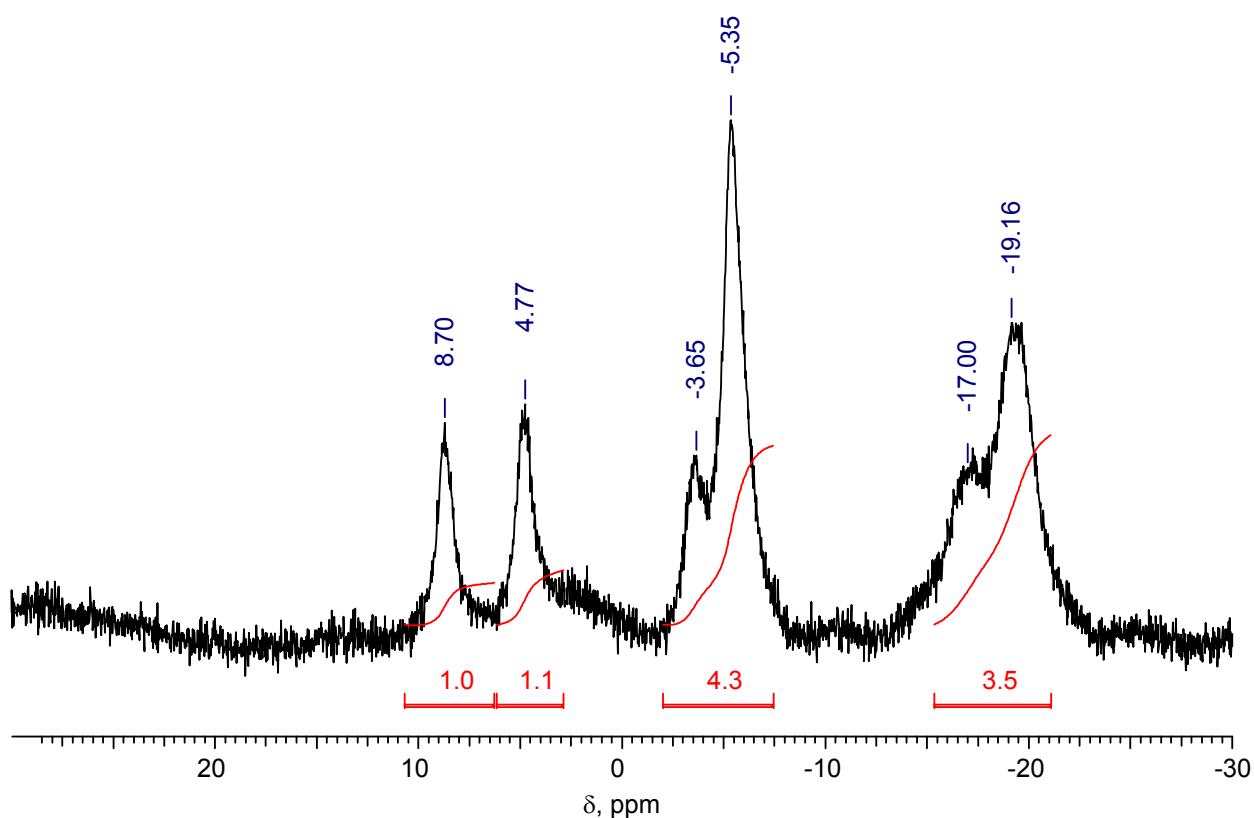


Рисунок 47. ^{11}B ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **27**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Внедрение метильного заместителя в нижний ярус карборанового лиганда приводит к потере молекулой плоскости симметрии и появлению неэквивалентности атомов фосфора, бора и углерода карборановой корзины и метиленового мостика. Наличие неэквивалентных атомов вызывает увеличение числа сигналов в ЯМР спектре относительно такового для незамещенного аналога комплекса **30**. Применение методов двумерной ^1H - ^1H COSY и ^1H - ^{13}C HSQC ЯМР-спектроскопии позволило произвести соотнесение соответствующих сигналов.

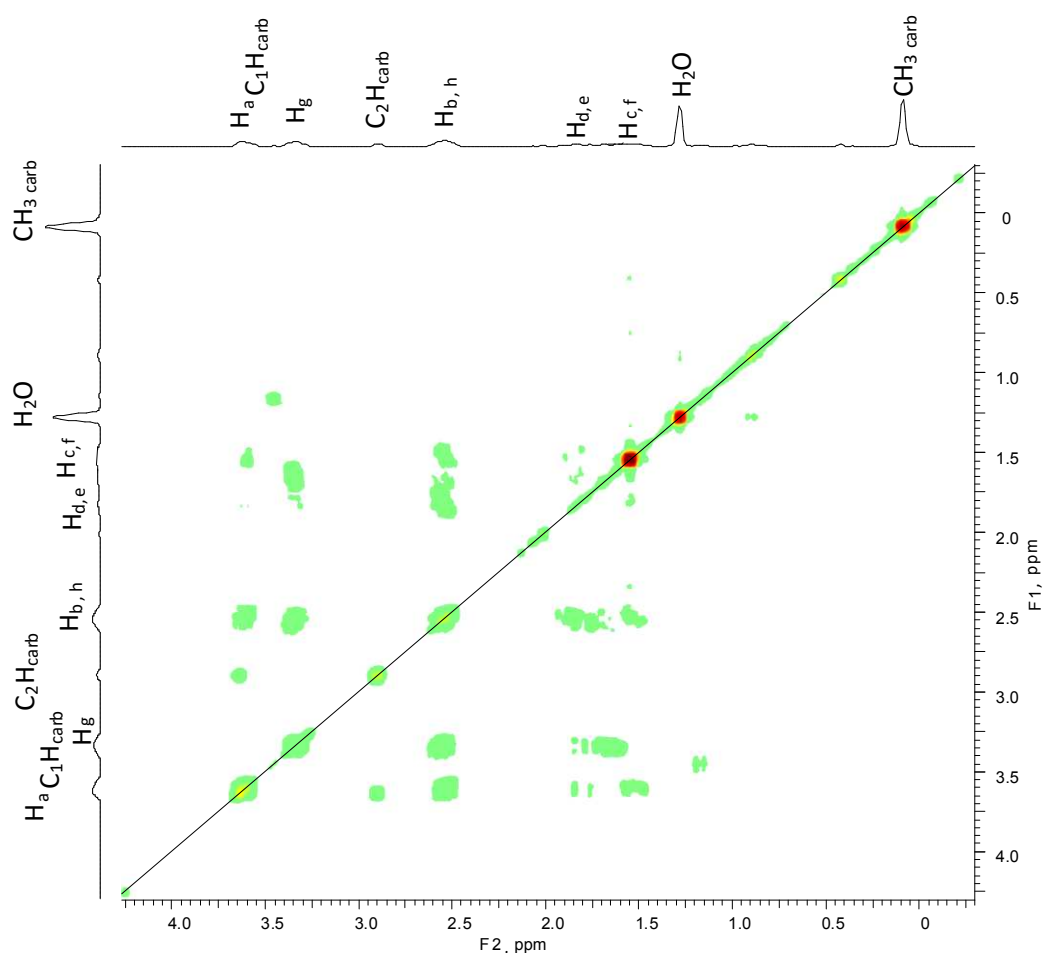


Рисунок 48. (^1H - ^1H) COSY ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **27**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Как видно из ^1H - ^1H COSY спектра между магнитно-неэквивалентными геминальными протонами и протонами центральных $-\text{CH}_2-$ групп прослеживаются четкие корреляции.

^1H - ^{13}C HSQC спектр (рис.49) однозначно указывает на неэквивалентность всех четырех атомов углерода бутанового мостика, а также атомов углерода, входящих в карборановый лиганд.

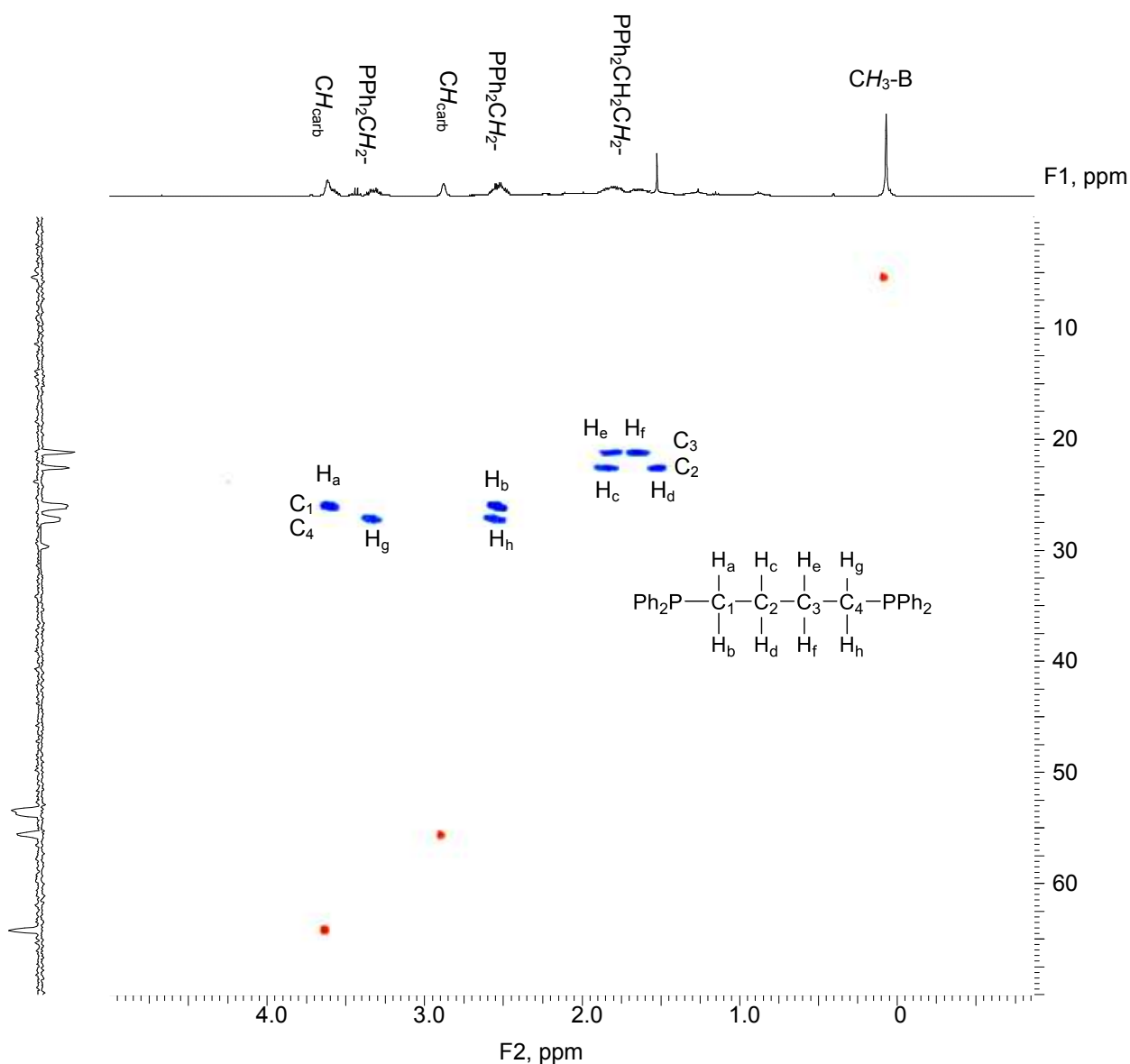


Рисунок 49. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ COSY ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **27**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

Рентгеноструктурный анализ комплекса **27** (Рис. 50) подтвердил строение соединения. Здесь атом рутения координирован на открытую пентагональную C_2B_3 -плоскость карборанового лиганда и связан с двумя атомами фосфора дифосфинового лиганда, а также атомами хлора и водорода. Значения длин связей и валентных углов, приведенные в таблице 5, близки к таковым для его незамещенного аналога **5** [35], что свидетельствует о том, что введение заместителей в нижний пояс карборанового лиганда не оказывает влияния на пространственную конфигурацию атома металла. Анализ кристаллов показал, что в элементарной ячейке присутствуют две

независимые молекулы, незначительно отличающиеся друг от друга значениями длин связей и валентных углов. При этом для каждого типа молекул наблюдается разупорядоченность CH_3 - заместителей по двум симметричным положениям (9 и 12). Такая разупорядоченность говорит об образовании в ходе реакции двух энантиомеров.

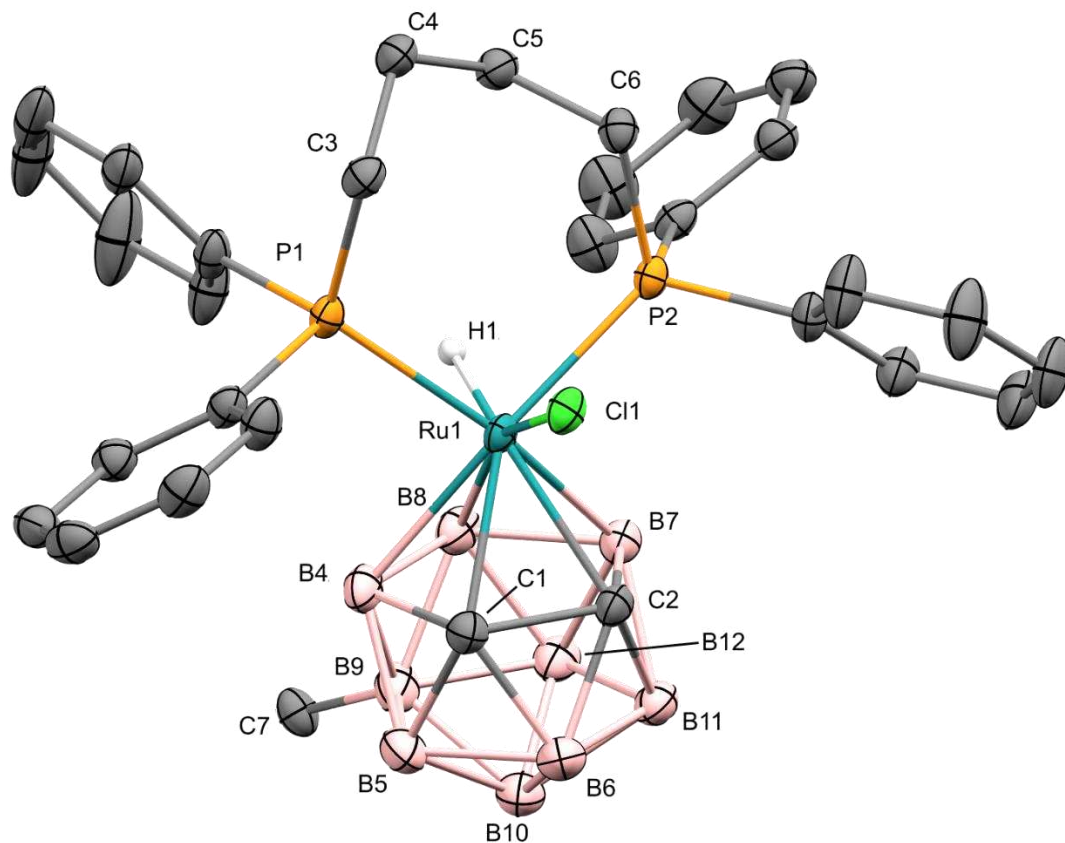


Рисунок 50. Молекулярная структура комплекса **27**. Атомы водорода не показаны.

Установлено, что комплекс **27** способен вступать в реакцию с четыреххлористым углеродом при нагревании до 80 °С в бензоле. Данное взаимодействие приводит к образованию 17-электронного парамагнитного комплекса $[3,3-(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)-3\text{-Cl-9-Me-}\kappa\text{-closo-3,1,2-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ **28** с выходом 38,8 %.

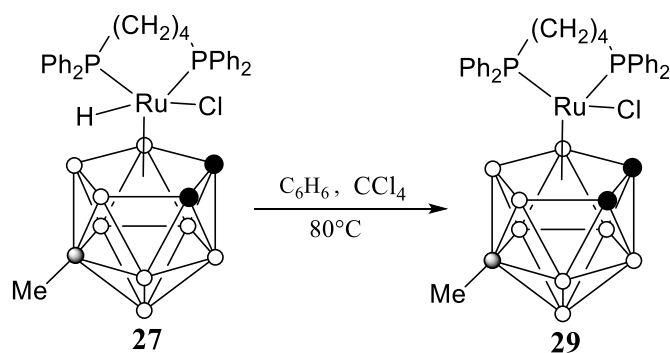


Схема 80

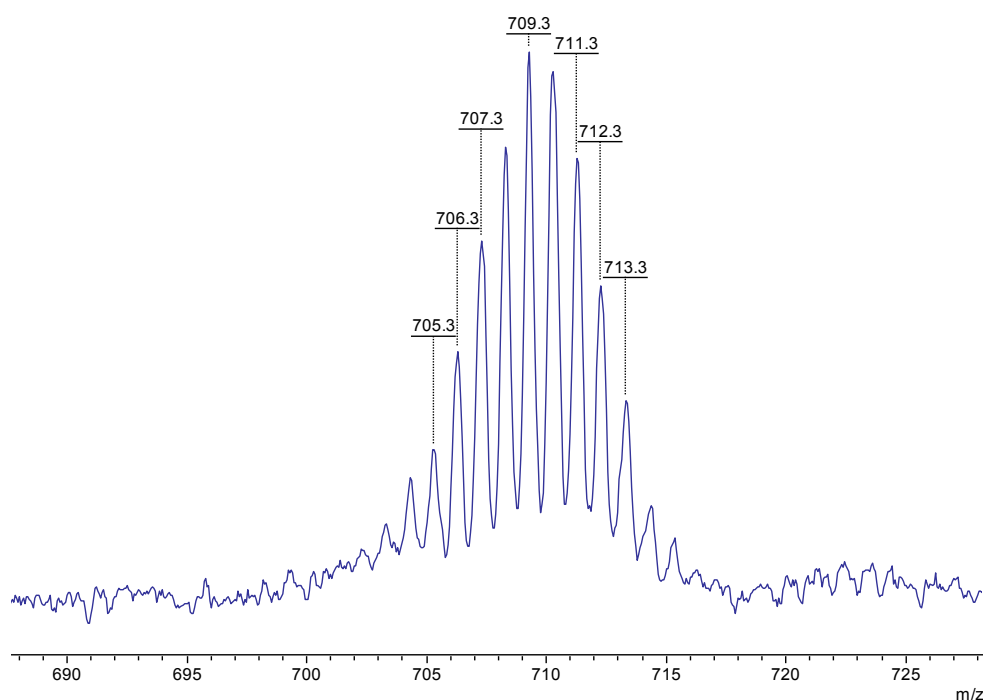


Рисунок 51. Фрагмент масс-спектра, зарегистрированного для соединения **29**.

Анализ соединения **29**, проведенный методом МАЛДИ масс-спектрометрии в отрицательном режиме, подтверждает образование кластера. В спектре присутствует один интенсивный сигнал в виде «конверта», характерного для подобных рутенакарборанов, с центром при 709 Да, соответствующий молекулярному аниону кластера.

Термолиз соединения **27** в толуоле при температуре 95°C в течение 4,5 часов в присутствии небольшого количества четыреххлористого углерода позволил выделить новые рутенакарбораны 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh-μ-(C₆H₄-o)-3-Cl-9-CH₃-3,1,2-κлозо-RuC₂B₉H₉ **30** и 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄P-μ-(C₆H₄-o)₂-3-Cl-9-CH₃-3,1,2-κлозо-RuC₂B₉H₈ **31**, содержащие в своей структуре один или два *орто*-

фениленциклоборированных фрагмента, аналогичные по строению описанным в литературе соединениям, получаемым из незамещенного аналога **27** – комплекса **5** [35]. Соединения выделены с помощью колоночной хроматографии (элюент бензол/гексан, 6:1) и перекристаллизованы из смеси растворителей хлористый метилен/гексан с выходами 70 % и 9 % соответственно. Конечные продукты представляли темно-красные вещества кристаллического строения[100].

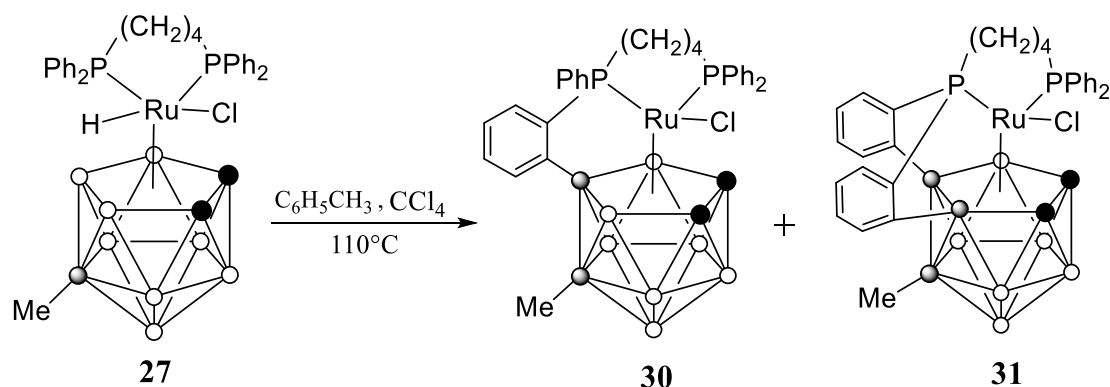


Схема 81

В силу того, что комплексы **30** и **31** являются парамагнитными, их идентификацию проводили методами ЭПР и МАЛДИ масс-спектроскопии.

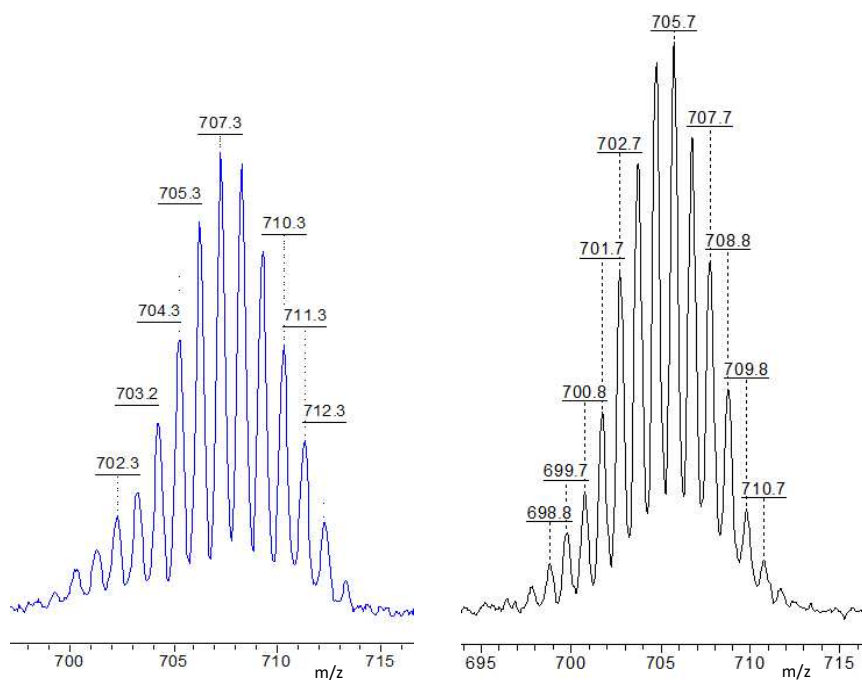


Рисунок 52. Фрагменты масс-спектров, зарегистрированных для соединений **30** (слева) и **31** (справа).

