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

КАЛЬТЕНБЕРГ АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

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 - 2023

оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
1.1. Карборановые комплексы переходных металлов. Структурные
особенности
1.2. Псевдоклозо-комплексы 13
1.3. Металлокомплексы с тридентатными лигандами 26
1.3.1. Комплексы, содержащие РРР-лиганды27
1.3.2. Комплексы, содержащие NNN-лиганды
1.3.3. Комплексы, содержащие РNР-лиганды 38
ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 42
2.1. Карборановые комплексы рутения с трифосфорными лигандами 42
2.1.1. Синтез и установление структуры 42
2.1.2. Окислительно-восстановительные свойства
2.1.3. [$Ru(\eta^5-C_2B_9H_{11})\{\eta^2-H_2C(PPh_2)_2\}\{PPh_3\}$]
2.2. Карборановые комплексы рутения, содержащие триазотные комплексы 80
2.2.1. Синтез и установление структуры 80
2.2.2. Окислительно-восстановительные свойства 112
2.3. Карборановые комплексы рутения, содержащие фосфорно-азотно
фосфорные лиганды116
2.3.1. Синтез, структурные характеристики 117
2.3.2. Окислительно-восстановительные свойства 127
2.4. Исследование каталитической активности рутенакарборанов и
полимеризации метилметакрилата128
ГЛАВА З. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 132
ВЫВОДЫ142
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 143

введение

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-С₂В₉-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-исевдоклозо-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 псевдоклозоконфигурацию, сопровождающийся разрывом связи С-С. С учетом того, что известные ранее комплексы *псевдоклозо*-строения являются производными С,С-дизамещенных карборанов с объемными заместителями при атомах углерода, полученные в ходе выполнения работы соединения являются первыми примерами *псевдоклозо*-рутенакарборанов, построенных на основе незамещенного С₂В₉-*нидо* карборанового лиганда. Проведено квантово-химическое моделирование строения карборановых комлексов рутения с тридентатными лигандами, оценены относительные стабильности клозои псевдоклозоизомеров. a также энергетический барьер их взаимного перехода. Полученные в ходе работы данные позволяют утверждать, что основной движущей силой клозо-/псевдоклозотрансформации 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 окислениявосстановления 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*-С₂В₉-карборановых лигандов, содержащие в своей структуре

5

тридентатные трифосфиновые, триазотные и фосфорно-азотно-фосфорсодержащие лиганды.

При Методы исследования. выполнении работы использовались синтезу органических и элементоорганических современные подходы К соединений в инертной атмосфере. Полученные соединения охарактеризованы с времяпролетной масс-спектрометрии помощью методов С матричноактивированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ МС), ядерного инфракрасной магнитного резонанса (MR) И (ИК) спектроскопии, (PCA) рентгеноструктурного анализа 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 (*клозо-* или *псевдоклозо-*) 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

6

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Карборановые комплексы переходных металлов. Структурные особенности

Металлакарборанами называются производные карборанов, содержащие в своей структуре атомы металлов, как правило, переходных. Данные соединения также можно рассматривать как комплексы переходных металлов, где в качестве лигандов выступают карбораны. Наиболее изученными среди них являются производные дикарболлид-дианиона $C_2B_9H_{11}^{2-}$, которые уже более 50-ти лет привлекают к себе внимание исследователей со всего мира [1-5]. Следует отметить, что металлакарбораны на основе $C_2B_9H_{11}^{2-}$ нашли широкое применение в координационной химии, катализе и медицине [6-10].

Металлакарбораны, а также исходные карборановые кластеры построены за счет многоцентровых электронодефицитных связей, расширяющих классические представления о валентности. Строение данного типа соединений описывается в рамках теории пар многогранных скелетных электронов (ТПМСЭ), показывающей взаимосвязь между числом вершин кластера и количеством пар скелетных электронов (ПСЭ), идущих на образование многоцентровых связей. В зависимости от соотношения между этими параметрами, выделяют три основных типа кластеров: *клозо-*, *нидо-*, и *арахно-*. На рисунке 1 представлено, как выглядят соответствующие соединения для 12-вершинного ряда:

• C-H



Рисунок 1. Клозо-, нидо-, арахно-дикарбораны

Для *клозо*-полиэдров, имеющих п-вершин, число ПСЭ равно n + 1. Изначально данное соотношение было получено эмпирически, но впоследствии было объяснено с помощью теории молекулярных орбиталей (МО). В пвершинном полиэдре, состоящем из атомов главной группы, в котором каждая структурная единица вносит три орбитали в скелетную связь, всего будет 3n молекулярных орбиталей. Предполагается, что для связывания кластера каждый атом использует пару p_x и p_y – орбиталей, тангенциальных к поверхности кластера, вместе с sp_z-орбиталью, направленной к центру кластера (схема 1).



Схема 1

В таком случае будет образовано n σр_{х,у}-связывающих MO на полиэдрической поверхности плюс уникальная связывающая MO внутри кластера, образованного синфазным перекрытием sp_z-гибридных орбиталей, направленных к центру. Общее число связывающих орбиталей таким образом равно n+1.

ТПМСЭ утверждает, что удаление любого количества структурных единиц из n-вершинного многогранника оставляет неизменным число скелетных связывающих молекулярных орбиталей. Следовательно, *клозо-*, *нидо-* и *арахно*дикарбораны также будут иметь число пар скелетных электронов равным (n+1).

Соединения, в которых *нидо*-карборан оказывается η⁵-связанным с металлическим центром, который в данном случае изолобален структурной единице –ВН, называются *клозо*-комплексы (по аналогии с соответствующими

карборанами). С позиции ТПМСЭ считается, что они также имеют (n+1) пар скелетных электронов. Комплексы переходных металлов, имеющие такое строение широко представлены в литературе. В частности, известны дикарболлидные комплексы платины [11], железа [12-14], кобальта [15, 16], никеля [17], родия [18, 19], иридия [20], рутения [21-23] и ряда других металлов.

На сегодняшний день существует два основных подхода к синтезу таких соединений. Первый основан на способности *экзо-нидо*-комплексов к перегруппировке в *клозо*-форму.

Так, например, нагревание **1** в бензоле приводит к его изомеризации в соответствующий *клозо*-комплекс $[3,3-(PPh_3)_2-3-H-3-Cl-3,1,2-RuC_2B_9H_{11}]$ **2** [24] (схема 2).



Схема 2

Кроме нагревания *экзо-нидо-* → *клозо*-перегруппировке может способствовать изменение лигандного окружения атома металла.

Второй подход основан на получении *клозо*-комплексов по реакции замещения лигандов [25-30]. В частности, таким образом были получены соединения **3** и **4** (схема 3).

Для комплексов, являющихся производными *арахно*-карборанов, сперва использовались названия *изо-клозо*- или *гипер-клозо*-металлакарборан. Понятие *гипер-клозо* обычно использовалось при описании комплексов, в которых *арахно*-подобный дикарборан оказывается η^6 -связанным с металлическим центром, и при этом предполагается, что такой кластер имеет n пар скелетных электронов, в то

время как для структурно аналогичного *изо-клозо*-построенного комплекса предполагается (n+1) пар скелетных электронов (n – число вершин).



Схема 3

Стоит отметить, что для некоторых металлакарборанов наблюдалось нарушение правила n/(n+1) числе пар скелетных электронов [31, 32].

Карборановые комплексы ряда C₂B₉M (где M – переходный металл), геометрически идентичные *гипер-клозо-* и *изо-клозо-*, вне зависимости от электронного состава называют *псевдоклозо-*комплексами. Соединения такого типа до настоящего времени достаточно слабо изучены.

На схеме 4 представлена нумерация атомов в металлакарборанах.



Схема 4

В верхнем пентагональном поясе карборанового кластера находятся атомы углерода С2 и С1, а также атомы бора В4, В7 и В8. Нижний пояс представлен

пятью атомами бора: В6, В11, В5, В9, В12. Последняя вершина В10 лежит в диаметрально-противоположной от металла (выделено зеленым цветом) стороне.

1.2. Псевдоклозо-комплексы

Первый пример карборанового комплекса с разорванной С-С связью был опубликован в 1987 году Attfield с коллегами [33]. Речь шла о биметаллическом комплексе вольфрама и платины **5** (схема 5).





В соединении **5** связи W-B7, W-B8 и W-B4 длиннее аналогичных W-C1, W-C2, то есть атом металла смещен в сторону атомов углерода верхнего пояса дикарболлидного кластера. По этой причине атом бора B6 попадает в координационное поле вольфрама, и, двигаясь к нему, провоцирует разрыв связи C-C. С точки зрения ТПМСЭ соединение **5** нельзя назвать комплексом *клозо*строения, так как кластер C_2B_9W имеет неикосаэдрическую геометрию. Тем не менее, структура комплекса **5** может быть отнесена как к *изо-клозо-*, так и к *гиперклозо-*типу (обе модели входят в более общее понятие *псевдоклозо-*типа). С точки зрения *гипер-клозо*-модели для 5, фрагмент $W(CO)_2Pt(PEt_3)_2$ будет вносить в карборановую «корзину» три орбитали, и ни одного электрона через вольфрамовый центр. В таком случае вольфрам (W^0 , d^6) будет иметь 18-электронную оболочку, и в то же время будет участвовать в образовании 12-вершинного C_2B_9W -кластера с 12 скелетными электронными парами (n = 12).

С позиции же *изо-клозо*-модели, фрагмент $W(CO)_2Pt(PEt_3)_2$ вносит в «корзину» четыре орбитали и два электрона (W^{II} , d^4), вольфрам сохраняет свою 18-электронную валентную оболочку, но при этом участвует в образовании 12вершинного C_2B_9W -кластера с 13 скелетными электронными парами (12 вершин, n+1 электронных пар).

Геометрически обе модели можно рассматривать как покрытие C₂B₉*арахно*-дикарборана металлической вершиной.

Наряду с рассмотренной выше структурой в литературе сообщается о синтезе других *псевдоклозо*-металлакарборанов. Геометрически они схожи с **5** отсутствием связи между углеродами внутри дикарболлидного фрагмента, а также сближением атома B6 с металлическим центром. Кроме того, общей особенностью этих соединений является наличие объемных ароматических заместителей при атомах углерода карборанового кластера.

Так, например, Lewis и Welch, в 1992 году получили родиевый комплекс $[1,2-Ph_2-3-(\eta-C_5Me_5)-3,1,2-$ *псевдоклозо* $-RhC_2B_9H_9]$ **6** [34]. В соединении **6** фенильные кольца вынуждены находиться почти в одной плоскости из-за стерического давления 1,2,3,4,5-пента-метилциклопентадиенильного (Cp*) лиганда, что способствует разрыву связи С-С внутри карборановой корзины. В то же время стоит отметить, что классический дикарборановый аналог [1,2-Ph₂-1,2-*клозо*-C₂B₁₀H₁₀] **7** имеет *клозо*-строение.



При сравнении [1,2-Ph₂-3-(η-C₅Me₅)-3,1,2-*псевдоклозо*-RhC₂B₉H₉] **6** с комплексом **5**, полученным Attfield, авторами было отмечено, что в **5** преобладают электронные факторы, оказывающие влияние на геометрию карборанового кластера, в то время как в **6** *псевдоклозо*-искажение вызвано стерическими факторами.

Отличительной особенностью кластеров *псевдоклозо*-строения являются их спектры ЯМР, зарегистрированные на атомах бора ¹¹В. В спектре наблюдается отчетливое смещение сигналов в сторону более слабого поля по сравнению со спектрами близких по строению комплексов *клозо*-строения (табл. 1).

[3-Cp*-3,1,2-клозо-Rh-C ₂ B ₉ H ₁₁]	6			
+8.6(1B)	+33.1(1B)			
-1.8(1B)	+12.9(1B)			
-3.5(2B)	-10.3(2B)			
-8.3(2B)	-4.0(2B)			
-18.6(2B)	-1.2(2B)			
-23.4(1B)	-18.0(1B)			
Средневзвешенное борное число <б(¹¹ B)>				
-8.2	-0.3			

Таблица 1. 1	В химический сдвиг	(м.д.) в [3-С	2p*-3,1,2-клозо-Rh-0	С ₂ В ₉ Н ₁₁] и в б
--------------	--------------------	---------------	----------------------	--

Welch с коллегами представили несколько работ, посвященных синтезу новых карборановых комплексов различных переходных металлов. Было

установлено, что комплексы с 1,2-дифенилзамещенным карборановым лигандом имеют *псевдоклозо*-строение, в то же время их монофенилпроизводные имеют *клозо*-архитектуру [35-39]:



Синтез биметаллического карборанового кластера **12**, содержащего одновременно *клозо-* и *псевдоклозо-*рутенакарборановые фрагменты, соединенные между собой этиленовым мостиком, представлен в [40]. Предполагается, что в данном случае разрыв C(1A)-C(2A) связи обусловлен отталкиванием атома водорода фенильного кольца (при атоме C(2A)), находящегося в орто-положении, и атома водорода Н (при атоме C(11B)), находящимся в *цис*-положении к нему (выделено красным цветом). Свободное вращение фенильного кольца в данном случае затруднено наличием также в координационной сфере металла п-цимола.



16

В то же время фенильное кольцо молекулы группы В лежит в противоположной стороне от аналогичного атома водорода при C(11A), таким образом стерического давления не возникает, и поэтому группа В имеет *клозо*-форму.

В 1997 году Thomas и Welch получили соединение [1-(PhCC)-2-Ph-3-(сут)-3,1,2-RuC₂B₉H₉] **13**, характеризующееся расстоянием между атомами углерода дикарболлидного фрагмента, равным 2.184(7) Å [41]. Отмеченное расстояние по сути дела являлось промежуточным для комплексов, имеющих *клозо-* и *псевдоклозо-* строение. Для описания полученной структуры авторы ввели термин *semipseudocloso-*, что можно перевести как *полупсевдоклозо-*.



В отличие от предыдущих псевдоклозо-металлакарборанов, в 13 происходит фенильной группы взаимное отталкивание И π -электронной плотности этинильного фрагмента, которое оказывается более слабым, чем в случае фенильных колец, и поэтому полученный отталкивания двух комплекс растягивает С-С связь лишь «наполовину». Авторами было высказано предположение, что путем управления стерическими затруднениями такого типа можно получить ряд непрерывных значений для длин связи С-С, находящийся в диапазоне значений от ~1.6 Å, типичного для клозо-, до ~2.5 Å – расстояния, характерного для псевдоклозо-структур.

В 1999 году Welch с коллегами синтезировали комплекс 1-{PPh₂AuCl}-2-Ph-3-(п-цимен)-3,1,2-*псевдоклозо*-RuC₂B₉H₉ **14** [42]. По-мнению авторов, причиной нахождения комплекса в псевдоклозо-конформации является взаимное отталкивание объемных заместителей при атомах углерода.



В 2000 году группа исследователей под руководством Texidor при изучении *нидо-клозо*-изомеризации получают несколько комплексов похожего строения (схема 6) [43], среди которых особый интерес представляет соединение **15**, характеризующееся расстоянием между атомами углерода карборанового лиганда равным 2.184(7) Å. В данной работе его строение описывается как *псевдоклозо*-, несмотря на то, что ранее Welch с коллегами было предложено использовать для такого типа структур название *полупсевдоклозо*- (см. выше)).

ЯМР было При исследовании спектров замечено, что значение средневзвешенного борного числа, которое рассчитывается как среднее арифметическое химических сдвигов для всех атомов бора карборановой корзины, смещено в сторону более слабого поля. Так, являющегося характерным для клозо-комплексов около -10 м.д., и примерно +6 м.д. для псевдоклозо-, в случае новых родаборанов нетипично завышено для 16, 17 (около -3.7 м.д.), и несколько занижено для 15 (+3.1 м.д.). Предполагается, что это обусловлено различием в донорной способности заместителей внутри карборановой корзины.



В том же году Garrioch с коллегами синтезировали соединение [1-ССРh-2-Ph-3-(η-C₅Me₅)-3,1,2-RhC₂B₉H₉] **18** [44], которое кристаллизуется в двух формах: *полупсевдоклозо-* (длина C-C равна 2.052(5) Å), и промежуточной между *клозо-* и *полупсевдоклозо-* (длина C-C равна 1.828(7) Å).



Авторами поднимается вопрос континуальности структурных возможностей относительно связи С-С внутри металлакарборанов. В работе выдвигается гипотеза, что стабильное состояние в псевдоклозо-форме объясняется гиперклозомоделью (которая подразумевает наличие у кластера n-числа скелетных пар электронов [45, 46]), в то время как стабильное состояние *клозо*-формы объясняется наличием n+1 пар скелетных электронов [47, 48]. Промежуточные формы, такие как **18**, по словам исследователей, по-видимому, имеют нецелое число (от n до n+1) пар скелетных электронов в кластере, и чем ближе это число к n, тем длиннее расстояние C-C (n – число вершин).

Группой российских исследователей под руководством Чижевского в 2005 году было показано [49], что *псевдоклозо*-комплекс является промежуточным звеном в низкотемпературной изомеризации углеродного атома по типу «1,2 \rightarrow 1,7» (схема 7).



