

На правах рукописи



КАЛЬТЕНБЕРГ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**НОВЫЕ КАРБОРАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II) С
ТРИДЕНТАТНЫМИ АЗОТ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ**

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нижний Новгород – 2023

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

**Научный
руководитель:**

ГРИШИН Иван Дмитриевич,

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

**Официальные
оппоненты:**

ВАШУРИН Артур Сергеевич,

доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

ИЛЬИЧЁВ Василий Александрович,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник сектора комплексов редкоземельных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Защита диссертации состоится 05 марта 2024 года в 10:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/files/2023/1422/diss-Kaltenberg-1422.pdf> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23/5, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 О.Г. Замышляевой, e-mail: zam.olga@mail.ru

Автореферат разослан « _____ » _____ 2024 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д.х.н., доцент

О.Г. Замышляева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Циклопентадиенильные производные переходных металлов являются одним из примеров металлокомплексных соединений, нашедших широкое практическое применение в катализе и производстве новых материалов. В частности, циклопентадиенильные комплексы рутения широко используются в каталитических процессах органического синтеза, а также контролируемой полимеризации по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). Изолобальным аналогом циклопентадиенильного аниона, способным образовывать близкие по строению и свойствам металлокомплексы, является *нидо*-C₂B₉-карборановый лиганд. Его важная структурная особенность заключается в наличии многоцентровых электронодефицитных связей, то есть неклассическом с точки зрения теории валентных связей строении. Известно, что C₂B₉-*нидо*-дикарболлидный лиганд в составе комплексов переходных металлов может существовать в виде изомерных *клозо*- и *псевдоклозо*-форм, отличающихся наличием связи между атомами углерода и имеющих различное распределение электронной плотности. С учетом того, что карборановые комплексы переходных металлов нашли широкое применение в катализе различных химических процессов, в том числе сопровождающихся изменением степени окисления атома металла, глубокое исследование фундаментальных аспектов *клозо*-*псевдоклозо*-изомерии является актуальным в плане понимания механизмов каталитических превращений и разработки новых типов металлокомплексных катализаторов.

В последнее время в химии координационных соединений всё большую популярность приобретают комплексы на основе тридентатных лигандов, в том числе содержащие различные по природе донорные группы. В то же время карборановые комплексы рутения, активно применяемые в катализе широкого спектра процессов, на текущий момент ограничен соединениями, содержащими моно- и бидентатные лиганды. Одним из существенных недостатков указанных комплексов является их низкая стабильность на воздухе. Отличительной особенностью комплексов с тридентатными лигандами является их устойчивость в присутствии кислорода воздуха. В этой связи проведение исследований в области синтеза новых карборановых комплексов рутения с тридентатными лигандами различного строения представляется перспективным, в том числе в плане разработки новых типов катализаторов для органического синтеза и синтеза полимеров.

Цель работы заключалась в разработке синтетических подходов к получению новых карборановых комплексов рутения, содержащих тридентатные лиганды, изучении их строения, в том числе установлении взаимосвязи между строением тридентатного лиганда и конфигурацией

карборанового кластера, а также исследовании возможности применения указанных металлокомплексов в качестве катализаторов процессов полимеризации.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- разработать методы получения новых карборановых комплексов рутения с тридентатными трифосфорными (PPP), фосфорно-азотно-фосфорными (PNP) и триазотными (NNN) лигандами различного строения;
- охарактеризовать полученные соединения методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрии, циклической вольтамперометрии и рентгеноструктурного анализа;
- провести квантово-химическое моделирование строения полученных соединений с целью установления факторов, влияющих на их стабильность;
- выявить взаимосвязь между строением комплекса и конфигурацией карборанового лиганда;
- оценить возможность применения синтезированных комплексов рутения в качестве катализаторов процессов радикальной полимеризации, протекающей по механизму с переносом атома.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В ходе работы проведен синтез 15 новых соединений, в том числе первых примеров карборановых комплексов рутения *псевдоклозо*-строения на основе незамещенного *нидо*-C₂B₉-карборана. Впервые получены и охарактеризованы карборановые комплексы рутения, содержащие тридентатные трифосфиновые, триазотные и фосфорно-азотно-фосфорные лиганды.

Продемонстрировано влияние природы хелатного тридентатного лиганда, связанного с атомом металла, на структуру карборанового кластера. Установлено, что при переходе от фосфорсодержащих лигандов к их азотсодержащим аналогам наблюдается переход дикарболлидного фрагмента в так называемую *псевдоклозо*-конфигурацию, сопровождающийся разрывом связи C-C. С учетом того, что известные ранее комплексы *псевдоклозо*-строения являются производными C,C-дизамещенных карборанов с объемными заместителями при атомах углерода, полученные в ходе выполнения работы соединения являются первыми примерами *псевдоклозо*-рутенакарборанов, построенных на основе незамещенного C₂B₉-*нидо* карборанового лиганда. Проведено квантово-химическое моделирование строения карборановых комплексов рутения с тридентатными лигандами, оценены относительные стабильности *клозо*- и *псевдоклозо*- изомеров, а также энергетический барьер их взаимного перехода. Полученные в ходе работы данные позволяют утверждать, что основной движущей силой *клозо*-/*псевдоклозо*- трансформации являются электронные факторы, а также величина электронной плотности на атоме металла, что вносит существенный вклад в развитие теоретических представлений химии элементоорганических соединений.

Полученные в ходе электрохимических исследований методом циклической вольтамперометрии данные об обратимости окисления впервые синтезированных комплексов рутения с относительно низкими потенциалами окисления-восстановления свидетельствуют об их потенциальной применимости в процессах каталитического синтеза органических соединений и макромолекул. Проведенные тестовые эксперименты показали, что некоторые из полученных соединений могут быть использованы в качестве основы каталитических систем и композиций для проведения полимеризации метилметакрилата по механизму с переносом атома.

Объектами исследования являются комплексы рутения на основе незамещенных *нидо*-C₂B₉-карборановых лигандов, содержащие в своей структуре тридентатные трифосфиновые, триазотные и фосфорно-азотно-фосфор-содержащие лиганды.

Методы исследования. При выполнении работы использовались современные подходы к синтезу органических и элементоорганических соединений в инертной атмосфере. Полученные соединения охарактеризованы с помощью методов времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ МС), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии, рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристалла, циклической вольтамперометрии (ЦВА). Квантово-химическое моделирование проведено в рамках теории функционала плотности. Органические растворители были очищены и подготовлены к использованию стандартными методами препаративной органической химии.

Положения, выносимые на защиту:

- синтез карборановых комплексов рутения, содержащих тридентатные NNN-, PPP- и PNP – лиганды различного строения;
- исследование строения и свойств полученных соединений методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии;
- квантово-химическое моделирование строения рассматриваемых соединений;
- закономерности, отражающие взаимосвязь между конформацией карборанового лиганда (*клого*- или *псевдоклого*-) и структурой тридентатного лиганда в комплексе;
- результаты каталитического синтеза полиметилметакрилата по механизму с переносом атома с участием систем на основе впервые полученных комплексов рутения с тридентатными лигандами.

Обоснованность и достоверность результатов обеспечены комплексным подходом при проведении экспериментальных исследований, сочетающим синтетические методы органической химии и химии элементоорганических соединений с использованием широкого спектра

физико-химических методов анализа, а также высокой сходимостью и воспроизводимостью результатов проведённых экспериментов, в том числе полученных разными методами.

Апробация результатов и публикации. Основные результаты работы представлены в 7 статьях, 5 из которых опубликованы в журналах, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus, а также в более чем 15 тезисах докладов, представленных на конференциях регионального, всероссийского и международного уровня: ИНЭОС OPEN CUP (Москва, 2019), Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers (Москва, 2019), Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные и гуманитарные науки) (Нижний Новгород, 2020, 2021), XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2021), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2022 (Москва, 2022), XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2022), XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022) и др.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие на всех этапах диссертационного исследования. Соискателем был проведен анализ литературных источников, осуществлялся синтез органических лигандов, а также новых рутенакарборанов на их основе, были проведены квантово-химические расчеты с использованием программы Gaussian 16, выполнялся анализ и обработка всех полученных экспериментальных данных, в том числе интерпретация спектров, проводилось обобщение результатов и их представление в виде публикаций (при участии соавторов) и докладов на научных конференциях.

Благодарности. Автор выражает благодарности д.ф.-м.н. Сомову Н.В. за проведение рентгеноструктурного анализа, к.х.н. Малышевой Ю.Б. за регистрацию спектров ЯМР, д.х.н, профессору РАН Пискунову А.В. за проведение исследований методом ЭПР и к.х.н. Князевой Н.А. за исследование каталитической активности полученных соединений.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 160 страницах рукописного текста и содержит 79 рисунков, 48 схем, и 19 таблиц. Структура диссертации включает введение, литературный обзор (глава 1), результаты и их обсуждение (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), выводы, список сокращений и список цитируемой литературы, который содержит 126 наименований.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, 4, 6 и 7 паспорта специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цель работы и задачи. В литературном обзоре изложены общие сведения о структурных особенностях металлакарборанов, а также рассмотрен перечень известных комплексов рутения, содержащих тридентатные лиганды. В экспериментальной части приводятся методики подготовки исходных веществ, синтеза новых карборановых комплексов рутения(II), содержащих тридентатные азот- и фосфорсодержащие лиганды, и анализа полученных веществ физико-химическими методами исследования. Краткое описание результатов проведенных экспериментов и их обсуждение представлены ниже.