В масс-спектре соединения **29** (Рис.51) присутствует интенсивный сигнал от молекулярного аниона при m/z равном 709,3 Да. Наблюдается четкое смещение спектра на 2 Да при переходе от соединения **29** к **30**, и от **30** к **31**, что согласуется с различиями в их структурах.

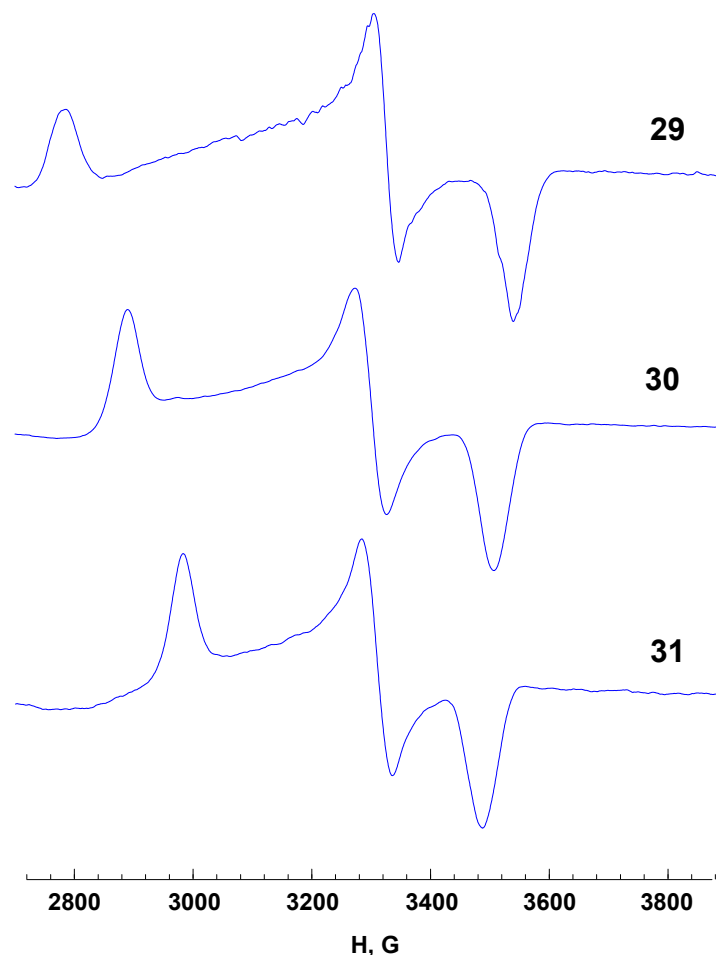


Рисунок 53. ЭПР-спектры, зарегистрированные для соединений **29** (а), **30** (б) и **31** (в) в толуоле в твердой матрице при 150 К.

Парамагнитная природа комплексов **29–31** подтверждена их ЭПР-спектрами, представленными на рисунке 53. 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 слабого поля относительно спектра соединения **29**.

Аналогичные реакции были проведены и с солью 5,6-диметилзамещенного *нидо*-карборана **32**. Реакция соединения **32** с

рутениевым комплексом **26** в среде бензола, образует соответствующее соединение **33** с выходом 59,3 %. Наряду с ним из реакционной среды методом колоночной хроматографии было выделено небольшое количество побочного продукта, идентифицированного как кислородсодержащий комплекс **34**.

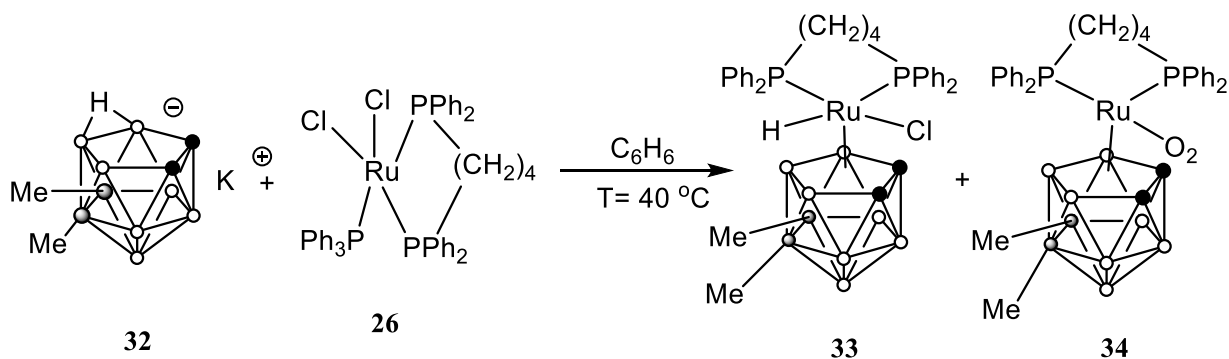


Схема 82

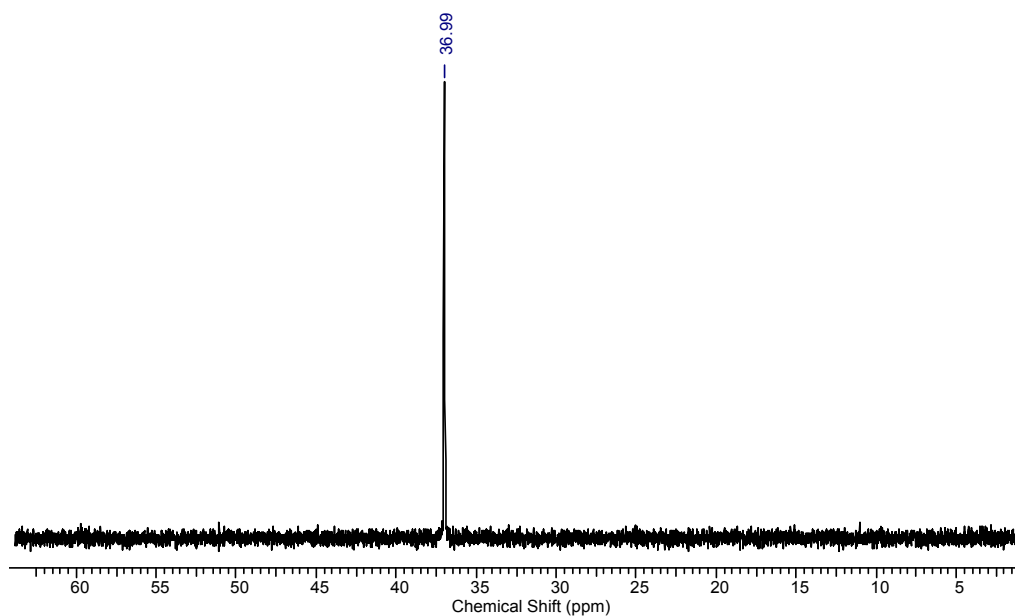


Рисунок 54. ^{31}P ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **33**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^{\circ}C$.

В ^{31}P ЯМР спектре соединения **33**, представленном на рисунке 57, наблюдается лишь один сигнал, что говорит об эквивалентности двух атомов фосфора, достигаемой за счет симметрии молекулы.

Приведенный на рисунке 55 1H ЯМР-спектр соединения **33** в целом аналогичен таковому для описанного выше комплекса **27** и содержит сигналы,

характерные для рутенакарборановых комплексов с дифосфиновыми лигандами. Сигналы от протонов ароматических ядер 1,4-бис(дифенилфосфино)бутанового лиганда проявляются в виде набора из пяти мультиплетов при 7,3-7,8 м.д., в отличие от трёх сигналов, характерных для незамещенного соединения [100], что свидетельствует о попарной неэквивалентности фенильных колец, не зависящей от наличия плоскости симметрии в молекуле. Протоны метильных заместителей в карборановом лиганде проявляются в виде интенсивного синглета при 0,04 м.д., а $C_{carb}H$ протоны карборанового лиганда дают один сигнал при 3,23 м.д. в виде уширенного синглета, что говорит об их магнитной эквивалентности и согласуется с наличием плоскости симметрии в молекуле. Сигнал в области - 8,47 м.д. соответствует атому водорода, связанному с рутением, и проявляется в области чуть более сильного поля по сравнению с сигналами гидридного атома водорода для соединения **27**, что свидетельствует о более высокой электронной плотности на атоме металла.

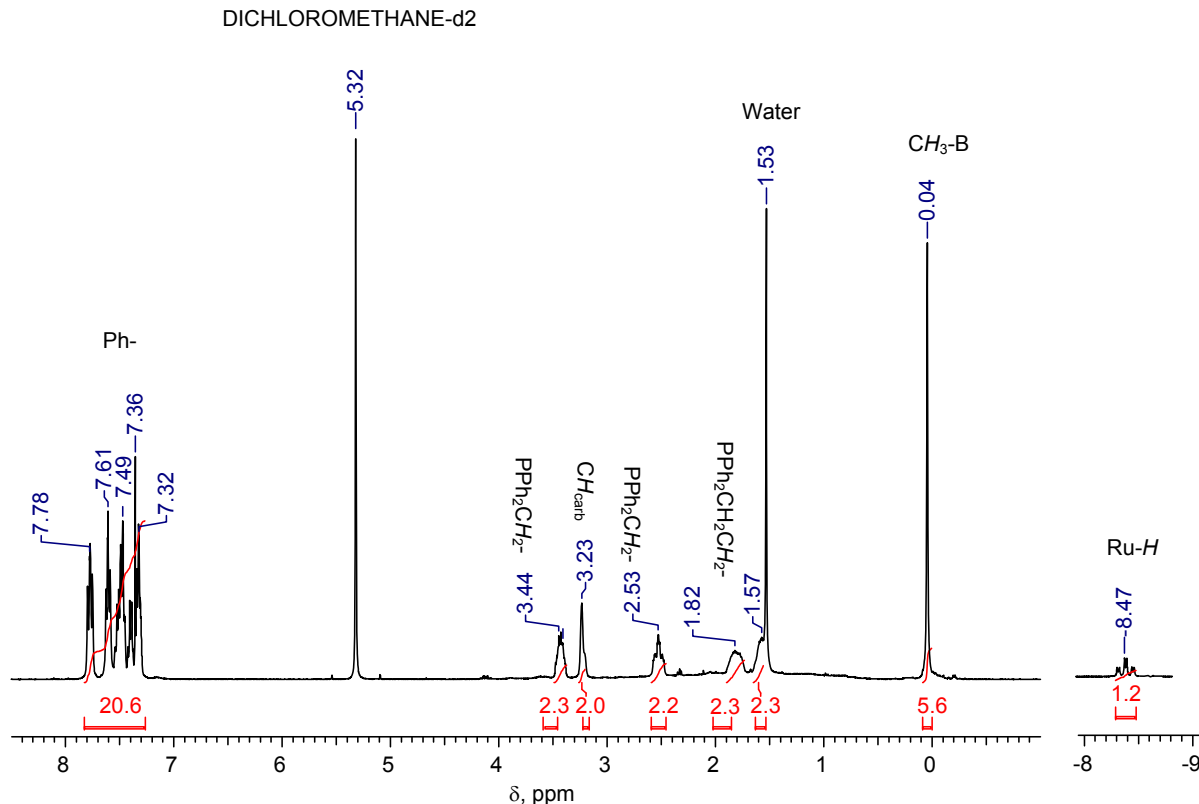


Рисунок 55. 1H ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **33**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ$.

Сигналы от протонов CH_2 групп мостикового фрагмента проявляются в виде мультиплетов в области 1,57–3,44 м.д. Более точно соотнести их сигналы в ^1H ЯМР спектре позволил детальный анализ данных двумерных ^1H - ^1H COSY и ^1H - ^{13}C HSQC спектров. В ^1H - ^{13}C HSQC спектре видны 4 четких сигнала от 8 протонов, связанных с двумя парами эквивалентных атомов углерода. Сигналы при 1,57 и 1,82 м.д. отвечают протонам средних метиленовых групп дифосфинового мостика, а сигналы при 2,53 и 3,43 м.д. принадлежат протонам терминальных CH_2 групп.

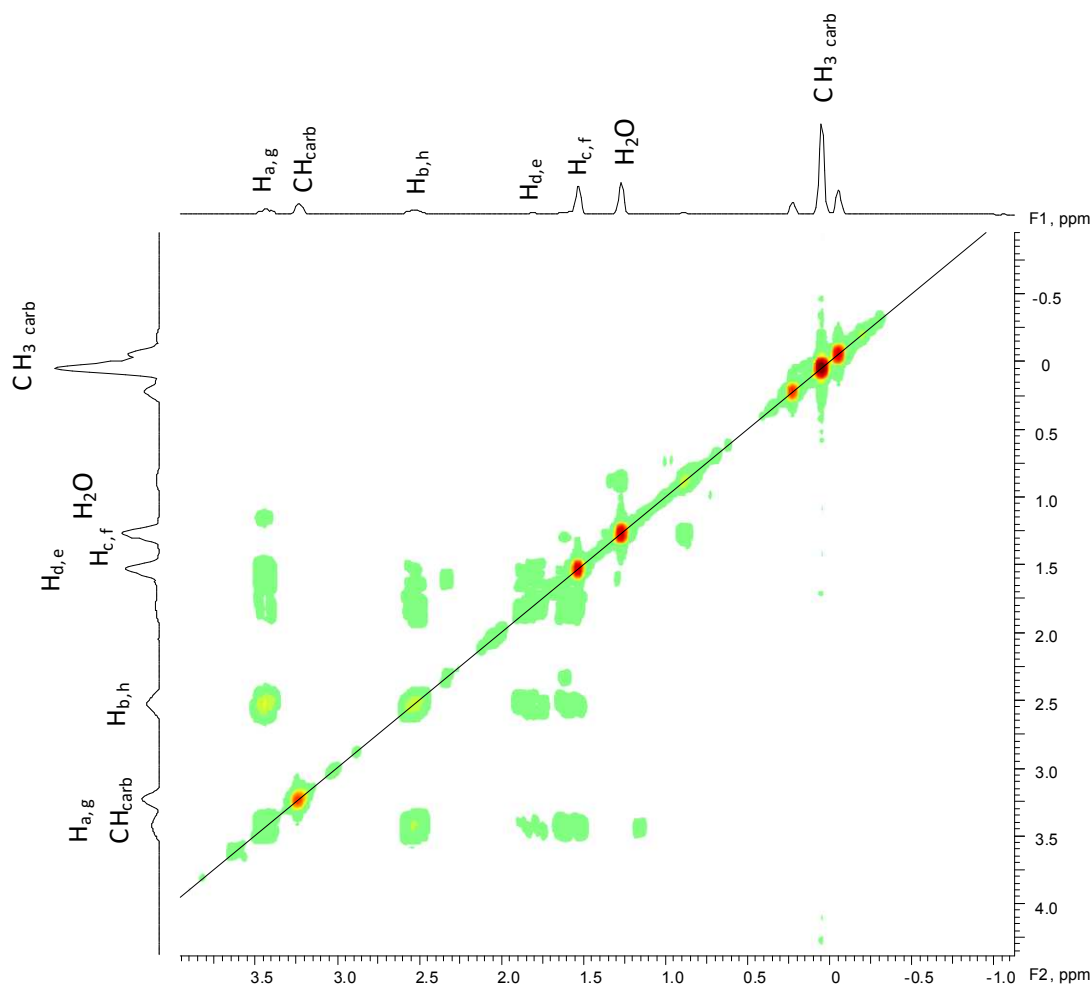


Рисунок 56. (^1H - ^1H) COSY ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **33**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

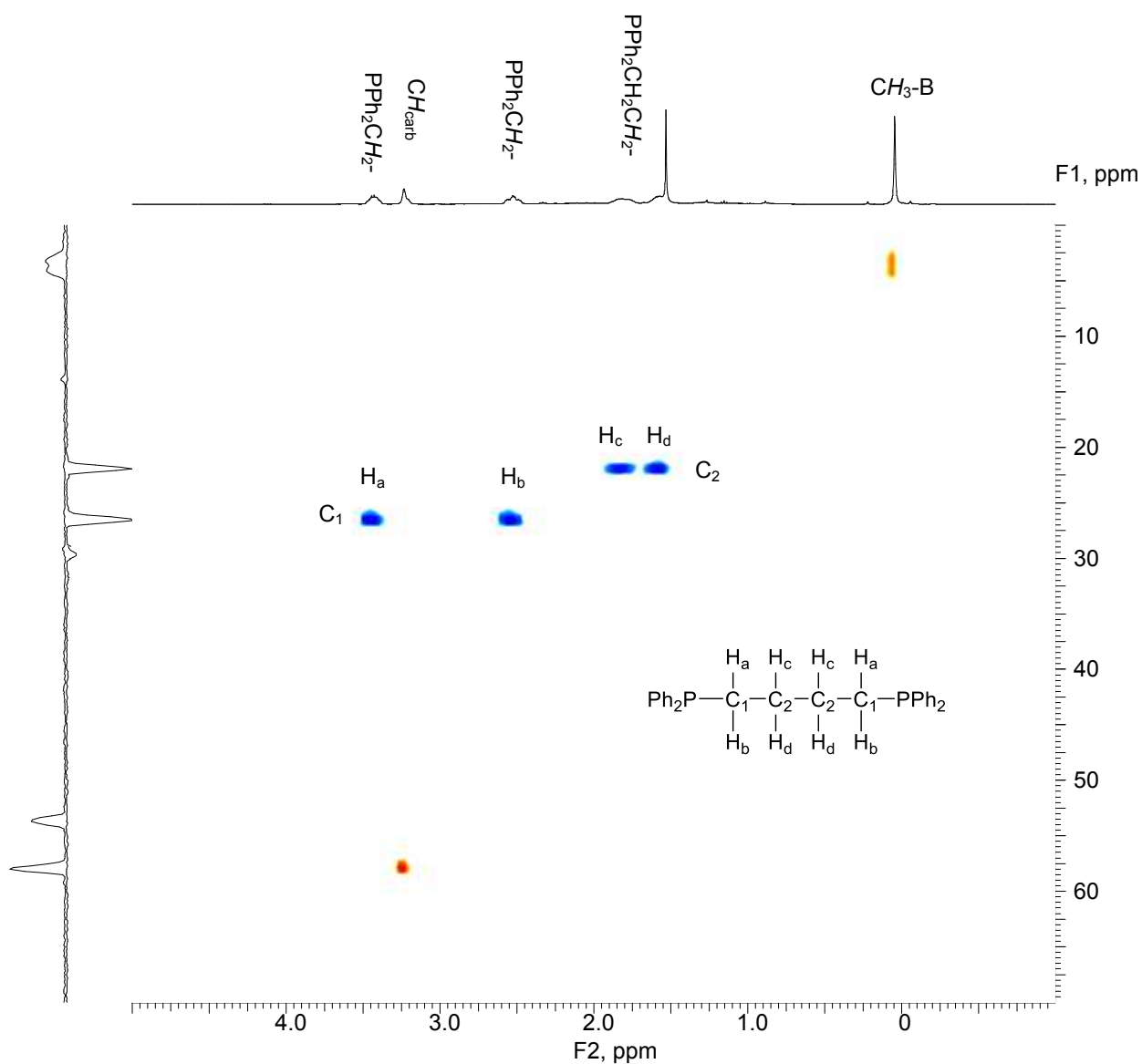


Рисунок 57. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ COSY ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **33**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

В $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ COSY спектре (рис.56) наблюдается шесть корреляционных взаимодействий: два между геминальными протонами и четыре между протонами концевых и протонами центральных $\text{-CH}_2\text{-}$ групп мостикового фрагмента. Эквивалентность $\text{C}_{\text{carb}}\text{H-}$ групп карборанового лиганда однозначно подтверждается наличием только одного сигнала в $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ HSQC спектре.

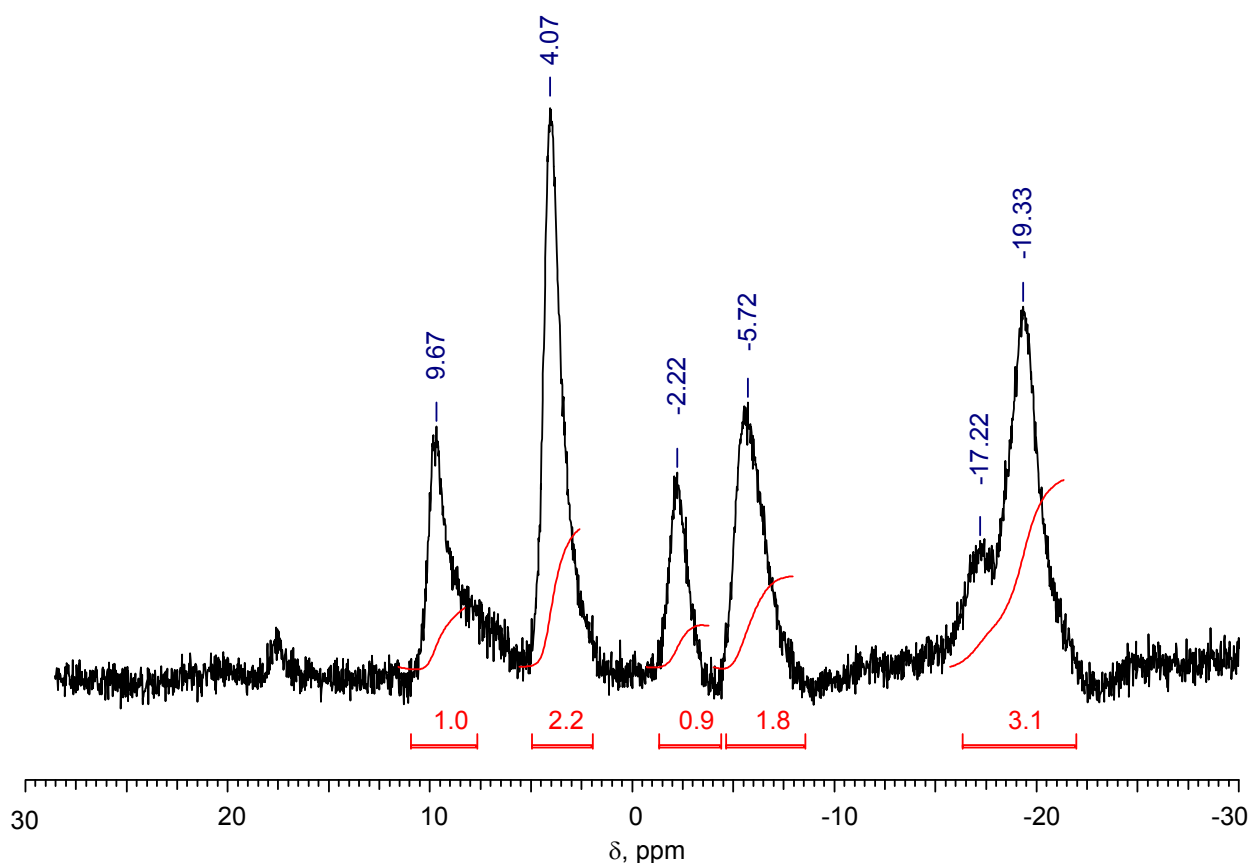


Рисунок 58. ^{11}B ЯМР-спектр, зарегистрированный для соединения **33**. Растворитель CD_2Cl_2 . $T = 25^\circ\text{C}$.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - ЯМР спектр, приведенный на рисунке 58, является характерным для карборановых кластеров рутения.