Схема 7

Независимо друг от друга к таким же выводам пришла научная группа Welch. В [50] описан процесс изомеризации карборановых комплексов Мо, при этом исследователям удалось выделить еще один интермедиат 23 на пути между $(1,2) \rightarrow (1,7)$ изомерами (схема 8).



Схема 8

В 2007 году группой Чижевского были получены два металлакарборана иридия и родия $[3-\{(1-3-\eta^3)-C_8H_{13}\}-1,2-(4'-MeC_6H_4)_2-3,1,2-$ *псевдоклозо* $-MC_2B_9H_9]$ (M = Rh, Ir) [51], которые в отличие от всех комплексов, рассмотренных ранее, имеют 16-электронную конфигурацию, то есть являются формально электроннодефицитными:



CH₃

Авторы обращают внимание на смещение средневзвешенных химических сдвигов атома бора ¹¹В в сторону более слабого поля (+4.32 и +1.57 м.д.) по сравнению с 18-электронными *псевдоклозо*-металлакарборанами, которые обычно лежат в диапазоне от +5.4 до +6.4 м.д. Аналогичное наблюдение, касающееся смещения химических сдвигов для атома бора в сторону более слабого поля, было сделано относительно комплексов иридия (около +3 м.д.), по сравнению с карборанами рутения и родия (около +6 м.д.).

В 2008 году той же группой был синтезирован первый 12-вершинный металлакарборан *клозо*-строения $[3-(\eta^5-C_5Me_5)-1,2-Bn_2-3,1,2-$ *клозо* $-RhC_2B_9H_9]$ **25** [52], имеющий стерически-затрудненный С,С'-дибензилзамещенный карборановый лиганд. Исследователи заостряют внимание на том, что несмотря на стерическую загруженность дибензилзамещенного лиганда, в отличие от аналогичных комплексов с дифенилзамещенным дикарболлидным фрагментом (и др.), разрыва связи С-С не наблюдается, комплекс имеет *клозо*-строение.



25

В ходе продолжения рассматриваемых работ были получены формально 16электронные *псевдоклозо*-комплексы родия **26** и иридия **27** [53], являющиеся при этом достаточно стабильными. Высокая стабильность вышеуказанных комплексов может быть связана с деформацией карборановой «корзины», где электронно-дефицитные 16-электронные металлические центры стабилизируются за счет электронной плотности, высвобождаемой при разрыве полиэдрической связи С-С.



M = Rh (26), Ir (27)



Проведение расчетов с использованием функционала плотности для 18электронного $[3-(\eta^5-C_5Me_5)-1,2-(PhCH_2)_2-\kappa no3o-3,1,2-RhC_2B_9H_9]$ (28, С–С, 1.7397 Å) и 16-электронного $[3-\{(1-3-\eta^3)-C_8H_{13}\}-1,2-(4'-MeC_6H_4)_2-nceedokno3o 3,1,2-RhC_2B_9H_9$ (27, С-С, 2.420(2) Å) показало, что перенос электронной плотности с карборанового фрагмента больше для комплекса 27, из чего можно сделать вывод, что именно электронные факторы, а не стерические играют решающую роль в стабилизации 16-электронных комплексов.

В 2011 году Zi-Jian Yao с коллегами получили новые <u>псевдоклозо</u>карбораны родия **29** и иридия **30** (схема 9) [54]. Видно, что дикарболлидный фрагмент при атомах углерода имеет дифенилфосфиновые заместители. В данном случае фосфиновые группы могут оказывать как электронный (фосфор является сигма-акцептором), так и стерический (отталкивание объемных заместителей) эффекты, способствуя *псевдоклозо*-трансформации.



Схема 9

В 2013 году были получены примеры *псевдоклозо*-металлакарбораны **31**, **32**, содержащие в своей структуре монозамещенный дикарболлидный лиганд [55]. Интересно, что идентичный дикарболлидный лиганд в структуре бис(дикарболлидного) комплекса никеля **33** находится в *клозо*-конфигурации. С учетом того, что пространственное расположение лиганда в комплексах **32** и **33** отличается незначительно, можно утверждать, что переход лиганда в *псевдоклозо*-конформацию обусловлен совокупностью стерических и электронных факторов. Согласно проведенным расчетам *псевдоклозо*-состояние **31** и **32** примерно на 5 ккал/моль энергетически более выгодно, чем *клозо*-.



В 2014 году Bould с коллегами опубликовали результаты квантовохимических расчетов ряда производных дикарбоборанов, в том числе тех, которые были получены ранее [56]. За основу была взята работа Welch по синтезу соединения **12** [37]. Bould утверждает, что в *псевдоклозо*-трансформации стерические факторы все же играют второстепенную роль. Расстояние между водородами орто-*H*-фенильного кольца и H (11B), находящимся в цис-положении к нему в *клозо*-фрагменте даже меньше, чем в аналогичном *псевдоклозо*-дикарболлиде, таким образом объяснение разрыва связи С-С отталкиванием соответствующих атомов кажется странным.



В данном случае, по словам Bould, важнейшее значение имеет специфичность упаковки в процессе кристаллизации. Согласно расчетам, *псевдоклозо*-кластер оказывается примерно на 15 кДж/моль стабильнее, то есть, упаковка комплекса в процессе кристаллизации наоборот сжимает связь С-С в кластере В до *клозо*-состояния вопреки утверждениям Welch о растягивании связи в кластере А.

В заключении Bould утверждает, что не существует устойчивой тенденции к постепенному открытию *клозо*-кластера до *псевдоклозо*- по мере увеличения стерического фактора, или изменения электронных эффектов, но определенный химический состав способствует той или иной форме.

В 2015 году Виноградов с коллегами показали [57], что смена лигандного окружения атома металла с более электроотрицательного на более донорный приводит к трансформации комплекса из *псевдоклозо*- в *клозо*-конфигурацию (схема 10).



M = Ir (34), Rh (35)

Схема 10

В 2018 году аналогичные выводы были сделаны Jones с коллегами [58, 59]. В своем исследовании авторы описывают трансформацию аниона-комплекса **36**, имеющего *клозо*-строение в металлакарбораны **37** и **38**, имеющие *псевдоклозо*архитектуру (схема 11).



38

Схема 11

Также в 2019 году Gozzi с коллегами показали [60], что внедрение акцепторных заместителей в корзину также приводит к *псевдоклозо*-

трансформации. В работе сравнивается известный комплекс **39** со впервые полученным **40**.



Как видно из приведенных выше литературных данных, на текущий момент понятно как минимум то, что не только стерические факторы играют роль при *клозо-/псевдоклозо*-изомеризации. Последние работы посвящены исследованию влияния электронных факторов на конфигурацию кластера, и, по-видимому, снижение электронной плотности в корзине приводит к изменению конфигурации в сторону *псевдоклозо*-структуры. Примечательно, что в данном случае частью кластера также является атом переходного металла, а это значит, что указанный переход может влиять на его электронную конфигурацию, что гипотетически может быть использовано в различных каталитических системах, основанных на электронных переходах. Таким образом, развитие рассматриваемого направления является важной фундаментальной задачей, способной открыть путь к новым каталитическим процессам.

1.3. Металлокомплексы с тридентатными лигандами

Известно, что карборановые комплексы рутения эффективно применяются в катализе полимеризационных процессов. Отличительной особенностью таких соединений является наличие в координационной сфере моно- и бидентатных лигандов [61, 62]. Следует заметить, что такие соединения показывают высокую эффективность, но в то же время обладают низкой стабильностью, легко окисляются в присутствии воздуха, что создает затруднения при их хранении, а также приводит к протеканию нежелательных побочных процессов в ходе полимеризации.

В последнее время в химии комплексов переходных металлов всё больше внимания уделяется комплексам, содержащим тридентатные лиганды [63-66]. Комплексы, включающие в свой состав такие соединения, отличаются высокой стабильностью на воздухе, достаточно легко выделяются в индивидуальном состоянии, и, кроме того, показывают высокую эффективность в катализе различных процессов.

Таким образом, синтез рутенакарборанов, содержащих тридентатные лиганды, представляется интересным не только с фундаментальной точки зрения в плане расширения спектров возможных соединений рутения, но и с прикладной, поскольку потенциально позволяет решить проблему низкой устойчивости известных катализаторов полимеризации на основе моно- и бидентатных лигандов.

1.3.1. Комплексы, содержащие РРР-лиганды

Трифосфины представляют собой класс тридентатных лигандов, которые содержат три атома фосфора с алкильными или арильными заместителями. Наиболее исследованными из них являются производные, содержащие арильные группы при атомах фосфора. Среди подобных лигандов, активно применяемых в координационной химии И катализе, наиболее полно исследован C_3 симметричный 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этан (triphos/трифос/tdppme) и его производные. К настоящему времени на основе данного лиганда получены и комплексы структурно охарактеризованы широкого спектра переходных металлов, в том числе и рутения.

Как известно, трис(дифенилфосфинометил)этан является сильным донором электронной плотности, в связи с чем атомы переходных металлов охотно располагают указанный лиганд в своей координационной сфере, образуя соответствующие комплексы. Реакция лигандного обмена является одним из основных способов получения соединений переходных металлов, содержащих трифос. Таким образом, например, был получен комплекс никеля $(triphos)Ni(CN)(CO_2Et)$ **41** [67] (схема 12).



Схема 12

С учетом своей тридентатной природы трифос образует прочные комплексы с различными переходными металлами, вытесняя из координационной сферы монодентатные фосфиновые лиганды типа трифенилфосфина [68] (схема 13).



Схема 13

По аналогичным реакциям лигандного обмена могут быть также получены комплексы родия [69-73], иридия [74] и рутения [75-77].

В литературе описаны циклопентадиенильные производные переходных металлов, содержащие рассматриваемый лиганд. Примером может служить производное рутения **44** (схема 14) [78]. С учетом того, что циклопентадиениланион изолобален дикарболлид-дианиону, можно предположить, что в случае последнего возможно образование близких по строению соединений.



Схема 14

Одним из примечательных свойств комплексов, содержащих трифос, является способность к образованию солеподобных биметаллических структур с мостиковыми атомами хлора, построенных за счет электронодефицитных двухэлектронных трехцентровых связей. Примером подобных соединений является **45** [75] (схема 15).



PPP = triphos

45

Схема 15

При взаимодействии с солями серебра соединение **45** может превращаться в комплекс, содержащий лишь один атом металла (схема 16) [75].



Схема 16

Характерным свойством комплексов металлов с полидентатными лигандами, в том числе и рассматриваемых соединений, является способность к

частичной диссоциации образованием координационно-ненасыщенных с Ott Venanzi соединений. Согласно предположению взаимодействие И [RhH₃(triphos)] с монооксидом углерода [69] протекает через образование промежуточного соединения 46, которое получается в ходе диссоциации дифосфинового фрагмента (схема 17). Подобный механизм может быть использован при реализации каталитического цикла радикальной полимеризации, переносом атома, протекающей по механизму с В котором высокую эффективность показывают рутенакарбораны с дифосфиновым лигандным окружением [79].



Схема 17

Еще одним примером тридентатного трифосфинового лиганда является трис(дифенилфосфино)метан (tdppm). Интересно, что взаимодействие [(Cp)RuCl(COD)] **47** с tdppm приводит к образованию продукта **48**, содержащего η²-координированный трис(дифенилфосфино)метан (схема 18) [80].





Аналогичным образом ведет себя tdppm при получении комплексов палладия (схема 19) [81], а также молибдена и вольфрама [82]. Необходимо отметить, что угол P-C-P между атомами фосфора лиганда, которые координированы на атом палладия, равен 99,3°. В случае комплексов Мо и W аналогичные углы составляют порядка 94°, что заметно меньше, чем характерное для sp^3 -гибридизованного атома углерода значение в 109°. По-видимому, образование комплекса с η^3 -связанным трифосфиновым лигандом в случае палладия не согласуется с характерной для комплексов этого элемента плоско-квадратной геометрией.



Схема 19

Вместе с тем в случае рутения, для которого характерно образование октаэдрических комплексов, это становится возможным. Так, нагревание раствора **48** в присутствии избытка NH_4PF_6 приводит к образованию продукта **50** [80] (схема 20), в котором трис(дифенилфосфинометан) занимает три координационных места атома рутения, т.е. выступает в качестве тридентатного лиганда. Углы P-C-P в данном случае составляют 87-88°, что говорит о высоких стерических напряжениях в молекуле.

31



Схема 20

Можно предположить, что в данном случае, аналогично комплексам, содержащих трифос, процесс протекает с образованием промежуточного соединения **52**, в котором одна из фосфиновых групп оказывается не связанной с металлическим центром (схема 21).





Примечательно, что в отличие от комплексов, содержащих трифос, для соединений с трис(дифенилфосфинометаном) в литературе не представлено примеров биметаллических солеподобных соединений, аналогичных комплексу **45**. При этом рассматриваемый лиганд способен к образованию полиметаллических кластеров общего вида **52**, которые активно исследуются последнее десятилетие и находят применение в различных каталитических реакциях [83-88].



Еще одним примером широко используемого для образования координационных соединений тридентатного фосфинового лиганда является бис(дифенилфосфиноэтил)фенилфосфин (etp). Известны η⁵циклопентадиенильные комплексы рутения с etp в качестве лиганда, все три фосфорные группы которого координированы на атом металла. В статье Simpson с коллегами приводится следующая схема получения такого соединения [78]:





По аналогичной реакции лигандного обмена могут быть получены и другие комплексы рутения [89, 90], а также соединения никеля [91], платины [92], железа [93, 94] и кобальта [95]. Интересно, что во всех случаях бис(дифенилфосфиноэтил)фенилфосфин занимает три координационных места атома металла, т.е. выступает в роли тридентатного лиганда.

Возможность диссоциации одной из дифенилфосфиновых групп лиганда была предположена в ходе изучения взаимодействия η^5 -циклопентадиенильных комплексов железа 55, 56, содержащих тридентатные трифос или etp с нуклеофилами. Davies и Simpson обнаружили, что рассматриваемые соединения способны диссоциировать по одной из связей железо-фосфор, образуя реакционноспособные 16-электронные частицы 57, 58,

33

которые затем уже присоединяют нуклеофильную частицу [78] в соответствии со схемой 23.



P-P-P = **56**: tdppme, **57**: etp

Схема 23

Принципиальная возможность образования такого рода частиц очень интересна, так как они могут выступать в роли истинного катализатора процессов радикальной полимеризации с переносом атома, а комплексы, способные к такой диссоциации, соответственно, являются их прекурсорами. Исследование последних в таком случае является важной прикладной задачей в плане разработки новых типов катализаторов.

1.3.2. Комплексы, содержащие NNN-лиганды

Тридентатные лиганды, содержащие в качестве центров координации атомы азота, представляют интерес вследствие своей способности стабилизировать комплексы металлов в высоких степенях окисления. Одним из классов подобных соединений являются бис(алкилпиридил)амины, например N,N-бис(пирид-2илметил)амин (bpa), а также его алкильные (bpma, bpea, bpipa, bpta) и бензильные (bpBna) производные. Указанные соединения могут быть легко получены исходя из производных 2-пиколина.

Как и в случае комплексов с трифосфиновыми лигандами, основным способом получения данных соединений является реакция лигандного обмена. Так, в 2016 году Minard с коллегами была получена серия комплексов рутения(II), содержащих различные пиридин-содержащие лиганды [96], в том числе N,N-бис-(пирид-2-илметил)амин (схема 24).



Схема 24

Взаимодействие бис(2-пиридилметил)метиламина с $[{(\eta^6-C_6H_6)RuCl(\mu-Cl)}_2]$ приводит к образованию продукта $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(bpma)][PF_6]_2$ 62 (схема 25).



Схема 25

Необходимо отметить, что в литературе имеются ограниченные сведения о комплексах рутения с тридентатными азотсодержащими лигандами. Вместе с тем, наряду с ними описано множество соединений других переходных металлов. Так комплекс марганца $[Mn_2O_2(O_2CCH_3)(bpea)_2](ClO_4)_3$ (63) может быть получен взаимодействием его карбоната со свободным лигандом в водном растворе хлорной кислоты (схема 26)



Схема 26

Visvaganesan с соавторами синтезировали комплекс железа, содержащий η³бис-(2-пиридилметил)изопропиламин [97] в соответствии со схемой 27.



Схема 27

В ходе взаимодействия перхлората никеля (II) с бис-(2пиридилметил)изопропиламином и бис-(2-пиридилметил)трет-бутиламином образуются соответствующие комплексы **65** и **66** [98] (схема 28).



Схема 28

Отличительными свойствами рассматриваемых соединений с NNN-лигандами является достаточно высокая устойчивость на воздухе, а также хорошая растворимость в воде. Указанные характеристики являются важными для соединений, потенциально способных выступать в качестве катализаторов различных процессов. В работе [99] Bogojeski и Bugarcic отмечают, что платиновые комплексы, содержащие NNN-лиганды, обладают повышенной
реакционной способностью. Присутствие пиридиновых групп увеличивает электрофильность металлического центра за счет обратного донирования электронной плотности. Аналогичные выводы сделаны в работе [100]. Показано, что реакционная способность комплексов Pt(II), содержащих NNN-тридентатные лиганды возрастает в порядке aaa < ana < nan < ann < nnn (где а – аминогруппа, п – пиридин). Такое поведение, по словам авторов, также обусловлено обратным донированием электронной плотности с атома платины в ароматическую систему пиридиновых колец. В связи с вышесказанным, представляется интересным оценить влияние пиридиновых групп на структуру карборанового кластера, а также на активность комплексов, полученных на их основе.