1. Карборановые комплексы рутения с трифосфорными лигандами

Из литературных данных известно, что карборановые комплексы рутения, нашедшие применение в катализе полимеризационных процессов, содержат в своей структуре помимо дикарболлидного моно- и бидентатные лиганды. Следует заметить, что такие соединения характеризуются высокой эффективностью, но в то же время обладают низкой стабильностью и легко окисляются в присутствии воздуха, что накладывает на каталитический процесс ряд ограничений, а также приводит к некоторым побочным нежелательным реакциям. Комплексы, содержащие в своей структуре тридентатные лиганды, обладают более высокой стабильностью, в связи с чем разработка подходов к получению новых комплексов рутения на их основе является важной и интересной задачей.

Для получения комплексов, содержащих хелатные трифосфиновые лиганды, был использован классический подход, основанный на сочетании лигандного обмена и *экзо-нидо*- → *κлозо*-перегруппировки. В результате взаимодействия известного *экзо-нидо*-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ **1** с трис(дифенилфосфино)метаном (tdppm), трис(дифенилфосфинометил)этаном (tdppme) и бис((2-дифенилфосфино)этил)фенилфосфином (etp) были получены новые рутенакарбораны **2**, **3** и **4**, соответственно (схема 1).

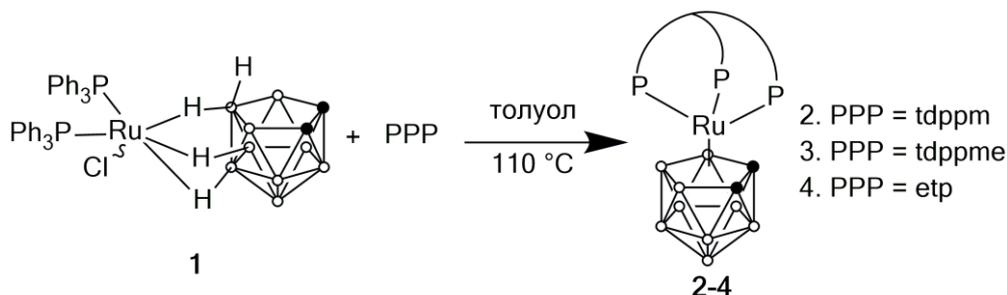
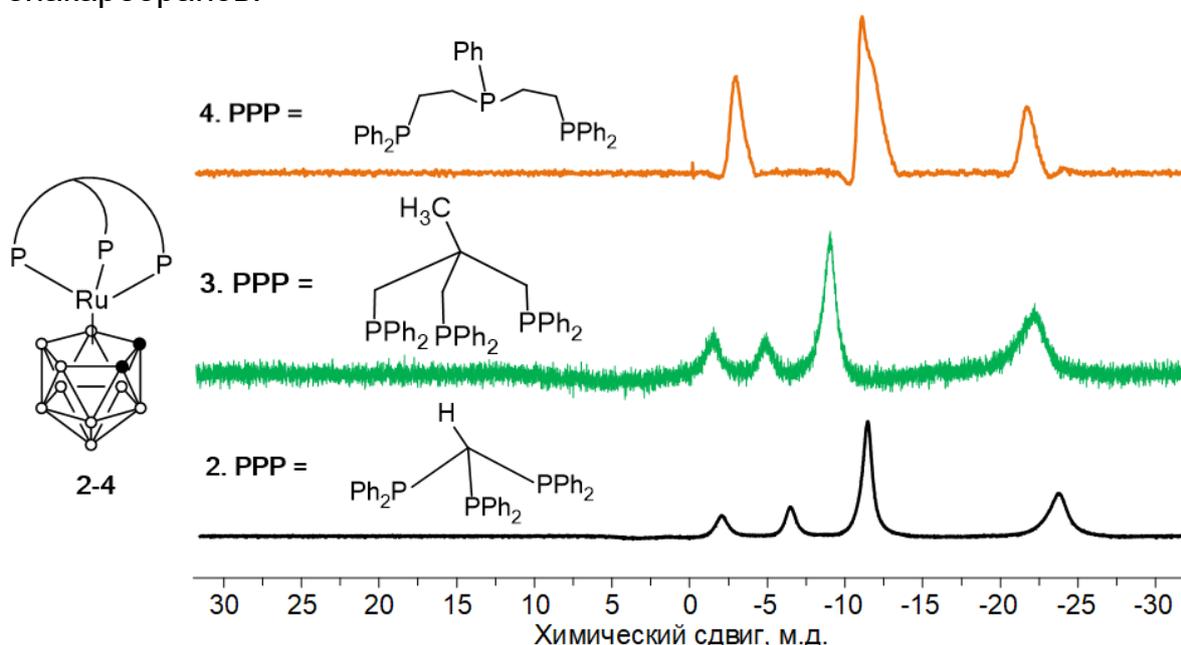


Схема 1

Впервые полученные соединения **2-4** были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования: спектроскопией ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{31}P , МАЛДИ масс-спектрометрией, инфракрасной спектроскопией и методом рентгеноструктурного анализа.

Спектр ЯМР ^{11}B , представленный на рисунке 1, содержит сигналы, располагающиеся преимущественно в отрицательной области (сильное поле), что является характерным признаком *клозо*-рутенакарборанов. Кроме того, так называемое средневзвешенное борное число $\langle\delta(^{11}\text{B})\rangle$, рассчитываемое как среднее арифметическое химических сдвигов атомов бора, для соединений **2**, **3** и **4** имеет значения -13.96, -12.37 и -11.42 м.д, соответственно. Указанные величины являются типичными для *клозо*-рутенакарборанов.



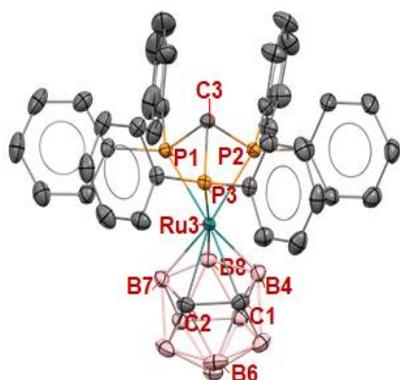


Рисунок 2. Молекулярная структура соединения **2**

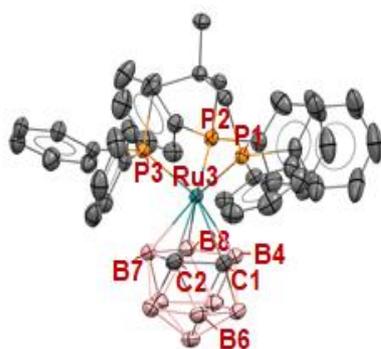


Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **3**

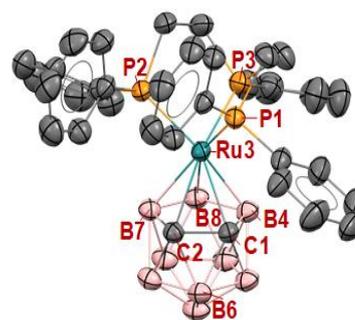


Рисунок 4. Молекулярная структура соединения **4**

Таблица 1. Основные геометрические параметры молекул **2, 3, 4**

Параметр	2	3	4
Длины связей, Å			
Ru-C1	2.217(1)	2.291(3)	2.249(5)
Ru-C2	2.210(1)	2.296(3)	2.278(4)
Ru-B7	2.250(1)	2.296(4)	2.259(6)
Ru-B8	2.296(1)	2.287(5)	2.299(6)
Ru-B4	2.249(1)	2.304(4)	2.277(5)
Ru-P1	2.2924(6)	2.325(1)	2.341(1)
Ru-P2	2.3162(4)	2.336(1)	2.303(1)
Ru-P3	2.3750(6)	2.306(1)	2.275(1)
C1-C2	1.643(2)	1.614(5)	1.609(4)
Значения углов, град.			
P1-Ru3-P2	69.56(2)	83.58(3)	92.86(4)
P1-Ru3-P3	68.67(2)	89.45(4)	82.76(4)
P2-Ru3-P3	68.85(2)	87.05(4)	83.23(4)

В результате взаимодействия **2** с CCl_4 в мольном соотношении 1:100 в бензоле при $80\text{ }^\circ\text{C}$ образуется новое соединение **5** с выходом 49,1 % (схема 2). Комплекс **5** был выделен в чистом виде методом колоночной хроматографии с последующей перекристаллизацией из смеси бензол/н-гексан. Образование **5** было установлено с помощью времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии, а его парамагнитная природа подтверждена методом спектроскопии ЭПР.

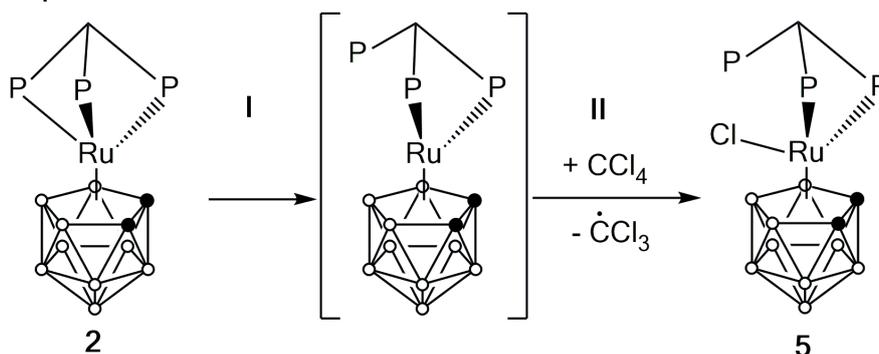


Схема 2

Комплексы **3** и **4** в выбранных условиях не вступают в аналогичные превращения. Наблюдаемое различие в реакционной способности соединений **2-4** может быть объяснено исходя из особенностей их строения. Как было отмечено ранее, комплекс **2** характеризуется малыми значениями валентных углов P-Ru-P (табл. 1), что свидетельствует о наличии углового напряжения, которое облегчает диссоциацию координационной связи Ru-P. Это приводит к образованию высокореакционных 16-электронных частиц, которые вступают в реакцию с четыреххлористым углеродом. Наличие мостиковых метиленовых или этиленовых групп в комплексах **3** и **4** позволяют нивелировать угловые напряжения, увеличивая стабильность соответствующих рутенакарборанов. Стоит отметить, что значения углов P-Ru-P для представленных комплексов, согласно данным РСА, значительно больше, чем в случае **2** (табл. 1).