Предположенная на основании метода синтеза и результатов спектрометрических исследований структура комплекса **33** подтвердилась результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 59). Аналогично его монозамещенному аналогу, в элементарной ячейке кристалла находятся две независимые молекулы. Из структурных особенностей молекулы следует отметить увеличенную относительно незамещенного аналога длину связи $\text{Ru}-\text{Cl}$. Конфигурация атома рутения в целом не отличается от таковой в ранее рассмотренном аналоге **27**, что подтверждает предположение о том, что введение заместителей в нижний пояс карборанового лиганда не оказывает влияния на стерическую загруженность атома металла. Таким образом, помимо восстановления плоскости симметрии молекулы, других

существенных отличий от комплекса с одним метильным заместителем не выявлено.

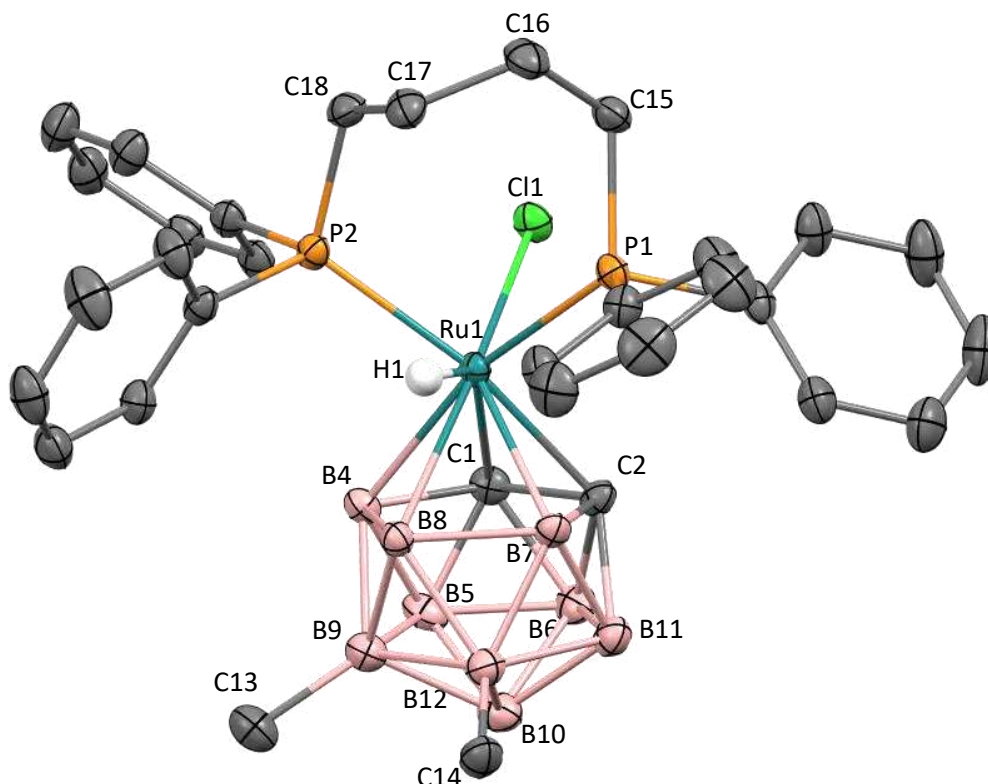


Рисунок 59. Молекулярная структура комплекса **33**. Атомы водорода не показаны.

Термолиз кластера **33** в толуоле при 110°C в течение 5 часов в присутствии CCl₄ приводит к образованию смеси моно- и диборированного *клозо*-комплексов **35** и **36**, которые могут быть легко разделены колоночной хроматографией на силикагеле (элюент бензол : *n*-гексан = 2 : 1). Соединение [3-Cl-3,3,8-{Ph₂P(CH₂)₄PPh-μ-(C₆H₄-*орто*)}-*клозо*-9,12-Me₂-3,1,2-RuC₂B₉H₈] **35** получили в виде кристаллов тёмно-коричневого цвета с выходом 37%. Второй продукт **36** [3-Cl-3,3,4,8-{Ph₂P(CH₂)₄PPh-μ-(C₆H₄-*орто*)₂}-*клозо*-9,12-Me₂-3,1,2-RuC₂B₉H₇] был получен с выходом 21% в виде тёмно-коричневых кристаллов

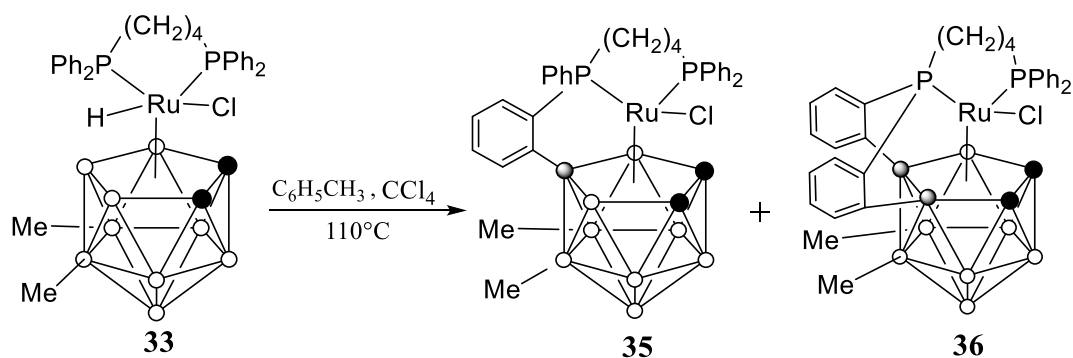


Схема 83

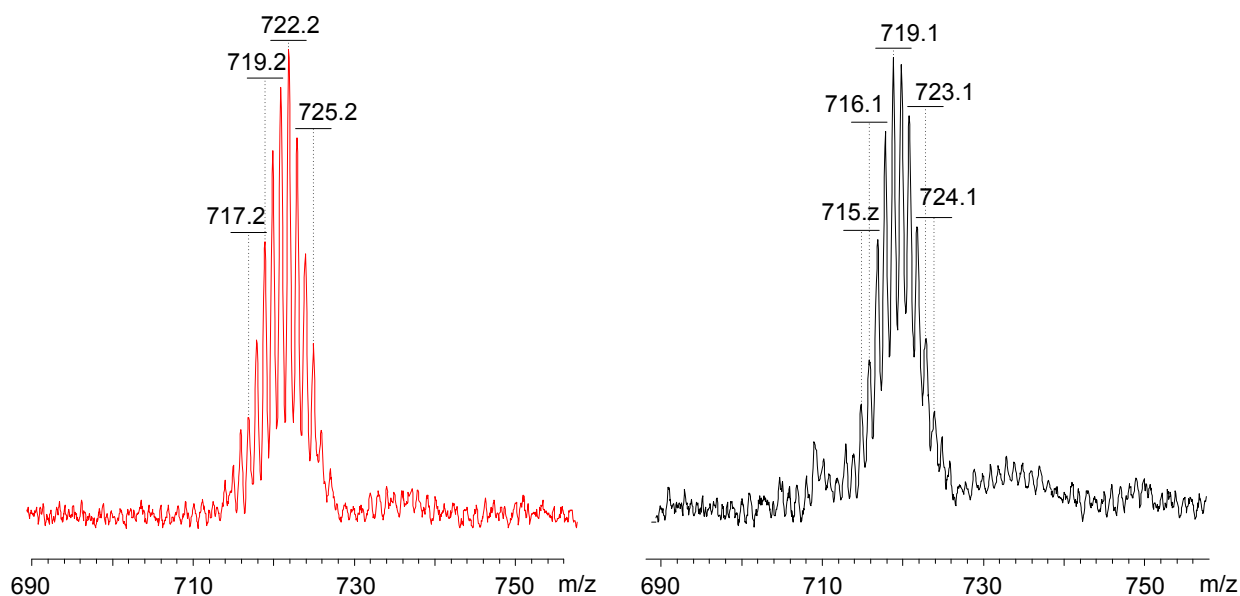


Рис. 60. Фрагменты масс-спектров, зарегистрированных для соединений **35** (слева) и **36** (справа).

Представленные на рисунке 60 масс-спектры содержат сигналы от молекулярных анионов в виде характерных для рутенакарборанов, «конвертов», отражающих изотопное распределение атомов, входящих в состав молекул. Интенсивные пики при m/z равных 722,1 и 720,1 Да соответствуют молекулярным анионам комплексов **35** и **36**. Наблюдаемое различие в 2 Да соотносится с разницей в два атома водорода, что подтверждает образование указанных структур

Структуры соединений **35** и **36** окончательно подтверждены методом рентгеноструктурного анализа. Атом рутения в соединениях имеет псевдооктаэдрическую конфигурацию и связан с двумя атомами фосфора 1,4-бис-(дифенилфосфино)бутанового лиганда, атомом хлора, и координирован

на открытую C_2V_3 -плоскость карборанового лиганда. В таблице 5 приведены величины длин связей и валентных углов в синтезированных комплексах и в их незамещенных аналогах. Сравнение основных структурных параметров указанных соединений показывает небольшое смещение атома металла относительно центра C_2V_3 -плоскости в замещенных комплексах. Наблюдается уменьшение связи Ru-B(7) на 0,01 Å для комплекса **35**, и на 0,02 Å для комплекса **36**, небольшое уменьшение связей Ru-C(1) и Ru-C(2). Также выявлено незначительное (менее 0,01 Å) увеличение связей Ru-B(4) и Ru-B(8).

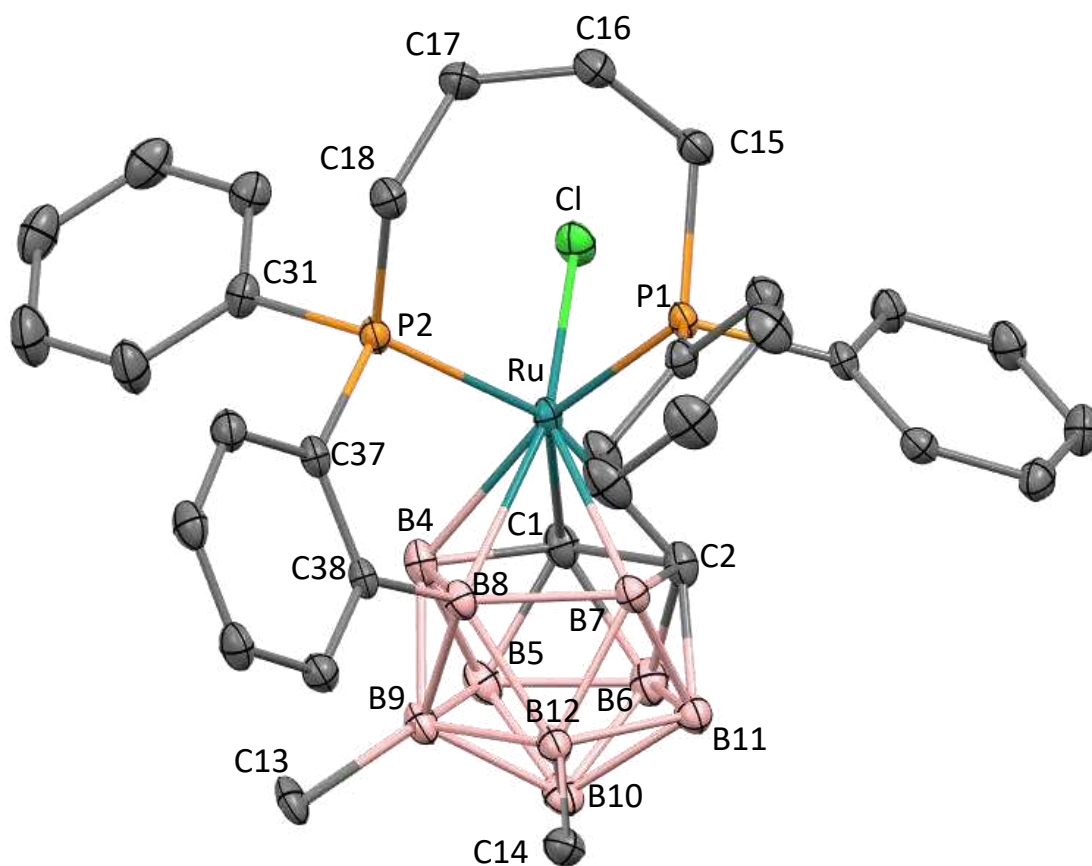


Рисунок 61. Молекулярная структура комплекса **35**. Атомы водорода не показаны.

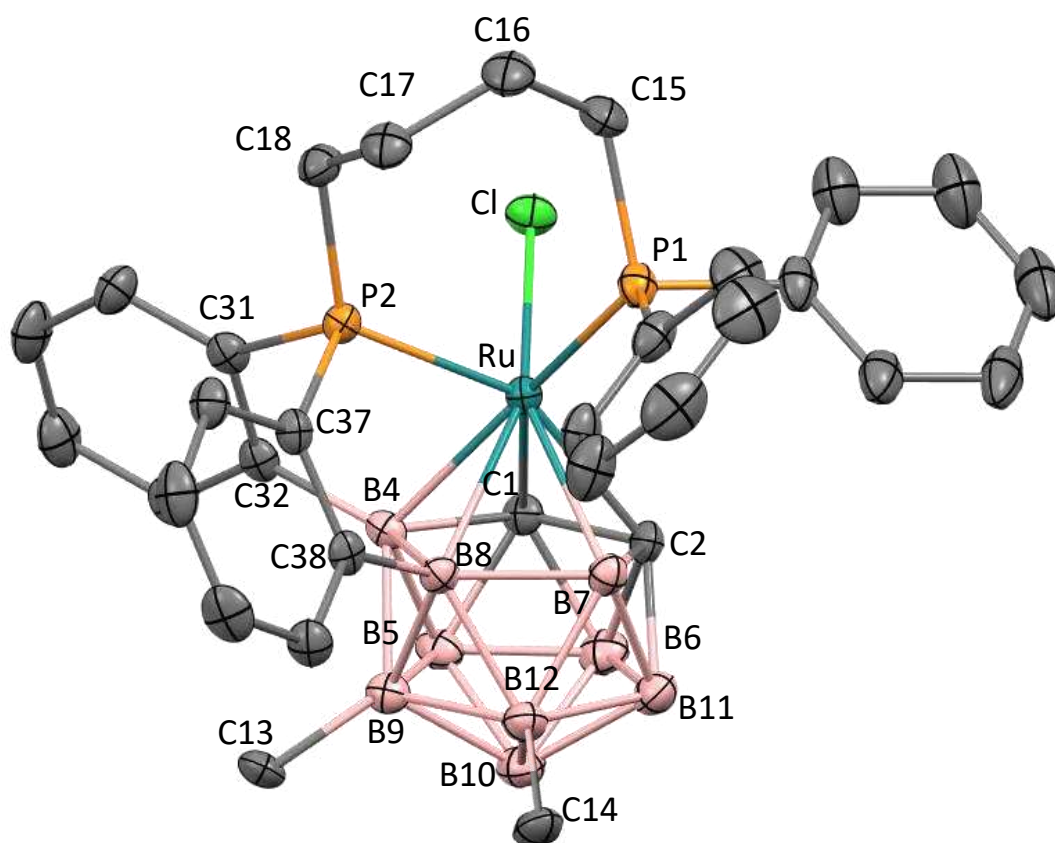


Рисунок 62. Молекулярная структура комплекса **36**. Атомы водорода не показаны.

Таблица 5. Значения длин связей и валентных углов соединений **27**, **33**, **35** и **36**.

Параметр	27	33	35	36
Значения длин связей, Å				
Ru-P(1)	2,3701(6)	2,3620(8)	2,3688(8)	2,3509(9)
Ru-P(2)	2,3382(6)	2,3429(9)	2,2954(8)	2,2703(9)
Ru-H	1,53(3)	1,50(4)		
Ru-Cl	2,4384(5)	2,4278(8)	2,3740(8)	2,3864(8)
Ru-C(1)	2,220(2)	2,281(3)	2,240(3)	2,202(3)
Ru-C(2)	2,198(2)	2,229(3)	2,256(3)	2,246(3)
Ru-B(4)	2,296(2)	2,322(3)	2,251(3)	2,249(4)
Ru-B(7)	2,265(2)	2,224(4)	2,232(3)	2,225(4)
Ru-B(8)	2,298(2)	2,266(4)	2,291(3)	2,260(4)
C(1)-C(2)	1,624(3)	1,624(3)	1,601(4)	1,617(5)
Значения углов, град.				
Cl-Ru-H	136,40(1)	138,5(14)		
P-Ru-P	102,28(2)	102,14(3)	90,11(3)	91,08(3)
P(1)-Ru-Cl	80,48(2)	80,36(3)	90,24(3)	90,04(3)
P(2)-Ru-Cl	83,16(2)	82,84(3)	95,68(3)	89,02(3)

Особенностью синтезированных комплексов **35** и **36** является наличие ковалентного связывания между фенильными кольцами дифосфинового лиганда и атомами бора в карборановом лиганде. Появление данного связывания влечет за собой уменьшение связи Ru-P(2) в **35** и **36** по сравнению с соединением **33**.

Парамагнитная природа комплексов **35** и **36** подтверждена зарегистрированными для них спектрами ЭПР, приведенными на рисунке 63. Зарегистрированные в твердой матрице толуола анизотропные спектры имеют структуру, аналогичную рассмотренным выше спектрам комплексов **27**, **30-31**. Наблюдается смещение первой компоненты спектра в область сильного поля при переходе от моноборированного комплекса **36** к его диборированному аналогу **35**.

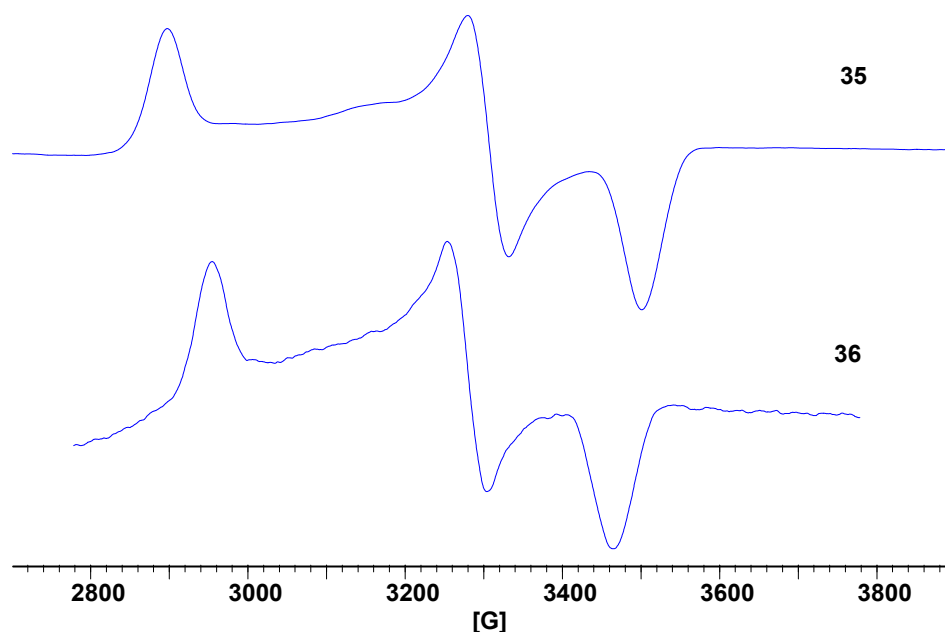


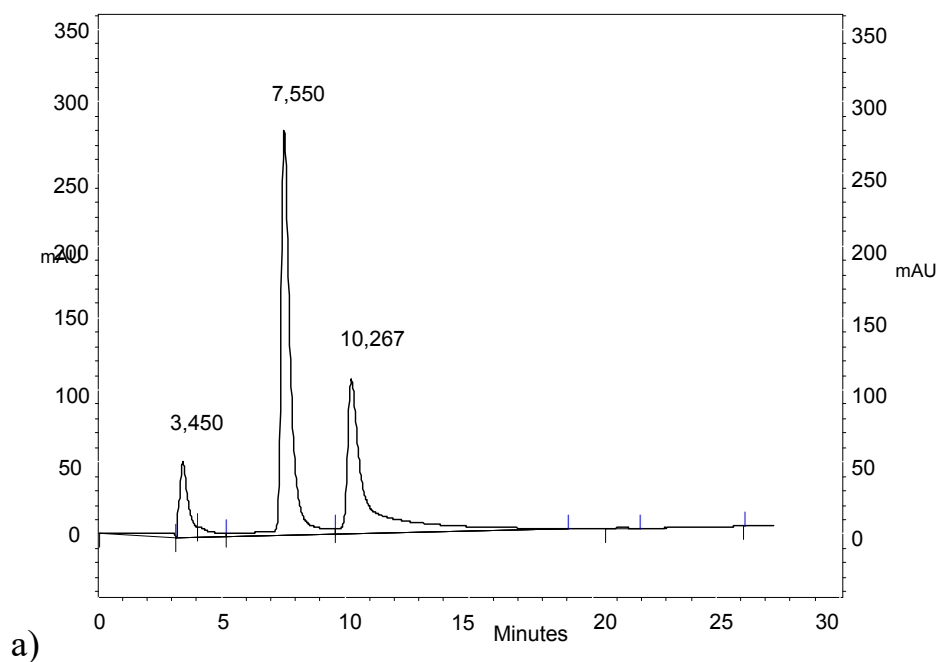
Рисунок 63. ЭПР-спектры, зарегистрированные для соединений **35** (а), **36** (б) в толуоле в твердой матрице при 150 К.