Отдельно стоит рассмотреть еще один интересный пример комплекса с тридентатным триазотным лигандом – [Cu(B_BPMA)], который был получен в соответствии со схемой 29.





Рассматриваемое соединение было исследовано в качестве катализатора реакции радикального присоединения, протекающей по механизму с переносом атома. На примере взаимодействия тетрахлорметана с различными олефинами показано, что соединение 67 является достаточно эффективным, хотя и уступает в этом плане широко используемым комплексам меди на основе Me₆TREN и TPMA. Более низкая эффективность в этом процессе обусловлена конкурирующей реакцией, проходящей по фрагменту бутенил-1 триазотного лиганда, а также более высоким редокс потенциалом, зарегистрированном при электрохимическом исследовании рассматриваемых соединений методом циклической вольтамперометрии. Таким образом, очевидно. что ДЛЯ потенциальных

катализаторов полимеризационных процессов лучше использовать лиганды с предельными алкильными заместителями у вторичного атома азота, чтобы избежать возможной конкурирующей реакции.

1.3.3. Комплексы, содержащие PNP-лиганды

Соединения, которые содержат в своей структуре два атома фосфора и один атом азота, имеющих неподеленные электронные пары также рассматриваются в качестве тридентатных лигандов в координационной химии. Подобные лиганды представляют интерес с точки зрения промежуточного состояния между NNN- и PPP- в плане способности донировать электронную плотность.

Структурно рассмотренные триазотные похожими на ранее или трифосфорные производные бис(2лиганды являются (дифенилфосфино)этил)амина (Р^HNP). В настоящее время получено много различных комплексов с PNP-лигандами. Так, например, взаимодействие бис(2-(дифенилфосфино)этил)амина RuCl₂(p-cymene)(NHC) гидрохлорида с приводит к образованию соответствующего комплекса 68 [101] (схема 30).



Схема 30

Аналогичным образом бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламин (Р^{Bn}NP), взаимодействуя с [RuCl₂(PPh₃)₃] замещает трифенилфосфиновые лиганды с образованием соответствующего комплекса [102] (схема 31).



Схема 31

Кроме соединений рутения, также известны комплексы Pt, Pd [103], Ni, Co [104], Fe [105] и других переходных металлов [106, 107], содержащих PNPлиганды. Как правило, их синтез осуществляется по реакции лигандного обмена.

Интересно отметить, что для рассматриваемых лигандов в литературе нет данных о диссоциации терминальных фосфиновых групп, при этом для них характерна как η^3 -, так и η^2 -координация на атом металла за счет связи (или ее отсутствием) с центральным атомом азота. Так, например, при рассмотрении взаимодействия йодидов кобальта и никеля с бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламином Gray с коллегами получили комплекс с η^3 -координированным лигандом в случае никеля, и η^2 – в случае кобальта [104] (схема 32).



Схема 32

Кроме того, авторы утверждают, что геометрия комплекса **69** может изменяться в растворе с увеличением координационного числа от 4 до 6 согласно схеме 33.



Схема 33

Важно также отметить, что комплексы, содержащие в своем составе Р^HNP, имеют относительно подвижный атом водорода, вследствие чего способны участвовать в каталитическом цикле вида [105]:



Схема 34

Приведенные в литературе данные свидетельствуют об активном исследовании комплексов металлов с тридентатными лигандами. Данное направление элементоорганической химии является актуальным, а соответствующие комплексы находят всё новые применения в различных каталитических реакциях. С этой точки зрения разработка методов получения новых карборановых кластеров рутения, содержащих различные типы тридентатных лигандов, представляется логичным и перспективным, особенно с учетом уникальных структурных особенностей данных кластеров и их высоким потенциалом применения в катализе.

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Карборановые комплексы рутения с трифосфорными лигандами

2.1.1. Синтез и установление структуры

В качестве исходного соединения для получения карборанового комплекса Ru(II) с трис(дифенилфосфино)метановым лигандом был использован *экзо-нидо*-рутенакарборан **1**.



Он был синтезирован по реакции рутений трис-(трифенилфосфин)дихлорида с калиевой солью *нидо*-карборана в атмосфере аргона (схема 35).

RuCl₃ + PPh₃ $\xrightarrow{\text{T, CH}_3\text{OH}}$ Cl₂Ru(PPh₃)₃



Схема 35

В результате взаимодействия *экзо-нидо*-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ -H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ с трис-(дифенилфосфино)метаном (в мольном соотношении 1:1.1) в толуоле при кипении (время реакции – 3 часа) образуется единственный продукт реакции **70** [108, 109] – [Ru(η^{5} -C₂B₉H₁₁){ η^{3} -HC(PPh₂)₃}] с выходом 57.1 % (схема 36). Полученный комплекс был выделен методом колоночной хроматографии на силикагеле. В качестве элюента была использована смесь бензол – гексан (1:1). Перекристаллизация вещества из смеси этих же растворителей позволила выделить комплекс **70** в виде кристаллов ярко-желтого цвета.





Впервые полученное соединение, выделенное в индивидуальном состоянии, было охарактеризовано методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.



Рисунок 2. Спектр ЯМР ³¹Р соединения 70. Растворитель – $(CD_3)_2CO$

Представленный на рисунке 2 спектр ЯМР ³¹Р содержит один сигнал при 0.91 м.д., что свидетельствует об эквивалентности всех трёх атомов фосфора в молекуле.

В спектре ЯМР ¹Н, приведенном на рисунке 3, присутствуют сигналы, **70**. соответствующие предложенной структуре В области 6.91 7.60 м.д. наблюдаются сигналы протонов фенильных групп трис(дифенилфосфино)метанового лиганда, находящихся соответственно в орто- (H_b) : 6.91 м.д., *мета*- (H_c) : 7.60 м.д. и *пара*-положениях (H_d) : 6.96 м.д. относительно атома фосфора. Оставшийся протон *H_a* данного лиганда проявляется в виде синглета при 3.03 м.д. Сигналы от СН-групп карборанового лиганда (*H_e*) характеризуются химическим сдвигом в 4.09 м.д. и проявляются в виде характерного уширенного синглета, что также отражено на спектре и подтверждает присутствие последней в структуре исследуемого комплекса.



Рисунок 3. ЯМР ¹Н спектр соединения 70. Растворитель – $(CD_3)_2CO$

ИК-спектр, зарегистрированный в твердой матрице бромида калия, представлен на рисунке 4. Характерные для карборановых кластеров полосы

поглощения находятся в области 2520 см⁻¹, и соответствуют валентным колебаниям связей В-Н карборанового фрагмента.



Рисунок 4. ИК-спектр соединения 70

Проведенный методом времяпролетной масс-спектроскопии с матричноактивированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) анализ продукта рассматриваемой реакции также подтверждает образование в ее ходе соединения **70**. В спектре, зарегистрированном в режиме регистрации положительных ионов (рис. 5), присутствует интенсивный сигнал при m/z = 802, отвечающий молекулярному иону синтезированного вещества. Менее интенсивный сигнал при m/z = 618 может соответствовать катиону со структурой **71**, образованному из **70** под действием облучения.



Стоит отметить, что структура сигнала с m/z ~ 802, представлена характерным для карборановых кластеров рутения набором линий в виде

«конверта», обусловленного наличием у бора и рутения нескольких стабильных изотопов, присутствующих в соизмеримых количествах.



Рисунок 5. Масс-спектр соединения 70, зарегистрированный методом МАЛДИ МС в режиме регистрации положительных ионов

В масс-спектре, зарегистрированном в режиме отрицательных ионов (рис. 6), наблюдается интенсивный сигнал с m/z = 617, соответствующий аниону со структурой 72. К его образованию может приводить фрагментация комплекса с выбросом одной дифенилфосфиновой группы, протекающая под действием лазерного излучения.



B менее интенсивный сигнал m/z том же спектре 803, есть соответствующий аддукту, полученному при присоединении гидрид-аниона [**70**+H]⁻.



Рисунок 6. Масс-спектр соединения 70, зарегистрированный методом МАЛДИ МС в режиме регистрации отрицательных ионов

Молекулярная структура комплекса 70 была изучена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. На рисунке 7 приведена структура комплекса, а в таблице 2 – основные геометрические параметры этой

молекулы. Видно, что атом рутения, выступая в качестве изолобального аналога группы –ВН, располагается на открытой пентагональной плоскости двухзарядного *нидо*-карборанового лиганда, приводя к образованию кластера *клозо*-типа, кроме того он связан с трис(дифенилфосфино)метаном за счет трех атомов фосфора.

Важной структурной особенностью комплекса является то, что углы P-Ru-P имеют значения 68-70°, что существенно меньше, чем в ранее полученных комплексах с бидентатными дифосфиновыми лигандами [110], что может свидетельствовать о наличии стерических напряжений в молекуле. Несмотря на это, рассматриваемое соединение характеризуется высокой стабильностью и малой реакционной способностью. Комплекс устойчив при хранении на воздухе в течение нескольких месяцев. Его растворы в органических растворителях также стабильны даже в присутствии воздуха. Несмотря на близкие значения соответствующих углов P-Ru-P, длины трех связей Ru-P несколько отличаются. Так связь Ru-P3, находящаяся в кристаллическом состоянии над атомами углерода карборановой корзины, несколько длиннее, чем две оставшиеся, что может быть обусловлено *транс-э*ффектом со стороны карборанового лиганда.

Расстояния между атомами углерода и бора карборанового лиганда в целом характерны для рутенакарборанов, содержащих лиганд в клозо-конформации. Расстояние между атомом металла и центроидом, образованным атомами С1, С2, В1, В2, В3, составляет 1.690 Å. Необходимо отметить, что в углах Р-С-Р также имеются значительные напряжения, их величина составляет порядка 90°, что ниже. чем обычно наблюдается значительно В соединениях углерода, находящегося в sp³-гибридизованном состоянии. Аналогичные структурные были описаны в литературном особенности tdppm-лиганда обзоре при рассмотрении схожих по строению циклопентадиенильных производных [80].

Необходимо отметить, что длина связи C1-C2 имеет значение, равное 1.643 Å, расстояние Ru3-B6 равно 3.540 Å, указанные значения свидетельствуют о *клозо*-строении рассматриваемого комплекса.



Рисунок 7. Молекулярная структура комплекса 70

Длины свя	изей, Å	Значения углов, град.	
Ru(3)-P(1)	2.292	P(1)-Ru(1)-P(2)	69.56
Ru(3)-P(2)	2.316	P(1)-Ru(1)-P(3)	68.67
Ru(3)-P(3)	2.375	P(2)-Ru(1)-P(3)	68.85
Ru(3)-C(1)	2.210	P(1)-C(3)-P(2)	88.24
Ru(3)-C(2)	2.217	P(1)-C(3)-P(3)	88.82
Ru(3)-B(4)	2.249	P(2)-C(3)-P(3)	90.00
Ru(3)-B(8)	2.296		
Ru(3)-B(7)	2.250		
C(1)-C(2)	1.643		
Ru(3)-Центроид	1.690		
Ru(3)-B6	3.540		

Таблица 2. Основные геометрические параметры молекулы 70

В плане дальнейшего изучения реакционной способности экзо-нидокомплекса **1** по отношению к тридентатным фосфорсодержащим лигандам было исследовано его взаимодействие с близкими по строению к tdppm лигандами: трис(дифенилфосфинометил)этаном (tdppme) и бис((2дифенилфосфино)этил)фенилфосфином (etp) [111]. В результате взаимодействия экзо-нидо-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ -H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ с tdppme (1:1.1) в толуоле при кипении (3 часа) образуется единственный продукт реакции – [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -H₃CC(CH₂PPh₂)₃}] (73) с выходом 62 % (схема 37).

Полученный комплекс был выделен методом колоночной хроматографии с использованием в качестве элюента смеси бензол – гексан (1:1). Перекристаллизация из той же смеси растворителей позволила выделить комплекс 73 в виде кристаллов ярко-желтого цвета.



Схема 37

Строение впервые полученного соединения было установлено на основании совокупности данных, полученных различными современными физикохимическими методами анализа.

Представленный на рисунке 8 спектр ЯМР ³¹Р содержит один сигнал с химическим сдвигом 26.94 м.д., что свидетельствует об эквивалентности всех трех атомов фосфора в молекуле 73.



Рисунок 8. Спектр ³¹Р ЯМР соединения 73. Растворитель – CD_2Cl_2

В спектре ЯМР ¹Н, приведенном на рисунке 9, зарегистрированы сигналы, 73. В соответствующие предложенной структуре области 7.00 – 7.21 м.д. наблюдаются сигналы от протонов фенильных групп трис(дифенилфосфинометил)этанового лиганда, находящихся соответственно в napa- (H_c) 7.19 (H_d) орто-, мета-положении м.д. И 7.04 м.д. относительно атома фосфора. Синглет 2.56 м.д. соответствует сигналу от протонов трёх метиленовых групп *H*_b. Оставшиеся протоны метильной группы *H*_a данного лиганда проявляются при 2.11 м.д. Сигналы от СН-фрагментов дикарболлидного лиганда H_{ρ} координированного наблюдаются в виде характерного уширенного синглета с химическим сдвигом в 2.40 м.д., что также отражено в спектре и подтверждает присутствие последнего в структуре исследуемого комплекса.



Рисунок 9. Спектр ЯМР ¹Н соединения 73. Растворитель – CD_2Cl_2

На рисунке 10 приведен спектр ЯМР ¹¹В, в котором присутствуют сигналы от четырех неэквивалентных групп атомов бора с соотношением интегральных интенсивностей соответственно 1:1:4:3. Область расположения сигналов характерна для карборановых комплексов рутения *клозо*-строения.



Рисунок 10. ЯМР ¹¹В спектр соединения 73. Растворитель CD_2Cl_2

Вхождение в структуру комплекса карборанового лиганда подтверждается наличием в зарегистрированном ИК-спектре (рис. 11) характерной полосы поглощения в области 2542 см⁻¹ отвечающей валентным колебаниям связей В-Н.



Рисунок 11. ИК-спектр соединения 73

В МАЛДИ масс-спектре, полученном в режиме регистрации положительных ионов (рис. 12), наиболее интенсивный сигнал при m/z = 858 соответствует молекулярному иону синтезированного вещества:





Рисунок 12. Масс-спектр соединения **73**, зарегистрированный методом МАЛДИ МС в режиме регистрации положительных ионов

Высказанное на основании спектральных данных предположение 0 73 было строении комплекса однозначно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. На рисунке 13 приведена найденная структура для 73, а в таблице 3 - основные геометрические параметры молекулы. Комплекс является рутенакарбораном *клозо*-строения, в котором атом рутения η^2 -связан с карборановым лигандом через три атома бора и два атома углерода открытой пентагональной (аналогично 70) плоскости И, кроме того, связан С трис(дифенилфосфинометил)этаном через три атома фосфора соответственно.

Длины связей Ru-P, Ru-C, Ru-B в комплексе **73** несколько длиннее, чем в ранее рассмотренном соединении **70**. При этом углы P-Ru-P имеют значения 83-90 градусов, что существенно больше, чем в **70**, для которого соответствующие значения составляют примерно 70 градусов. Указанные особенности строения позволяют предположить более высокую стабильность комплекса **73** за счет меньшего стерического напряжения.



Рисунок 13. Молекулярная структура комплекса 73

Длины с	связей, Å	Значение углов, град.		
Ru(3)-P(3)	2.306	P(1)-Ru(3)-P(2)	83.58	
Ru(3)-P(2)	2.336	P(1)-Ru(3)-P(3)	89.45	
Ru(3)-P(1)	2.325	P(2)-Ru(3)-P(3)	87.05	
Ru(3)-C(1)	2.291			
Ru(3)-C(2)	2.296			
Ru(3)-B(4)	2.304			
Ru(3)-B(7)	2.296			
Ru(3)-B(8)	2.287			
C(1)-C(2)	1.614			
Ru(3)-Центроид	1.774			
Ru(3)-B(6)	3.632			

Таблица 3. Основные геометрические параметры молекулы 73

Стоит отметить, что как и в комплексе **70**, одна из связей Ru(1)-P(6) несколько длиннее по сравнению с двумя оставшимися. Данный факт позволяет сделать предположение о потенциальной способности **73** к диссоциации в растворе по этой связи с образованием 16-электронных реакционноспособных частиц. Последние в свою очередь могут выступать в роли катализаторов процесса радикальной полимеризации по механизму с переносом атома.

Также необходимо отметить длину связи C(1)-C(2), составляющую 1.643 Å. При этом межатомное расстояние Ru(3)-B(6) составляет 3.632 Å. Указанные количественные характеристики являются типичными признаками *клозо*архитектуры полученного комплекса. Интересно, что в случае **73** расстояние между рутением и центром верхней грани карборанового лиганда составляет 1.774 Å (по сравнению с 1.690 Å в **70**).