Для оценки возможности протекания процесса по рассматриваемому пути (схема 2), было проведено квантово-химическое моделирование методом функционала плотности. Полученные результаты согласуются с наблюдаемой на практике более высокой реакционной способностью комплекса **2** по сравнению с **3** и **4**. Комплекс **2** характеризуется наименьшей энергией диссоциации координационной связи Ru-P. Рассчитанное значение изменения функции Гиббса для диссоциации составляет 5.2 ккал/моль (табл. 2), что говорит о том, что данный процесс может протекать при небольшом нагревании. При этом последующая реакция с четыреххлористым углеродом является термодинамически выгодной. В случае двух других соединений величины энергии Гиббса примерно в четыре раза больше, что делает их протекание маловероятным.

Таблица 2. Рассчитанные энергии диссоциации связи Ru-P (I) и присоединение хлора (II) для комплексов **2**, **3** и **4**

№ комплекса	Изменение энергии в реакции, ккал/моль					
	I			II		
	$\Delta_r E$	$\Delta_r H$	$\Delta_r G$	$\Delta_r E$	$\Delta_r H$	$\Delta_r G$
2	7.9	8.4	5.2	-1.2	-1.1	-0.4
3	23.6	24.3	20.2	3.5	4.1	2.1
4^a	25.2	26.3	20.0	18.6	18.6	21
4^b	34.4	35.4	30.4	10.3	10.6	11.1

^aДля диссоциации Ru-P1 или Ru-P3 связей; ^bдля диссоциации Ru-P2 связи

Известно, что каталитическая активность комплексов переходных металлов в процессах контролируемой радикальной полимеризации коррелирует с их способностью к обратимому окислению. С целью оценки способности впервые полученных соединений принимать участие в каталитических процессах, было проведено их исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). На рисунке 5 представлены кривые

ЦВА для соединений **2-5**, а соответствующие значения окислительно-восстановительных потенциалов приведены в таблице 3.

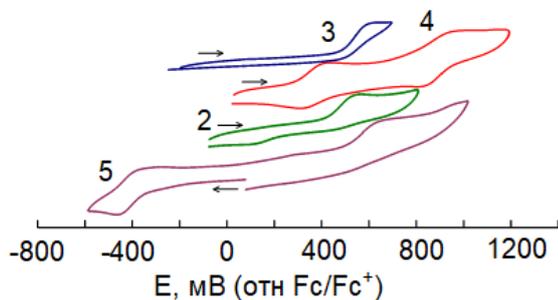


Рисунок 5. Кривые ЦВА для соединений **2-5**

Таблица 3. Значения окислительно-восстановительных потенциалов соединений **2, 3, 4** и **5**, определенные в растворе 1,2-дихлорэтана относительно потенциала окисления ферроцена. Фоновый электролит – NBu_4PF_6 (0.2 M). Скорость развертки $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

	2	3	4		5
			II-III	III-IV	
E_{pa} , мВ	423	487.5	420.5	932.5	-465.0
E_{pc} , мВ	-	-	331.5	821.5	-345.0
$(E_{pa}+E_{pc})/2$, мВ	-	-	376.0	877.0	-405.0

Согласно полученным данным, среди комплексов Ru(II), содержащих η^3 -трифосфиновый лиганд, только соединение **4** способно к обратимому окислению. Для комплекса **5**, содержащего рутений в степени окисления (+3), также характерен обратимый окислительно-восстановительный переход, однако при значении потенциала на 800 мВ меньше по сравнению с соединениями **2, 3, 4**. Указанная величина ОВ-потенциала является типичной для 17-электронных хлорсодержащих карборановых комплексов рутения, с хелатными дифосфиновыми лигандами, что также подтверждает строение **5**.

Следует отметить, что в ряду рутенакарборанов, содержащих бидентатные лиганды, соединения на основе бис(дифенилфосфино)метана, являющиеся структурными аналогами **2**, до недавнего времени получены не были. Реакция комплекса **1** с бис(дифенилфосфино)метаном в ацетонитриле привела к образованию комплекса **6**, также являющегося производным Ru(II), однако содержащим в своей структуре координированную молекулу трифенилфосфина. Комплекс **6** был охарактеризован методами ^1H , ^{31}P , ^{11}B ЯМР- и ИК-спектроскопии, МАЛДИ масс-спектрометрии и методом рентгеноструктурного анализа (рис. 6). Валентный угол P-Ru-P в четырехчленном металлацикле составляет примерно 70° , а угол P-C-P составляет 92° , что близко к значениям, наблюдаемым для комплекса **2** с трис(дифенилфосфино)метаном и также свидетельствует о наличии углового напряжения. При этом сам цикл является неплоским: углы между плоскостями P-Ru-P и P-C-P для двух независимых молекул составляют 150 и 155° соответственно (табл. 4).

Таблица 4. Основные геометрические параметры молекулы **6**

Длины связей, Å		Значения углов, град.	
Ru(3)-P(1)	2.314(2)	P(1)-Ru(3)-P(2)	69.93(5)
Ru(3)-P(2)	2.330(2)	P(1)-Ru(3)-P(3)	96.39(5)
Ru(3)-P(3)	2.397(2)	P(2)-Ru(3)-P(3)	96.34(5)
Ru(3)-C(1)	2.260(7)	P(1)-C(3)-P(2)	92.82(2)
Ru(3)-C(2)	2.275(5)		
Ru(3)-B(4)	2.272(4)		
Ru(3)-B(8)	2.275(6)		
Ru(3)-B(7)	2.253(4)		
Ru(3)-B(6)	3.600		
C(1)-C(2)	1.621(5)		
Ru(3)- центроид	1.733		

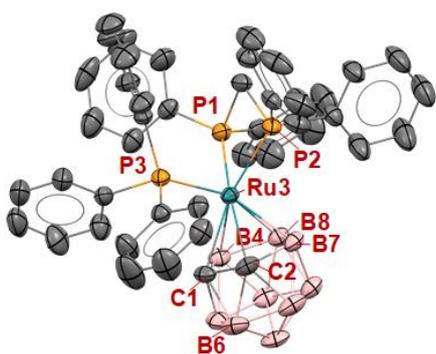


Рисунок 6. Молекулярная структура комплекса **6**

Было показано, что комплекс **6** также способен взаимодействовать с четыреххлористым углеродом в бензоле, приводя к образованию соответствующего соединения Ru(III) **7** (схема 3), выделенного методом колоночной хроматографии. Масс-спектр, полученный в режиме регистрации анионов, содержит интенсивный сигнал от молекулярного аниона **7**⁻ в виде характерного конверта с центром при $m/z = 653.1$ Да. Проведенный анализ методом ЭПР подтвердил парамагнитную природу и 17-электронное строение. Необходимо отметить, что параметры ЭПР спектра комплекса **7** практически совпадают с таковыми для комплекса **5** с трис(дифенилфосфино)метаном, что свидетельствует об эквивалентном координационном окружении атома металла в них.

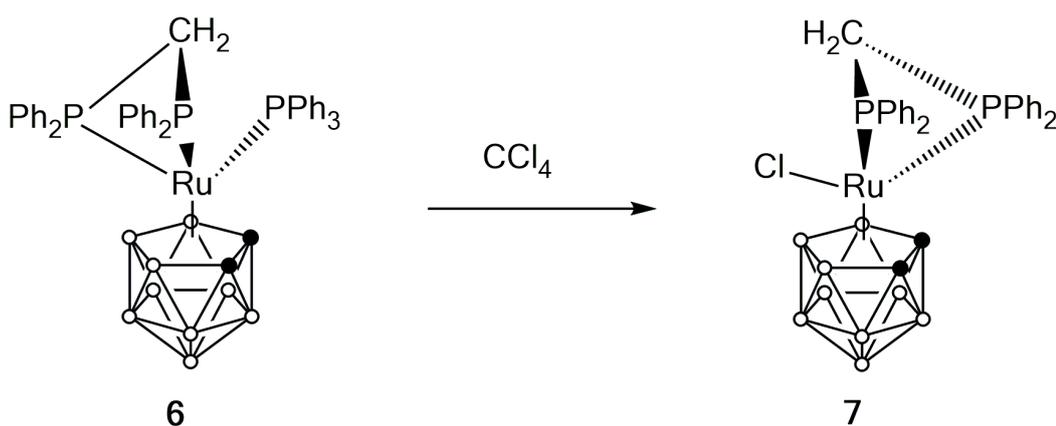


Схема 3

Согласно данным, полученным методом ЦВА, соединение **6** способно к обратимому окислению при 389 мВ относительно ферроцена. При этом для его аналога **7** соответствующий переход происходит при -439 мВ, то есть в области, характерной для комплексов Ru(III).