В ходе проведения экспериментов были разработаны методы получения карборановых комплексов рутения на основе *нидо*-карборановых лигандов, содержащих метильные заместители в нижнем поясе лиганда. Показано, что введение метильных заместителей не оказывает эффекта на пространственную конфигурацию атома металла. Полученные кластеры способны вступать в те же реакции, что и их незамещенные аналоги.

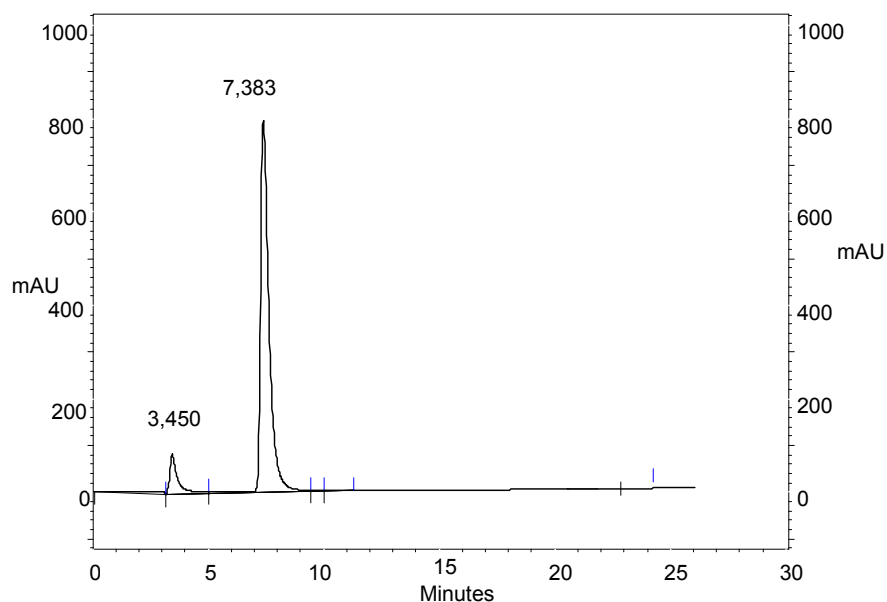
2.5. Клозо-карборановые кластеры рутения с κ^2 -O₂- лигандом

Выше в диссертации (схемы 70,72,79,82) 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. К сожалению, выходы целевых продуктов не превышали 10%. В ходе работы нам не удалось разработать эффективных и воспроизводимых методик, позволяющих получать подобные соединения с высокими выходами и наработать достаточные их количества для детального анализа спектральными методами. Вместе с тем, выделенные в ходе обозначенных реакций монокристаллы комплексов были исследованы методами РСА. Наряду с этим для ряда соединений были зарегистрированы МАЛДИ масс-спектры.

Образование кислородсодержащих комплексов было зафиксировано в ходе исследования ацетонитрильного производного **6** методом ВЭЖХ с использованием смеси хлористого метилена и н-гексана в качестве элюента. Хроматограммы, регистрируемые для свежеполученных, перекристаллизованных соединений, всегда содержали несколько сигналов (рис.64). При этом при стоянии раствора на воздухе наблюдалось его потемнение и постепенное исчезновение одного из сигналов (рис.64, б).



a)



б)

Рисунок 64. Хроматограммы комплекса **6**, зарегистрированные сразу после растворения (а) и через 30 минут (б). Элюент - смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_{14}=1/3$.

Медленное упаривание растворителя позволило выделить небольшое количество темно-красных кристаллов. Проведенный рентгеноструктурный анализ свидетельствует о вхождении в соединение молекулы кислорода (рис. 65). При этом хроматограмма выделенного вещества соответствует приведенной на рисунке 64 б, что позволяет утверждать, что именно это соединение образуется при стоянии раствора на воздухе.

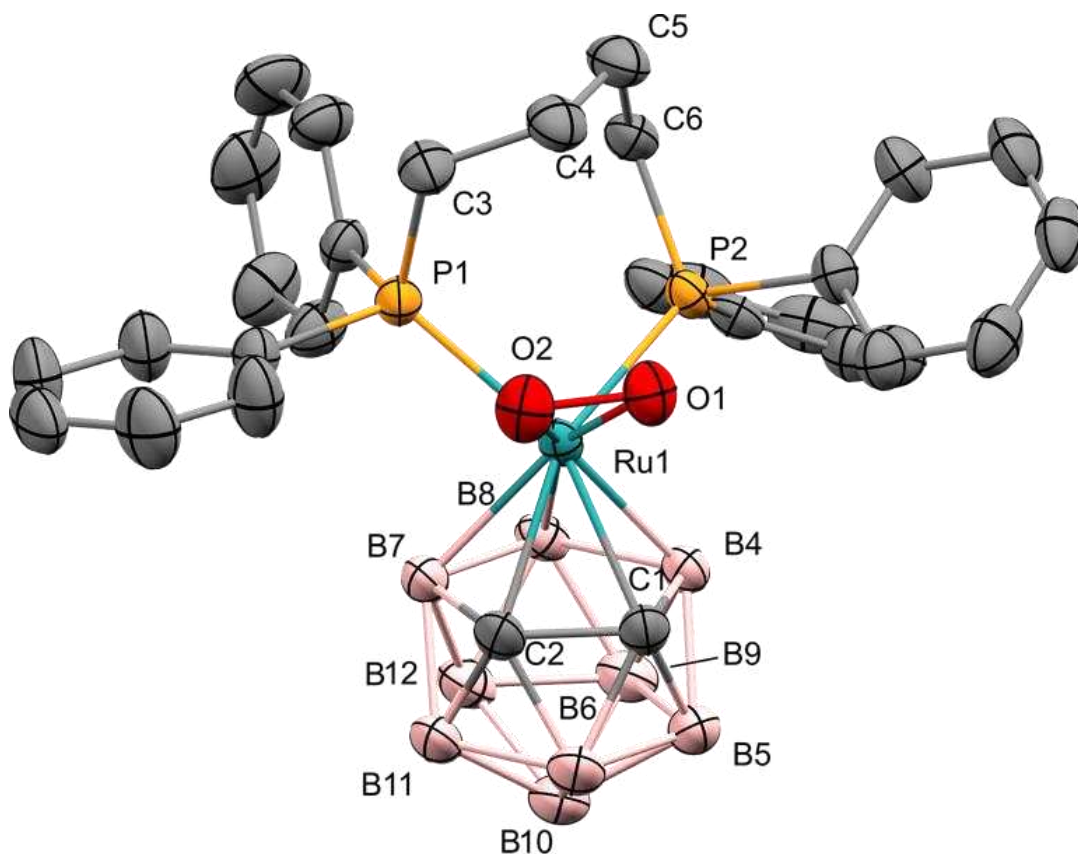


Рисунок 65. Молекулярная структура комплекса **37**. Атомы водорода не показаны.

По-видимому, растворение соединения **6** в ацетонитриле приводит к диссоциации лабильного ацетонитрильного лиганда, а образующиеся 16-электронные частицы способны присоединять молекулы растворенного кислорода с образованием соединения **37** (схема 84).

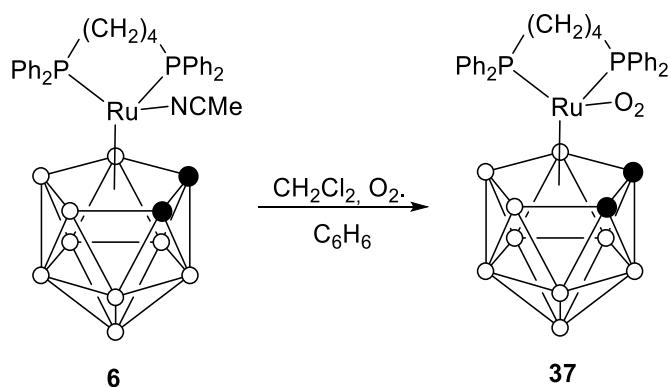


Схема 84

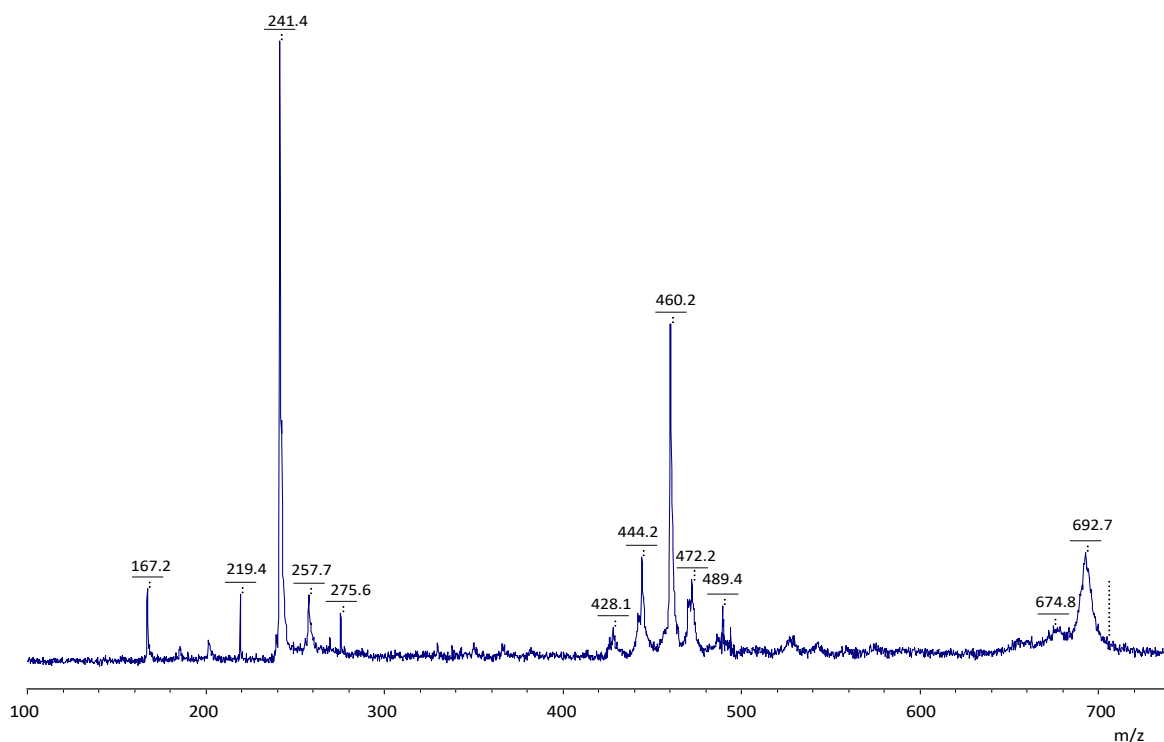


Рис. 66. Масс-спектр, зарегистрированный для соединения **37**.

В масс-спектре соединения **37** присутствует сигнал от молекулярного иона соответствующего кислородного комплекса при m/z равном 692,7 Да с соответствующим изотопным распределением.

В полученном комплексе атом рутения координирован на открытой плоскости пентагонального *нидо*-карборанового лиганда. Молекула кислорода координирована на атом рутения за счет π -связи кислород-кислород. Длина связи O(1)-O(2) в синтезированном нами соединении имеет значение 1,403 Å, что практически не отличается от аналогичных значений в подобных соединениях, полученных ранее (1,398 Å) [101]. Однако, длины связи Ru-O(1) и Ru-O(2) несколько увеличиваются (2,031 и 2,043 Å соответственно), по сравнению с комплексом, описанным в литературе (2,023 и 2,040 Å соответственно).

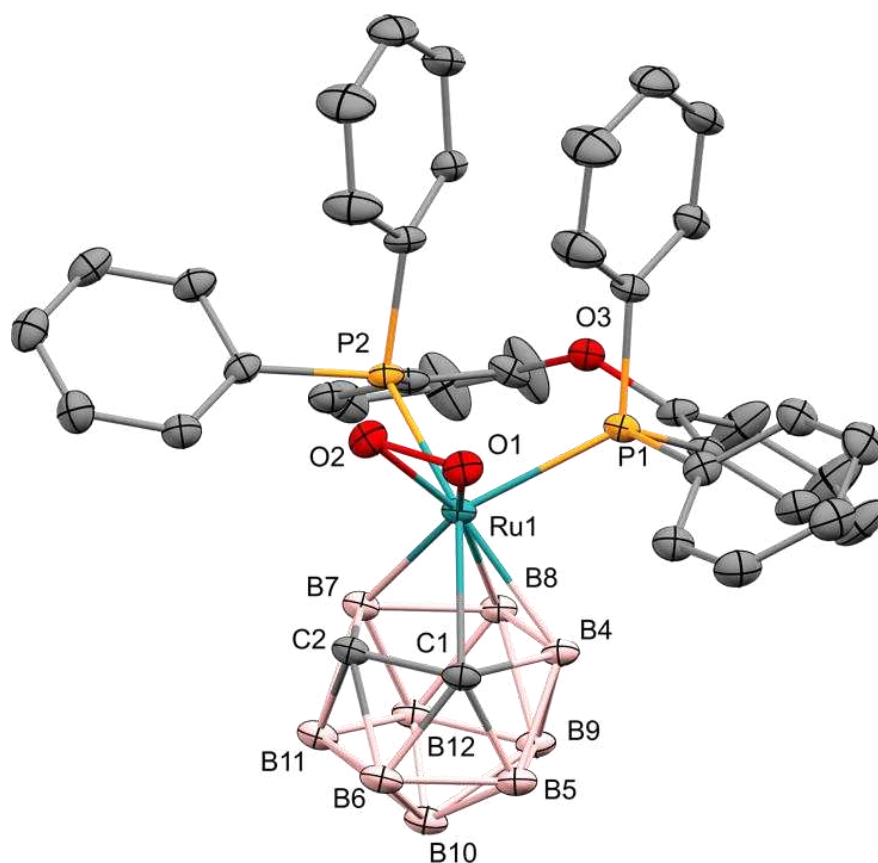


Рисунок 67. Молекулярная структура комплекса **20**. Атомы водорода не показаны.

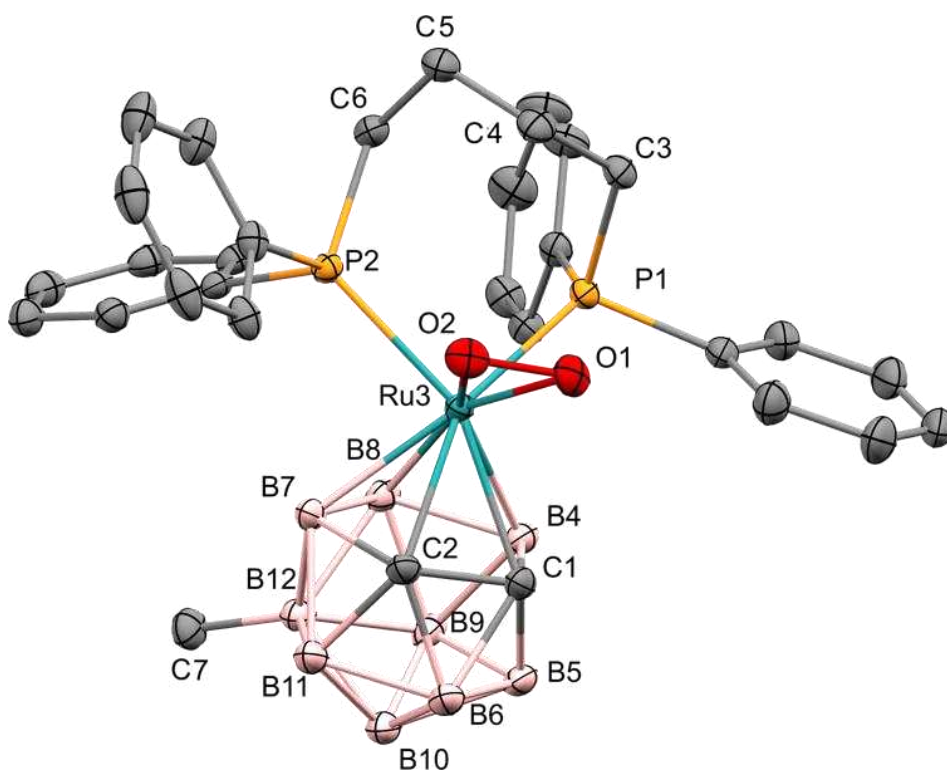


Рисунок 68. Молекулярная структура комплекса **28**. Атомы водорода не показаны.

Два других соединения, содержащие координированную молекулу кислорода, были выделены в виде побочных продуктов в ходе получения их хлорсодержащих аналогов (схемы 72 и 79). Строение комплексов **20** и **28** является типичным для представленного класса соединений. Здесь атом рутения координирован на открытую плоскость двухзарядного карборанового лиганда и связан с двумя атомами фосфора и двумя атомами кислорода, который также связан с атомом рутения за счет координации по π -связи.

Таблица 6. Значения основных длин связи и валентных углов для кислородных комплексов **37**, **20** и **28**.

	37	20	28
Значения длин связей, Å			
Ru-P1	2,370	2,366	2,362
Ru-P2	2,382	2,363	2,368
Ru-O1	2,031	2,040	2,044
Ru-O2	2,043	2,043	2,053
O1-O2	1,403	1,405	1,391
Ru-C1	2,293	2,292	2,278
Ru-C2	2,289	2,286	2,287
Ru-B8	2,256	2,278	2,251
Ru-B7	2,257	2,271	2,264
Ru-B4	2,269	2,271	2,252
C1-C2	1,602	1,595	1,593
Значения углов, град.			
P-Ru-P	88,92	92,47	88,57
O1-Ru-O2	40,29	40,27	39,69

В таблице 6 приведены основные геометрические параметры молекул. Длина связи кислород-кислород лежит в диапазоне от 1,391-1,405 Å, что существенно больше, чем в молекуле O₂ (1,21 Å), но несколько меньше, чем в молекуле пероксида водорода (1,458 Å) и сопоставимо с длинами аналогичной связи в известных кислородсодержащих комплексах рутения [101-103].

Следует отметить, что в случае комплекса **20** с DPEphos в качестве лиганда, угол P-Ru-P имеет большее значение.

Выше было отмечено, что образование кислородсодержащих комплексов наблюдается и при получении других комплексов с XantPhos и NiXantPhos (схема 70). Образование соответствующих комплексов **14** и **15** было зафиксировано методом времяпролетной МАЛДИ-масс спектрометрии и ВЭЖХ. На рисунке 69 представлены фрагменты масс-спектров, зарегистрированных для полученных соединений. В них отчетливо наблюдаются сигналы от молекулярных катионов. При этом для комплекса с **14** наряду с ним виден продукт фрагментации с выбросом HOO^- аниона.

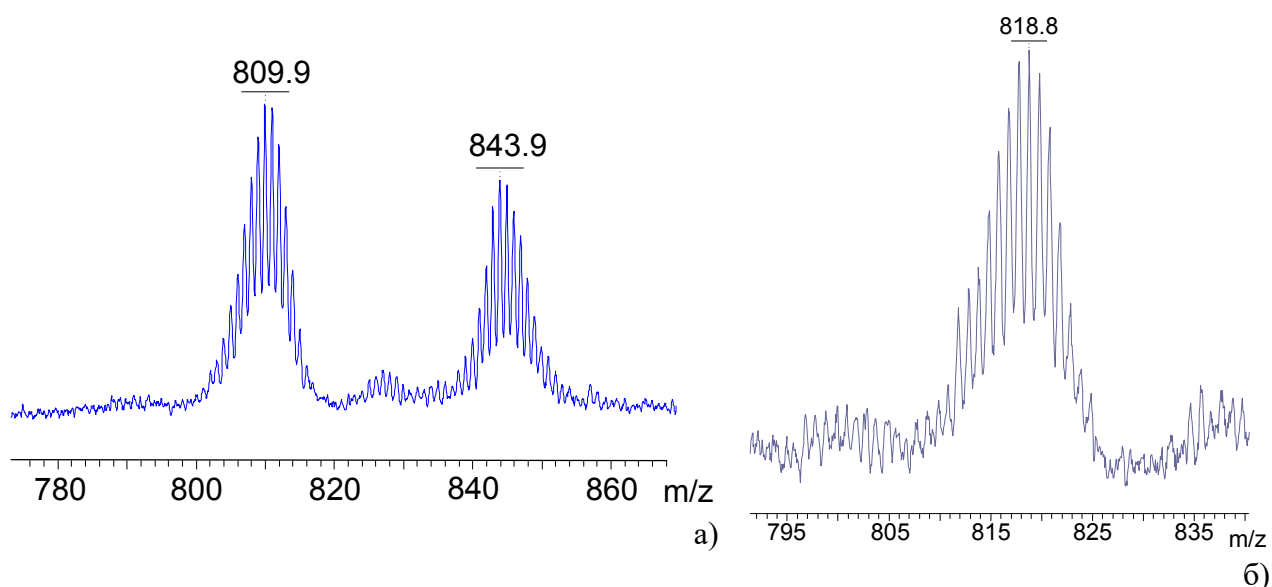


Рисунок 69. Фрагменты масс-спектров, зарегистрированных для соединений **14** (а) и **15** (б) в режиме обнаружения катионов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что 16-электронные комплексы рутения (II), образующиеся при диссоциации лабильных нитрильных лигандов либо в процессе восстановления соединений Ru(III) являются крайне реакционноспособными частицами и в отсутствии других лигандов могут координировать на себе молекулу кислорода с образованием координационно-насыщенных соединений.

2.6. 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 [104-106]. Варьирование лигандным окружением металла позволяет настраивать катализатор для проведения тех или иных процессов.

С целью определения величин окислительно-восстановительных потенциалов комплексов и выявления корреляций между их значениями, особенностями строения и эффективностью применения рутенакарборановых кластеров в процессах контролируемой радикальной полимеризации были проведены исследования синтезированных соединений 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.