Взаимодействие **1** с еtр в мольном соотношении 1:1.1 в толуоле при кипении приводит к образованию двух соединений (схема 38): комплекса 74 – $[Ru(\eta^5-C_2B_9H_{11})\{\eta^3-PhP(CH_2CH_2PPh_2)_2\}]$ с выходом 42 % и 75 с выходом 44.6 %, которые были разделены методом колоночной хроматографии, и далее выделены в индивидуальном состоянии при помощи перекристаллизации.



Схема 38

Представленный на рисунке 14 спектр ЯМР ³¹Р соединения 74 содержит два сигнала – триплет и дуплет, что согласуется с предложенной для него структурой, содержащей два типа неэквивалентных атома фосфора. Сигнал от двух взаимно эквивалентных атома фосфора P_a расщепляется на центральном P_b , образуя дублет (71.27, 71.42) м.д., а сигнал от P_b в свою очередь расщепляется на двух эквивалентных P_a , образуя триплет (91.94, 92.09, 92.23) м.д.



Рисунок 14. Спектр ЯМР ³¹Р соединения 74

В спектре ЯМР ¹Н, приведённом на рисунке 15, также наблюдаются предложенной 74. В области сигналы, соответствующие структуре 7.09-7.32 м.д. видны сигналы от протонов 4-х фенильных групп, находящихся при атомах фосфора Р_а в виде сложного мультиплета. Триплет при 8.05 м.д. соответствует сигналу от атомов водорода (мета-положение) фенильной группы, находящейся при атоме фосфора группы b, мультиплет 7.56 – оставшимся трем протонам этого фенильного кольца, находящимся в орто- и пара-положениях Протоны метиленовых фрагментов этиленовых мостиков относительно P_b. данного лиганда (etp) проявляются в виде двух размытых мультиплетов в области

2.15 и 2.54 м.д. Сигнал при 2.70 м.д. соответствует сигналу от протонов карборанового лиганда.



Рисунок 15. Спектр ЯМР ¹Н соединения 74. Растворитель – $(CD_3)_2CO$

Соотнесение сигналов атомов водорода было выполнено на основании $^{1}\mathrm{H}$ - $^{1}\mathrm{H}$ двумерного корреляционного ЯМР спектра (COSY), анализа представленного на рисунке 16. В спектре отчетливо выражены корреляции между мультиплетами в области (2.09 – 2.20) м.д. и в области (2.40 – 2.60) м.д., что подтверждает предположение о том, что эти сигналы отвечают протонам метиленовых групп, входящих в состав этиленовых мостиков лиганда etp. Характер спектра позволяет сделать вывод о том, что каждая СН₂-группа мостика содержит пару магнитно-неэквивалентных протонов, как и в ранее полученных Иx комплексах, содержащих бидентатные дифосфиновые лиганды. неэквивалентность обусловлена отсутствием свободного вращения.

Данные корреляцинной спектроскопии также позволяют однозначно соотнести сигналы при 7.57 м.д. и 8.05 м.д. С учетом наблюдаемых в спектре кросс-пиков, а также их интегральной интенсивности в одномерном спектре можно утверждать, что они относятся к протонам фенильного кольца при атоме



Рисунок 16. Двумерный спектр ЯМР (¹H-¹H) COSY соединения **74** (а – общий вид, б – область 1.9 – 2.9 м.д., в – область 7.5 – 8.2 м.д.).

ИК спектр, зарегистрированный в твердой матрице бромида калия, представлен на рисунке 17. Полоса поглощения в области 2540 см⁻¹, соответствует валентным колебаниям связей В-Н карборанового фрагмента и подтверждает его наличие в рассматриваемом комплексе 74.



Рисунок 17. ИК спектр соединения 74

Проведенный методом времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии анализ продукта рассматриваемой реакции также подтверждает образование в ее ходе соединения 74.



Рисунок 18. Масс-спектр соединения 74, зарегистрированный методом МАЛДИ МС в режиме положительных ионов

В масс-спектре, зарегистрированном в режиме положительных ионов (рисунок 18), наиболее интенсивный сигнал при m/z = 768 соответствует молекулярному иону синтезированного вещества и подтверждает его образование в ходе реакции.

Строение комплекса было окончательно подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. На рисунке 19 приведена структура 74, а в таблице 4 основные геометрические параметры молекулы. Аналогично ранее описанным комплексам 70 и 73, соединение 74 имеет клозо-строение. Атом рутения с одной стороны связан с C₂B₉-нидо-карборановым лигандом за счет открытой пентагональной плоскости. Наряду сэтим ОН связан С бис(дифенилфосфиноэтил)фелинфосфином через три атома фосфора.





Расстояние от атома рутения до центра верхней грани дикарболлидного фрагмента составляет 1.747 Å, что соразмерно с аналогичным расстоянием в 73. Атом бора B6 также не попадает в координационную сферу атома металла δ (Ru3-B6) = 3.606 Å, а длина связи C(1)-C(2) составляет 1.611 Å. Очевидно, что рассматриваемое соединение имеет типичное *клозо*-строение.

Длины связей, Å		Значения углов, град.		
Ru(3)-P(1)	2.340	P(1)-Ru(3)-P(2)	82.75	
Ru(3)-P(2)	2.275	P(1)-Ru(3)-P(3)	92.92	
Ru(3)-P(3)	2.302	P(2)-Ru(3)-P(3)	83.19	
Ru(3)-C(1)	2.278			
Ru(3)-C(2)	2.251			
Ru(3)-B(4)	2.260			
Ru(3)-B(8)	2.299			
Ru(3)-B(7)	2.281			
Ru(3)-B(6)	3.606			
C(1)-C(2)	1.611			
Ru(3)-Центроид	1.741			

Таблица 4. Основные геометрические параметры молекулы 74

Вторым продуктом реакции, приведенной на схеме 38, является цвиттерионный комплекс 75, катион которого содержит два атома рутения, связанных хлорными мостиками, а анионом выступает hudo-C₂B₉H₁₂⁻

На рисунке 20 представлен ¹Н ЯМР спектр, зарегистрированный для соединения 75. Мультиплеты в области 6.80 – 7.54 м.д., а также триплеты при 8.03 и 8.17 м.д. соответствуют протонам фенильных колец РРР-лиганда. Шестнадцать мостиков проявляются протонов этиленовых мультиплетом В области 1.93 – 2.13 м.д. Оставшиеся два протона *нидо*-карборанового лиганда (при атомах области 1.93 (уширенный углерода) находятся В М.Д. синглет).

Зарегистрированный спектр идентичен спектру ЯМР ¹Н, зарегистрированному для ранее полученного комплекса с аналогичным катионом, содержащим в качестве противоиона хлорид-анион [112].



Рисунок 20. ¹Н ЯМР спектр соединения 75. Растворитель – CD_2Cl_2

Результаты масс-спектрометрического исследования соединения 75 подтвердили его образование в ходе реакции. В режиме регистрации положительных ионов отчетливо виден сигнал при 1378.6 Да, (рис. 21), соотнесение которого к катиону 76 было сделано на основании полного соответствия изотопного распределения теоретически рассчитанному. В то же время, основным в спектре, зарегистрированном в режиме отрицательных ионов, является сигнал от дикарболлид-аниона 77 (рис. 22).



Рисунок 21. МАЛДИ масс-спектр соединения 75 в режиме регистрации положительных ионов



Рисунок 22. МАЛДИ масс-спектр соединения **75** в режиме регистрации отрицательных ионов

Образование подобных цвиттер-ионных солей ранее наблюдалось в реакции комплекса 1 с 1,2-бис(дифенилфосфиноэтаном) [113].

Необходимо отметить, что соединение 75 при взаимодействии с избытком дикарболлида калия и изопропиламином при нагревании способно превращаться в 74 с выходом 74 % (схема 39). По-видимому, в данной реакции изопропиламин выполняет роль основания, связывающего галогенид-анион.



Схема 39

2.1.2. Окислительно-восстановительные свойства

Реакционная способность впервые полученных соединений с трифосфиновыми лигандами была проверена на примере реакции **80, 83, 84** с четыреххлористым углеродом, который в свою очередь часто выступает в роли инициатора контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома, и, следовательно, указанная выше реакция имеет важное прикладное значение.

В результате взаимодействия **70** с CCl₄ в мольном соотношении 1:100 в бензоле при 80 °C (время реакции – 4 часа) образуется новое соединение **78** с выходом 49,1 % (схема 40).

Полученный комплекс 78 был выделен методом колоночной хроматографии с последующей перекристаллизацией из смеси бензол/гексан.



Схема 40

Образование в ходе реакции соединения **78** было подтверждено с помощью времяпролетной МАЛДИ МС. В зарегистрированном в режиме регистрации

65

анионов спектре, представленном на рисунке 23, отчетливо наблюдается сигнал при m/z = 838, что соответствует молекулярному аниону соединения **78**.



Рисунок. 23. Масс-спектр соединения **78**, зарегистрированный методом МАЛДИ МС в режиме отрицательных ионов

Комплекс 78 является парамагнитным, что затрудняет его анализ методом спектроскопии ЯМР с одной стороны, а с другой – подтверждает его 17электронное строение. Зарегистрированный в твердой матрице толуола анизотропный спектр ЭПР характеризуется тремя компонентами $g_1 = 2.375$, $g_2 = 2.078$, $g_3 = 1.984$. При этом структура спектра и положения компонент g-фактора характерны для 17-электронных комплексов рутения (III) и близки к таковым для ранее исследованных рутенакарборанов на основе дифосфиновых лигандов.



66 ису

Схема 41

Взаимодействие комплексов 73 и 74 с четыреххлористым углеродом в привело к образованию новых продуктов, выбранных условиях не что об более высокой стабильности свидетельствует ИХ И согласуется с особенностями строения соответствующих молекул. Как было отмечено выше, соединение 70 характеризуется малыми значениями валентных углов P-Ru-P (табл. 5), что должно способствовать диссоциации по одной из связей Ru-P, приводящей к образованию 16-электронных частиц, способных к последующему взаимодействию с CCl₄ (схема 42). Подобное поведение наблюдается для близких аналогов 70 на основе циклопентадиенильного лиганда и описано в литературе [80].



Схема 42

Наличие мостиковых метиленовых или этиленовых групп в комплексах 73 и 74 приводит к снижению обсуждаемого углового напряжения, увеличивая стабильность соответствующих карборановых кластеров. Количественно об этом говорит увеличение величин углов P-Ru-P в рассматриваемых комплексах, по сравнению с 70, наблюдаемое в PCA экспериментах (табл. 5). Увеличение стабильности комплекса, ожидаемо приводит к увеличению энергии диссоциации связи Ru-P, делая ее разрыв менее вероятной. Соответственно образования координационно-ненасыщенных частиц, способных к реакции с четыреххлористым углеродом, не наблюдается.

Комплекс	Значения углов, град.			
	P(1)-Ru(1)-P(2)	69.56		
70	P(1)-Ru(1)-P(3)	68.67		
	P(2)-Ru(1)-P(3)	68.85		
	P(1)-Ru(3)-P(2)	83.58		
73	P(1)-Ru(3)-P(3)	89.45		
	P(2)-Ru(3)-P(3)	87.05		
	P(1)-Ru(3)-P(2)	82.75		
74	P(1)-Ru(3)-P(3)	92.92		
	P(2)-Ru(3)-P(3)	83.19		

Таблица 5. Сравнение значений валентных углов в комплексах 70, 73, 74

Высказанные предположения были подтверждены результатами проведенных в рамках теории функционала плотности квантово-химических расчетов. Рассчитанные значения энергии диссоциации одного из фосфиновых фрагментов от атома металла (I) и последующего присоединения атома галогена (II), приведенных на схеме 43, сведены в таблице 6.

Полученные результаты отражают более реакционную высокую способность 70 Комплекс 70 комплекса относительно его аналогов. характеризуется наименьшей энергией диссоциации координационной связи Ru-P. При этом рассчитанное значение изменения функции Гиббса для диссоциации в газовой фазе составляет всего 5.2 ккал/моль, что говорит о несамопроивзольности процесса, в то же время при повышенной температуре смещение равновесия в сторону продуктов весьма вероятно. В случае двух других соединений данные энергии примерно в четыре раза больше. Рассчитанное изменение функции Гиббса реакции (II) отрицательное в случае 70 (что говорит о самопроизвольном протекании процесса в сторону продуктов), и положителное для случаев 73, 74.

Таблица 6. Рассчитанные энергии диссоциации связи Ru-P (II) и присоединение хлора (III) для комплексов **70**, **73** и **74**

Комплексы	Изменение энергии в реакции, ккал/моль					
	Ι				II	
	∆ _r E	$\Delta_{\rm r} { m H}$	$\triangle_r G$	∆ _r E	$\Delta_{\rm r} { m H}$	$\triangle_{\rm r} {\rm G}$
70	7.9	8.4	5.2	-1.2	-1.1	-0.4
73	23.6	24.3	20.2	3.5	4.1	2.1
74 ^a	25.2	26.3	20.0	18.6	18.6	21
74 ^b	34.4	35.4	30.4	10.3	10.6	11.1

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



Схема 43

В случае комплекса 74, имеющего неэквивалентные атомы фосфора, происходить по различным Согласно диссоциация может ДВУМ ПУТЯМ. проведенным расчетам, диссоциация связи с терминальной группой PPh₂ значительно более вероятна, чем диссоциация связи с группой PPh. Это, повидимому, обусловлено более сильным взаимодействием между рутением и центральным атомом фосфора трифосфинового лиганда, что может быть объяснено его диалкиларилфосфиновой природой. Указанная связь Ru3-P2 в оптимизированной квантово-химическими методами, геометрии, несколько

короче аналогичных Ru3-P1 и Ru3-P3. Полученные значения коррелируют с результатами, полученными PCA.

Известно, что каталитическая активность комплексов переходных металлов в процессах контролируемой радикальной полимеризации коррелирует с их окислительно-восстановительными свойствами и 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 24 представлены кривые ЦВА, зарегистрированные для соединений **70**, **73**, **74**, **78** в растворе 1,2-дихлорэатана.



Рисунок 24. Кривые ЦВА для соединений 70, 73, 74, 78, определенные относительно ферроцена (Fc/Fc⁺)

Согласно полученным данным, среди комплексов Ru(II), содержащих η^3 трифосфиновый лиганд, только соединение **74** способно к обратимому окислению, однако в тестовой реакции с тетрахлорметаном указанное соединение не прореагировало.



Хлорсодержащий комплекс рутения(III) **78**, полученный из **70**, также способен к обратимому окислению, причем потенциал для перехода Ru(II)-Ru(III) в его случае располагается на ~800 мВ левее по сравнению с соединениями **70**, **73**, **74** в области, где проявляются аналогичные переходы для комплексов с бис(дифенилфосфинофенил)алканами.

Таблица 7. Значения окислительно-восстановительных потенциалов соединений **70, 73, 74 и 78,** определенные в растворе 1,2-дихлорэтана относительно потенциала окисления ферроцена. Фоновый электролит – NBu₄PF₆ (0.2 M). Скорость развертки 100мB·c⁻¹

	70 73		7	78	
		15	Ru(II)-Ru(III)	Ru(III)-Ru(IV)	70
Е _{ра} , мВ	423	487.5	420.5	932.5	-465.0
Е _{рс} , мВ	-	-	331.5	821.5	-345.0
$(E_{pa}+E_{pc})/2, MB$	-	-	376.0	877.0	-405.0

Несмотря на широкий спектр рутенакарборанов с бидентатными лигандами, комплекс с дифенилфосфинометаном, являющийся структурным аналогом **70**, до сих пор описан не был. Одним из эффективных современных методов получения металлакарборанов, содержащих бидентатные лиганды, в мягких условиях является взаимодействие *экзо-нидо*-комплекса **1** с соответствующим лигандом в ацетонитриле в присутствии амина, выступающего в роли основания. Как правило, в данном случае получаются комплексы рутения(II), содержащие

координированную молекулу ацетонитрила [114].



2.1.3. [$Ru(\eta^5 - C_2B_9H_{11})\{\eta^2 - H_2C(PPh_2)_2\}\{PPh_3\}$]

Реакция комплекса 1 с дифенилфосфинометаном в ацетонитриле неожиданно привела к образованию комплекса 79 (схема 44) [115], являющегося производным Ru(II), однако содержащим в своей структуре координированную молекулу трифенилфосфина вместо ожидаемого ацетонитрильного производного. Комплекс 79 был охарактеризован методами спектроскопии ЯМР, МАЛДИ МС и рентгеноструктурного анализа.


В спектре ЯМР ³¹Р соединения **79** (рис. 25) присутствует два сигнала от неэквивалентных атомов фосфора при 42.3 и 1.7 м.д. с соотношением интенсивностей 1:2, отвечающие наличию трифенилфосфинового и бис(дифенилфосфин)метанового лигандов соответственно.

Спектр ЯМР ¹¹В является характерным для *клозо*-рутенакарборанов и содержит четыре группы сигналов в диапазоне от 0 до -24 м.д. (рис. 26).