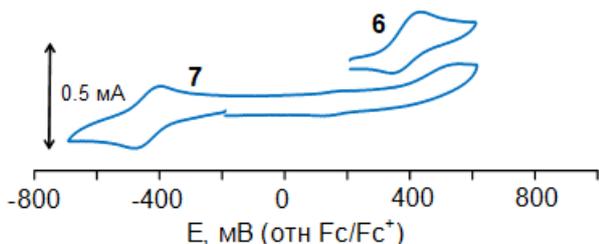


Рисунок 7. Кривые ЦВА для соединений 6, 7

Таблица 5. Значения окислительно-восстановительных потенциалов соединений 6, 7, определенные в растворе 1,2-дихлорэтана относительно потенциала окисления ферроцена. Фоновый электролит – NBu_4PF_6 (0.2 M). Скорость развертки $100\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

	E_{pa} , мВ	E_{pc} , мВ	$(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2$, мВ
6	432	345	389
7	-398	-480	-439

Таким образом, можно сказать, что рутенакарбораны, имеющие в своем составе тридентатные трифосфиновые лиганды, благодаря высокой донирующей способности последних имеют *κлозо*-строение и обладают высокой стабильностью. В то же время, соединение с трис(дифенилфосфино)метаном способно вступать во взаимодействие с тетрахлорметаном при $80\text{ }^\circ\text{C}$, а **4** – обратимо окисляться в условиях ЦВА.

2. Карборановые комплексы рутения, содержащие триазотные лиганды

Согласно литературным данным, среди комплексов, содержащих тридентатные лиганды, высокую активность в катализе различных процессов проявляют комплексы переходных металлов на основе азотсодержащих лигандов. Из литературы известно, что если в структуре металлакарборана присутствуют лиганды со слабодонорным характером, может наблюдаться переход карборанового лиганда в *псевдоклозо*-конформацию. Соединений такого типа в ряду комплексов на основе C_2B_9 -*нидо*-дикарболлидного лиганда на сегодняшний день известно немного, в связи с чем выявление факторов, влияющих на изомеризацию карборанового лиганда в *псевдоклозо*-форму и поиск синтетических подходов к подобным соединениям является важной фундаментальной задачей.

Как было отмечено выше, рутенакарбораны с тридентатными фосфорсодержащими лигандами могут быть получены из *экзо-нидо*-комплекса **1**. Проведение аналогичных реакций с рассматриваемыми в данной работе тридентатными азотсодержащими лигандами не привело к образованию целевых продуктов. В связи с этим в качестве исходного соединения для получения триазотсодержащих комплексов был использован изомерный соединению **1** известный *κлозо*-рутенакарборан **8**.

В результате взаимодействия 3,3-бис(трифенилфосфин)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-*κлозо*-дикарболлилрутения **8** с N,N-бис-(пирид-2-илметил)амином (бра) в мольном соотношении 1:1.1 в бензоле при $60\text{ }^\circ\text{C}$ (время реакции –

3 часа) образуется в виде оранжевого порошка единственный продукт реакции **9** – $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\{\eta^3\text{-NN}(\text{орто-CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\}]$ с выходом около 40 %. Использование в качестве прекурсора для получения азотсодержащих комплексов соединения **8** позволяет снизить температуру процесса (до 60 °C) по сравнению с ранее рассмотренными синтезами комплексов с трифосфиновыми лигандами. Это обусловлено отсутствием необходимости протекания *экзо-нидо-/клозо-перегруппировки*. По аналогичной схеме также были получены соединения **10-14**.

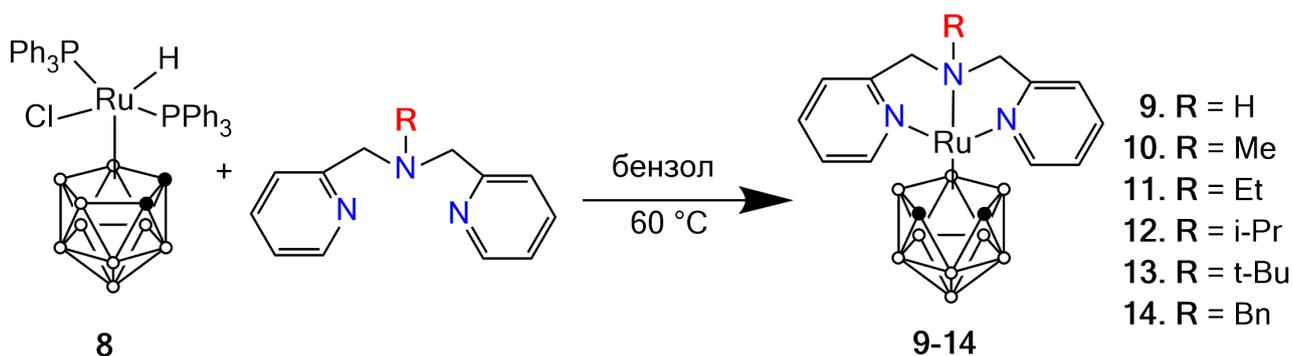


Схема 4

Для однозначного выяснения структуры комплексы **10–14** были исследованы методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Определенные структуры изображены на рисунках 8-12.

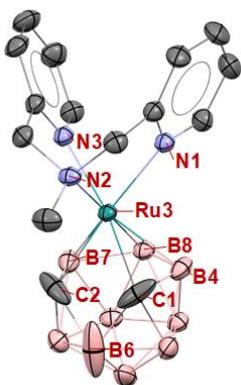


Рисунок 8. Молекулярная структура соединения **10**

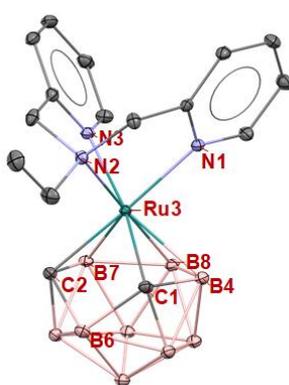


Рисунок 9. Молекулярная структура соединения **11**

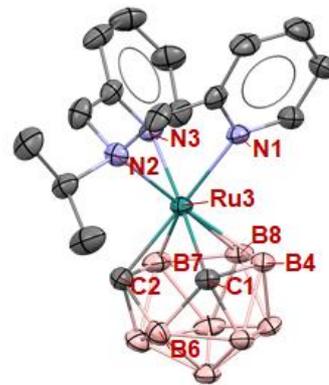


Рисунок 10. Молекулярная структура соединения **12**

Основные геометрические параметры молекул приведены в таблице 6. Проведенный анализ показал, что рутений во всех случаях связан с тремя атомами азота NNN-лиганда, а карборановый лиганд открытой гранью C_2B_3 координирован на атом металла. Рутений имеет искаженную псевдооктаэдрическую конфигурацию, в которой атомы азота занимают одно аксиальное и два экваториальных положения. Остальные три позиции формально заняты карборановым лигандом.

Наиболее интересными особенностями структур **10–14** являются большие расстояния С-С внутри карборановой корзины, превышающие 2,1 Å. Таким образом, такие соединения следует рассматривать как *псевдоклозо*-рутенакарбораны.

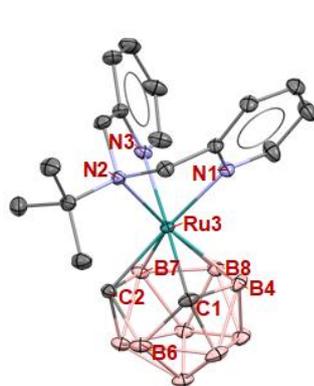


Рисунок 11. Молекулярная структура соединения **13**

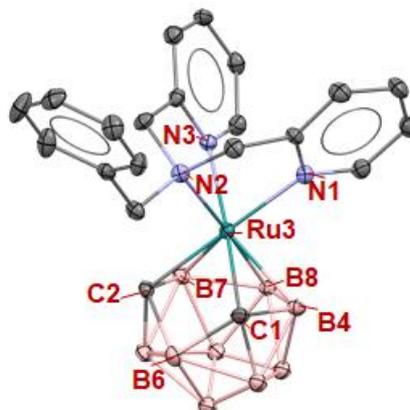


Рисунок 12. Молекулярная структура соединения **14**

Разрыв связи С-С приводит к образованию тетрагональной открытой грани С1-*Ru*-С2-В6 и искажению карборанового каркаса. Несмотря на то, что примеры металлокарборанов такого типа известны уже много лет, полученные комплексы являются первыми примерами *псевдоклозо*-рутенакарборанов на основе незамещенного $C_2B_9N_{11}$, в связи с чем их образование было весьма неожиданным.

Таблица 6. Основные геометрические параметры для молекул **10-14**

Параметр	10 (Me)	11 (Et)	12 (<i>i</i>-Pr)	13 (<i>t</i>-Bu)	14 (Bn)
Длина связи, Å					
Ru-C1	2.102	2.109(1)	2.116(6)	2.116(3)	2.116(5)
Ru-C2	2.102	2.116(2)	2.102(5)	2.128(3)	2.103(3)
Ru-B7	2.173	2.174(3)	2.183(4)	2.188(3)	2.161(4)
Ru-B8	2.215	2.211(2)	2.198(7)	2.204(4)	2.207(3)
Ru-B4	2.173	2.187(2)	2.181(8)	2.181(3)	2.168(4)
Ru-N1	2.125	2.123(1)	2.131(3)	2.125(2)	2.253(2)
Ru-N2	2.251	2.263(2)	2.344(4)	2.370(3)	2.108(2)
Ru-N3	2.125	2.123(2)	2.131(5)	2.144(2)	2.132(4)
N2-C3	1.484	1.500(2)	1.52(1)	1.542(2)	
Углы, гр.					
N1-Ru-N2	78.34	78.54(5)	77.5(1)	75.60(7)	79.0(1)
N2-Ru-N3	78.34	77.83(5)	77.8(1)	77.39(7)	78.4(1)
N1-Ru-N3	77.89	78.94(5)	78.3(1)	78.50(8)	78.0(1)

Следует отметить, что наименьшее расстояние С-С (2,157 Å) наблюдается в комплексе **10**. Такие соединения в литературе называют *полупсевдоклозо*, они являются промежуточными между *клозо*- и

псевдоклозо-структурами. В то же время средневзвешенный химический сдвиг ЯМР ^{11}B для комплекса **10** $\langle\delta(^{11}\text{B})\rangle$ составляет 4.06 м.д., что характерно для псевдоклозо-комплексов. Наблюдаемое более короткое расстояние С-С в случае комплекса **10**, вероятно, обусловлено кристаллической упаковкой с зеркальной симметрией.