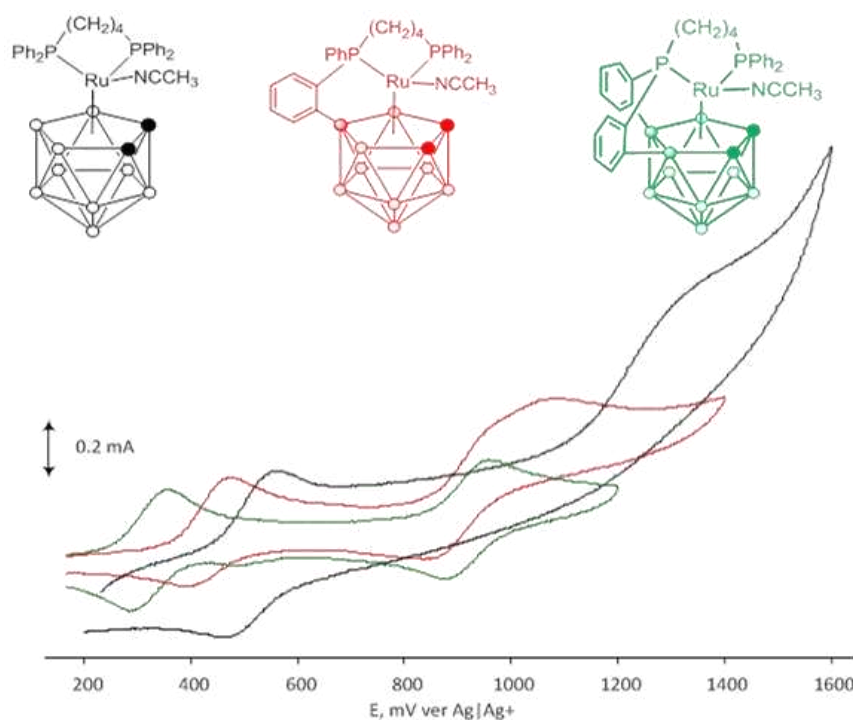


Рис.70. Кривые ЦВА, зарегистрированные для рутенакарборанов **2**, **4**, **6** в 1,2-дихлорэтано ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит - $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

На рисунке 70 приведены вольтамперограммы, зарегистрированные для карборановых комплексов рутения (II) с ацетонитрильными лигандами. Представленные кривые, а также данные, приведенные в таблице 7, свидетельствуют о том, что окислительный переход Ru(II)-Ru(III) протекает обратимо для всех трех соединений. При этом наличие *орто*-фениленциклоборированных фрагментов: одного в комплексе **2** и двух в комплексе **4** приводит к снижению значения окислительно-восстановительного потенциала $E_{1/2}$. Снижение потенциала окисления, свидетельствующее о возрастании электронной плотности на атоме металла коррелирует с данными рентгеноструктурного анализа соединений, приведенными в табл.1. Согласно им в ряду $\mathbf{6} \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{4}$ происходит уменьшение длины связи Ru-P_2 , свидетельствующее о большем перекрывании атомных орбиталей рутения и фосфора.

Таблица 7. 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	0
комплекс		6	7	8	2	9	10	4	22
Переход Ru(II)- Ru(III)	E_{pa} , В	0,367	0,400	0,366	0,284	0,291	0,285	0,164	0,287
	E_{pc} , В	0,280	0,273	0,283	0,211	0,204	0,204	0,093	0,192
	$E_{1/2}$, В	0,325	0,320	0,326	0,248	0,247	0,244	0,128	0,240
Переход Ru(III)- Ru(IV)	E_{pa} , В	1,16	0,848	0,750	0,630	0,680	0,690	0,763	0,949
	E_{pc} , В	-	-	-	-	-	-	0,685	-
	$E_{1/2}$, В	-	-	-	-	-	-	0,725	-

Следует отметить, что характер дальнейшего окисления частиц до формального состояния окисления Ru(IV) зависит от наличия *орто*-фениленциклоборированных фрагментов. В случае кластера **6**, не содержащего данных фрагментов, происходит необратимое окисление. Окисления комплекса **2** также является необратимым, однако на кривой ЦВА присутствует небольшой сигнал обратного процесса восстановления. В то же время соединение **4** с двумя *орто*-фениленциклоборированными фрагментами показывает обратимый характер окисления с четко выраженными переходами. Полученные результаты коррелируют с ранее опубликованными данными о влиянии *орто*-фениленциклоборированных фрагментов на значения окислительно-восстановительных потенциалов хлорсодержащих рутенакарборанов [85].

Следует отметить, что соединения **7-10**, содержащие в своей структуре акрилонитрильный и бензонитрильный лиганды характеризуются окислительно-восстановительными потенциалами, близкими к таковым для соответствующих ацетонитрильных производных **2** и **6**. Соответствующие кривые ЦВА приведены на рис. 71. Они также характеризуются обратимым переходом Ru(II)-Ru(III), тогда как переход Ru(III)-Ru(IV) является необратимым. Отсутствие влияния природы радикала (алкильный, винильный, ароматический) в нитрильном лиганде на величину электронной плотности на атоме металла коррелирует со слабой связью между рутением и нитрильными лигандами.

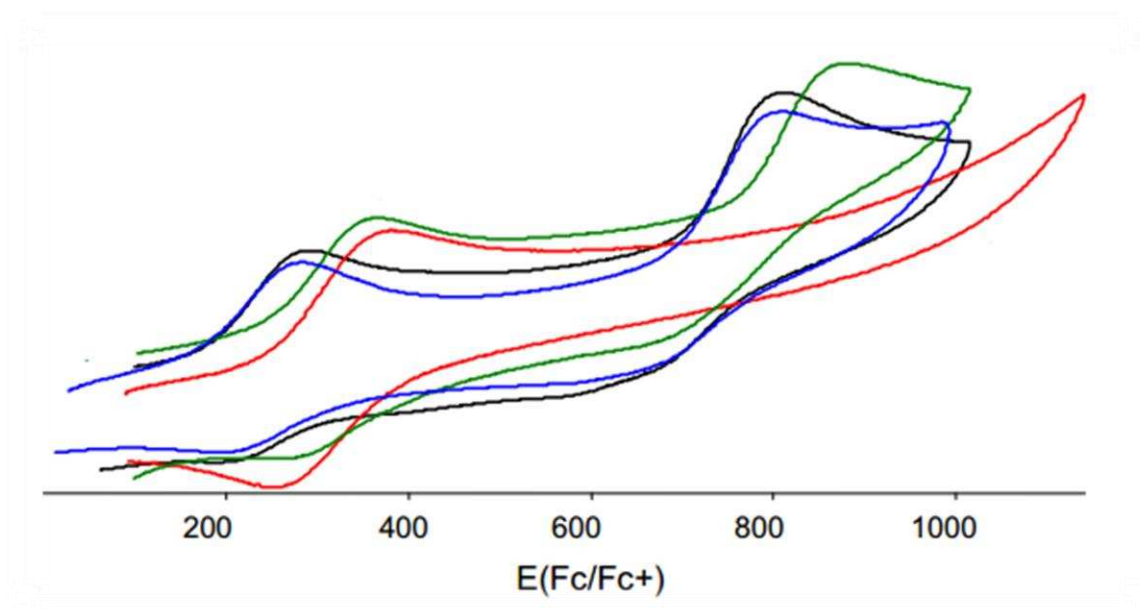


Рис.71. Кривые ЦВА, зарегистрированные для рутенакарборанов **7**, **8**, **9**, **10** в 1,2-дихлорэтане ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит - $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Комплекс **22**, содержащий в своей структуре 1,2-бис(дифенилфосфино)этановый лиганд, также характеризуется обратимым переходом Ru(II)-Ru(III). При этом, как и в ранее рассмотренном ряду хлорсодержащих комплексов Ru(III), его окисление происходит при более низком значении потенциала относительно производного на основе dppb [85].

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, приведенных на рис. 72 и 73, однако приводит к их смещению в область низких потенциалов (табл. 8). Так, комплекс Ru(IV) **27** претерпевает необратимый переход с максимумом пика тока при 960 мВ. Соединения **30** и **31** претерпевают обратимое восстановление Ru(III)-Ru(II) при величине потенциалов -423 и -464 мВ относительно ферроцена соответственно. Окисление комплекса **30** 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 **31**, содержащий два *орто*-фениленциклоборированных фрагмента, претерпевает обратимое окисление при $E_{1/2} = 555$ мВ относительно ферроцена. Смещение окислительно-восстановительного потенциала в отрицательную область по сравнению с незамещенными аналогами говорит о том, что метильный заместитель, связанный с атомом бора, следует рассматривать как электронодонор несмотря на большую электроотрицательность атома углерода относительно бора, что согласуется с обсужденными выше результатами исследования комплексов методом спектроскопии ЯМР.

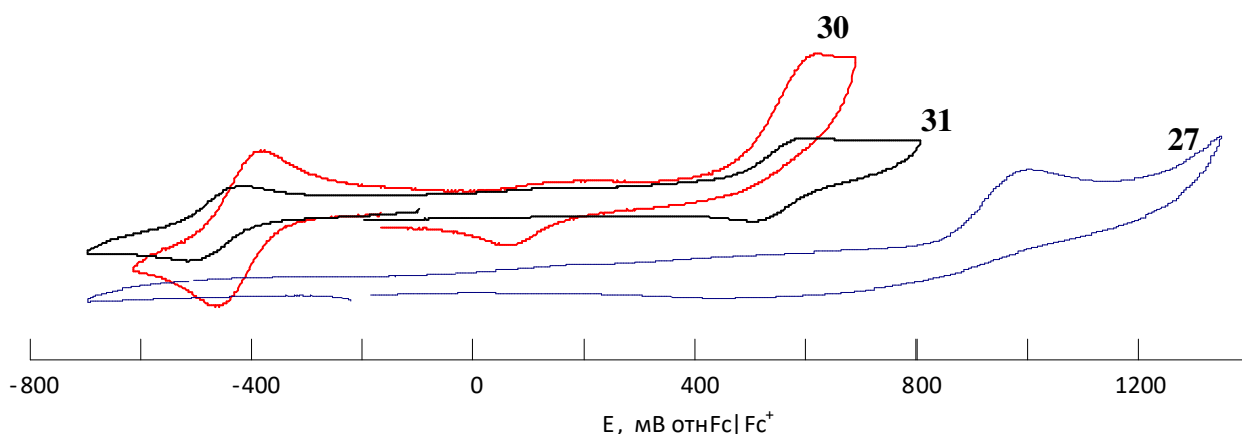


Рис. 72. Кривые ЦВА, зарегистрированные для рутенакарборанов **27**, **30** и **31** в 1,2-дихлорэтаноле ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит - $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Таблица 8. Значения окислительно-восстановительных потенциалов синтезированных карборановых кластеров рутения на основе замещенных *нидо*-карборановых лигандов, зарегистрированные 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. Потенциалы приведены относительно потенциала окисления ферроцена как внутреннего стандарта.

комплекс		30	31	35	36
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

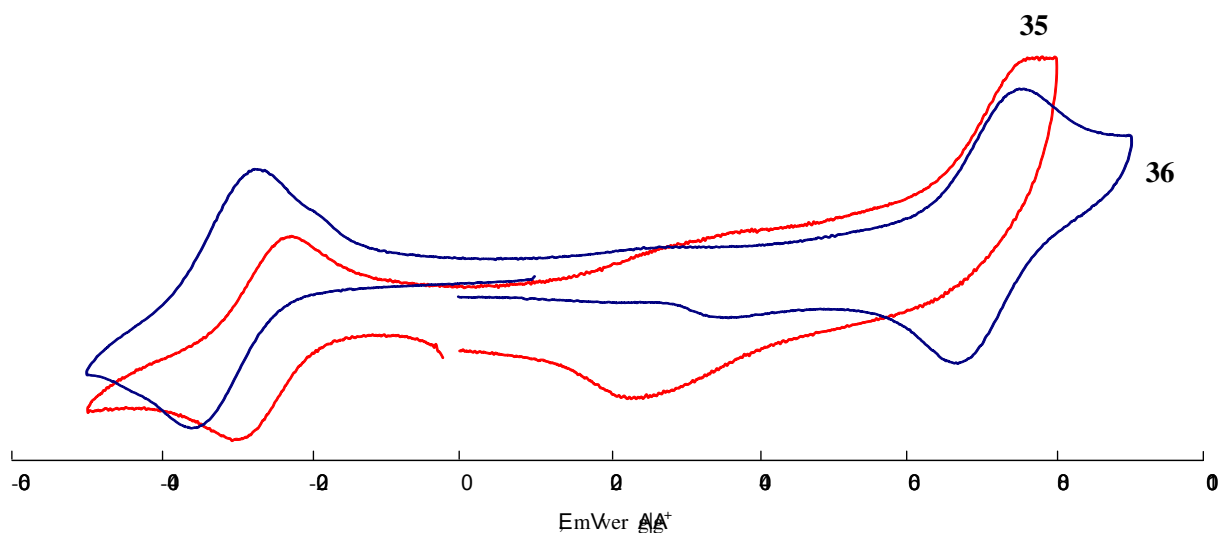


Рис.73. Кривые ЦВА, зарегистрированные для рутенакарборанов **35** и **36** в 1,2-дихлорэтано ($C = 3 \times 10^{-3}$ М). Фоновый электролит - $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Исследование комплексов **35** и **36** на основе диметилзамещенного *нидо*-карборана показало, что введение второго заместителя приводит к дальнейшему смещению потенциала перехода Ru(III)-Ru(II) в отрицательную

область (табл. 8). При этом сохраняется обратимый характер перехода Ru(III)-Ru(II). Окисление комплекса **35** протекает необратимо при значении анодного потенциала 576 мВ. Для комплекса **36**, так же, как и для комплекса **31**, наблюдается обратимый переход Ru(III)-Ru(IV) при 530 мВ. Стоит отметить, значения потенциалов перехода Ru(III)-Ru(II) для дизамещенных соединений ниже примерно на 30 мВ, чем для монозамещенных комплексов, тогда как введение первого метильного заместителя приводит к снижению потенциала примерно на 70 мВ (в сравнении с данными [85]).

Таким образом, можно утверждать, как введение метильных заместителей в нижний пояс лиганда, так и образование *орто*-фениленциклоборированных фрагментов приводят к снижению потенциала перехода Ru(II)-Ru(III). Образование *орто*-фениленциклоборированных фрагментов может быть рассмотрено в качестве внутримолекулярного замещения атома водорода в карборановой корзине на ароматический заместитель, что логично связывает между собой наблюдаемые явления. Каждый из предложенных подходов или их сочетание являются способами получения новых кластеров рутения, представляющих интерес в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации.

Полученные в рамках работы карборановые кластеры рутения были исследованы в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), протекающей по механизму ATRP. В таблице 9 представлены результаты проведенных экспериментов, свидетельствующие о том, 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 наблюдаются при использовании в качестве катализаторов соединений на основе замещенных *нидо*-карборановых лигандов **33–35**. В присутствии указанных соединений образуются образцы, характеризующиеся наименьшими коэффициентами полидисперсности и хорошим соотношением между экспериментально

полученными и теоретически рассчитанными значениями среднечисленной молекулярной массы.

Комплексы с хелатными POP-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 9. Результаты полимеризации MMA в системах с участием карборановых комплексов рутения в присутствии 25 об. % толуола. $[MMA]:[CCl_4]:[Ru]:[i-PrNH_2] = 10000:25:1:40$. $T=40^{\circ}C$.

Комплекс	Время, ч	Конверсия, %	M_n , теор	M_n	M_w/M_n
12	2	47	18800	17200	1,60
13	2	54	21600	16500	1,77
16	2	62	24800	19100	1,59
17	2	53	21200	21700	1,85
19	2	45	18000	43200	1,98
21	2	60	24000	70000	1,94
27	11	99	38000	41800	1,40
30	12	66	26400	28600	1,38
31	12	62	22400	21200	1,47
33	4	99	39600	56200	1,38
35	12	56	24800	30700	1,38
36	12	94	37600	39200	1,34

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.

Экспериментальная часть

Реакции проводили в атмосфере аргона. Толуол ($T_{\text{кип}}=110^{\circ}\text{C}$) и бензол ($T_{\text{кип}}=80^{\circ}\text{C}$), используемые в синтезах, очищали перегонкой в атмосфере аргона, над металлическим натрием. Гексан ($T_{\text{кип}}=68^{\circ}\text{C}$), хлористый метилен ($T_{\text{кип}}=40^{\circ}\text{C}$) сушили над гидридом кальция и перегоняли. Абсолютизацию метанола проводили перегонкой над металлическим магнием, активированным йодом. Выделение продуктов методом колоночной хроматографии и их очистку кристаллизацией осуществляли на воздухе. Для хроматографирования использовали силикагель марки Macherey-Nagel (230-400 mesh). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Agilent DD2 NMR (400 МГц).

Хроматографический анализ методом ВЭЖХ проводился на приборе Knauer с использованием колонки Kromasil-CN (300 мм) и смеси хлористый метилен – н-гексан (1:3) в качестве элюента.

Синтез калиевой соли карборанового моноаниона [нидо-7,8- $\text{H}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$].

К перемешиваемому раствору о-карборана (8г; 0,06 моль) в 140 мл этанола присыпали гидроксид калия (9,50 г, 0.17 моль) и кипятили 12 часов с обратным холодильником. Контроль над протеканием реакции проводили методом тонкослойной хроматографии на силикагеле. По окончании реакции реакционную смесь охладили до комнатной температуры, пропустили через нее CO_2 для удаления избытка гидроксида калия. Выпавший осадок карбоната калия отфильтровали. В маточный раствор повторно пропустили двуокись углерода. Упарили маточный раствор и сушили над P_2O_5 в вакууме.

Синтез рутений трис(трифенилфосфин) дихлорида.

9 г трифенилфосфина и 1,5 г $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ поместили в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, и откачали через трубку для барботирования газа. Прибавили через воронку 300 мл абсолютизированного аргонированного метанола. Раствор довели до кипения и кипятили в течение 5 минут. После этого охладили и перефильтровали в аргоне. Промыли колбу

еще 20 мл метанола. Кипятили полученную смесь в течение 4-х часов. После этого отфильтровали образовавшийся комплекс в атмосфере аргона. Промыли осадок метанолом (2*20 мл) и абсолютным эфиром.

Синтез экзо-нидо-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈

11.

Поместили 300 мг рутений трис(трифенилфосфин)дихлорида (0,3 ммоль) и 62 мг калиевой соли *нидо*-карборана (0,344 ммоль) в колбу Шленка, добавили 20 мл бензола и поместили в колбу магнитную мешалку. Реакция протекает при постоянном перемешивании, поддерживали температуру 25-27 °С. Время реакции 24 часа. Полученный раствор красного цвета упарили, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя ярко-красную полосу комплекса бензолом. Затем продукт перекристаллизовывали с помощью гексана и получили 268,2 мг (83%)

Синтез комплекса 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-H-3-Cl-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁

5.

В колбу Шленка загрузили 223,3 мг (0,28 ммоль) *экзо-нидо-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈* комплекса и 131,7 мг 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана в 20 мл бензола. Смесь кипятили 2 часов при 80 °С на масляной бане. Растворитель упарили, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя полосу оранжевого цвета комплекса смесью бензол/ *n*-гексан (1:1). Выход соединения составил 139,1 мг (71%).

Синтез комплексов [3-Cl-3,3,8-{Ph₂P(CH₂)₄PPh-μ-(C₆H₄-орто)}-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] 1 и [3-Cl-3,3,-{Ph₂P(CH₂)₄P-μ-7,8-(C₆H₄-орто)₂}-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] 3.

В колбу Шленка загрузили 340 мг (0,48 ммоль) 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-H-3-Cl-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**5**) и 0,5 мл четыреххлористого углерода в 25 мл толуола. Смесь кипятили 7 часов при 95°С на масляной бане. Растворитель упарили, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя полосу ярко-красного цвета **1** смесью бензол/гексан. Выход соединения

составил 263 мг (77,7%). Собирали второй продукт реакции **3**, получили 35,7 мг (10,5%) желтого комплекса.

*Синтез комплекса [3-NCMe-3,3,8-{Ph₂P(CH₂)₄PPh-μ-(C₆H₄-орто)}-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] **2**.*

В колбу загрузили 30мг (0,04 ммоль) комплекса **1**, залили 2 мл хлористого метилена/ 2мл ацетонитрила и 184 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция проходила при комнатной температуре, в течение часа. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали ацетонитрил. Элюировали полосу ярко-желтого цвета, упарили растворитель в вакууме, получили 26,7 мг (88,4%) аналитически чистого продукта. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, 25° C), δ(м.д.): 1,40 (с, уш, 1H, CH_{карб}), 1,49 (м, 1H, о-C₆H₄(Ph)P(CH₂)CH₂CH(CH₂)₂PPh₂), 1,78 (м, 3H, о-C₆H₄(Ph)P(CH₂)CH₂CH(CH₂)₂PPh₂ + о-C₆H₄(Ph)P(CH₂)₂CH₂CH₂PPh₂), 2,18 (с, 3H, CH₃CN), 2,29 (м, 1H, о-C₆H₄(Ph)P(CH₂)₃CH₂CH₂PPh₂), 2,90 (м, 3H, о-C₆H₄(Ph)P(CH₂)₃CH₂CH₂PPh₂ + о-C₆H₄(Ph)PCH₂(CH₂)₃PPh₂), 3,12 (с, уш, 1H, CH_{карб}), 7,1-7,7 (ряд м., 19H, ароматических колец); ³¹P{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, 25 °C), δ(м.д.) 35,7 (д, 1 P, J=40,39), 61,1 (уш. д, 1 P, J= 40,39); ¹¹B {¹H} ЯМР (CD₃CN, 25 °C), δ(м.д.): 29,4 (1B), 22,9 (1B), 18,4(1B), 16,4(1B), 14,0(1B), 10,5(1B), 6,5 (1B), 5,0 (1B), 9,6 (1B); ³¹P{¹H} ЯМР (CD₃CN, 25°C), δ(м.д.) 36,2 (д, 1 P, J =40,0), 58,8 (уш. д, 1 P, J=40,0); IR (KBr, см⁻¹), ν C≡N 2252.