Рисунок 26. Спектр ЯМР ¹¹В соединения 79

В спектре ЯМР ¹Н (рис. 27) присутствуют характерные для комплексов данного типа сигналы атомов водорода ароматических колец и протонов C_{carb} Н групп карборанового лиганда в виде уширенного синглета при 1.79 м.д. Следует отметить, что протоны метиленовой группы хелатного лиганда являются неэквивалентными и проявляются в виде мультиплетов при 4.11 и 4.90 м.д., обусловленных расщеплением на атомах фосфора и рутения. Их идентификация была проведена методом корреляционной ЯМР спектроскопии ¹H-¹H COSY (рис. 28). Интересной особенностью спектра соединения **79** является сдвиг одного из сигналов ароматических протонов в область сильного поля.

Он проявляется при 6.41 м.д., тогда как сигналы остальных ароматических протонов наблюдаются в области 7.00-7.68 м.д. Вероятнее всего, данные сигналы отвечают паре наиболее экранированных мета-протонов бис(дифенилфосфино)метанового лиганда, находящихся в непосредственной колец PPh₃-лиганда. близости от ароматических Сильная стерическая загруженность молекулы приводит к затруднению вращения ароматических колец и неэквивалентности *мета*-протонов внутри каждого из них.



Рисунок 27. Спектр ЯМР ¹Н соединения 79. Расторитель – CD_2Cl_2



Рисунок 28. Фрагмент двумерного COSY 1 H- 1 H ЯМР спектра соединения 79. Растворитель – CD₂Cl₂.

В ИК-спектре соединения присутствуют характерные сигналы валентных колебаний С-Н связей ароматических фрагментов и связей В-Н карборановой корзины в области 2540 см⁻¹.

Наиболее интенсивный сигнал в спектре МАЛДИ МС с величиной m/z = 618 соответствует осколочному иону $[M-PPh_3]^+$.

Молекулярная структура соединения 79 была проанализирована методом РСА монокристалла, выращенного в растворе ацетонитрила. Зарегистрированная структура приведена на рисунке 29. Элементарная ячейка монокристалла содержит две независимые молекулы, характеризующиеся практически идентичными значениями длин связей и валентных углов. Комплекс имеет клозостроение, атом рутения располагается на открытой С₂В₃-плоскости карборанового лиганда и связан с тремя атомами фосфора фосфиновых лигандов. Расстояния от атома рутения до центра пентагональной грани карборанового лигадна (1.652-1.666 Å для двух независимых молекул) характерны для комплексов двухвалентного рутения с фосфиновыми лигандами [116, 117]. Расстояния Ru-P (2.3133(11)-2.3968(11) Å) сопоставимы с таковыми в ранее описанных комплексах с трис(дифенилфосфино)метаном и хелатными дифосфинами с большим числом метиленовых звеньев. Конформация комплекса в кристаллическом состоянии такова, что трифенилфосфиновый лиганд находится над атомами углерода карборановой корзины. При этом длина связи Ru-P с атомом фосфора PPh₃лиганда (2.3968(11) Å), существенно больше, чем две другие связи Ru-P (2.3133(11) и 2.3302(11) Å). Аналогичная тенденция к удлинению связи Ru-P была обнаружена и для ранее полученного карборанового комплекса с симметричным трис(дифенилфосфино)метаном. В литературе описаны примеры рутенакарборанов с более короткими связями Ru-PPh₃. Например, в анионном комплексе Ru(II) [3,3-(PPh₃)₂-3-Cl-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁]⁻[Et₄N]⁺ [118] длины этих 2.346 и 2.344 Å, что позволяет говорить об связей соответственно равны относительно слабом взаимодействии между рутением и трифенилфосфином в 79.

Наиболее интересным фрагментом комплекса является наличие четырехчленного металлоцикла P-Ru-P-C. Валентный угол P-Ru-P составляет примерно 70°, что близко к значению, наблюдаемому в случае комплекса 70 с трис(дифенилфосфино)метаном, а угол P-C-P составляет 92°, что свидетельствует о наличии напряжения в цикле. 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.



Рисунок 29. Молекулярная структура комплекса **79**. Приведена одна из двух независимых молекул (**79A**), атомы водорода не показаны.

Таблица 8. Основные геометрические параметры молекулы 79

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

Характерной чертой соединения 79 является высокая степень экранированности атома металла. Ранее полученные рутенакарбораны на основе 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана И 1,2-бис(дифенилфосфино)этана, также содержащие трифенилфосфиновый лиганд, характеризуются наличием ортофениленциклоборированных фрагментов [115, 116], в данном же случае наблюдается вхождение трифенилфосфина даже в отсутствии орто-фениленового фрагмента.



Схема 45

Было показано, что комплекс 79 также способен взаимодействовать с четыреххлористым углеродом в кипящем бензоле, приводя к образованию соответствующего соединения Ru(III) 80 (схема 45), выделенного методом колоночной хроматографии. Масс-спектр, полученный в режиме регистрации анионов, содержит интенсивный сигнал от молекулярного аниона 80⁻ в виде характерного конверта с центром при m/z = 653.1 Да. Проведенный анализ методом ЭПР подтвердил парамагнитную природу и 17-электронное строение. ЭПР-спектр является характерным для карборановых кластеров рутения, содержащих металл в псевдооктаэрической конфигурации, и характеризуется следующими параметрами: $g_1 = 2.375$, $g_2 = 2.084$, $g_3 = 1.988$ для **80**. Необходимо отметить, что параметры ЭПР спектра комплекса 80 практически совпадают с трис(дифенилфосфино)метаном 3-Cl-3.3-[κ^2 таковыми для комплекса с $(Ph_2P)_3CH$ $Ru(1,2-C_2B_9H_{11})$ **70** $(g_1 = 2.375, g_2 = 2.078, g_3 = 1.984)$, что

свидетельствует об эквивалентном координационном окружении атома металла в них.

В отличие от своих прекурсоров, соединения **78** и **80** имеют красную окраску, характерную для карборановых комплексов Ru(III).



Рисунок 30. Кривые ЦВА для соединения 79 и 80

Таблица 9. Значения окислительно-восстановительных потенциалов соединений **79, 80,** определенные в растворе 1,2-дихлорэтана относительно потенциала окисления ферроцена. Фоновый электролит – NBu₄PF₆ (0.2 M). Скорость развертки 100мB·c⁻¹

	Е _{ра} , мВ	Е _{рс} , мВ	(Е _{ра} +Е _{рс})/2, мВ
79	432	345	389
80	-398	-480	-439

Согласно данным циклической вольтамперометрии, соединение **79**, в отличие от своего аналога, содержащего тридентатный хелатный лиганд, **70**, способно к обратимому окислению, при этом хлорсодержащий комплекс рутения (III) **80** окисляется несколько легче (-439 мВ) аналогичного соединения **78** (-405 мВ).

Следует отметить значительно более высокую стабильность на воздухе соединений, содержащих тридентатные лиганды, по сравнению с соединениями 79 и 80.

2.2. Карборановые комплексы рутения, содержащие триазотные комплексы

Согласно литературным данным, среди комплексов, содержащих тридентатные лиганды, высокую активность в катализе различных процессов также азотсодержащие соединения переходных проявляют металлов. B литературе отмечено, что замена лигандов на менее донорные может приводить к образованию псевдоклозо-металлакарборанов. Соединений псевдоклозо-типа для ряда С₂В₉ на сегодняшний день известно всего несколько десятков, в связи с чем синтез подобных комплексов, а также исследование их свойств является важной фундаментальной задачей.

2.2.1. Синтез и установление структуры

Как было рутенакарбораны отмечено выше, с тридентатными фосфорсодержащими лигандами могут быть получены из экзо-нидо-комплекса 1 (схемы 36, 37). 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 комплексов с N,N-бис-(пирид-2-илметил)аминными лигандами был использован изомерный соединению 1 известный клозо-рутенакарборан 2 (схема 46). Необходимо отметить, что комплекс 2 является менее стабильным соединением по сравнению с 1, что снижает выход целевых продуктов в расчете на исходный RuCl₂(PPh₃)₃.

В результате взаимодействия 3,3-бис(трифенилфосфин)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-*клозо*-дикарболлилрутения **2** с N,N-бис-(пирид-2-илметил)амином (bpa) в мольном соотношении 1:1.1 в бензоле при 60 °С (время реакции – 3 часа) образуется в виде оранжевого порошка единственный продукт реакции **81** – $[Ru(\eta^5-C_2B_9H_{11})\{\eta^3-HN(opmo-CH_2C_5H_4N)_2\}]$ с выходом около 40 %. Использование в качестве прекурсора для получения азотсодержащих комплексов соединения **2** позволяет снизить температуру процесса (до 60 °С) по сравнению с ранее рассмотренными синтезами комплексов с трифосфиновыми лигандами. Это обусловлено отсутствием необходимости протекания *экзо-нидо-/клозо*-

80

перегруппировки. По аналогичной схеме также были получены соединения **82-86** [119, 120].



Схема 46

Спектр ЯМР ¹Н, представленный на рисунке 31, полностью согласуется с предположенным строением полученного соединения **81**. Сигнал атома водорода H_a , связанного с атомом азота, расщепляясь на ядрах H_b и H_c , проявляется в спектре в виде уширенного триплета в области 7.41 м.д. Сигнал от протонов H_b в свою очередь расщепляются на неэквивалентных ядрах H_a и H_c , что подтверждается дублетом дублетов в области 4.80-4.86 м.д. Протоны H_c , дают сигнал в виде дублета в области 4.36-4.40 м.д. Оставшиеся пары протонов H_d , H_e , H_f , H_g пиридинового цикла проявляются в виде дублета 7.32-7.34 м.д., триплета 7.61 м.д., триплета 7.15 м.д. и дублета 8.80-8.81 м.д. соответственно. Наряду с этим в спектре наблюдается характерный уширенный синглет в области 3.55 м.д., отвечающий атомам водорода карборанового лиганда.



Рисунок 31. Спектр ЯМР ¹Н соединения **81**. Растворитель – дейтерированный ДМСО.

Подтверждением рассмотренных выше взаимодействий являются результаты, полученные методом двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР ¹H-¹H COSY (рис. 32)



Рисунок 32. Спектр ЯМР ¹H-¹H COSY соединения **81**. Растворитель – дейтерированный ДМСО

В представленном на рисунке 33 спектре ЯМР¹¹В наблюдается 5 сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:4:2:1, что согласуется с предложенной структурой 81. Детальный анализ спектра позволяет выявить его отличие от рассмотренных ранее спектров существенное комплексов с трифосфиновыми лигандами. В спектре соединения 81 наблюдается смещение сигналов в сторону слабого поля. Значение средневзвешенного борного числа, определяемого как отношение суммы химических сдвигов к числу атомов бора, равно -1.8 м.д. Это является характерным признаком нахождения карборанового лиганда В псевдоклозо-конформации, характеризующейся увеличенным расстоянием между атомами углерода карборанового лиганда.



Рисунок 33. Спектр ЯМР ¹¹В соединения **81**. Растворитель – дейтерированный ДМСО

Масс-спектр, зарегистрированный в режиме регистрации положительных ионов, также подтверждает образование продукта **81.** В приведенном на рисунке 34 масс-спектре присутствует сигнал с соотношением m/z = 432, что соответствует молекулярному иону **81**⁺. Четкое соответствие наблюдаемого изотопного распределения теоретически рассчитанному однозначно подтверждает образование соединения предположенного состава.





К сожалению, вырастить кристаллы соединения **81**, пригодные для проведения структурных исследований, не удалось. Это отчасти обусловлено склонностью указанного соединения к постепенному разложению в растворе. Вместе с тем, соединения, аналогичные **81**, но отличающиеся от него присутствием заместителей при атоме азота, оказались более стабильными.

В результате взаимодействия 2 с N,N-бис-(пирид-2-илметил)-метиламином (bpma) образуется продукт 82 с выходом 51 % – $[Ru(\eta^5-C_2B_9H_{11})\{\eta^3-MeN(opmo-CH_2C_5H_4N)_2\}].$

В спектре ЯМР, зарегистрированном на ядрах атома водорода, представленном на рис. 35, наблюдается синглет в области 3.75 м.д., отвечающий протонам H_a метильной группы. Протоны H_b являются неэквивалентными и проявляются в виде двух дублетов с величиной химического сдвига (5.07-5.11) и (5.46-5.50) м.д. соответственно. Сигналы от оставшихся ядер атомов водорода ароматических колец H_c , H_d , H_e , H_f триазотного лиганда проявляются в виде дублета 7.77 м.д., триплета 8.03 м.д., триплета 7.53 м.д. и дублета 9.29 м.д. соответственно. Также на спектре представлен уширенный синглет в области 4.14 м.д., характерный для атомов водорода карборановой корзины.

Представленный на рисунке 36 спектр ¹¹В ЯМР с распределением сигналов 1:1:1:2:2:1 подтверждает наличие карборановой корзины в структуре комплекса **82**, средневзешенное борное число $\langle \delta(^{11}B) \rangle = 4.05$ м.д., что также позволяет предположить для него *псевдоклозо*-конфигурацию дикарболлидного фрагмента.



Рисунок 35. Спектр ЯМР ¹Н соединения **82**. Растворитель – дейтерированный ДМСО



Рисунок 36. Спектр ЯМР ¹¹В соединения **82**. Растовритель – дейтерированный ДМСО

В масс-спектре, представленном на рисунке 37, отчетливо наблюдается сигнал с отношением массы к заряду, равным 447, соответствующим молекулярному иону комплекса **82**⁺.



Рисунок 37. Масс-спектр соединения 82

В ИК-спектре (рис. 38) обнаружена типичная для карборановых кластеров полоса поглощения, находящаяся в области 2507 см⁻¹ и соответствующая валентным колебаниям связей В-Н карборанового фрагмента.



Рисунок 38. ИК-спектр соединения 82

Молекулярная структура комплекса **82** была определена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 39). Основные геометрические параметры приведены в таблице 10.



Рисунок 39. Молекулярная структура соединения 82

Таблица 10.	Основные геомет	рические пара	метры соединени	ия 82
-------------	-----------------	---------------	-----------------	--------------

Длины связей, Å		Значения углов, град.	
Ru(3)-N(1)	2.125	N(1)-Ru(3)-N(1)	77.89
Ru(3)-N(3)	2.125	N(3)-Ru(3)-N(2)	78.34
Ru(3)-N(2)	2.251	N(1)-Ru(3)-N(2)	78.34
Ru(3)-C(1)	2.102		
Ru(3)-C(2)	2.102		
Ru(3)-B(4)	2.173		
Ru(3)-B(6)	3.085		
Ru(3)-B(7)	2.173		
Ru(3)-B(8)	2.215		
C(1)-C(1)	2.157		
Ru(3)-центроид	1.498		

Как видно из рисунка 39, атом рутения связан с тремя атомами азота триазотного лиганда, в то же время карборановый лиганд координирован на атом металла открытой пентагональной плоскостью. Атом рутения имеет искаженную псевдооктаэдрическую конфигурацию, в которой атомы азота занимают аксиальное и два экваториальных положения. Остальные три позиции формально заняты карборановым лигандом. Интересно, что рассматриваемое соединение обладает кристаллографической зеркальной плоскостью симметрии, проходящей через атомы Ru, N2, B8 и B6. Длины связей между атомом рутения и атомами азота несколько отличаются. Так расстояния Ru-N1 и Ru-N3 на 0,1 Å короче связи атомом Ru-N2, что свидетельствует о более сильном с центральным взаимодействии между рутением и пиридиновыми атомами азота. Важно отметить, что длина связи С-С внутри дикарболлидного фрагмента существенно больше характерной для клозо-рутенакарборанов (1.6 Å), и в то же время меньше 2.4 Å – расстояния, характерного для комплексов *псевдоклозо*-структуры. Соединения с такой длиной межуглеродного расстояния впервые были получены группой Welch, и были названы полупсевдоклозо-, хотя в более поздних исследованиях группой Texidor аналогичные соединения были также отнесены к псевдоклозо-типу [43]. В связи с этим в дальнейшем по тексту относительно рассматриваемой структуры будет использовано название псевдоклозо-. Возможно, наблюдаемое в данном случае укорочение расстояния между атомами углерода связано с особенностью кристаллической упаковки и наблюдаемой плоскостной симметрией (см. ниже). Следует также подчеркнуть, что это первый экспериментальный пример структуры псевдоклозо-рутенакарборана, содержащем в своем составе незамещенный С₂В₉-карборановый лиганд.

Представленные данные свидетельствуют о том, что переход от трифосфиновых комплексов рутения к их триазотным аналогам оказывает существенное влияние на геометрию карборанового лиганда и приводит к его переходу из *клозо-* в *псевдоклозо-*конформацию. В данной ситуации можно однозначно утверждать, что это обусловлено чисто электронными факторами, поскольку и в том и в другом случае какие-либо заместители при атомах углерода карборанового лиганда отсутствуют. Из литературных источников известно, что пиридин и лиганды на его основе способны увеличивать электрофильность атома металла за счет обратного донирования электронной плотности. За счет высокой электрофильности атом рутения забирает на себя часть электронной плотности дикарболлидного лиганда, способствуя разрыву связи С-С, и приводя таким образом к образованию комплексов *псевдоклозо*-структуры. Следует отметить, что подобная закономерность наблюдалась и для ряда аналогичных производных, рассмотренных ниже.

В результате взаимодействия **2** с N,N-бис-(пирид-2-илметил)-этиламином (bpea) образуется комплекс [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -EtN(*opmo*-CH₂C₅H₄N)₂}] **83** с выходом 37 %.