Интересным также представляется наблюдение, что расстояние от атома рутения до карборанового лиганда различно в комплексах, содержащих NNN- и PPP-лиганды (рис. 13, 14, табл. 7). Это может быть обусловлено наличием пиридиновых колец в триазотных лигандах, которые за счет π -обратного донирования стягивают электронную плотность с атома металла, увеличивая его электрофильность, тем самым вызывая сближение с карборановым кластером.

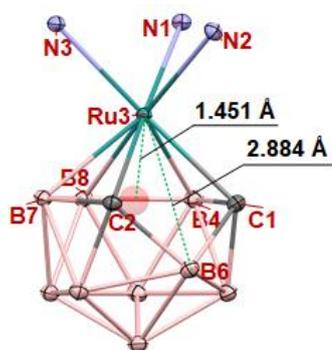


Рисунок 13. Пример молекулярной структуры комплекса с NNN-лигандом (**11**) с указанием величины расстояний Ru-B6, Ru-(C1C2B7B8B4)

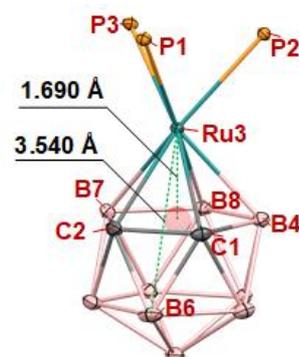


Рисунок 14. Пример молекулярной структуры комплекса с PPP-лигандом (**2**) с указанием величины расстояний Ru-B6, Ru-(C1C2B7B8B4)

Спектры ЯМР ^{11}B комплексов **9-11** и **13, 14** имеют $\langle\delta(^{11}\text{B})\rangle$ в пределах от -3.84 до 4.06 м.д., что характерно для псевдоклозо-рутенакарборанов. Эти значения средневзвешенного борного числа превышают типичные значения, характерные для комплексов клозо-структуры. В то же время отсутствие алкильных заместителей при атомах углерода приводит к несколько меньшим значениям химических сдвигов по сравнению с таковыми для известных псевдоклозо-комплексов на основе 1,2-дизамещенных дикарборлидных кластеров.

Таблица 7. Сравнение величин Ru-центроид(C1C2B7B8B4), Ru-B6, $\langle\delta(^{11}\text{B})\rangle$ в триазот- и трифосфорсодержащих комплексах

NNN				PPP			
№	$\delta(\text{Ru-центроид})$	Ru-B6	$\langle\delta(^{11}\text{B})\rangle$	№	$\delta(\text{Ru-центроид})$	Ru-B6	$\langle\delta(^{11}\text{B})\rangle$
10	1.498	3.085	4.06	2	1.690	3.540	-13.96
11	1.451	2.884	2.09	3	1.774	3.632	12.37
12	1.452	2.903	-11.40	4	1.741	3.606	-11.42
13	1.467	2.936	-3.84	6	1.733	3.600	-11.20
14	1.449	2.910	0.71				

Борное число $\langle \delta(^{11}\text{B}) \rangle$, для комплекса **12** (с изопропильной группой, связанной с центральным атомом азота), значительно ниже (-11,40 м.д.) по сравнению с соответствующими значениями, характерными для других соединений. Это позволяет предположить, что этот комплекс, вероятно, в растворе переходит в *клозо*-форму.

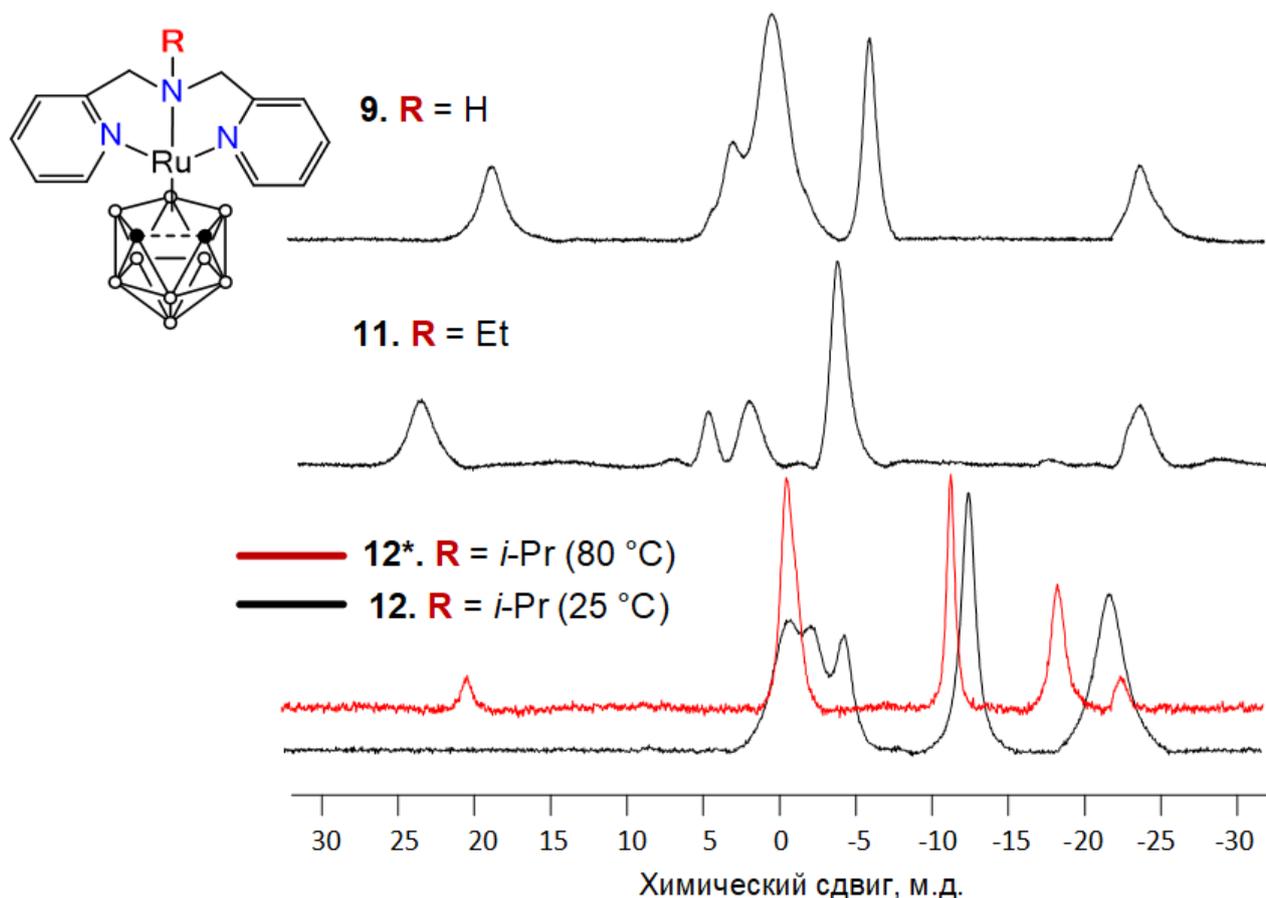


Рисунок 15. ^{11}B ЯМР спектры для соединений **9**, **11**, **12**, зарегистрированные при 25 °С, и **12***, зарегистрированный при температуре 80 °С. Растворитель – ДМСО- D_6

Нагревание раствора соединения **12** до 80 °С приводит к изменению его спектра ЯМР, что можно интерпретировать как переход комплекса из *клозо*- в *псевдоклозо*-форму под действием температуры. Следует отметить, что в литературе подобных примеров до настоящего времени описано не было.

Возможность такой трансформации подтверждена приведенными ниже результатами квантово-химических расчетов. Согласно данным, приведенным на рисунке 16, различия в энергии между *псевдоклозо*- и *клозо*-конфигурациями для полученных комплексов составляют не более 2 ккал/моль. Рассчитанные энергии переходных состояний всего на 2-3 ккал/моль превышают энергию *псевдоклозо*-комплексов, что делает этот переход потенциально возможным даже при комнатной температуре. Учитывая сравнимые величины энергий *клозо*- и *псевдоклозо*-состояний, а также низкую величину потенциального барьера (TS), можно сказать, что

переходы между указанными состояниями возможны как при нагревании, так и при смене агрегатного состояния.