*Синтез комплекса [3-NCMe-3,3,-{Ph₂P(CH₂)₄P-μ-7,8-(C₆H₄-орто)₂}-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] **4**.*

Загрузили в колбу Шленка 39,4мг (0,05 ммоль) комплекса **2**, залили 2 мл хлористого метилена/ 2мл ацетонитрила и 242 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция проходила при комнатной температуре. Время реакции 1,5

часа. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали ацетонитрил. Элюировали полосу ярко-желтого цвета, упарили растворитель в вакууме, получили 25 мг (63,5%) аналитически чистого продукта. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ЯМР (ацетон- d_6 , 25 °C), $\delta(\text{м.д.})$: 1,31 (м, 1H, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CHN}(\text{CH}_2)\text{P}$), 1,52 (м, 1H, $\text{P}(\text{CH}_2)\text{CHN}(\text{CH}_2)_2\text{P}$), 1,86 (с, уш, 1H, CH_{carb}), 1,93-2,00 (ряд м., 2H, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CHN}(\text{CH}_2)\text{P}$ + $\text{P}(\text{CH}_2)\text{CHN}(\text{CH}_2)_2\text{P}$), 2,37, (с, 3H, CH_3CN), 2,53 (т. д., 1H, $\text{PCHN}(\text{CH}_2)_3\text{P}$), 2,82 (м, 1H, $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CHNP}$), 3,16 (т. д., 1H, $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CHNP}$), 3,38 (с, уш, 1H, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3,70 (м, 1H, $\text{PCHN}(\text{CH}_2)_3\text{P}$), 6,89-7,55 (ряд м, 18H, $\text{C}_6\text{H}_5+\text{C}_6\text{H}_4$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ацетон- d_6 , 25 °C): 30,33 (д, 1 P, $J=41,16$) 73,99 (д, 1 P, $J=41,16$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ацетон- d_6 , 25 °C), $\delta(\text{м.д.})$: 26,4 (2 B), 20,0 (1 B), 17,8 (1 B), 10,1 (1 B), 8,6 (1 B), 3,2 (1 B), 2,0 (1 B), 6,3 (1 B); $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), $\delta(\text{м.д.})$: 1,34 (м, 1H, $(\text{o-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CHN}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$), 1,49 (уш. 1H, $(\text{o-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{CHN}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$), 1,88-1,94 (м, ряд м., 3H, $\text{CH}_{\text{карб}}$ + $(\text{o-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CHN}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$ + $(\text{o-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{CHN}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$), 2,14 (с, 3H, CH_3CN), 2,37 (м, 1H, $(\text{o-C}_6\text{H}_4)_2\text{PCHN}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$), 2,81 (м, 2H $(\text{o-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{PPh}_2$), 3,21 (с, уш, 1H, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3,53 (м, 1H, $(\text{o-C}_6\text{H}_4)_2\text{PCHN}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C): 30,60 (д, 1 P, $J=41,08$), 73,47 (д, 1 P, $J=41,08$); ИК (KBr, см^{-1}) $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ 2250.

Синтез комплекса 3,3-($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$)-3-NCMe-клозо-3,1,2- $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$

6.

Поместили в колбу 12,2мг (0,017 ммоль) комплекса **5**, залили 2 мл хлористого метилена, 2 мл ацетонитрила и 74,6 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция длилась 1,5 часа, при комнатной температуре. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали ацетонитрил. Элюировали полосу ярко-желтого цвета, упарили растворитель в вакууме, получили 11,8 мг (96,2%)

аналитически чистого продукта. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), $\delta(\text{м.д.})$: 1,72 (м, уш, 4Н, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2,19 (с, 3Н, CH_3CN), 2,4-2,5 (м, уш, 4Н 2 $\text{CH}_{\text{карб}}$ + $\text{PCHNCH}_2\text{CH}_2\text{CHNHP}$), 2,88 (м, 2Н, $\text{PCHNCH}_2\text{CH}_2\text{CHNHP}$), 7,30-7,5 (м, 20Н, Ph-кольца); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), $\delta(\text{м.д.})$ 41,45 (с); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), δ (м.д.) 23,8 (3 В), 11,5 (2 В), 9,0 (2 В), 6,4 (1 В), 1,3 (1 В); ИК (KBr, см^{-1}) $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ 2252.

Синтез комплекса 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-NCCNCH₂-κлозо-3,1,2-
RuC₂B₉H₁₁ 7.

Поместили в колбу 19 мг (0,027 ммоль) комплекса **5**, залили 2 мл хлористого метилена, 2 мл акрилонитрила и 116 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция длилась 1,5 часа, при температуре 40°C. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали смесь гексан/этилацетат (1:1). Элюировали полосу ярко-желтого цвета, упарили растворитель в вакууме, получили 18,86 мг (96,9%) аналитически чистого продукта. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), $\delta(\text{м.д.})$: 1,72–1,74 (м, уш, 4Н, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2,4–2,5 (м, уш, 4Н 2 $\text{CH}_{\text{карб}}$ + $\text{PCHNCH}_2\text{CH}_2\text{CHNHP}$), 2,92 (м, 2Н, $\text{PCHNCH}_2\text{CH}_2\text{CHNHP}$), 5,79 (д, 1Н NC–CH=CH₂), 6,01 (д, 1Н NC–CH=CH₂), 6,04 (д, 1Н NC–CH=CH₂), 7,30–7,5 (м, 20Н, Ph-кольца); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C), $\delta(\text{ppm})$ 41,12 (s); ИК (KBr): 2213 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) см^{-1} .

Синтез комплекса 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-NCC₆H₅-κлозо-3,1,2-
RuC₂B₉H₁₁ 8.

Поместили в колбу 20 мг (0,028 ммоль) комплекса **5**, залили 2 мл хлористого метилена, 2 мл бензонитрила и 122,3 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция длилась 1,5 часа, при комнатной температуре. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В

качестве элюента использовали смесь гексан/этилацетат (1:1). Элюировали полосу ярко-желтого цвета, упарили растворитель в вакууме, получили 14,8 мг (67,5%) аналитически чистого продукта. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), $\delta(\text{м.д.})$: 1,75 (м, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2,44 (м, 1H $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2,47 (м, 1H $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2,53 (с, уш, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 2,9–3,0 (м, уш. 2H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 7,3–7,7 (м, 25H, Ph-кольца); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), $\delta(\text{м.д.})$ 41,31 (с). ИК (KBr): 2208 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) см^{-1} .

*Синтез комплекса [3- CH_2CHCN -3,3,-{ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{P}$ - μ -7,8-(C_6H_4 -орто)}-
клиззо-3,1,2- $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$] **9**.*

Загрузили в колбу Шленка 21,4 мг (0,03 ммоль) комплекса **1**, залили 2 мл хлористого метилена/ 2мл ацетонитрила и 131 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция проходила при комнатной температуре. Время реакции 1,5 часа. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали ацетонитрил. Элюировали полосу ярко-желтого цвета, упарили растворитель в вакууме, получили 12,8 мг (58,4%) аналитически чистого продукта. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), $\delta(\text{м.д.})$: 1,42 (с, уш, 1H, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 1,6–1,8 (м, 4H, $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{Ph})\text{P}(\text{CH}_2)\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ + $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{Ph})\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), 2,28 (м, 1H, $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{Ph})\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{PPh}_2$), 2,91 (м, 3H, $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{Ph})\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{PPh}_2$ + $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{Ph})\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$), 3,12 (с, уш, 1H, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 5,76 (4 д., $^1\text{H NC-CH=CH}_2$), 6,03 (д, 1H NC-CH=CH_2), 6,1 (д, 1H NC-CH=CH_2), 7,1–7,7 (ряд м., 19 H, ароматических колец); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), $\delta(\text{м.д.})$ 35,6 (д, 1P, $J = 39,6$), 61,4 (br. д, 1P, $J = 39,6$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_3CN , 25 °C), $\delta(\text{ppm})$: -29,9 (1B), -20,2 (1B), -16,0 (1B), -14,5 (уш., 2B), -12,0 (1B), - 5,4 (2B), 12,7 (1B). ИК (KBr): 2218 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$).

*Синтез комплекса [3-C₆H₅CN-3,3,-{Ph₂P(CH₂)₄P-μ-7,8-(C₆H₄-орто)}-
клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] 10.*

Загрузили в колбу Шленка 19,6 мг (0,028 ммоль) комплекса **1**, залили 2 мл хлористого метилена/ 2мл ацетонитрила и 120 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция проходила при комнатной температуре. Время реакции 1,5 часа. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали ацетонитрил. Элюировали полосу ярко-желтого цвета, упарили растворитель в вакууме, получили 11 мг (51,1%) аналитически чистого продукта. ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, 25 °C), δ(м.д.): 1,48 (с, уш, 1H, CH_{карб}), 1,78 (м, 4H, o-C₆H₄(Ph)P(CH₂)CH₂(CH₂)₂PPh₂ + o-C₆H₄(Ph)P(CH₂)₂CH₂CH₂PPh₂), 2,30 (м, 1H, o-C₆H₄(Ph)P(CH₂)₃CH₂CH₂PPh₂), 2,96 (м, 3H, o-C₆H₄(Ph)P(CH₂)₃CH₂CH₂PPh₂ + o-C₆H₄(Ph)PCH₂(CH₂)₃PPh₂), 3,21 (с, уш, 1H, CH_{карб}), 7,0–7,9 (ряд м., 14 H, ароматических колец); ³¹P{¹H} ЯМР (CD₂Cl₂, 25 °C), δ(м.д.) 35,5 (д, 1P, J = 39,61), 61,5 (уш. д, 1P, J = 39,61); ¹¹B {¹H} ЯМР (CD₃CN, 25 °C), δ(м.д.): -29,9 (1B), -20,0 (1B), -16,0 и -14,8(уш, 3B), -11,8(1B), -5,34 (2B), 12,7 (1B); ИК (KBr): 2214 (ν(C≡N)) см⁻¹.

*Синтез комплекса 3,3-XantPhos-3-Cl-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ 12 и 3,3-
XantPhos-3-O₂-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ 14.*

Поместили в колбу 110 мг (0,138 ммоль) комплекса *exo*-5,6,10-[Cl(Ph₃P)₂Ru]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-*nido*-7,8-C₂B₉H₈ и 87 мг (0,151 ммоль) XantPhos, после чего содержимое колбы трижды дегазировали и затем заполнили колбу аргоном, прилили к содержимому колбы 15 мл аргонированного бензола. Процесс проводили при 80°C в течение трех часов. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали бензол. Элюировали две полосы красного и ярко-алого цвета соответственно, упарили растворитель в

колбах в вакууме до объема порядка 2 мл, после чего прибавили по 20 мл гексана и оставили кристаллизоваться на ночь. Получили 50,8 мг (43,5%) и 8,3 мг (7%) аналитически чистых продуктов. **12**: ЭПР ($C_6H_5CH_3-CH_2Cl_2$, 150 K): $g_1 = 2.502$, $g_2 = 2.049$, $g_3 = 1.942$; ИК (KBr): 2574 ($\nu(B-H)$) cm^{-1} .

*Синтез комплекса 3,3-NiXantPhos-3-Cl-клозо-3,1,2- $RuC_2B_9H_{11}$ **13** и 3,3-NiXantPhos-3- O_2 -клозо-3,1,2- $RuC_2B_9H_{11}$ **15**.*

Поместили в колбу 130 мг (0,163 ммоль) *exo*-5,6,10-[Cl(Ph₃P)₂Ru]-5,6,10-(μ -H)₃-10-H-нидо-7,8- $C_2B_9H_8$ и 99,2 мг (0,180 ммоль) NiXantPhos, после чего содержимое колбы трижды дегазировали и затем заполнили колбу аргоном, прилили к содержимому колбы 15 мл аргонированного бензола. Реакция длилась 2 часа, при 80 °C. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали смесь бензол-гексан. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали смесь бензол/гексан. Элюировали две полосы красного и ярко-алого цвета соответственно, упарили растворитель примерно до 7 мл с использованием роторного насоса, после чего долили гексан и осадили, получили 57,8 мг (43 %) и 5,2 мг (3,8 %) аналитически чистых продуктов. **13**: ЭПР ($C_6H_5CH_3-CH_2Cl_2$, 150 K): $g_1 = 2.524$, $g_2 = 2.043$, $g_3 = 1.937$. ИК (KBr): 2568 ($\nu(B-H)$) cm^{-1}

*Синтез комплекса 3,3-XantPhos-3- CH_3CN -клозо-3,1,2- $RuC_2B_9H_{11}$ **16**.*

В трубку Шленка загрузили 24 мг (0,028 ммоль) комплекса **12**, прибавили 2 мл хлористого метилена, 2 мл ацетонитрила и 120 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па путем замораживания в жидком азоте и откачке растворителя, после чего заполнили аргоном. Реакция проходила при

комнатной температуре в течение 2,5 часов. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. Используя смесь гексана и этилацетата в качестве элюента, элюировали полосу ярко-желтого цвета, после чего упарили растворитель в вакууме. После перекристаллизации из горячего ацетонитрила получили 10,5 мг (44%) аналитически чистого продукта. ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), δ : 6,73—7,62 (м, 26 H, Ph+XantPhos); 2,47 (с, 3 H, CH_3); 1,93 (с, 3 H, CH_3CN); 1,69 (с, 3 H, CH_3); 1,53 (уш.с, 2 H, $\text{C}_{\text{карб}}\text{H}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), δ : 35,21. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), δ : -25,3 (3 В), -11,3 (4 В), -5,48 (1 В), -0,43 (1 В). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2254 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$).

Синтез комплекса 3,3-NiXantPhos-3-CNMe-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ 17.

В колбу загрузили 25 мг (0,030 ммоль) комплекса **13**, залили 2 мл хлористого метилена/ 2мл ацетонитрила и 129 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция проходила при температуре 40 С, в течение 2,5 часов. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали ацетонитрил. Элюировали полосу ярко-желтого цвета, упарили растворитель в вакууме, получили 18,3 мг (73%) аналитически чистого продукта. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), δ : 29,25; ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2245 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$).

Синтез комплекса 3,3-dpePhos-3-Cl-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ 19 и 3,3-dpePhos-3-O₂-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ 20.

Поместили в колбу 110 мг (0,138 ммоль) комплекса 3-H-3Cl-3,3-(PPh₃)₂-closo-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ **1** и 104 мг (0,193 ммоль) dpetPhos, после чего содержимое колбы трижды дегазировали и затем заполнили колбу аргоном, прилили к содержимому колбы 15 мл аргонированного бензола. Реакция

длилась 1,5 часа, при 80 °С. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали смесь бензол/гексан. Элюировали две полосы красного и ярко-алого цвета соответственно, упарили растворитель примерно до 7 мл с использованием роторного насоса, после чего долили гексан и осадили, получили 73,9 мг (66,1%) и 9,2 мг (8,2%) аналитически чистых продуктов. **13:** ЭПР ($C_6H_5CH_3-CH_2Cl_2$, 150 К): $g_1 = 2.433$, $g_2 = 2.068$, $g_3 = 1.955$. ИК (KBr): 2562 ($\nu(B-H)$) cm^{-1}

*Синтез комплекса 3,3-dpePhos-3-CNMe-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ **21**.*

В колбу загрузили 25 мг (0,030 ммоль) комплекса **19**, залили 2 мл хлористого метилена/ 2мл ацетонитрила и 131 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция проходила при температуре 40 °С, в течение 2,5 часов. После окончания реакции смесь хроматографировали на колонке с силикагелем. В качестве элюента использовали ацетонитрил. Элюировали полосу ярко-желтого цвета, упарили растворитель в вакууме, получили 20,1 мг (80%) аналитически чистого продукта. 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °С), δ : 6,8—7,4 (м, 26 H, Ph+dpePhos); 1,99 (с, 3 H, CH_3CN); 2,45 (уш.с, 2 H, $C_{карб}H$). $^{31}P\{^1H\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °С), δ : 24,83; ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 2276 ($\nu(C\equiv N)$).

*Синтез комплекса CNMe-3,3-[κ^2 -dppe]-κлозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ **22**.*

60 мг (0.075 ммоль) *exo*-5,6,10-[Cl(Ph_3P)₂Ru]-5,6,10-($\mu-H$)₃-10-H-нидо-7,8- $C_2B_9H_8$ комплекса и 33 мг (0.083 ммоль) dppe загрузили в трубку Шленка, затем прилили 3 мл ацетонитрила и 320 мкл изопропиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция проходила при комнатной температуре, в течение 24 часов. В

результате получены желтые кристаллы и желтый раствор. Кристаллы перекристаллизованы из ацетонитрила, выход составил 46,5 мг (88,7 %). Раствор очищен на силикагелевой колонке элюент ацетонитрил/гексан/этилацетат, была элюирована широкая желтая полоса. Раствор упарили при пониженном давлении и полученный желтый продукт, который сушили в вакууме, получая 7 мг (9%) **22'**. **22**: ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 7,1-7,8 (м, 20 H, Ph), 2,80 (уш. с., 2H $\text{C}_{\text{карб}}\text{H}$), 2,56 и 2,42 (уш. м., 2H $-\text{CH}_2-$), 1,97 (с, 6 H, CH_3-CN координированная и сольватная молекулы); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 71,54; **22'**: ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 6,6-7,7 (м, 40 H, Ph), 2,77 (м., 8 H $-\text{CH}_2-$), 2,0, (уш. с, 2 H $\text{C}_{\text{карб}}\text{H}$), 2,16 (с, 3 H, CH_3-CN), -2,75 (с, 1 H, $\text{H}_{\text{экстра}}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 43,89; ^{11}B ЯМР (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): -11,78 (2 B), -17,24 (1 B), -17,95 (2 B), -21,78 (2 B), -33,77 (1 B); -38,26 (1 B).

*Синтез комплекса 3- $[\kappa^1\text{-dppe}]$ -3,3- $[\kappa^2\text{-dppe}]$ -клозо-3,1,2- $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ **24**.*

22 мг (0,034 ммоль) комплекса **22** и 28 мг (0,070 ммоль) dppe поместили в колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой. Добавляли 3 мл хлористого метилена. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Содержимое колбы перемешивали при комнатной температуре в течение 96 часов. Полученный желтый раствор после окончания реакции хроматографировали на колонке с силикагелем. Желтую полосу элюировали с колонки смесью метиленхлорид/н-гексан (1:1). Растворитель удалили и полученный продукт перекристаллизовывали из смеси CH_2Cl_2 /н-гексан с выходом 28,8 мг (85 %). ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д.): 7,58 (уш. т., 4 H, Ph), 7,34-7,12 (м. 28 H, Ph), 7,01 (т.д, 4 H, Ph), 6,57 (уш. т., 4 H, Ph), 2,42 (уш. м., 2H, $\text{Ru-P-CH}_2-\text{CH}_2-\text{P-Ru}$), 2,26-2,22, (м 4H, $\text{Ru-P-CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} + \text{Ru-P-CH}_2-\text{CH}_2-\text{P-Ru}$), 2,20 (уш.с., 2H $\text{C}_{\text{карб}}\text{H}$), 1,57, (уш. м., 2H $\text{Ru-P-CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25°C , δ , м.д. (J (Hz))): 62,63 (d, 2 P, $J = 33$, $\eta^2\text{-dppe}$), 34.09 (dd, 1 P, $J = 33$, 31, $\eta^1\text{-dppe}$), -12,42 (d, 1 P, $J = 31$, $\eta^1\text{-dppe}$).

*Синтез калиевой соли карборанового аниона [нидо-5-Ме-7,8- $C_2B_9H_{11}$]⁻ **25**.*

В колбу с отводом поместили магнитную мешалку, 100 мг (0,48 ммоль) $NH_3^+[нидо-5-Ме-7,8- C_2B_9H_{11}]^-(74)$, 29,6 мг (0,529 ммоль) КОН и прилили 8 мл метанола. Смесь перемешивали в течение 16 часов токе аргона при комнатной температуре. Смесь в колбе оставили на ночь в токе аргона для очистки вещества от триметиламина. Упарили получившийся раствор. Получившийся коричневатый осадок массой 76 мг (84,6%) сушили над P_2O_5 в вакууме.

*Синтез комплекса $[RuCl_2(Ph_2P(CH_2)_4PPh_2)(PPh_3)]$ **26**.*

В вытянутую колбу Шленка вместе с магнитной мешалкой поместили 300 мг (0,31 ммоль) $RuCl_2(PPh_3)_3$ и 82,2 мг (0,31 ммоль) 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана. Содержимое трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. В такую же колбу прилили 40 мл хлористого метилена и дегазировали перемораживанием в жидком азоте. Дегазированный хлористый метилен прилили в колбу с реактивами. Реакцию проводили в токе аргона при комнатной температуре в течение 1 часа. По окончании реакции перемешивание выключили, получившийся зеленый раствор частично упарили и прилили чистый этиловый спирт в соотношении 1:1. Колбу с полученной смесью оставили на двое суток для выпадения осадка. Масса полученного вещества зеленого цвета составила 28,3 мг (80%)

*Синтез комплекса $[3,3-(Ph_2P(CH_2)_4PPh_2)-3-Cl-3-H-клозо-9-Ме-3,1,2-RuC_2B_9H_{10}]$ **27** и $[3,3-(Ph_2P(CH_2)_4PPh_2)-3-O_2-3-H-клозо-9-Ме-3,1,2-RuC_2B_9H_{10}]$ **28**.*

В круглодонную колбу Шленка поместили 50,8 мг (0,059 ммоль) соединения **26** и 16,2 мг (0,0652 ммоль) калиевой соли **25**, прилили 10 мл аргонированного бензола. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция протекала при температуре

40°C на водяной бане в течение 4-х часов. Полученный коричневый раствор упарили, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя желтую и темно-красную полосы смесью бензол: *n*-гексан = 2: 1. После чего полученные продукты перекристаллизовали из смеси гексан – хлористый метилен и получили желтые кристаллы массой 29 мг (69%) и красные кристаллы массой 1,4 мг (3%) **27** и **28** соответственно. ^1H ЯМР для **27** (CD_2Cl_2 , 25 °C), δ (м.д): 7,3—8,0 (ряд м., 20 H, Ph-кольцо); 0,07 (с, 3 H, CH_3); 3,62 (уш.с, 1 H, $\text{C}_{\text{карб}}\text{H}$); 2,88 (уш.с, 1 H, $\text{C}_{\text{карб}}\text{H}$); -8,35 (с, H, Ru-H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), δ : 36,3 и 38,0 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), δ : -19,16 (3 B), -5,35 (4 B), 4,77 (1 B), 8,7 (1 B).

*Синтез комплекса [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-3-Н-клозо-9-Ме-3,1,2-
RuC₂B₉H₁₀] **29**.*

В колбу Шленка поместили 40 мг (0,056 ммоль) [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-3-Н-клозо-9-Ме-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] (**27**). Содержимое колбы дегазировали. Прилили 23 мл свежеперегнанного над натрием толуола. Колбу с обратным холодильником поместили на масляную баню. Реакцию проводили в токе аргона при температуре 80°C в течение 3 часов. По окончании реакции прилили 0,3 мл CCl_4 смесь остудили. Полученный раствор упарили и хроматографировали на колонке смесью бензол : *n*-гексан = 2 : 1. Получили фракцию коричневого цвета, упарили, высушили, остаток растворили в хлористом метиле и переосадили гексаном. Выход продукта составил 15,5 мг (38,8%). **29**: ЭПР ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}_2$, 150 K): $g_1 = 2.477$, $g_2 = 2.075$, $g_3 = 1.950$.