На рисунке 40 представлен спектр ЯМР ¹Н соединения **83**, детальное соотнесение сигналов в котором было сделано с учетом данных корреляцинной спектроскопии (рис. 41). Ядра атомов водорода H_a проявляются в виде дублета с химическим сдвигом 8.70 м.д. за счет взаимодействия с H_b . Сигнал от протонов H_b проявляется в виде триплета в области 7.09 м.д., триплет в области 7.56-7.60 м.д. соответствует ядрам атомов H_c оставшийся дублет в ароматической области с химическим сдвигом 7.30 м.д. относится к группе H_d . Протоны метиленовых мостиков триазотного лиганда H_e обладают разной степенью экранированности, в связи с чем проявляются в виде двух дублетов 4.92 и 4.64 м.д. соответствуют сигналам от протонов этильного фрагмента H_f и H_g соответственно. Оставшийся уширенный синглет 3.76 м.д. относится к водородам H_{carb} карборановой корзины.



Рисунок 40. Спектр ЯМР ¹Н соединения **83**. Растворитель – дейтерированный ДМСО



Рисунок 41. Спектр ЯМР ¹Н-¹Н COSY соединения **83**. Растовритель – дейтерированный ДМСО

На рисунке 42 представлен спектр ЯМР ¹¹В соединения **83**. В нем наблюдаются 5 сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 2:1:1:4:1.

Средневзвешенное борное число в данном случае равно +2.08 м.д., что также характерно для комплексов *псевдоклозо*-строения.



Рисунок 42. Спектр ЯМР ¹¹В соединения **83**. Растворитель – дейтерированный ДМСО

В ИК-спектре представленном на рисунке 43, присутствует сигнал при 2521.91 см⁻¹, соответствующий валентным колебаниям связей В-Н, что подтверждает наличие карборанового фрагмента в структуре соединения **83**.



Рисунок 43. ИК-спектр соединения 83

Молекулярная структура комплекса была определена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 44). Основные геометрические параметры молекулы приведены в таблице 11. Расстояние между атомами углерода составляет 2.492 Å, что согласуется с данными, полученными методами спектроскопии ЯМР и позволяет отнести соединение **83** к комплексам *псевдоклозо*-строения. В отличие от соединения **82** кристаллическая структура не обладает зеркальной плоскостной симметрией. В этом плане укороченное для *псевдоклозо*-комплексов расстояние С-С, наблюдаемое в **82** логично объясняется спецификой кристаллической упаковки.



Рисунок 44. Молекулярная структура соединения 83

Длины связей, Å		Значения углов, град.	
Ru(3)-N(1)	2.123	N(1)-Ru(3)-N(1)	78.94
Ru(3)-N(3)	2.123	N(3)-Ru(3)-N(2)	77.83
Ru(3)-N(2)	2.263	N(1)-Ru(3)-N(2)	78.54
Ru(3)-C(1)	2.109		
Ru(3)-C(2)	2.116		
Ru(3)-B(4)	2.187		
Ru(3)-B(6)	2.284		
Ru(3)-B(7)	2.174		
Ru(3)-B(8)	2.211		
C(1)-C(1)	2.492		
Ru(3)-центроид	1.451		

Таблица 11. Основные геометрические параметры комплекса 83

Остальные геометрические параметры, в том числе длины связей рутений – азот, в целом практически не отличаются от аналогичных в ранее рассмотренном соединении **82**. Примечательно, что расстояние от атома металла до карборанового лиганда в **82** (1.498 Å) и **83** (1.451 Å) заметно меньше, чем в комплексах с трифосфиновыми лигандами (1.690, 1.774, 1.741 Å). Аналогичная тенденция наблюдается для комплексов **84-86**, рассмотренных ниже, и говорит о более сильном взаимодействии рутения с карборновой корзиной в случае триазотсодержащих комплексов.

В ходе исследования методом МАЛДИ МС в режиме регистрации положительных ионов был зафиксирован сигнал с m/z = 461 Да, что с учетом изотопного распределения однозначно соответствует молекулярному иону 83^+ .



Рисунок 45. Масс-спектр соединения 83

В результате взаимодействия **2** с N,N-бис-(пирид-2-илметил)-*изо*-пропиламином (bpipa) образуется продукт реакции **84** – $[Ru(\eta^5-C_2B_9H_{11})\{\eta^3-i-PrN(opmo-CH_2C_5H_4N)_2\}]$ с выходом 53 %.

Представленный на рисунке 46 спектр ЯМР ¹Н содержит сигналы, подтверждающие предложенную структуру 84. В области 7.31-9.31 М.Д. наблюдается 4 сигнала, соответствующих протонам двух эквивалентных N,N-бис-(пирид-2-илметил)-изо-пропиламина. пиридиновых групп Дублет 9.31 м.д. соответствует группе H_a , триплет 7.74 м.д. – H_c , дублет 7.41 м.д. – H_d , триплет 7.32 м.д. – H_b (согласно 2D ¹H – ¹H COSY, рис. 47). Два дублета при 4.70 и 4.06 м.д. соответствуют протонам метиленовых мостиков указанного лиганда (кросс-пик между указанными сигналами также наблюдается в двумерном спектре на рис. 47б). Протоны от метильных фрагментов H_f изопропиловой группы еtр проявляются дублетом в области 1.44 м.д. Квартет в области 3.99 м.д. соответствует оставшемуся протону Не, связанному с центральным атомом углерода изопропильного заместителя. В области 2.78 м.д. уширенным синглетом проявляются протоны карборановой корзины H_g, тем самым подтверждая присутствие последней в полученном комплексе 84.

95



Рисунок 46. Спектр ЯМР ¹Н соединения 84. Растовритель – дейтерированный ДМСО

a)



Рисунок 47. Спектр ЯМР (¹H-¹H) COSY соединения **84** (а – область 7.0 – 9.5 м.д., б – область 1.0 – 5.0 м.д.). Растовритель – дейтерированный ДМСО

Проведенный методом времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии анализ продукта рассматриваемой реакции также подтверждает образование в ее ходе соединения **84**. Основной сигнал в масс-спектре, зарегистрированном в режиме положительных ионов при m/z = 475 Да (рисунок 48), соответствует молекулярному иону синтезированного вещества с характерным изотопным распределением и подтверждает его образование в ходе реакции.



Рисунок 48. Масс-спектр соединения **84**, зарегистрированный методом МАЛДИ МС в режиме регистрации положительных ионов

ИК спектр, зарегистрированный в твердой матрице бромида калия, представлен на рисунке 49. В нём наблюдаются характерные для карборановых

кластеров колебания в области 2501 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей В-Н карборанового лиганда.



Рисунок 49. ИК-спектр соединения 84

На рисунке 50 представлен спектр ЯМР¹¹В. В нем наблюдается 3 сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 5:2:2.



Рисунок 50. Спектр ЯМР ¹¹В соединения **84**. Растворитель – дейтерированный ДМСО

Интересно, что зарегистрированные сигналы смещены в сторону сильного поля по сравнению с ранее рассмотренными спектрами аналогичных соединений **82** и **83**, а средневзвешенное борное число равно -11.4 м.д. Наблюдаемый спектр характерен для комплексов *клозо*-строения, однако проведенное исследование молекулярной структуры соединения методом рентгеноструктурного анализа показало, что в кристаллическом состоянии соединение **84** имеет *псевдоклозо*-строение аналогично двум рассмотренным выше кластерам.

На рисунке 51 приведена структура **84**, а в таблице 12 основные геометрические параметры молекулы. Двухзарядный карборановый лиганд открытой пентагональной плоскостью координирован на атом рутения, который кроме того также связан с N,N-бис-(пирид-2-илметил)-*изо*-пропиламином через три атома азота соответственно. С учетом того, что межуглеродное расстояния С-С внутри дикарболлидного фрагмента составляет 2.482 Å, можно утверждать, что соединение **84** является классическим примером *псевдоклозо*-рутенакарборана.



Рисунок 51. Молекулярная структура комплекса 84

Различие в результатах, полученных методами ЯМР и РСА, может быть объяснено различным строением комплекса в растворе и в кристаллическом состоянии. Кристаллизация комплекса **84** приводит к изменению его геометрии.

Следует отметить, что подобное явление наблюдалось Welch с сотрудниками для рассмотренного в литературном обзоре соединения **12** [40].

Длины связей, Å		Значения углов, град.	
Ru(1)-N(1)	2.344	N(1)-Ru(1)-N(2)	77.79
Ru(1)-N(2)	2.131	N(1)-Ru(1)-N(3)	77.48
Ru(1)-N(3)	2.131	N(2)-Ru(1)-N(3)	78.30
Ru(1)-C(1)	2.102		
Ru(1)-C(2)	2.116		
Ru(1)-B(4)	2.181		
Ru(3)-B(6)	2.903		
Ru(1)-B(8)	2.198		
Ru(1)-B(7)	2.183		
C(1)-C(2)	2.482		
Ru(3)-центроид	1.452		

Таблица 12. Основные геометрические параметры молекулы 84

С целью термодинамической оценки возможности протекания такой изомеризации, нами были проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности. В частности были оценены энергетические параметры псевдоклозо-конформацию. Согласно перехода соединений ИЗ клозо В полученным данным, различия в энергии между псевдоклозо-И КЛОЗОконформациями полученных комплексов составляют не более 2 ккал/моль. Рассчитанные энергии переходных состояний всего на 2-3 ккал/моль превышают энергию клозо-комплексов, что с учетом ошибки расчетных методов делает этот переход потенциально возможным даже при комнатной температуре. Таким образом, клозо- и псевдоклозо-конформации исследуемых рутенакарбораных

кластеров имеют сравнимые энергии, и на эту разницу может в том числе повлиять агрегатное состояние.



Рисунок 52. Энергетическая диаграмма перехода из *псевдоклозо-* в *клозо-* конфигурацию через переходное состояние TS для комплексов **81-86**

Высказанное предположение было подтверждено результатами высокотемпературного эксперимента с использованием спектроскопии ЯМР. Нагревание раствора комплекса 84 в ДМСО до 80 °С приводит к изменению спектра ЯМР¹¹В (рис. 53). В спектре наблюдается уменьшение числа сигналов, а также появление дополнительного слабопольного сигнала при 20 М.Д., характерного для комплексов псевдоклозо-строения. Необходимо отметить, что наблюдения температурной клозо-/псевдоклозо-изомеризации подобные ИЗ открытых литературных источников не известны.



Рисунок 53. Спектры ЯМР ¹¹В соединения **84**, зарегистрированные при 25 °С и 80 °С

Необходимо заметить, что при 80 °C соотношение интегральных интенсивностей равно 1:12:7:6:1, что можно считать образованием смеси продуктов *клозо-* и *псевдоклозо-*архитектуры в примерном соотношении 2:1. Соотношение сигналов (4:2:3)*2 для *клозо-* и 1:4:3:1 для *псевдоклозо-*изомеров соответственно.

В результате взаимодействия **2** с N,N-бис-(пирид-2-илметил)-*трет*бутиламином (bpta) образуется продукт реакции **85** – $[Ru(\eta^5-C_2B_9H_{11})\{\eta^3-t-BuN(opmo-CH_2C5H4N)_2\}]$ с выходом 56 %.

На рисунке 54 представлен двумерный спектр ЯМР (¹H-¹H) COSY соединения **85**.



Рисунок 54. Спектр ЯМР (¹H-¹H) COSY соединения **85** (а – общий вид, б – область 4.0 – 5.2 м.д., в – область 7.0 – 9.5 м.д.)

Представленный на рисунке 55 ¹Н ЯМР спектр содержит сигналы от восьми неэквивалентных групп протонов соединения **85**. Спектр был расшифрован с учетом корреляций, наблюдаемых в двумерном спектре. Протоны метильных групп H_a проявляются в виде синглета в области 1.61 м.д. Ароматические протоны H_b дают дублет в области 7.38 м.д., H_c - триплет 7.28 м.д., H_d - триплет 7.72 м.д., H_e - дублет 8.94 м.д.. Протоны метиленовых мостиков H_f и H_g проявляются дублетами в областях 4.93 м.д. и 4.89 м.д.. Сигналы оставшихся протонов H_h карборановой корзины находятся в области 3.63 м.д. (уширенный синглет).



Рисунок 55. Спектр ЯМР ¹Н соединения **85**. Растворитель – дейтерированный ДМСО



Рисунок 56. Спектр ЯМР ¹¹В соединения 85

104

В спектре ЯМР ¹¹В зарегистрированы сигналы, подтверждающие наличие карборанового лиганда в структуре соединения (рис. 56). Зарегистрированы шесть сигналов от неэквивалентных групп атомов бора с соотношением интегральных интенсивностей 1:3:2:1:1:1, что согласуется с предложенной структурой **85**.

Масс-спектр, зарегистрированный методом МАЛДИ МС в режиме положительных ионов, представленный на рисунке 57, также подтверждает структуру карборанового комплекса рутения с bpta. Основной пик m/z = 489 соответствует молекулярному иону 85^+ .



Рисунок 57. Масс-спектр соединения **85**, зарегистрированный методом МАЛДИ МС в режиме положительных ионов

ИК спектр, зарегистрированный в твердой матрице бромида калия, представлен на рисунке 58. Полоса поглощения в области 2499 см⁻¹ является характерной для карборановых кластеров и соответствует валентным колебаниям связей В-Н карборанового лиганда.



Рисунок 58. ИК спектр соединения 85

Молекулярная структура соединения была установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 59). В таблице 13 приведены основные геометрические параметры молекулы **85**. Аналогично ранее рассмотренным комплексам, содержащим триазотные лиганды, **85** имеет *псевдоклозо*-строение, величина расстояния между атомами углерода - 2.440 Å.



Рисунок 59. Молекулярная структура соединения 85.

Длины связей, Å		Значения углов, град.	
Ru(3)-N(1)	2.370	N(1)-Ru(3)-N(2)	75.60
Ru(3)-N(2)	2.125	N(1)-Ru(3)-N(3)	77.39
Ru(3)-N(3)	2.144	N(2)-Ru(3)-N(3)	78.50
Ru(3)-C(1)	2.116		
Ru(3)-C(2)	2.128		
Ru(3)-B(4)	2.181		
Ru(3)-B(6)	2.936		
Ru(3)-B(8)	2.204		
Ru(3)-B(7)	2.188		
C(1)-C(2)	2.440		
Ru(3)-центроид	1.467		

Таблица 13. Основные геометрические параметры молекулы 85

Взаимодействие **2** с N,N-бис-(пирид-2-илметил)-бензиламином (bpBna) приводит к образованию **86** – [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -BnN(*opmo*-CH₂C₅H₄N)₂}] с выходом 67 %.

Спектр ЯМР ¹Н продукта (рис. 60) подтверждает образование в ходе реакции соединения **86**: сигналы, находящиеся в области 8.68 – 7.06 м.д., относятся к атомам водорода ароматических фрагментов (13Н). Атомы водорода двух метиленовых мостиков, находящихся между пиридиновым кольцом и атомом азота проявляются в виде двух дублетов в области 5.39 (2H) и 4.09 м.д. (2H). Атомы оставшегося метиленового фрагмента дают синглет, наложившийся на дублет, в области 5.35 м.д. Уширенный синглет с химическим сдвигом 4.06 м.д. соответствует атомам водорода дикарболлидного лиганда.



Рисунок 60. Спектр ЯМР ¹Н соединения **86**. Растворитель – дейтерированный ДМСО

Сигналы в спектре ЯМР комплекса **86**, зарегистрированном на атомах бора ¹¹В (рис. 61) смещены в сторону слабого поля: 24.45, 5.38, 2.95, -3.19 и -23.12 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей 1:2:2:3:1. Более низкая экранированность атомов бора, а также смещение значения средневзешенного борного числа в положительную область ($<\delta^{11}B>=+0.9$ м.д.), говорит о *псевдоклозо*-структуре выделенного соединения.


Рисунок 61. Спектр ЯМР¹¹В соединения **86**

В МАЛДИ масс-спектре, зарегистрированном в режиме положительных ионов, обнаружен сигнал, соответствующий молекулярном иону 86^+ с соотношением массы к заряду m/z = 523



Рисунок 62. Масс-спектр соединения **86**, зарегистрированный методом времяпролетной МАЛДИ МС в режиме регистрации положительных ионов

Молекулярная структура соединения **86** была определена методом PCA (рис. 63), основные геометрические параметры молекулы приведены в таблице 14. В кристаллическом состоянии комплекс также имеет *псевдоклозо*-строение, величина расстояния С-С в дикарболлидном фрагменте равняется 2.460 Å, что больше длины ковалентной связи углерод-углерод. При этом остальные длины связей и валентных углов практически идентичны таковым в ранее рассмотренных комплексах с триазотными лигандами.

Согласно классическим представлениям, *трет*-бутильный, и бензильный заместители являются более сильными донорами электронной плотности, чем изопропильный. Исходя из этого постулата можно было бы предположить, что их введение в структуру соединения должно приводить к увеличению электронной плотности на атоме металла и, как следствеие возможному образованию комплекса клозо-структуры. Вместе с тем, проведенный рентгеноструктурный псевдоклозо-строение 85 86 однозначно указыввает на И анализ R ¹¹B, ЯМР кристаллическом состоянии. Согласно данным спектроскопии

соединения **85** и **86** в находятся в *клозо*-форме и в растворе. Справедливости ради стоит отметить, что расстояние С-С в комплексе **85** с *трет*-бутильным заместителем несколько меньше (2.440 Å), чем в **83** и **84**, однако это может быть обусловлено особенностью кристаллической упаковки.