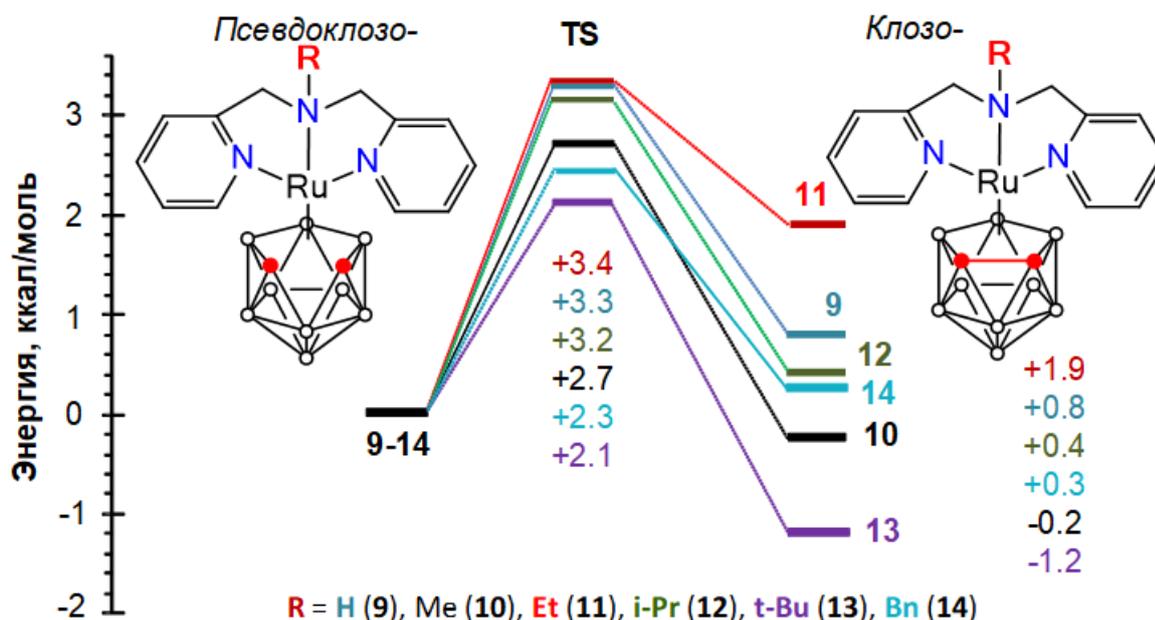


Рисунок 16. Энергетическая диаграмма для перехода из псевдоклозо- в клозо- состояние для соединений 9-14

В связи с тем, что соединения 9-14 являются первыми представителями псевдоклозо-рутенакарборанов на основе незамещенного карборанового лиганда $C_2B_9H_{11}$, можно сделать вывод о том, что наличие объемных заместителей у атомов углерода не следует рассматривать в качестве необходимого условия существования комплекса в псевдоклозо-конформации, как это предполагалось ранее. При этом в качестве главного фактора, определяющего структуру комплекса, следует рассматривать донорную способность дополнительных лигандов, связанных с металлом. Полученные результаты являются экспериментальным подтверждением предположения о том, что фундаментальным фактором, влияющим на конформацию кластера, являются электронные эффекты, сделанного Боулдом и Кеннеди на основе DFT-расчетов некоторых кластеров RuC_2B_9 .

Проведенные электрохимические эксперименты показали, что полученные комплексы рутения 9-14 способны подвергаться обратимому окислению до состояния Ru(III) (рис. 17). Измеренные значения окислительно-восстановительных потенциалов Ru(III)/Ru(II) ниже, чем для рутенакарборанов с трифосфиновыми лигандами (табл. 8). Более низкие значения окислительных потенциалов азотсодержащих комплексов свидетельствуют об увеличении электронной плотности на рутениевом центре по сравнению с фосфорсодержащими. По-видимому, дополнительная электронная плотность на рутении в данном случае возникает в результате ее смещения со связи C–C в кластере.

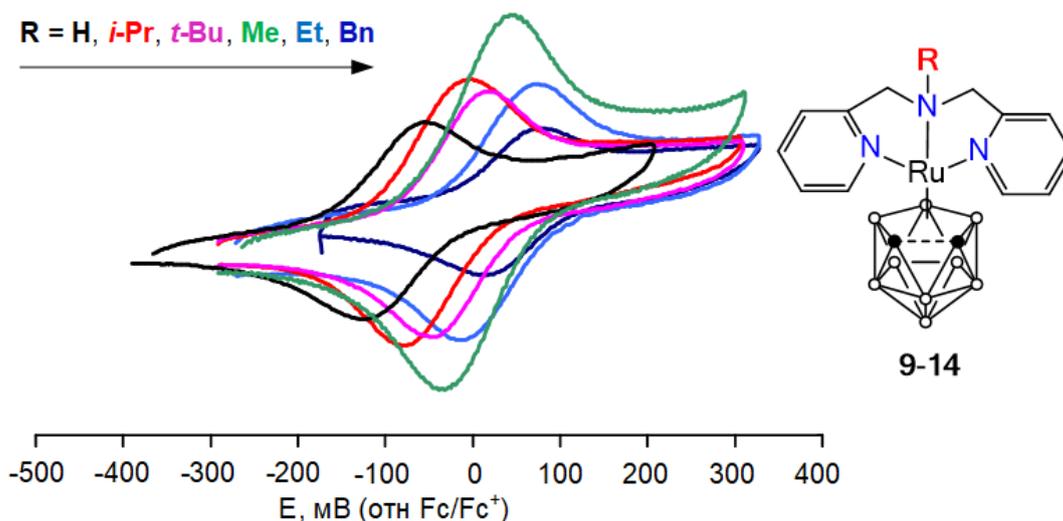


Рисунок 17. Кривые ЦВА, зарегистрированные в растворе 1,2-дихлорэтана при 25 °С для соединений **9-14**

Таблица 8. Значения окислительно-восстановительных потенциалов соединений **9-14**, определенные в растворе 1,2-дихлорэтана относительно потенциала окисления ферроцена. Фоновый электролит – NBu_4PF_6 (0.2 M). Скорость развертки $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

	9	10	11	12	13	14
E_{pa} , мВ	-55.5	42.5	74.0	-5.5	17.5	81.0
E_{pc} , мВ	-124.5	-31.5	-15,0	-77.5	-45.5	11.0
$(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2$, мВ	-90.0	5.5	29.5	-41.5	-14.0	46.0

Несмотря на то, что полученные данные не позволяют выявить какой-либо строгой зависимости окислительного потенциала комплекса от его структуры, стоит отметить, что комплекс **9** со вторичной аминогруппой характеризуется наименьшим редокс потенциалом, при этом наиболее высокие потенциалы наблюдаются для комплексов, содержащих при атоме азота метильную и этильную группы.

Проведенные исследования показали, что соединения **9-14** не взаимодействуют с четыреххлористым углеродом при 80 °С (см. схему 2), что говорит об их высокой стабильности.

3. Карборановые комплексы рутения, содержащие фосфорно-азот-фосфорные (PNP) лиганды

Рассмотренные выше металлакарбораны, содержат триазотные и трифосфорные лиганды и карборановый лиганд, находящийся в псевдоклозо- и клозо-конформации, соответственно. Такое различие, по-видимому, обусловлено величиной электронной плотности, принимаемой атомом металла от соответствующих лигандов. В рамках развития данной гипотезы логичным представляется синтез комплексов на основе лигандов,

содержащих в своем составе в качестве доноров электронной плотности одновременно атомы азота и фосфора, занимающие промежуточное положение между триазотными и трифосфорными.

В ходе взаимодействия бис-(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламина, бис-(2-(дифенилфосфино)этил)этиламина и бис-(2-(дифенилфосфино)этил)амина с **8** были получены новые карборановые комплексы рутения(II) **15-17** соответственно (схема 5). Полученные соединения были выделены в чистом виде с использованием методов колоночной хроматографии и перекристаллизации и охарактеризованы современными методами исследования.

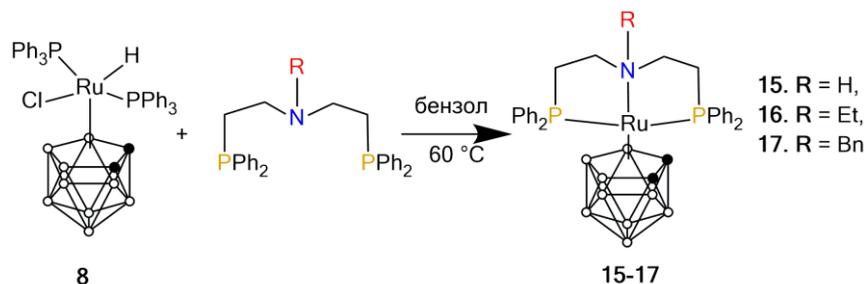


Схема 5

Спектры ЯМР ^{11}B рассматриваемых комплексов являются типичными для *клозо*-рутенакарборанов (рис. 18). Средневзвешенное борное число для комплексов **15**, **16** и **17** равно соответственно -11.8, -12.2 и -11.9 м.д.

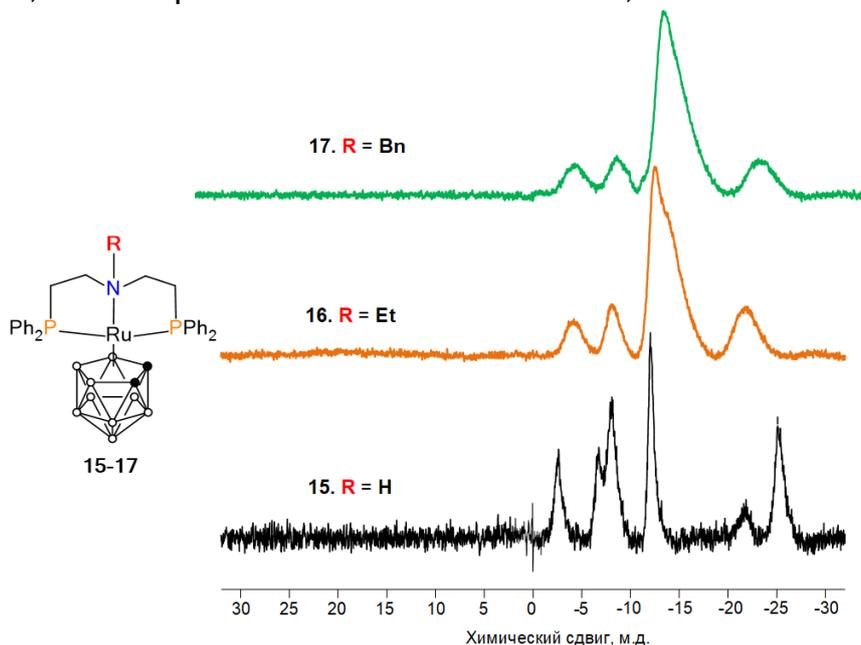


Рисунок 18. ^{11}B ЯМР спектры для соединений **15**, **16** и **17**. Растворитель – ДМСО- D_6

Также обнаружено, что для комплексов, имеющих *клозо*-строение, в ^1H ЯМР спектрах величина химического сдвига для ядер атома водорода, находящихся при атомах углерода карборановой корзины, имеет заметно меньшие значения, чем для аналогичных в *псевдоклозо*-комплексах (табл. 9), что косвенно указывает на снижение электронной плотности в карборановом кластере при переходе в *псевдоклозо*-форму.