*Синтез комплексов [3,3,8-(Ph₂P(CH₂)₄PPh)-μ-(C₆H₄-o)-3-Cl-9-CH₃-3,1,2-клозо-RuC₂B₉H₉] **30** и [3,3,4,8-(Ph₂P(CH₂)₄P)-μ-(C₆H₄-o)₂-3-Cl-9-CH₃-3,1,2-клозо-RuC₂B₉H₈] **31**.*

В колбу Шленка поместили 84 мг (0,1883 ммоль) [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-3-Н-клозо-9-Ме-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀] (**27**). Содержимое колбы дегазировали. Прилили 23 мл свежеперегнанного над натрием толуола. Колбу с обратным холодильником поместили на масляную баню. Реакцию проводили в токе аргона при температуре 100°C в течение 5 часов. По окончании реакции прилили 0,3 мл CCl₄ смесь остудили. Полученный раствор упарили и хроматографировали на колонке смесью бензол : *n*-гексан = 2 : 1. Обе полученные фракции коричневого цвета, упарили, высушили, остаток растворили в хлористом метиле и переосадили гексаном. Массы полученных коричневых кристаллов составили 93,7 мг (70%) и 11,8 мг (9%) для продуктов **30** и **31** соответственно. **30** ЭПР (C₆H₅CH₃—CH₂Cl₂, 150 К): *g*₁ = 2,386, *g*₂ = 2,088, *g*₃ = 1,966. **31** ЭПР (C₆H₅CH₃—CH₂Cl₂, 150 К): *g*₁ = 2,316, *g*₂ = 2,089, *g*₃ = 1,978.

*Синтез калиевой соли карборанового аниона [нидо-5,6-Ме₂-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ **32**.*

К раствору NH₃⁺[нидо-5,6-Ме₂-7,8-C₂B₉H₁₁]⁻ (100 мг; 0,45 ммоль) в 8 мл метанола присыпали гидроксид калия (27,7 мг, 0,495 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. Смесь в колбе оставили на ночь в токе аргона для очистки вещества от триметиламина. Упарили получившийся раствор. Оставшийся белый осадок массой 81,5 мг (90%) сушили над P₂O₅ в вакууме.

*Синтез комплекса [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-3-Н-клозо-9,12-Ме₂-3,1,2-RuC₂B₉H₉] **33** и [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-O₂-3-Н-клозо-9,12-Ме₂-3,1,2-RuC₂B₉H₉] **34**.*

В круглодонную колбу Шленка поместили 20 мг (0,02325 ммоль) рутений трис(трифенилфосфин)дихлорида и 5,9 мг (0,0256 ммоль) калиевой

соли **32**, прилили 5 мл аргонированного бензола и поместили в колбу магнитную мешалку. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Реакция протекала при температуре 40°C на водяной бане в течение четырёх часов. Полученный коричневый раствор упарили, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя желтую и темно-красную полосы смесью бензол : *n*-гексан = 2 : 1. После чего полученные продукты перекристаллизовали из смеси гексан – хлористый метилен и получили желтые кристаллы массой 10 мг (59,3%) и красные кристаллы массой 2,3 мг (11,6%) **33** и **34** соответственно. ^1H ЯМР для **33** (CD_2Cl_2 , 25 °C), $\delta(\text{м.д})$: 7,3—7,8 (ряд м., 20 H, Ph-колец); 0,04 (с, 3 H, CH_3); 3,23 (уш.с, 2 H, $\text{C}_{\text{карб}}\text{H}$); -8,47 (с, H, Ru-H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), δ : 36,99. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_2Cl_2 , 25 °C), δ : -19,33 (3 В), -5,72 (2 В), -2,22 (1 В), -4,07 (1 В), -9,67 (1 В).

*Синтез комплексов [3-Cl-3,3,8-{Ph₂P(CH₂)₄PPh-μ-(C₆H₄-орто)}-клозо-9,12-Me₂-3,1,2-RuC₂B₉H₈] **35** и [3-Cl-3,3,4,8-{Ph₂P(CH₂)₄PPh-μ-(C₆H₄-орто)₂}-клозо-9,12-Me₂-3,1,2-RuC₂B₉H₇] **36**.*

Поместили магнитную мешалку и 81 мг (0,1116 ммоль) [3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-Cl-3-H-клозо-9,12-Me₂-3,1,2-RuC₂B₉H₉] (**33**) в круглодонную колбу Шленка. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления порядка 1,3 Па. Прилили 23 мл свежеперегнанного над натрием толуола. Колбу с обратным холодильником поместили на масляную баню. Реакцию проводили в токе аргона при температуре 110°C в течение 5 часов. По окончании реакции прилили 0,3 мл CCl_4 , выключили нагрев и остудили. Полученный раствор упарили и хроматографировали на колонке смесью бензол : *n*-гексан = 2 : 1. Обе полученные фракции, тёмно-коричневого и коричневого цвета, упарили, высушили и пересадили путем добавления гексана к их растворам в хлористом метиле. Массы полученных коричневых кристаллов составили 30 мг (37%) и 17 мг (21%) для продуктов **35** и **36** соответственно. **35** ЭПР ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}_2$, 150 K):

$g_1 = 2,380$, $g_2 = 2,085$, $g_3 = 1,968$. **36** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{Cl}_2$, 150 K): и $g_1 = 2,312$, $g_2 = 2,084$, $g_3 = 1,977$.

*Синтез комплекса 3,3-(Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)-3-O₂-closo-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ **37**.*

Поместили в колбу 12,2мг (0,017 ммоль) комплекса **6**, залили 2 мл хлористого 20 мкл изопропиламина. Растворение комплекса проходило в атмосфере аргона. После полного растворения комплекса в среде хлористого мителена, раствор убрали в холодильник (+5 °C) и ожидали выпадения кристаллов.

Список сокращений

AgBF₄	тетрафторборат серебра
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
CH₂CHCN	акрилонитрил
C₆H₆	бензол
C₆H₅CN	бензонитрил
CO	карбонильный лиганд
CH₂Cl₂	хлористый метилен
dpePhos	бис-(2-дифенилфосфино)-фениловый эфир
dppb	1,4-бис-(дифенилфосфино)-бутан
dppp	1,3-бис-(дифенилфосфино)-пропан
dppe	1,2-бис-(дифенилфосфино)-этан
Et₂O	диэтиловый эфир
EtOH	этанол
Me-	метильная группа
NCMe	ацетонитрил
N-XantPhos	4,6-бис-(дифенилфосфино)-феноксазин
PPh₃	трифенилфосфин
THF	тетрагидрофуран
XantPhos	4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен
ВЭЖХ	Высокоэффективная жидкостная хроматография
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс

Список литературы

1. Grimes, R. N. Carboranes. / R. N. Grimes: Academic press New York and London,-2011.-P.895.
2. Shapiro, I. The carborane series: $B_nC_2H_{n+2}$. I. $B_3C_2H_5$ / I. Shapiro, C.D. Good, R.E. Williams // J. Amer. Chem. Soc.-1962.-V.84.-№20.-P.3837-3840.
3. Bregadze, V.I. Dicarba-closo-dodecaboranes $C_2B_{10}H_{12}$ and Their Derivatives/ V.I. Bregadze // Chemical Reviews. – 1992. – V.92.-№2.-P.209 – 223.
4. Wiesboeck, R. A. Dicarbaundecaborane(13) and Derivatives / R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne // Journal of the American Chemical Society. – 1964. – V.86-№8.– P.1642–1643.
5. Hawthorne, M.F. Carbametallic boron hydride derivatives. I. Apparent analogs of ferrocene and ferricinium ion / M.F. Hawthorne., D.C. Young, P.A. Wegner // J. Amer. Chem. Soc.-1965. – V.87. -№8. -P.1818-1819.
6. Kazheva, O. N. First EOTT and BPDT-TTF based molecular conductors with $[8,8-Cl_2-3,3-Fe(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ anion – synthesis, structure, properties / O.N. Kazheva, D.M. Chudak, G.V. Shilov, I.D. Kosenko, G.G. Abashev, E.V. Shklyayeva, A.V. Kravchenko, V.A. Starodub, L.I. Buravov, O.A. Dyachenko, V.I. Bregadze, I.B. Sivaev // JOMC.-2021.-V.949.-P.121956
7. Tyurin, A.P. Synthesis and characterization of mixed-ligand ferracarboranes. Direct metalation of the nido-carborane $[nido-7,8-C_2B_9H_{12}]$ mono-anion with 14-e $[Ph_2P(CH_2)_nPPH_2]FeCl_2$ ($n = 2, 3$) / A.P. Tyurin, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, I.D. Grishin, D.I. D'yachihin, E.S. Turmina, D.F. Grishin, I.T. Chizhevsky // JOMC.-2013.-V.747.-P.148-154.
8. Lee, Sh.S. Synthesis and Structural Characterization of Mononuclear Iron(II) Ferracarboranes / Sh.S. Lee, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne //Organometallics.- 1991.-V.10.-№3.-P.670-677.
9. Planas, J.G. Polymorphism and phase transformations in cobaltacarborane molecular crystals / J.G. Planas, C. Vinas, F. Teixidor, M.E. Lightb, M.B. Hursthouse // Cryst.Eng.Comm.-2007.-V.9.-P.888-894.

10. Man, W.Y.. Crystal structure of a second polymorph of 2-cyclopentadienyl-1,7-dicarba-2-cobalta-closo-dodecaborane(11) / W.Y. Man, G.M. Rosair, A.J. Welch // *Acta Cryst.*-2015.-V.71.-P.141-142.
11. Stogniy, M.Yu. Synthesis and crystal structures of nickel(II) and palladium(II) complexes with o-carboranyl amidine ligands / M.Yu. Stogniy, S.A. Erokhina, K.Yu. Suponitsky, V.Yu. Markovc, I.B. Sivaev // *Dalton Trans.*-2021.-V.50.-P.4967-4975.
12. Safronov, A.V. Formation of closo-rhodacarboranes containing η^2 , η^3 -(CH₂=CHC₅H₆) ligand in the reaction of μ -dichloro-bis[(η^4 -norbornadiene)rhodium] with nido-dicarbaundecaborates [K][nido-7-R₁-8-R₂-7,8-C₂B₉H₁₀] / A.V. Safronov, M.N. Sokolova, E.V. Vorontsov, P.V. Petrovskii, I.G. Barakovskaya, I.T. Chizhevsky // *Russ.Chem.Bull.*-2004.-V.53.-№ 9.-P.1954-1957.
13. Chizhevsky, I.T. Synthesis and Molecular Structure of a Novel Monocarbon Hydridorhodacarborane: closo-2,7-(PPh₃)₂-2-H-2-Cl-1-(NMe₃)-2,1-RhCB₁₀H₉ / I.T. Chizhevsky, I.V. Pisareva, P.V. Petrovskii, V. I. Bregadze, F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, Yuri T. Struchkov, M. F. Hawthorne // *Inorg. Chem.*-1996.-V.35.-№5.-P.1386-1388.
14. Loginov, D. A. Cationic iridacarboranes [3-(arene)-3,1,2-IrC₂B₉H₁₁]⁺ and [3-(MeCN)₃-3,1,2-IrC₂B₉H₁₁]⁺: Synthesis, reactivity, and bonding. Catalysis of oxidative coupling of benzoic acid with alkynes / D.A. Loginov, A.O. Belova, A.V. Vologzhanina, A.R. Kudinov.-2015.-793.- 232
15. Batten, S.A. Synthesis of the Reagent [Na][Pt(PEt₃)₂(η^5 -7-CB₁₀H₁₁)] and Preparation of the Platinacarborane Complexes [PtX(PEt₃)₂(η^5 -7-CB₁₀H₁₁)] (X = H, Au(PPh₃), Cu(PPh₃), HgPh) / S.A. Batten, J.C. Jeffery, P.L. Jones, D.F. Mullica, M.D. Rudd, E.L. Sappenfield, F. Gordon, A. Stone, A.Wolf // *Inorg. Chem.*-1997.-V.36.-№12.-P.2570-2577.
16. Kaltenberg, A.A. Novel carborane complexes of ruthenium with tridentate phosphine ligands: Synthesis and application in Atom Transfer Radical

- Polymerization / A.A. Kaltenberg, N.V. Somov, Y.B. Malysheva, N.A. Knyazeva, A.V. Piskunov, I.D. Grishin // JOMC.- 2020.-V.917.-P.121291
17. Kellert, M. Ruthenacarborane–Phenanthroline Derivatives as Potential Metallodrugs / M. Kellert, I. Sárosi, R. Rajaratnam, E. Meggers, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins // Molecules.-2020.-V.25.-№.10-P.2322-2335.
18. Chizhevsky, I. T. Synthesis of Mixed-Metal (Ru-Rh) Bimetallacarboranes via exo-nido- and closo-Ruthenacarboranes. Molecular Structures of $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Rh}(\mu\text{-H})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ and $(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Rh}(\mu\text{-H})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ and Their Anionic closo-Ruthenacarborane Precursors / I. T. Chizhevsky, I. A. Lobanova, P. V. Petrovskii, V. I. Bregadze, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, A. L. Chistyakov, I. V. Stankevich, C. B. Knobler and M. F. Hawthorne // Organometallics.-1999.-V.18.-№.14.-P.726-735.
19. Chizhevsky, I.T. The First exo-nido-Ruthenacarborane Clusters. Synthesis and Molecular Structure of 5,6,10-[Cl(Ph₃P)₂Ru]-5,6,10- μ -(H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ / I. T. Chizhevsky, I. A. Lobanova, V.I. Bregadze, P.V. Petrovskii, V.A. Antonovich, A.V. Polyakov, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov // Mendeleev.Comm.- 1991.-V.1.-P.47-49.
20. Viñas, C. Exo-nido-Monothio- and exo-nido-monophosphinorhodacarboranes: Synthesis, reactivity, and catalytic properties in alkene hydrogenation / C. Viñas, M.A. Flores, R. Nuñez, F. Teixidor, R. Kivekäs, R. Sillanpää, // Organometallics.-1998.-V.17/-№11.-P.2278-2289.
21. Demonceau, A. Cyclopropanation reactions catalysed by ruthenium complexes with new anionic phosphine ligands / A. F. Simal, A.F. Noels, C. Viñas, R. Nuñez, F. Teixidor // Tetrahedron Lett. -1997.-V.38.-P.4079–4082.
22. Teixidor, F. Simultaneous conversion of Pd-PPh₃ and B-H to B-PPh₂ under exceedingly mild conditions. Crystal and molecular structure of PdPPh₃Cl(7-SMe-8-Me-11-PPh₂-7,8-C₂B₉H₁₀) / F. Teixidor, J. Casabo, A.M. Romerosa, C. Viñas, J. Rius, C. Miravittles // J. Am. Chem. Soc.-1991.-V.113.-№26.-P.9895-9896.
23. Teixidor, F. The “Rh(PPh₃)₂” and “Rh(cod)” fragments as probes to compare the coordinating and electronic characteristics of C-SR and C-PPh₂ in

- heterodisubstituted carborane ligands / F. Teixidor, R. Benakki, C. Viñas, R. Kivekäs, R. Sillanpää // *Organometallics*.-1998.-V.17.-№21.-P.4630-4633.
24. Zakharkin, L.I. Synthesis of bidentate ocarborane-containing phosphine and arsine ligands and the obtaining of their complexes with chromium, molybdenum, tungsten, iron and nickel carbonyls / L.I. Zakharkin, A.V. Kazantsev, M.G. Meiramov // *Zh. Obshch. Khim.*-1984.-V.57.-№7.-P.1536-1543.
25. Kostyukovich, A.Yu. Synthesis and molecular structure of *exo-nido*-ruthenacarborane containing vinylene bridge group / A.Yu. Kostyukovich, D.I. D'yachihin, I.D. Grishin, I.A. Godovikov, A.F. Smol'yakov, F.M. Dolgushin, D.F. Grishin, I.T. Chizhevsky, E.V. Balagurova // *Mend.Comm.*-2017.-V.27.-№4.-P.392-393.
26. D'yachihin, D.I. Modified synthesis of Ru–Rh heterobimetallic metallacarboranes based on ruthenium *exo-nido* complexes and not accompanied by *exo-nido*→*closo* rearrangement / D.I. D'yachihin, A.Yu. Kostyukovich, I.A. Godovikov, A.P. Molotkov, E.V. Balagurova, I.T. Chizhevsky // *Mend.Comm.*-2019.-V.29.-№1.-P.69-70.
27. Chizhevsky, I.T. Semi-sandwich platinum metals metallacarboranes derived from *nido*-C₂B₉H₁₂[−]: Chemistry and structural studies / I.T. Chizhevsky, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov // *J. Organomet. Chem.*-1997.-V.536–537.-P.51-63.
28. Balagurova, E.V. Stable *exo-nido*-Metallacarboranes (M = Os(IV)) that Incorporate meta-Carborane-Based Dicarbolide Ligands / E.V. Balagurova, D.N. Cheredilin, G.D. Kolomnikova, O.L. Tok, F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, I.T. Chizhevsky // *J. Am. Chem. Soc.*-2007.-V.129.-№12.-P.3745-3753.
29. Long, J.A. Metallacarboranes in Catalysis. 3. Synthesis and Reactivity of *exo-nido*-Phosphinerhodacarboranes / Judith A. Long, Todd B. Marder, Paul E. Behnken, M. Frederick Hawthorne // *J. Am. Chem. Soc.*-1984.-V.106.-№10.-P.2979-2989.
30. Cheredilin, D. N. Facile formation of *exo-nido*→*closo*-rearrangement products upon the replacement of PPh₃ ligands with bis(diphenylphosphino)alkanes in "three-bridge" ruthenacarborane 5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-*exo*-

nido-7,8-C₂B₉H₈ / D. N. Cheredilin, E. V. Balagurova, I. A. Godovikov, S. P. Solodovnikov, and I. T. Chizhevsky // Russ.Chem.Bull.-2005.-V.35.-№11-P.2535-2539.

31. Cheredilin, D.N. Easy formation of *exo-nido*→*clos*o-rearrangement products upon the replacement of PPh₃ ligands with bis(diphenylphosphino)alkanes in "three-bridge" ruthenacarborane 5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-*exo-nido*-7,8-C₂B₉H₈ / D. N. Cheredilin, E. V. Balagurova, I. A. Godovikov, S. P. Solodovnikov, and I. T. Chizhevsky // Russ.Chem.Bull, International Edition,-2005.-V.-54.-N.-11.-P-2455-2459.

32. Cheredilin, D.N. Facile method for the synthesis of ruthenacarboranes, diamagnetic 3,3-[Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]-3-H-3-Cl-*clos*o-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (n = 3 or 4) and paramagnetic 3,3-[Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]-3-Cl-*clos*o-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (n = 2 or 3), as efficient initiators of controlled radical polymerization of vinyl monomers./ D. N. Cheredilin, F. M. Dolgushin, I. D. Grishin, E. V. Kolyakina, A. S. Nikiforov, S. P. Solodovnikov, M. M. Il'in, V. A. Davankov, I. T. Chizhevsky, and D. F. Grishin // Russ.Chem.Bull.- 2006.-V.55.-№7.-P.1163-1168.

33. Chizhevsky, I.T. Synthesis of Mixed-Metal (Ru-Rh) Bimetallacarboranes via *exo-nido*- and *clos*o-Ruthenacarboranes. Molecular Structures of (η⁴-C₈H₁₂)Rh(μ-H)Ru(PPh₃)₂(η⁵-C₂B₉H₁₁) and (CO)(PPh₃)Rh(μ-H)Ru(PPh₃)₂(η⁵-C₂B₉H₁₁) and Their Anionic *clos*o-Ruthenacarborane Precursors/ I.T. Chizhevsky, I.A. Lobanova, P.V. Petrovskii, V.I. Bregadze, F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov, A.L. Chistyakov, I.V. Stankevich // Organometallics.-1999.-V.18.-№4.-P.726-735.

34. Cheredilin, D.N. Chiral paramagnetic *clos*o ruthenacarboranes via phosphine–diphosphine displacement reaction of “three-bridge” *exo-nido*-ruthenacarboranes: Molecular Structure of (-)-[*clos*o-3-Cl-3,3-{(Ph₂PCHCH₃)₂CH₂}-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁] and its *ortho*-cycloboronated derivative / D.N. Cheredilin, R.Kadyrov, F.M. Dolgushin, E.V. Balagurova, I.A. Godovikov, S.P. Solodovnikov, I.T. Chizhevsky // InorgChem.-2005.-V.8.-№7.-P.614-618.

35. Grishin, I.D. Carborane Complexes of Ruthenium(III): Studies on Thermal Reaction Chemistry and the Catalyst Design for Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate / I.D. Grishin, D.I. D'yachihin, A.V. Piskunov, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, M.M. Il'in, V.A. Davankov, I.T. Chizhevsky, D.F. Grishin // *Inorg. Chem.*-2011.-V.50.-№16.-P.7574-7585.
36. Grishin, I.D. Mononuclear closo-ruthenacarborane complexes containing a rare eight-membered metal-diphosphine ring / I.D. Grishin, D.I. D'yachihin, E.S. Turmina, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, A.V. Piskunov, I.T. Chizhevsky, D.F. Grishin // *JOMC.*- 2012.-V.721-722.-P.113-118.
37. Тюрмина, Е.С. Карборановые комплексы рутения с длинноцепочечными дифосфиновыми лигандами как эффективные катализаторы контролируемой радикальной полимеризации / Е.С. Тюрмина, Гришин И.Д., Дьячихин Д.И., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // *Высокомолекулярные соединения. Сер.Б.*-2013.-С.3-13.
38. Zimina, A.M. Revising the chemistry of κ^2 -dppe-closo-RuC₂B₉H₁₁ fragment: Synthesis of novel diamagnetic complexes and its transformations / A.M. Zimina, N.A. Knyazeva, E.V. Balagurova, F.M. Dolgushin, N.V. Somov, D.L. Vorozhtsov, Yu.B. Malysheva, I.D. Grishin // *JOMC.*-2021.-V.946-947.-P.121908
39. Дьячихин, Д.И. Эффективные методы получения бромсодержащих экзонидо- и клозо-рутенакарборановых кластеров / Д.И. Дьячихин, И.Д. Гришин, А.В. Пискунов, А.Ю. Костюкович, А.Ф. Смольяков, Ф.М. Долгушин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // *Известия Академии наук. Серия химическая.*-2014.-№10.-С.2325-2333.
40. Колякина, Е. В. Карборановые комплексы рутения в контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата / Е. В. Колякина, И. Д. Гришин, Д. Н. Чередилин, Ф. М. Долгушин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин. *Изв.Ак. наук. Серия химическая.*-2006.-№ 1.-С.89-93.
41. Kostukovich, A.Y. An Unusual Conversion of Paramagnetic [3-Cl-3,3,8-{Ph₂P(CH₂)_nPPh-μ-(C₆H₄-*ortho*)}-1,2-(CH₃)₂-closo-3,1,2-Ru(III)C₂B₉H₈] (*n* = 3 and 4) to Form the First 18-Electron P-Phenylene *ortho*-Cycloboronated *closo*-

Ruthenacarboranes with a Dioxygen Ligand / A.Y. Kostukovich, D.I. D'yachihin, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, I.A. Godovikov, I.T. Chizhevsky. *Molecules*.-2014.-V.19.-№6.-P.7094-7103.