Рисунок 63. Молекулярная структура соединения 86

Длины связей, Å		Значения углов, град.		
Ru(3)-N(2)	2.108	N(2)-Ru(1)-N(3)	78.4	
Ru(3)-N(3)	2.132	N(1)-Ru(1)-N(2)	79.0	
Ru(3)- N(1)	2.253	N(1)-Ru(1)-N(3)	78.0	
Ru(3)-C(1)	2.116			
Ru(3)-C(2)	2.103			
Ru(3)-B(4)	2.168			
Ru(3)-B(6)	2.910			
Ru(3)-B(7)	2.161			
Ru(3)-B(8)	2.207			
C(1)-C(2)	2.460			
Ru(3)-центроид	1.449			

Таблица 14. Основные геометрические параметры молекулы 86

2.2.2. Окислительно-восстановительные свойства

Проведенные электрохимические эксперименты показали, что полученные комплексы рутения **82-86** способны подвергаться обратимому окислению до состояния Ru(III) (рис. 64, табл. 15). Несмотря на то, что полученные данные не позволяют выявить какой-либо строгой зависимости окислительного потенциала комплекса от его структуры, стоит отметить, что комплекс **81** со вторичной аминогруппой характеризуется наименьшим окислительным потенциалом по сравнению с четырьмя другими комплексами с третичным атомом азота. При этом наиболее высокие окислительные потенциалы наблюдаются у комплексов, имеющих при атоме азота метильный и этильный заместители.



Рисунок 64. Кривые ЦВА, зарегистрированные в растворе 1,2-дихлорэтана при 25 °C для соединений **81-86**

Таблица 15. Значения окислительно-восстановительных потенциалов соединений **81-86,** определенные в растворе 1,2-дихлорэтана относительно потенциала окисления ферроцена. Фоновый электролит – NBu₄PF₆ (0.2 M). Скорость развертки 100мB·c⁻¹

	81	82	83	84	85	86
Е _{ра} , мВ	-55.5	42.5	74.0	-5.5	17.5	81.0
Е _{рс} , мВ	-124.5	-31.5	-15,0	-77.5	-45.5	11.0
$(E_{pa}+E_{pc})/2, MB$	-90.0	5.5	29.5	-41.5	-14.0	46.0

Измеренные значения окислительно-восстановительных потенциалов Ru(III)/Ru(II), оказались ниже (табл. 15), чем для рутенакарборанов с трифосфиновыми лигандами (табл. 7) примерно на 400 мВ. Более низкие значения редокс потенциалов комплексов с азотсодержащими лигандами свидетельствуют об увеличении электронной плотности на рутениевом центре по сравнению с комплексами, имеющими в структуре фосфорсодержащие лиганды. Появление

113

дополнительной электронной плотности на атоме металла рамках В рассматриваемой модели может быть объяснено ее смещением из карборанового лиганда за счет разрыва связи С-С. В пользу этой гипотезы также говорят данные, полученные методом спектроскопии ЯМР. Сигналы атомов бора в спектрах ¹¹В смещены в сторону более слабого поля по сравнению со спектрами клозобора комплексов, то есть атомы являются В данном случае менее экранированными. Необходимо отметить, что в случае псевдоклозо-комплексов сигналы протонов, связанных с атомами углерода карборановой корзины, характеризуются более высокими химическими сдвигами в спектре ЯМР ¹Н по сравнению с аналогичными сигналами в комплексах, имеющих клозо-строение (табл. 16). Если для комплексов клозо-строения сигналы атомов водорода проявляются в области 1,5-2,7 м.д., то для их *псевдоклозо*-аналогов этот диапазон составляет 3-4,5 м.д. Примечательно, что наименьшим химическим сдвигом атома водорода среди комплексов с аминопиридиновыми лигандами характеризуется комплекс 84, содержащий изопропильную группу, связанную с атомом азота (3.04 м.д.), для которого согласно данным спектроскопии ЯМР на атомах бора было предположено *клозо*-строение в растворе.

Комплекс	δ(H _{carb}), м.д.	Комплекс	δ(H _{carb}), м.д.	
Кл	030-	Псевдоклозо-		
73	2.40	81	3.57	
74	2.70	82	4.14	
79	1.79	83	3.76	
		84	3.04	
		85	3.63	
		86	4.06	

Таблица 16. Сравнение химических сдвигов сигналов протонов, находящихся при атомах углерода карборановой корзины для *клозо-* и *псевдоклозо-*комплексов^{*}

*- тип конформации карборанового лиганда взят на основании результатов рентгенострукрурного анализа

114

Еще одним интересным фактом, отмеченным ранее, является уменьшение дистанции между атомом рутения, и карборановым лигандом, в том числе Ru-B6, наблюдаемое при сравнении результатов рентгеноструктурного анализа *клозо-* и *псевдоклозо-*рутенакарборанов (рис.65-66, табл. 17).





Рисунок 65. Пример молекулярной Рисунок 66. Пример молекулярной структуры комплекса с NNN-лигандом структуры комплекса с PPP-лигандом (83), с указанием величины расстояний (70), с указанием величины расстояний Ru-B6, Ru-(C1C2B7B8B4), NNN- Ru-B6, Ru-(C1C2B7B8B4), фенильные лиганд (кроме атомов азота) и атомы заместители, и атомы водорода водорода скрыты для наглядности скрыты для наглядности

Таблица 17. Сравнение величин Ru-центроид(С1С2В7В8В4), Ru-B6 в триазот- и трифосфорсодержащих комплексах

псевдоклозо-			клозо-			
Номер	δ(Ru-	D11 B6	Номер	δ(Ru-	D 11 D 6	
комплекса	центроид)	Ru-Do	комплекса	центроид)	Ku-D0	
82	1.498	3.085	70	1.690	3.540	
83	1.451	2.884	73	1.774	3.632	
84	1.452	2.903	74	1.741	3.606	
85	1.467	2.936	79	1.733	3.600	
86	1.449	2.910				

Все три этих фактора косвенно указывают на снижение электронной плотности в дикарболлидном лиганде приводящей к разрыву связи углеродуглерод. Причина данного явления может быть объяснена более высокой электрофильностью атома рутения в триазотных комплексах с пиридиновыми лигандами. Последние, как известно, способствуют увеличению электрофильности атома металла за счет сильного обратного донирования [99].

В плане оценки способности соединений 81-86 выступать в роли катализаторов полимеризации по механизму с переносом атома была исследована их реакционная способность по отношению к четыреххлористому углероду. Реакция проводилась в тех же условиях, в которых проводились аналогичные реакции для комплексов с трифосфиновыми лигандами (см. схему 40). Проведенные эксперименты показали, что взаимодействие комплексов 81-86 в бензоле с четыреххлористым углеродом при 80 °С не приводит к образованию ожидаемых комплексов рутения (III), содержащих атом галогена, связанный с рутением. Вместо них из реакционной смеси были выделены лишь исходные Полученные данные свидетельствуют о высокой стабильности реагенты. металлокомплексов, обсусловленной наличием полученных тридентатных лигандов.

2.3. Карборановые комплексы рутения, содержащие фосфорно-азотнофосфорные лиганды

Рассмотренные выше металлакарбораны, содержащие триазотные И трифосфорные лиганды содержат 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, одновременно имеющих в качестве центров координации атомы азота и фосфора. Указанные лиганды занимают промежуточное положение между триазотными и трифосфорными. Как

116

было рассмотрено в литературном обзоре, комплексы переходных металлов на их основе находят применение в различных областях химии [105], что делает их изучение интересным и в плане возможного практического применения.

2.3.1. Синтез, структурные характеристики

В результате взаимодействия *клозо*-рутенакарборана 3-H-3-Cl-3,3-(PPh₃)₂-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ с бис-(2-(дифенилфосфино)этил)амином P^HNP, бис-(2-(дифенилфосфино)этил)этиламином P^{Et}NP и бис-(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламином P^{Bn}NP образуются продукты **87-89** с выходами 51, 63 и 67 % соответственно (схема 47) [120].



Схема 47

На рисунке 67 представлен спектр ЯМР ¹Н соединения **87**. Сигнал от ядер группы H_a проявляется в виде синглета при химическом сдвиге 6.39 м.д. Протоны фенильных колец (20 H) отражаются в виде набора мультиплетов в области 7.02 – 7.28 м.д. Мультиплеты в области (2.27-2.34) и 2.55 м.д. относятся к группам протонов H_c и H_b соответственно. Оставшиеся протоны при углеродах карборановой корзины H_d представлены уширенным синглетом с химическим сдвигом 2.36 м.д. Рассматриваемый спектр отлично согласуется с предложенной структурой соединения **87**.

Единственный сигнал в спектре ЯМР, зарегистированном на ядрах фосфора ³¹Р, свидетельствует об эквивалентности дифенилфосфиновых групп рассматриваемой молекулы.



Рисунок 67. Спектр ЯМР ¹Н соединения **87**. Растворитель – дейтерированный ДМСО



Рисунок 68. спектр ЯМР ³¹Р соединения **87**. Растворитель – дейтерированный ДМСО

В ¹¹В ЯМР спектре (рис. 69) наблюдаются сигналы от четырех неэквивалентных групп атомов с соотношением интегральных интенсивностей 1:4:2:2, что также подтверждает структуру **87**. Следует заметить, что для рассматриваемого соединения, как и в случае комплексов, содержащих тридентатные трифосфорные лиганды, наблюдается смещение сигналов в область сильного поля, значение средневзвешенного борного числа равняется -11.98 м.д., что указывает на *клозо*-строние полученного комплекса.

В масс-спектре наиболее интенсивный сигнал соответствует молекулярному иону с соотношением массы к заряду m/z = 675.



Рисунок 69. Спектр ЯМР ¹¹В соединения **87**

Спектр ЯМР ¹Н, представленный на рисунке 70, однозначно характеризует структуру соединения **88**. Протоны ароматических колец (20 Н) проявляются в виде триплета и двух мультиплетов в областях (6.97-7.00), (7.17-7.27) и (7.51-7.63) м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 3:14:3 соответственно. Протоны двух этиленовых мостиков проявляются в виде трех слаборазрешенных сигналов от неэквивалентных групп

ядер атомов водорода с соотношением интегральных интенсивностей 2:2:4 в областях с химическим сдвигом, равным 3.22 (2H), 2.94 (2H) и 2.54 (4H) м.д. Наличие трех сигналов обусловлено магнитной неэквивалентностью метиленовых протонов в металлоциклах за счет отсутствия свободного вращения. Геминальные протоны метиленовой группы, связанной с атомом азота, проявляются в более слабом поле и дают два отдельных сигнала из-за разного положения относительно этильной группы. При этом разница в химических сдвигах протонов второго метиленового фрагмента, связанного с фосфором, незначительна, И ОНИ сливаются в один сигнал, при 2.54 м.д. Оставшийся этильный фрагмент представлен двумя группами неэквивалентных ядер, в виде квадруплета в области 3.58 м.д. (2Н) и триплета в области 1.19 м.д. (3Н). Два протона, связанные с атомами углерода в карборановом лиганде проявляются сигналами в области 3.09 м.д. Корреляция между рассмотренными сигналами наблюдается в приведенном на рисунке 71 спектре двумерном спектре $\text{ЯМР}^{-1}\text{H-COSY}$.



Рисунок 70. Спектр ЯМР ¹Н соединения **88.** Растворитель – дейтерированный ДМСО



Рисунок 71. Спектр ЯМР 1 H- 1 H COSY для соединения 88

В ЯМР спектре, зарегистрированном на ядрах атома бора (¹¹В) наблюдаются сигналы, типичные для *клозо*-карборанов (рис. 72). Соотношение интегральных интенсивностей составляет 1:1:6:1, а средневзевешенное борное число -12.1 м.д. Синглет в ³¹Р спектре ЯМР свидетельствует об эквивалентности атомов фосфора в молекуле (рис. 73).



Рисунок 72. Спектр ЯМР ¹¹В соединения 88



Рисунок 73. Спектр ЯМР ³¹Р соединения 88

Строение соединения **88** было также подтверждено методом времяпролетной МАЛДИ МС. В зарегистрированном масс-спектре наблюдается интенсивный сигнал, отвечающий молекулярному иону, характеризующемуся отношением массы к заряду m/z = 703, изотопное распределение которого соответствует теоретически рассчитанному.

Несмотря на то, что для соединений 87 и 88 не удалось вырастить монокристаллы, пригодные для исследования методом рентгеноструктурного анализа, о клозо-строении комплексов можно утверждать на основании полученных методом ЯМР-спектроскопии результатов, на атомах бора. Проведенные методом функционала плотности квантово-химические расчеты также показали, что минимум на кривой потенциальной энергии соответствует клозо-конформации карборанового лиганда. При этом в отличие от комплексов с триазотными лигандами, для которых характерны два локальных минимума, отвечающих клозопсевдоклозокомплексам, И оптимизация геометрии соединений **87** и **88** сходилась к *клозо*-конформации независимо от изначально заданного расстояния С-С, что говорит об отсутствии второго локального минимума. На рисунке 74 приведены оптимизированные структуры соединений **87** и **88.** Рассчитанные длины связей С-С в карборановом лиганде равны 1.5878 и 1.5869 Å соответственно.



Рисунок 74. Оптимизированные геометрии соединений **87** и **88** (для наглядности атомы водорода были скрыты, кроме одного – у атома азота в молекуле **87**)

Строение соединения 89, содержащего бензильную группу, связанную с атомом азота, было предположено на основании результатов исследования ЯMР. методом В зарегистрированном В среде дейтерированного диметилсульфоксида спектре ЯМР ¹Н (рис. 75) присутствуют сигналы, характерные для ранее полученных комплексов рутения c бис-(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламином [121]. В спектре видны сигналы от фенильных групп бис-(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламинового протонов лиганда, 6.98 м.д. (триплет) – 4Н, 7.21-7.28 (мультиплет) – 16Н, 7.38 м.д. (мультиплет) – 3Н, 7.46 м.д. (мультиплет) – 2Н. Сигналы от атомов водорода этиленовых мостиковых фрагментов PNP лиганда проявляются в виде двух мультиплетов (по 4H) в области 3.27 и 2.75-2.82 м.д. соответственно, между указанными пиками в спектре 1 H- 1 H COSY наблюдается корреляция (рис. 76). Оставшиеся два протона PNP лиганда (метиленовый мостик в бензильном фрагменте) проявляются в спектре синглетом в области 4.71 м.д. Сигнал от СН протонов карборановой корзины наблюдается в виде уширенного синглета с химическим сдвигом 3.38 м.д.



Рисунок 75. Спектр ЯМР ¹Н соединения **89**. Растворитель – дейтерированный ДМСО



Рисунок 76. Спектр ЯМР 1 H- 1 H COSY соединения 89

ЯМР спектр на атомах бора ¹¹В (рис. 77) представлен четырьмя сигналами - 3.97, -7.95, -12.37 и -21.37 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:6:1. Средневзвешенное борное число {В} = -11.9 м.д. Общий вид спектра и рассчитанное значение средневзвешенного борного числа являются характерными для карборановых комплексов рутения *клозо*-строения.



Рисунок 77. Спектр ЯМР ¹¹В соединения 89

Молекулярная структура комплекса была исследована методом рентгеноструктурного анализа (рис. 78). Атом рутения связан с двумя атомами фосфора и одним атомом азота фосфор-азот-фосфорного лиганда. Карборановый открытой пентагональной фрагмент координирован на плоскости C_2B_3 карборанового лиганда, величина длины связи С-С составляет 1.633 Å. Основные геометрические параметры молекулы приведены в таблице 18. Следует отметить, что длины связей Ru-P имеют значения, аналогичные таковым в ранее рассмотренных комплексах с фосфиновыми лигандами. Расстояние между атомом рутения и центром открытой С₂В₃-грани карборанового лиганда составляет 1,694 Å, что с одной стороны чуть меньше, чем для комплексов рутения с трифосфиновыми лигандами, где данное расстояние превышает 1,7 Å, а с другой существенно больше, рассмотренных псевдоклозочем для выше

рутенакарборанов с триазотными лигандами, для которых данное расстояние составляет 1,45-1,5 Å. По-видимому, комплексы, содержащие PNP-лиганды, также как и комплексы с трифосфиновыми лигандами могут существовать только в *клозо*-форме. Эти выводы также вытекают из результатов квантово-химического моделирования. Проведенные попытки оптимизации геометрии комплексов **87**-**89** всегда сводилась к локальному минимуму, в котором комплекс имел *клозо*-строение аналогично тому, как это было в случае рутенакарборанов с трифосфиновыми лигандами.



Рисунок 78. Молекулярная структура соединения 89

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			

Таблица 18. Основные геометрические параметры молекулы 89

2.3.2. Окислительно-восстановительные свойства

Проведение реакции соединений **87-89** с четыреххлористым углеродом в бензоле при 80 °C не привело к образованию новых соединений. Как и в случае комплексов с триазотными лигандами, из реакционной системы было выделено лишь исходное соединение. Данный факт можно объяснить высокой стабильностью комплексов за счет наличия тридентатного лиганда.