Таблица 9. Сравнение химических сдвигов сигналов протонов, находящихся при атомах углерода карборановой корзины для *клозо*- и *псевдоклозо*-комплексов*

Комплекс	$\delta(H_{carb})$, м.д.	Комплекс	$\delta(H_{carb})$, м.д.
<i>Клозо</i> -		<i>Псевдоклозо</i> -	
3	2.40	9	3.57
4	2.70	10	4.14
6	1.79	11	3.76
15	2.36	12	3.04
16	3.09	13	3.63
17	3.38	14	4.06

* - тип карборанового лиганда взят на основании результатов рентгеноструктурного анализа

Молекулярная структура комплекса **17**, полученная в ходе РСА, продемонстрирована на рисунке 19. Основные геометрические параметры представлены в таблице 10. Необходимо заметить, что в литературе описан ряд комплексов рутения с бис-(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламином, однако в этих соединениях рассматриваемый лиганд является тридентатным и занимает меридиональную конфигурацию, при которой величина угла P-Ru-P составляет порядка 140-170°. Полученный комплекс **17** является первым примером структурно охарактеризованного комплекса, в котором данный аминокислотный лиганд находится в граневой конфигурации с валентным углом P(1)-Ru(1)-P(2), равным 92.12°, что близко к таковому в ранее полученном рутенакарборане 3,3,3-бис(2-дифенилфосфиноэтил)фенилфосфин-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**4**) (92,91°).

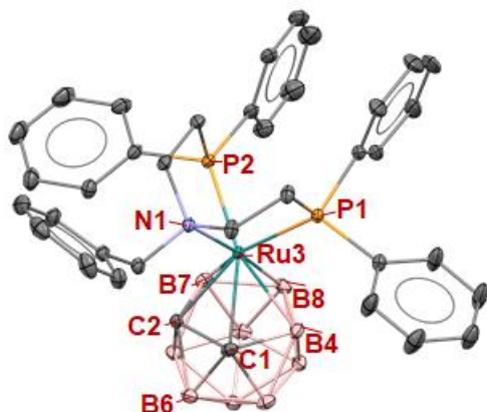


Рисунок 19. Молекулярная структура соединения **17**

Таблица 10. Основные геометрические параметры молекулы **17**

Длины связей, Å		Значения углов, град.	
Ru(3)-P(2)	2.2918(5)	P(1)-Ru(3)-N(1)	81.17(4)
Ru(3)-P(1)	2.3138(6)	N(1)-Ru(3)-P(2)	80.72(4)
Ru(3)-N(1)	2.344(1)	P(1)-Ru(3)-P(2)	92.12(2)
Ru(3)-C(1)	2.231(1)		
Ru(3)-C(2)	2.217(2)		
Ru(3)-B(4)	2.262(2)		
Ru(3)-B(6)	3.561(0)		
Ru(3)-B(7)	2.235(2)		
Ru(3)-B(8)	2.276(2)		
C(1)-C(2)	1.633(0)		
Ru(3)-центроид	1.694		

Установлено, что оптимизация геометрии соединений **15-17** средствами DFT из различных исходных состояний всегда сводится к *клозо*-конфигурации.

Проведение реакции соединений **15-17** с четыреххлористым углеродом в бензоле при 80 °С не привело к образованию новых соединений. Как и в случае комплексов с триазотными лигандами, из реакции были выделены лишь исходные соединения. Данный факт можно объяснить высокой стабильностью комплексов за счет наличия тридентатного лиганда.

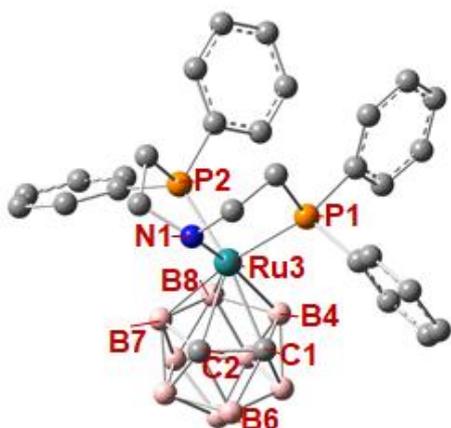


Рисунок 20. Молекулярная структура **15**, оптимизированная с помощью DFT

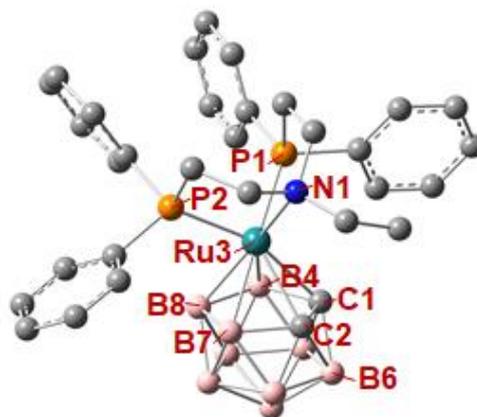


Рисунок 21. Молекулярная структура **16**, оптимизированная с помощью DFT

Проведенное методом циклической вольтамперометрии электрохимическое исследование комплексов с аминоксфиновыми лигандами показало, что для них характерен переход Ru(II)-Ru(III) при значениях потенциала 188, 216 и 260 мВ относительно ферроцена. Расстояние между максимумами тока, отвечающим процессам окисления и восстановления, составляло 70-100 мВ, что свидетельствует об обратимом характере перехода. Это отражено на кривых, приведенных на рисунке 22.

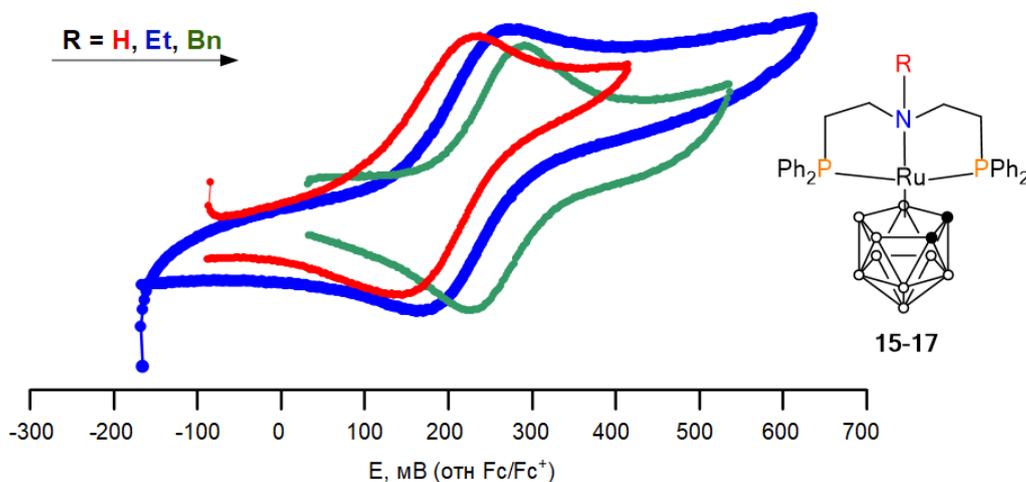


Рисунок 22. Кривые ЦВА, зарегистрированные в растворе 1,2-дихлорэтана при 25 °С для соединений **15-17**.

Стоит отметить, что величина окислительно-восстановительного потенциала (около 200 мВ) для соединений, содержащих PNP-лиганды, находится в промежутке между потенциалами, зарегистрированными относительно ферроцена для комплексов с триазотными (около 0 мВ) и трифосфорсодержащими (около 400 мВ) лигандами. Известно, что комплексы переходных металлов, содержащих в своем составе азотсодержащие лиганды преимущественно находятся в высших степенях окисления. По-

видимому, по этой причине переход Ru(II)-Ru(III) протекает легче всего для комплексов с триазотными лигандами и сложнее всего с трифосфиновыми. Среди комплексов **15-17** окисление-восстановление легче протекает для комплекса с PNP-лигандом, имеющем в своем составе незамещенный центральный атом азота, как и в случае аминопиридиновых лигандов. При этом наибольшим потенциалом окисления характеризуется комплекс с бензильным заместителем у указанного атома.

4. Исследование каталитической активности полученных соединений

Впервые полученные комплексы рутения были протестированы в качестве катализаторов процесса радикальной полимеризации метакриловых мономеров, протекающей по механизму с переносом атома (схема 6). В таблице 10 представлены результаты исследований каталитической активности соединений **2, 3, 4, 5, 13** и **16**.