42. Гришин, И.Д. Синтез металлокарборанов рутения (II) и рутения (III) с хелатным 1,3-бис(дифенилфосфино)пропановым лигандом и их взаимные превращения в условиях одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций / И.Д. Гришин, К.С. Агафонова, А.Ю. Костюкович, Д.И. Дьячихин, И.А. Годовиков, Ф.М. Долгушин, Д.Ф. Гришин, И.Т. Чижевский // *Изв.Ака.Наук*.-2016.- №.6.-С. 1574-1580.

43. Гришин, И.Д. Карборановые комплексы рутения с длинноцепочными фосфиновыми лигандами как эффективные катализаторы контролируемой радикальной полимеризации / И.Д. Гришин, Е.С. Тюрина, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // *Высокомолекулярные соединения*.-2014.-Т.56В.-№ 1.-С.3-12.

44. Гришин, Д.Ф. Амины как активаторы контролируемого синтеза полимеров в присутствии рутенакарборанов / Д.Ф. Гришин, Н.Е. Киселева, Д.И. Дьячихин, И.Т. Чижевский, И.Д. Гришин // *Известия Академии наук. Серия химическая*. № 8. 2015. С. 1942-1948.

45. D'yachikhin, D.I. Ligand-displacement reactions as a powerful route to *closo*-ruthenacarboranes incorporating bidentate N-donor ligands / D.I. D'yachikhin, F.M. Dolgushin, I. A. Godovikov, I.T. Chizhevsky // *Mend.Comm.*-2010.-V.20.-№3.-P.174–176.

46. Jeans, R.J. Arene-Ruthenium Complexes of 1,1-Bis(ortho-carborane): Synthesis, Characterization and Catalysis / R.J. Jeans, A.P.Y. Chan, L.E. Riley, J. Taylor, G.M. Rosair, A.J. Welch, I.B. Sivaev // *Inorg. Chem.*-2019.-V.58.-№17.-V.11751-11761.

47. Riley, L. E. Unprecedented flexibility of the 1,1'-bis(o-carborane) ligand: catalytically-active species stabilised by B-agostic B–H→Ru interactions / L.E. Riley, A. P. Y. Chan, J. Taylor, W. Y. Man, D. Ellis, G.M. Rosair, A.J. Welch, I.B. Sivaev // *Dal.Trans.*-2016.-V.45.-№3.-P.1127–1137.

48. Jones, J.J. Mixed-ligand (triphenylphosphine)ruthenium complexes of diphenylcarborane by ligand manipulation and an asymmetric, bimolecular “symbiotic” cluster / J.J. Jones, L.E. English, A. Robertson, G.M. Rosair, A.J. Welch // JOMC.-2018.-V.865.-P.65-71.
49. Powley, S.L. Further studies of the Enhanced Structural Carborane Effect; tricarbonylruthenium and related derivatives of benzocarborane, dihydrobenzocarborane and biphenylcarborane / S.L. Powley, G.M. Rosair, A.J. Welch // Dalton Trans-2016.-V.45.-P.11742
50. Siedle, A.R. Dicarbolide complexes of rhodium and ruthenium / A.R. Siedle // J.Organomet.Chem.-1975.-V.90.-№3.-P.249-256.
51. Behnken, P. E. Activation of carbon monoxide by closo-3,3,3-(CO)₃-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁. Reactions at the metal vertex of a ruthenacarborane cluster / P.E. Behnken, M.F. Hawthorne // Inorg.Chem.-1984.-V.23.-№21.-P.3420–3423.
52. Anderson, S. Complexes of Ruthenium: A Convenient Synthesis of [Ru(CO)₃(η^5 -7,8-C₂B₉H₁₁)] and a Study of Reactions of This Complex / S. Anderson, D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, F.G.A. Stone // Organometallics.-1995.-V.14.-P.3516-3526.
53. Anderson, S. Carborane Complexes of Ruthenium: Studies on the Chemistry of the Ru(CO)₂(η^5 -7,8-C₂B₉H₁₁) Fragment/ S. Anderson, D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, F.G.A. Stone // Am.Chem.Soc.,-1996.- V.15.- P.1676-1689.
54. Jelliss, P.A. Synthesis and Characterization of Ruthenacarborane Complexes Incorporating Chelating N-Donor Ligands: Unexpected Luminescence from the Complex [3-CO-3,3-{ κ^2 -Me₂N(CH₂)₂NMe₂}-closo-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁] / P.A. Jelliss, J. Mason, J.M. Nazzoli, J.H. Orlando, A. Vinson // Inorg. Chem.-2006.-V.45.-№21.-P.370–385.
55. Tutusaus, O. The Modulating Possibilities of Dicarbolide Clusters: Optimizing the Kharasch Catalysts / O. Tutusaus, C. Vinas, R. Nunez, F. Teixidor, A. Demonceau, S. Delfosse, A. F. Noels, I. Mata, E.Molins // J.Am.Chem.Soc.-2003.-V.125.-P.11830-11831.

56. Rosair, G.M. Synthesis and Structures of Ruthenium Pentamethylcyclopentadienyl Derivatives Sterically Encumbered, Charge-Compensated Metallocarboranes / G.M. Rosair, A.J. Welch, A.S. Weller // *Organometallics*.-1998.-V.17.-P.3227-3235.
57. Gilbert, J. D. New complexes of ruthenium(II) with triphenylphosphine and other ligands / J. D. Gilbert, G. Wilkinson // *J. Chem. Soc. A: Inorg., Physic., Theor.*-1969.-P.1749-1753.
58. Cruz, S.S. A re-examination of the reaction of dichloro-tris-(triphenylphosphino)ruthenium(II) with benzonitrile: Crystal structures of triphenylphosphine chloro ruthenium complexes / S.S. Cruz, D.S. Amenta, J.W. Gilje, G.P.A. Yap // *Polyhedron*.-2016.-V.114.-P.179-183.
59. Shen, J. Synthetic and thermochemical studies of reactions of the 16-electron ruthenium complex $[(\text{Ph}_2\text{PNMeNMePPh}_2)_2\text{RuCl}]\text{BF}_4$ with H_2 , CH_3CN and CO / J. Shen, Ch.M. Haar, E.D. Stevens, S.P. Nolan // *J.Org.Chem.*-1998.- V.571.- P.205-213.
60. Ryabov, A.D. Synthesis, Characterization, and Electrochemistry of Biorelevant Photosensitive Low-Potential Orthometalated Ruthenium Complexes / A.D. Ryabov, R.L. Lagadec, H. Estevez, R.A. Toscano, S. Hernandez, L. Alexandrova, V.S. Kurova, A. Fischer, C. Sirlin, M. Pfeffer // *Inorg.Chem.*-2005.-V.44.-№5.-1627-1634.
61. Gill, T. P. Photochemical properties of the cyclopentadienyl(η -6-benzene)ruthenium(II) cation. The synthesis and reactions of a synthetically useful intermediate: the cyclopentadienyltris(acetonitrile)ruthenium(II) cation / T.P. Gill, K.R. Mann // *Organometallics*.-1982.-V.1.-P.485-488.
62. Kundig, E.P. Efficient Synthesis of Tris(acetonitrile)-(μ -⁵-cyclopentadienyl)-ruthenium(II) Hexafluorophosphate via Ruthenocene / E.P. Kundig, F.R. Monnier // *Adv.Synth.Catal.*-2004.-V.346.-P.901-904.
63. Katayama, T. Multiple ligand transfer reaction between $[\text{CpRu}(\text{L})(\text{AN})_2][\text{PF}_6]$ ($\text{L}=\text{AN}$, CO , $\text{P}(\text{OMe})_3$; AN _acetonitrile) and $\text{CpFe}(\text{CO})\text{LX}$ ($\text{L}=\text{CO}$, PMe_3 ,

PMe₂Ph, PMePh₂, PPh₃, P(OPh)₃; X=Cl, Br, I / T. Katayama, K. Onitsuka, Sh. Takahashi. // J.Org.Chem.-2000.-V.610.-P.31-37.

64. Perekalin, D.S. Synthesis of the half-sandwich ruthenium complexes [Cp*RuL₃]⁺ via naphthalene replacement in [Cp*Ru(C₁₀H₈)]⁺

D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, Y.V. Nelyubina, A.R. Kudinov // Mend. Comm.-2015.-V.25.-P.29–31.

65. Grotjahn, D.B. Extensive Isomerization of Alkenes using a Bifunctional Catalyst: An Alkene Zipper / D.B. Grotjahn, C.R. Larsen, J.L. Gustafson, R. Nair, A. Sharma // J. Am. Chem. Soc.-2007.-V.129.-P. 9592-9593.

66. Beach, M.T. Ruthenium piano-stool complexes containing mono-or bidentate pyrrolidinylalkylphosphines and their reactions with small molecules / M.T. Beach, J.M. Walker, R. Wang, G.J. Spivak // JOMC.-2011.-V.696.-P.3198-3205.

67. Keisham, S.S. Syntheses and characterization of indenylruthenium(II) complexes containing N,N' donor Schiff base ligands. Molecular structures of [(η⁵-C₉H₇)Ru(PPh₃)₂(CH₃CN)]BF₄ and [(η⁵-C₉H₇)Ru(PPh₃)(C₅H₄-N-2-CH₃CN-C₆H₄-p-CH₃)]BF₄ / S.S. Keisham, Yu.A. Mozharivskyj, P.J. Carroll, M.R. Kollipara // JOMC.-2004.-V.689.-P.1249-1256.

68. Steinmetz, B. Convenient Synthesis of [(η⁵-C₅Me₅)Ru(NCMe)₃]PF₆ and the Phosphine Derivatives [(η⁵-C₅Me₅)Ru(PR₃)₂(NCMe)]PF₆ / B. Steinmetz, W.A. Schenk // Organometallics.-1999.-V.18.-P.943-946.

69. Fujimura, K. Cationic Cp*-Ruthenium Catalysts for Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Cocatalyst-Independent Catalysis Tuned by Counteranion / K. Fujimura, M. Ouchi, J. Tsujita, M. Sawamoto // Macromolecules.-2016.-P.49.-№8.-P.2962-2970.

70. Müller, C. Phosphinine-Based Ligands in Homogeneous Catalysis: State of the Art and Future Perspectives / C. Müller, D. Vogt // Catalysis by Metal Complexes.-2011.-V.6.-P.151–181.

71. Гришин, И.Д. Контролируемый синтез полиметилметакрилата, катализируемый 17-электронными κ-орутенакарборанами и алифатическими аминами / И.Д. Гришин, Е.С. Тюрина, И.Т. Чижевский,

Д.Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения.-2012.-Т.54.-№8.-С.1304-1313.

72. Jung, C. W. Reexamination of the reactions of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-4$) with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ / C.W. Jung, P.E. Garrou, P.R. Hoffman, K.G. Caulton // Inorg. Chem.-1984.-V.23.-№6.-P.126-129.

73. Bossi, G. Pincer Ru and Os complexes as efficient catalysts for racemization and deuteration of alcohols / G. Bossi, E. Putignano, P. Rigo, W. Baratta// Dalton Trans.-2011.-V.40.-P.8986-8995.

74. Dinelli, L.R. Synthesis and Characterization of $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{H}_2\text{O})]$ Complexes; P-P Achiral or Chiral, Chelating Ditertiary Phosphine Ligands / L.R. Dinelli, A.A. Batista, K. Wohnrath, M. P. de Araujo, S.L. Queiroz, M.R. Bonfadini, G. Oliva, O.R. Nascimento, P.W. Cyr, K. S. MacFarlane, B.R. James // Inorg. Chem. -1999.-V.38.-№23.-P.5341-5345.

75. Barbosa, M.I.F. The $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ complex: A versatile tool for synthesis of RuII compounds / M.I.F. Barbosa, E. R. dos Santos, A.E. Graminha, A.L. Bogado, L.R. Teixeira, H. Beraldo, M.T.S. Trevisan, J. Ellena, E.E. Castellano, B.L. Rodrigues, M.P. de Araujo, A.A. Batista // Polyhedron.-2011.-V.30.-P.41-46.

76. Goicoechea, J.M. Mononuclear and dinuclear complexes with a $[\text{Ru}(\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2)(\text{CO})]$ core / J.M. Goicoechea, M.F. Mahon, M.K. Whittlesey, P.G.A. Kumar, P.S. Pregosin // Dalton Trans.-2005.-P.588-597.

77. Morandini, F. Diastereomeric Chiral Diphosphine Chloro(η -5-cyclopentadienyl)-ruthenium(II) Complexes and the Crystal Structure of $[(\text{S})\text{RuCl}(\eta\text{-5-C}_5\text{H}_5)\{(\text{R})\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]$ / F. Morandini, G. Consiglio, B. Straub, G. Ciani, A. Sironi // J.Chem.Soc.Dalton.trans.-1983.-P.2293-2298.

78. de los Ríos, I. Synthesis of new half-sandwich ruthenium complexes containing 1,2-bis(diisopropylphosphino)ethane (dippe); crystal structures of $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\text{dippe})]$ and $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{O}_2)(\text{dippe})][\text{BPh}_4]$ / I.de los Ríos, M.J. Tenorio, J. Padilla, M.C. Puerta, P. Valerga // J. Chem. Soc., Dalton Trans.-1996.-P.377-381.

79. Higashi, Sh. Synthesis of $\text{RuCl}_2(\text{xantphos})\text{L}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, P(OPh)_3 , DMSO) complexes, and their catalytic activity for the addition of carboxylic acids onto olefins / Sh. Higashi, H. Takenaka, Yo. Ito, Yo. Oe, T. Ohta // JOMC.- 2015.- V.791.-P.46-50.
80. Kharat, A.N. Ru(II) xantphos complex as an efficient catalyst in transfer hydrogenation of carbonyl compounds / A.N. Kharat, A. Bakhoda, B.T. Jahromi // Inorg.Chem.Comm.-2011.-V.14.-№7.-1161-1164.
81. Venkateswaran, R. Ruthenium(II) Complexes Containing Bis(2-(diphenylphosphino)phenyl) Ether and Their Catalytic Activity in Hydrogenation Reactions / R. Venkateswaran, J.T. Mague, M.S. Balakrishna // Inorg.Chem.-2007.-V.46.-№3.-P.809-817.
82. Ledger, A.E.W. Pincer Phosphine Complexes of Ruthenium: Formation of $\text{Ru}(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)\text{HCl}$ ($\text{P-O-P} = \text{xantphos}$, DPEphos , $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$) and $\text{Ru}(\text{dppf})(\text{PPh}_3)\text{HCl}$ and Characterization of Cationic Dioxygen, Dihydrogen, Dinitrogen, and Arene Coordinated Phosphine Products / A.E.W. Ledger, A. Moreno, Ch.E. Ellul, M.F. Mahon, P.S. Pregosin, M.K. Whittlesey, J.M.J. Williams // Inorg.Chem.-2010.-V.49.-№16-P.7244-7256.
83. Wu, A. Inactive ruthenium(II)-XantPhos complexes from attempted catalyzed lignin reactions / A. Wu, B.O. Patrick, B.R. James // Inorg.Chem.Comm.-2012.-V.24.-P.11–15.
84. Grishin, I.D. Synthesis of functional polymers based on methacrylic monomers using ruthenium carborane complexes / I.D. Grishin, N.E. Kiseleva, A.V. Markin, I.T. Chizhevsky, D.F. Grishin // Polym.Sci Ser., B.-2015.-V-57.-№1.- P.1-8.
85. Grishin, I. D. Ruthenium carborane complexes: a relationship between the structure, electrochemical properties, and reactivity in catalysis of polymerization processes / I.D. Grishin, E.S. Turmina, D.I. D'yachihin, S.M. Peregodova, I.T. Chizhevsky, D.F. Grishin // Russ.Chem.Bull.-2013.- V.62.-№3.-P.691–698.
86. Zhang, J. Palladium-Catalyzed $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ Arylation of Diarylmethanes

- at Room Temperature: Synthesis of Triarylmethanes via Deprotonative-Cross-Coupling Processes (DCCP) / J. Zhang, A. Bellomo, A.D. Creamer, S.D. Dreher, P.J. Walsh // *J. Am. Chem. Soc.*-2012.-V.134.-P.13765-13772.
87. Jiang, H. Ni(NIXANTPHOS)-Catalyzed Mono-Arylation of Toluenes with Aryl Chlorides and Bromides / H. Jiang, S.-C. Sha, S.A. Jeong, B.C. Manor, P.J. Walsh // *Organic Letters*.-2019.-V.21.-№6.-P.1735–1739.
88. Dang, T.T. An efficient heterogenized palladium catalyst for N-alkylation of amines and α-alkylation of ketones using alcohols/ T.T. Dang, S.P. Shan, B. Ramalingam, A.M. Seayad // *RSC Adv.*- 2015.-V.5.-P.42399-42406.
89. G.M. Adams. Dehydropolymerization of $H_3B \cdot NMeH_2$ Using a [Rh(DPEphos)] Catalyst: The Promoting Effect of $NMeH_2$ / G.M. Adams, D.E. Ryan, N.A. Beattie, A.I. McKay, G.C. Lloyd-Jones, A.S. Weller // *ACS Catal.*-2019.-V.9.-№4.-P3657-3666.
90. Penkal', A.M. Synthesis of novel closo-carborane complexes of ruthenium (II) with triphenylphosphine or acetonitrile ligands via reduction of paramagnetic Ru(III) derivatives / A.M. Penkal', D.I. D'yachihin, N.V. Somov, E.S. Shchegravina, I.D. Grishin // *JOC.*-2018.-V.872.-P.63-72.
91. Penkal', A.M. Ruthenium Diphosphine Closo- C_2B_9 -Carborane Clusters with Nitrile Ligands: Synthesis and Structure Determination / A.M. Penkal', N.V. Somov, E.S. Shchegravin, I.D. Grishin // *J. of Clust. Science.*-2019.-V.30.-P.1317-1325.
92. Meißner, A. Rhodium diphosphine complexes: a case study for catalyst activation and deactivation / A. Meißner, E. Alberico, H.-J. Drexler, W. Baumanna, D. Heller // *Catal. Sci. Technol.*-2014.-V.4.-P.3409-3425.
93. Jahromi, B.T. Ruthenium diphosphine complexes as an efficient hydroamination catalyst / B.T. Jahromi, A. N. Kharat, M.M. Amini, H. Khavasi // *Appl. Petrochem. Res.*.-2015.-V.5.-№2.-P.105–112.
94. Venkateswaran, R. Ruthenium(II) Complexes Containing Bis(2-(diphenylphosphino)phenyl) Ether and Their Catalytic Activity in Hydrogenation

- Reactions / R. Venkateswaran, J.T. Mague, M.S. Balakrishna // Inorg.Chem.-2007.-V. 46.-№3.-P.809–817.
95. Gädt, T. Stanna-closo-dodecaborate Chemistry / T. Gädt, L. Wesemann // Organometallics.-2007.-V. 26.-№10.-P.2474–2481.
96. Гришин, И.Д. Новые карборановые комплексы рутения(II) и (III) с дифосфиновыми лигандами и их применение в радикальной полимеризации / И.Д. Гришин, Н.А. Князева, А.М. Пенкаль // Известия академии наук. Серия химическая.-2020.-V. 8.-P. 1520-1529.
97. Das, U.K. Synthesis and structure of $[\text{Ru}(\text{dppe})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}][\text{BPh}_4]$ and its catalytic application to anti-Markovnikov addition of carboxylic acids to terminal alkynes / U.K. Das, M. Bhattacharjee // JOMC.-2012.-V.700.-P.78-82.
98. Cheredilin, D. N. Synthesis of cationic ruthenium diphosphine complexes with nido-dicarbundecaborate anions. Molecular structure of $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2]^+[\text{7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$ / D. N. Cheredilin, F. M. Dolgushin, E. V. Balagurova, I. A. Godovikov, I. T. Chizhevsky // Russ.Chem.Bull. Int. Ed.-2004.-V.53.-№9.-P.2086-2089.
99. Зими́на, А.М. Комплексы рутения на основе 5- MeC_2B_9 -карборанового лиганда: синтез и применение в катализе полимеризационных процессов / А.М. Зими́на, С.А. Ануфриев, М.А. Дерендяева, Н.А. Князева, Н.В. Сомов, Ю.Б. Малышева, И.Б. Сиваев, И.Д. Гришин // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах.-2021.-V. 498.-№ 1.-P. 34-41.
100. Grishin I.D. Synthesis and catalytic properties of novel ruthenacarboranes based on nido- $[\text{5-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^{2-}$ and nido- $[\text{5,6-Me}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ dicarbollide ligands / Grishin I.D., Zimina A.M., Anufriev S.A., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Dolgushin F.M., Sivaev I.B. // Catalysts.-2021.-V.11.-№ 11.-P. 1409.
101. Kirchner, K. Irreversible Binding of Dioxygen and other Gases to a Half-sandwich Ruthenium (II) Complex: X-Ray Structure of $[\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{PF}_6$ / K. Kirchner, K. Mauthner, K. Mereiter, R. Schmida // J.Chem.Soc. Chem. Commun.- 1993-V.1-P.892-894.

102. Albertin, G. Preparation and reactivity of half-sandwich dioxygen complexes of ruthenium / G. Albertin, S. Antoniutti, M. Bortoluzzi, J. Castro, V. Ferraro // *Dalt.Trans.*-2018.-V. 47.-№27.-P.9173–9184.
103. Morales-Morales, D. Synthesis and structural characterisation of $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ / D. Morales-Morales , R. Redon , R.E. Cramer. *Inorg. Chim. Acta.*-2001.-V.321.-P.181–184 .
104. Grishin, I. D. Ruthenium complexes in the controlled synthesis of macromolecules / I.D. Grishin, D.F. Grishin // *Russ.Chem.Rev.*-2008.-V.77.-№7.-P.633–648.
105. Richel, A. Electrochemistry as a correlation tool with the catalytic activities in $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})(\text{PAr}_3)]$ -catalysed Kharasch additions / A. Richel, A. Demonceau, A.F. Noels // *Tetrahedron Lett.*-2006.-V.47.-№13.-P.2077–2081.
106. Braunecker, W. A. Origin of Activity in Cu-, Ru-, and Os-Mediated Radical Polymerization / W.A. Braunecker, W.C. Brown, B.C. Morelli, W. Tang, R. Poli, K. Matyjaszewski // *Macromolecules.*-2007.-V.40.-№24.-P.8576–8585.