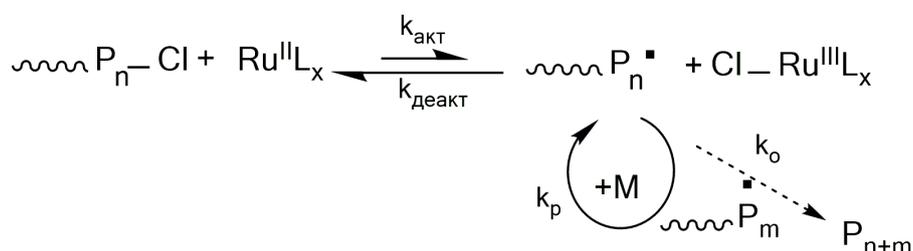


Схема 6

Результаты свидетельствуют о том, что системы на основе полученных рутенакарборанов и четыреххлористого углерода способны инициировать проведение радикальной полимеризации. Вместе с тем, поведение соединений существенно различается. Наилучшее соотношение между теоретически рассчитанными (M_{th}) и реально полученными значениями молекулярной массы (M_n) полимеров наблюдается лишь в случае 17-электронного комплекса **5** и его 18-электронного прекурсора **2**, содержащих трис(дифенилфосфино)метановый лиганд (табл. 11). Комплекс **2** в свою очередь способен к взаимодействию с четыреххлористым углеродом, что было показано в модельном эксперименте. Полимеры, полученные в присутствии соединений **2, 3, 4, 13** и **16**, характеризуются значениями молекулярной массы, существенно превышающими теоретически рассчитанные, что говорит о низкой эффективности инициирования. Это в свою очередь коррелирует с отмеченным выше отсутствием реакционной способности данных соединений по отношению к четыреххлористому углероду.

Наблюдаемое в случае соединения **5** соответствие значений молекулярной массы теоретически рассчитанным свидетельствует о его способности не только инициировать процесс полимеризации, но и проводить его в контролируемом режиме. Наряду с линейным ростом молекулярной

массы наблюдается снижение величин дисперсности образцов с конверсией. Данный факт также коррелирует с установленной способностью комплекса **2** реагировать с четыреххлористым углеродом с образованием соединения **5**. Обратимый перенос атома галогена с комплекса **5** на растущий макрорадикал приводит к переводу цепи в «спящее состояние», что делает возможным реализацию контролируемого синтеза полимеров.

Несмотря на отмеченную способность рутенакарборанов на основе трис(дифенилфосфино)метана проводить полимеризацию ММА в контролируемом режиме, в целом следует заключить, что эффективность применения исследованных комплексов рутения с тридентатными лигандами в катализе полимеризационных процессов существенно ниже по сравнению с ранее исследованными производными, содержащими дифосфиновые лиганды. Тридентатная координация, приводящая к занятию лигандом трех координационных мест в сфере металла делает перенос атома галогена на комплекс невозможным. Процесс в контролируемом режиме с использованием комплексов с тридентатными лигандами может быть реализован лишь в случае возможности легкой диссоциации одного из координационных центров лиганда, как это наблюдается в случае комплекса с трис(дифенилфосфино)метаном.

Таблица 11. Результаты по полимеризации ММА под действием **2, 3, 4, 5, 13** и **16**. T = 80 °C. ^a [MMA] : [CCl₄] : [Ru] : [i-PrNH₂] = 1000 : 25 : 1 : 40; ^b [MMA] : [CCl₄] : [Ru] : [i-PrNH₂] = 1000 : 25 : 5 : 200

Комплекс	Время, ч	Конверсия, %	M _n , × 10 ⁻³	Đ	M _{th} , × 10 ⁻³
В массе					
3 ^a	1.0	1	1000	3.55	0.4
	6.0	5	1300	3.32	2.0
	15.0	16	1600	3.08	6.5
2 ^a	1.0	20	40	2.02	8.0
	4.0	36	32	1.94	14.0
	8.0	58	28	2.05	23.0
4 ^a	2.0	3	1290	3.15	1.2
	4.0	5	1520	3.10	2.0
	15.0	20	1030	3.29	8.0
5 ^a	1.0	12	74	1.66	5.0
	4.0	35	36	1.84	14.0
	8.5	94	98	1.56	38.0
5 ^b	1.0	32	19	1.98	13.0
	4.0	65	31	1.67	26.0
	7.0	90	30	1.75	36.0
В растворе ДМФА					
16 ^b	5.5	14	528	2.61	5.6
	10.5	35	632	2.66	14.0
13 ^b	1	35	136	1.86	14.0
	3	94	143	1.81	37.6

ВЫВОДЫ

1. Предложены синтетические подходы к получению новых карборановых комплексов рутения (II) с тридентатными трифосфиновыми, триазотными и фосфорно-азотно-фосфорными лигандами. Получено и охарактеризовано физико-химическими методами исследования 15 новых соединений.
2. Установлено, что рутенакарбораны, содержащие в координационной сфере атома металла трифосфиновые и фосфорно-азотно-фосфорные лиганды, характеризуются *клозо*-строением, тогда как триазотсодержащие карборановые комплексы рутения имеют *псевдоклозо*-строение.
3. Полученные в ходе работы данные позволяют утверждать, что электронный фактор является основным, обуславливающим образование комплекса *клозо*- или *псевдоклозо*-структуры.
4. Методом циклической вольтамперометрии показана обратимость перехода Ru(II)-Ru(III) в синтезированных рутенакарборанах, создающая предпосылки для их использования в катализе. Установлено, что замена фосфиновых лигандов в карборановых комплексах рутения на азотсодержащие приводит к снижению значения рассматриваемого потенциала.
5. Показано, что среди полученных комплексов рутения наиболее перспективными катализаторами полимеризации по механизму с переносом атома являются соединения, содержащие трис(дифенилфосфино)метановый лиганд.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи по теме диссертационного исследования:

1. Grishin I.D., Zimina A.M., **Kaltenberg A.A.** Cyclic Voltammetry Study of Closo-Ruthenacarboranes // *Physchem.* – 2023. – V. 3. – P. 232-243. DOI: 10.3390/physchem3020016
2. **Кальтенберг А.А.**, Башилова А.Д., Сомов Н.В., Малышева Ю.Б., Гришин И.Д. Комплексы рутения на основе C₂B₉-*нидо*-карборана и тридентатных фосфор- и азотсодержащих лигандов // *Журнал неорганической химии.* – 2023. – Т. 68. – № 9. – С. 1277 – 1286. DOI: 10.31857/S0044457X23700241
3. **Кальтенберг А.А.**, Зими́на А.М., Башилова А.Д., Малышева Ю.Б., Ворожцов Д.Л., Пискунов А.В., Сомов Н.В., Гришин И.Д. Особенности взаимодействия 5,6,10-{Cl(Ph₃P)₂Ru}-[5,6,10-(μ-H)₃-10-H-экзо-*нидо*-7,8-C₂B₉H₈] с бис(дифенилфосфино)метаном и 1,2-бис(дифенилфосфино)бензолом // *Известия Академии наук. Серия Химическая.* – 2023. – Т. 72. – № 4. – С. 912 – 924. DOI: 10.1007/s11172-023-3854-9
4. **Kaltenberg A.A.**, Somov N.V., Malysheva Yu.B., Vorozhtsov D.L., Grishin I.D. Synthesis of Novel Pseudocloso Ruthenacarboranes based on an Unsubstituted nido-

C₂B₉H₁₂-Ligand // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – V. 46. – P. 4868 – 4874. DOI: 10.1002/ejic.202100765

5. **Kaltenberg A.A.**, Somov N.V., Malysheva Yu.B., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Grishin I.D. Novel carborane complexes of ruthenium with tridentate phosphine ligands: Synthesis and application in Atom Transfer Radical Polymerization // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – V. 917. – P. 121291. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121291

6. **Кальтенберг А.А.**, Пенкаль А.М., Сомов Н.В., Гришин И.Д. Синтез нового клозо-рутенакарборанового комплекса с тридентатным лигандом – 3,3,3-(Ph₂P)₃CH-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ // Известия Академии наук. Серия Химическая. – 2019. – Т. 68. – № 4. – P. 770 – 776. DOI: 10.1007/s11172-019-2484-5

7. Пенкаль А.М., **Кальтенберг А.А.**, Гришин И.Д. Синтез новых карборановых кластеров рутения(II) и их применение в катализе полимеризации // ИНЭОС OPEN SELECT. – 2019. – Т. 1. – № 1. – С. 152 – 155.

Тезисы докладов, представленных на конференциях:

1. Grishin I.D., **Kaltenberg A.A.**, Knyazeva N.A., Zimina A.M. Ruthenacarboranes with chelate ligands: synthesis, isomerism and catalytic application // Book of abstracts 4th International symposium «Modern trends in organometallic chemistry and catalysis» dedicated to the 100th anniversary of the academician M. E. Vol'pin and workshop «Organometallic chemistry frontiers». – Москва. – 2023. – С. 58.

2. **Кальтенберг А.А.**, Башилова А.Д. Зависимость конфигурации дикарболлид-иона, входящего в состав рутенакарборанов, от лигандного окружения атома металла // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера: тезисы докладов. – Томск. – 2022. – Т. 1. – С. 233.

3. **Кальтенберг А.А.**, Гришин И.Д. Влияние лигандного окружения атома металла на конфигурацию карборановых комплексов рутения // XXVI Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные науки): тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2021 г. – С. 193 – 194.

4. **Кальтенберг А.А.**, Гришин И.Д. Синтез новых потенциальных катализаторов для процесса ATRP на основе рутенакарборанов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тезисы докладов XXXI Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвящ. 90-летию со дня рождения профессора В.М. Жуковского. – Екатеринбург. – 2021. – С. 262.

5. **Кальтенберг А.А.**, Гришин И.Д. Псевдоклозо-клозо изомерия в карборановых комплексах рутения с 3,3,3-N,N-бис(2-пиколил)алкиламинами // XXV Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные и гуманитарные науки): тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2020. – С. 165 – 166.

6. **Alexandr Kaltenberg**, Ivan Grishin. Synthesis of the carborane complexes of ruthenium (II) with η³-phosphorus-containing and η³-nitrogen-containing ligands // International conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019": тезисы докладов. – Москва. – 2019. – С. 169.