Проведенное методом циклической вольтамперометрии электрохимическое исследование комплексов с аминофосфиновыми лигандами показало [122], что для комплексов характерен переход Ru(II)-Ru(III) при значениях потенциала 188, 216 и 260 мВ относительно ферроцена. Расстояние между максимумами тока, отвечающими процессам окисления и восстановления, составляло 70-100 мВ, что свидетельствует об обратимом характере перехода, что отражено на кривых, приведенных на рисунке 79.



Рисунок 79. Кривая ЦВА, зарегистрированная в растворе 1,2-дихлорэтана при 25 °С для соединений **87-89**

Стоит отметить, что величина окислительно-восстановительного потенциала (около 200 мВ) для соединений, содержащих PNP-лиганды, находится В промежутке между потенциалами, зарегистрированными относительно ферроцена комплексов триазотными (около 0 мB) для С И трифосфорсодержащими (около 400 мВ) лигандами, что отражает меньшую донирующую способность атома азота по сравнению с фосфором. Легче всего среди комплексов 87-89 окисление-восстановление 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.

2.4. Исследование каталитической активности рутенакарборанов в полимеризации метилметакрилата

Впервые полученные комплексы были протестированы в качестве катализаторов процесса радикальной полимеризации метилметакрилата в условиях процесса, протекающего по механизму с переносом атома (схема 48). В таблице 19 представлены результаты исследований каталитической активности соединений 70, 73, 74, 78, 85 и 88.



Схема 48







Полученные данные свидетельствуют о том, что системы на основе рутенакарборанов четыреххлористого полученных И углерода способны инициировать проведение радикальной полимеризации. Вместе с тем, поведение различается. Наилучшее соединений существенно соотношение между теоретически рассчитанными (M_{th}) и реально полученными значениями молекулярной массы полимеров наблюдается лишь в случае 17-электронного **78** 18-электронного 70, комплекса прекурсора И его содержащих

трис(дифенилфосфино)метановый лиганд. Полимеры, полученные в присутствии соединений **70**, **73**, **74**, **85** и **88** характеризуются значениями молекулярной массы, существенно превышающими теоретически рассчитанные значения, 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 **78** соответствие значений молекулярной массы теоретически рассчитанным значениям свидетельствует о его способности не только инициировать процесс полимеризации, но и проводить его в контролируемом режиме. Наряду с ростом молекулярной массы наблюдается снижение дисперсности образцов с конверсией. Данный факт также коррелирует с установленной способностью комплекса **70** реагировать с четыреххлористым углеродом с образованием соединения **78**. Обратный перенос атома галогена с комплекса **78** 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 MMA 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 раннее исследованными производными, содержащими дифосфиновые лиганды. Тридентатная координация, приводящая к занятию лигадом трех мест в координационной сфере металла, делает перенос атома галогена на комплекс невозможным. Реализация процесса в контролируемом режиме с использованием комплексов с тридентатными лигандами может быть реализована лишь в случае возможности легкой диссоцииации одного из координационных центров лиганда, как это реализуется в случае комплекса с трис(дифенилфосфино)метаном.

Таблица 19. Результаты экспериментов по полимеризации ММА под действием синтезированных рутенакарборанов. Т = 80 °C.

^a [MMA] : $[CCl_4]$: [Ru] : $[i-PrNH_2] = 1000 : 25 : 1 : 40$

^b [MMA] : [CCl₄] : [Ru] : [i-PrNH₂] = 1000 : 25 : 5 : 200

Комплекс	Время, ч	Конверсия,	$M_{n} \times 10^{-3}$	Đ	$M_{\rm th}, \times 10^{-3}$	
	1 /	%				
		В мас	ce			
	1.0	1	1000	3.55	0.4	
73 ^a	6.0	5	1300	3.32	2.0	
	15.0	16	1600	3.08	6.5	
	1.0	20	40	2.02	8.0	
70 ^a	4.0	36	32	1.94	14.0	
	8.0	58	28	2.05	23.0	
	2.0	3	1290	3.15	1.2	
74 ^a	4.0	5	1520	3.10	2.0	
	15.0	20	1030	3.29	8.0	
	1.0	12	74	1.66	5.0	
78 ^a	4.0	35	36	1.84	14.0	
	8.5	94	98	1.56	38.0	
	1.0	32	19	1.98	13.0	
78 ^b	4.0	65	31	1.67	26.0	
	7.0	90	30	1.75	36.0	
В растворе ДМФА						
88 ^b	5.5	14	528	2.61	5.6	
	10.5	35	632	2.66	14.0	
95 b	1	35	136	1.86	14.0	
60	1	1				

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере аргона. Толуол ($T_{\kappa un} = 110 \ ^{\circ}C$) и бензол ($T_{\kappa un} = 80 \ ^{\circ}C$), используемый в синтезе, очищали перегонкой в атмосфере аргона над металлическим натрием, *н*-гексан ($T_{\kappa un} = 69 \ ^{\circ}C$) и хлористый метилен ($T_{\kappa un} = 40 \ ^{\circ}C$), перегоняли над гидридом кальция. Исходные комплексы **1** и **2** были получены по стандартной методике [123]. Трис(дифенилфосфино)метан, трис(дифенилфосфинометил)этан и бис((2дифенилфосфино)этил)-фенилфосфин производства ДАЛХИМ использовали без предварительной очистки, хранили в атмосфере аргона.

Триазотсодержащие и фосфорно-азотно-фосфорные лиганды получали по модифицированным методикам, описанным в литературе [124, 125].

Для получения бис-(2-пиридинметил)*трет*-бутиламина в двугорлую колбу поместили 1 г гидрохлорид 2-пиколилхлорида в 5 мл дистиллированной воды. Около 30 минут аргонировали раствор, после добавили 0.31 мл *трет*бутиламина. Также быстро прилили гидроксид натрия и перемешивали под аргоном в течение 24 часов. При перемешивании цвет раствора был изменен с желтого на розовый. Четырехкратное экстрагирование диэтиловым эфиром органической фракции и дальнейшее упаривание полученной смеси привело к образованию белого порошка в розовом масле, дальнейшее экстрагирование с помощью гексана при нагревании позволяет отделить целевой продукт белого цвета.

Для получения бис(2-пиридилметил)метиламина в трехгорлую колбу поместили водный раствор хлорметилпиридин гидрохлорида (4.1)г. ммоль), к которому добавили гидрохлорид метиламина 0.025 (844 мг, 0.0125 ммоль). При нагревании до 40-45 °C по каплям был добавлен водный раствор гидроксида натрия (2.5 г в 6.3 мл воды). Нагревание с обратным холодильником продолжалось еще 2.5 часа, раствор изменил окраску на краснокоричневую, появилось 2 фазы. По окончании, трижды экстрагировали хлороформом (по 30 мл) органический слой, добавили осушитель – безводный Na₂SO₄. Полученный раствор пропустили через хроматографическую колонку (Al₂O₃), в качестве продукта было получено светло-желтое масло. По аналогичной реакции, но при 60 °C были получены бис-(2-пиридилметил)этиламин, бис-(2-пиридилметил)изо-пропиламин и бис-(2-пиридилметил)бензиламин.

Для получения бис-(2-пиридилметил)амина раствору к 2-аминометилпиридина (5.41 г, 50.0 ммоль) в МеОН (100 мл) добавили 2пиридинкарбоксальдегида (5.35 г, 50.0 ммоль). Мгновенно образовалась тёмнокоричневая смесь. После перемешивания в течение 10 часов при комнатной температуре, медленно добавили боргидрид натрия (3.78 г, 100 ммоль). превратилась бледно-желтый Коричневая смесь В раствор течение В дополнительных 2-х часов перемешивания и концентрирования. Все летучие вещества были удалены под вакуумом. Далее была добавлена вода (100 мл), и полученный раствор нейтрализован с 32 % HCl, далее экстрагировали хлористым метиленом (3х200 мл). Объединенный органический слой после экстракции сушили над безводным сульфатом натрия, и после концентрирования был получен желтый маслообразный продукт.

Для получения **Р^нNР** лиганда к суспензии *трет*-бутилата калия (6.71 г, 59.8 ммоль) в ТГФ (30 мл) был добавлен чистый дифенилфосфин (4 мл, 23.0 ммоль). Цвет раствора приобрел темно-красный окрас, который продолжали перемешивать в течение 20 минут. Далее был добавлен твердый гидрохлорид бис(2-хлороэтил)амина (2.05 г, 11.45 ммоль), и перемешивали раствор в течение 10 часов. После охлаждения до комнатной температуры в реакционную смесь был добавлен растор 1М соляной кислоты (10 мл, 10 ммоль), в ходе чего образовалось две фазы. Отделенный органический слой сушили над безводным сульфатом натрия, концентрирование полученного раствора приводит к образованию белового вязкого масла.

Р^R**NP** лиганды (R = Et, Bn). Раствор 5.3 г дифенилвинилфосфина в 25 мл сухого бензола обрабатывали по каплям 3.6 мл (30 %) перекиси водорода. Добавление в течение 3 часов регулировали для поддержания слабого кипения раствора. Спустя еще 3 часа после кипения раствору дали остыть до комнатной

температуры, и затем добавили 11 мл воды. Водную часть экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт сушили над безводным сульфатом натрия и органическую часть отгоняли в вакууме. Остаточное масло обрабатывали кипящим раствором бензол-гексан (1:1), при охлаждении раствора выпадали белые кристаллы. которые промывали гексаном. К раствору оксида винилдифенилфосфина (0.5 г) в метаноле (1 мл) добавили этил- или бензиламин в воде. Реакционную смесь наргевали в запаянной ампуле при 80 °C. Концентрирование на роторном испарителе и дальнейшее осаждение гексаном твердый осадок белого цвета $(Ph_2P(O)CH_2CH_2)_2NR$, дает R =Et. Bn. Восстановление указанного соединения было проведено в колбе Шленка. К 400 мг (Ph₂P(O)CH₂CH₂)₂Net добавили 15 мл абсолютизированного толуола, 1.7 мл триэтиламина и 0.86 мл трихлорсилана в атомфосфере аргона при 0 °С. Далее смесь перемешивали 18 часов при 100 °С. После охлаждения до 0 °С был добавлен насыщенный раствор карбоната натрия, полученную смесь пропустили через бумажный фильтр, продукт трижды экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт сушили над безводным сульфатом натрия. Перекристаллизация из петролейного эфира/этилацетата в соотношении 20:1 приводит к образованию белого твердого продукта.

Выделение продуктов методом колоночной хроматографии и их очистку с помощью перекристаллизации осуществляли на воздухе. Для хроматографирования использовали силикагель марки Macherey-Nagel (230-400 mesh).

Спектры ¹H, ³¹P и ¹¹B ЯМР регистрировали на спектрометре Agilent DD2 NMR 400NB в дейтероацетоне, дейтерированном хлористом метилене или дейтерированном ДМСО. ИК-спектр комплекса регистрировали на инфракрасном спектрометре Infralum FT. Анализ металлакомплексов методом времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии проводили в линейном режиме на приборе "Bruker Microflex LT", с использованием DCTB в качестве матрицы, нанося растворы на подложку из нержавеющей стали по методике, изложенной в работе [126]. Электрохимические эксперименты проводили методом циклической волтамерометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с платиновыми электродами с использованием потенциостата IPC Pro. В качестве фонового электролита выступал тетрафтороборат тетрабутиламмония, измерения потенциалов проводили относительно серебряного псевдоэлектрода сравнения. Для пересчета потенциалов относительно ферроцена как внутреннего стандарта его вводили непосредственно в электрохимическую ячейку после проведения исследований комплекса и измеряли потенциал перехода Fc/Fc+, значение которого приняли за ноль.

Квантово-химическое моделирование проводили с использованием программного пакета Gaussian 16 в рамках теории функционала плотности. При расчетах использовали функционал B3PW91 и набор базисных функций, состоящий из 6-31G(d) для атомов элементов 1—3 периода и LanL2DZ, включающий в себя эффективный потенциал для атома рутения.

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -HC(PPh₂)₃}] (70)

В колбу Шленка загрузили 100 мг экзо-нидо-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(µ-H)₃-10- $H-7, 8-C_2B_9H_8$ (0.126)78.5 ммоль) И МΓ трис-(дифенилфосфино)метана (0.138 ммоль). Содержимое колбы трижды дегазировали и заполняли аргоном. Добавили в колбу 25 мл толуола, свежеперегнанного под аргоном. Нагревали раствор при кипении растворителя в течение 3-х часов, по окончании растворитель упарили на роторном испарителе, а полученный твердый остаток желтого цвета растворили в хлористом метилене и хроматографировали на колонке с силикагелем. Смесью хлористый метилен : *н*-гексан (1:1) элюировали полосу ярко-желтого цвета. После перекристаллизации из смеси хлористый метилен / н-гексан выделили 57.7 мг, 57.1% аналитически чистого продукта. Спектр ЯМР ¹Н (CD₃CO, 25 °C, δ, м.д.): 7.60 (уш, 12H, Ph), 6.90-7.0 (м, 18H, Ph); 4.09 (уш. с., 2Н, СН_{сагb}); 3.09 (уш.с., 1Н, Р₃СН). Спектр ЯМР ³¹Р{¹H}(CD₃CO, 25 °С, б, м.д.): -0.91. Спектр ЯМР ³¹Р{¹H}(CD₂Cl₂, 25 °С, б, м.д.): -1.86. Спектр ЯМР ${}^{11}B{}^{1}H{}$ (CD₂Cl₂, 25 °C, δ , м.д.): -2.05 (1B), -6.48 (1B), -11.47 (4В), -23.81 (3В). МАЛДИ МС: 802.2 (М+).

Аналогичным образом были получены соединения 73 и 74.

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -H₃CC(CH₂PPh₂)₃}] (73)

120 мг *экзо-нидо*-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ (0.151 ммоль) и 103 мг трис-(дифенилфосфинометил)этана (0.166 ммоль). Выход: 80.5 мг, 62 %. ЯМР (CD₂Cl₂, 400 MHz) ³¹P δ: 26.94 м.д. (3P, s); 1H δ: 2.11 м.д. (3H, s, -CH3), δ: 2.40 м.д. (2H, s, -CH_{κарб.}), δ: 2.56 м.д. (6H, s, -CH2-), δ: 7.02 м.д. (12H, m, PhH_м), δ: 7.19 м.д. (18H, m, PhH_{o,n}); 11B δ: -22.43 м.д. (3B, m), δ: -9.29 м.д. (4B, m), δ: -5.16 м.д. (1B, s), δ: 1.76 м.д. (1B, s); МАЛДИ МС: 858.2 (М+); IR: 2542 см⁻¹ (V_{вал}. B-H).

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -PhP(CH₂CH₂PPh₂)₂}] (74)

50 мг *экзо-нидо*-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(μ-H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ (0.063 ммоль) и 36.9 мг бис((2-дифенилфосфино)этил)фенилфосфина (0.069 ммоль). Выход: 20.3 мг, 42 %. ЯМР ((CD₃)₂CO, 400 MHz) ³¹P δ: 71.27 м.д. (2P, d, P_a), δ: 92.09 м.д. (1P, t, P_b); ¹H δ: 2.15 м.д. (4H, m, -CH₂-), δ: 2.52 м.д. (4H, m, -CH₂-), δ: 2.70 м.д. (2H, s, -CH_{carb.}), δ: 7.18 м.д. (2OH, m, P_aPh*H*_{o,p,m}), δ: 7.56 м.д. (3H, m, P_bPh*H*_{o,p}), δ: 8.05 м.д. (2H, m, P_bPh*H*_m); МАЛДИ МС: 768 (M⁺); ИК: 2540 см⁻¹ (ν_{вал.} B-H).

Соединение [3,3-tdppm-3-Cl-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁] (78)

В ампулу на 5 мл, снабженную магнитным якорем, загрузили 50 мг комплекса [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -HC(PPh₂)₃}] (0,062 ммоль), 0.6 мл тетрахлорметана (6.2 ммоль), трижды дегазировали содержимое, перемораживая в жидком азоте, после чего ампулу запаяли. Реакция протекала 4 часа при перемешивании на масляной бане, при температуре 80 °C. Полученный раствор красного цвета пропустили через хроматографическую колонку с силикагелем, используя в качестве элюента смесь: хлористый метилен – гексан в соотношении 1:1. Перекристаллизацией из смеси хлористый метилен - гексан выделили продукт в виде ярко-красных игольчатых кристаллов. Выход: 25.5 мг (49.1 %). Масс-спектр: 837.5 (М[°]), ЭПР: $g_1 = 2.375$, $g_2 = 2.078$, $g_3 = 1.984$.

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^2 -H₂C(PPh₂)₂}{PPh₃}] (79)

В трубку Шленка, снабженную магнитным якорем, загрузили 60 мг (0.075 ммоль) *экзо-нидо*-5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(µ-H)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈, прилили 4 мл ацетонитрила и 417 мкл (3 ммоль) триэтиламина. Трижды дегазировали содержимое, перемораживая трубку в жидком азоте, после чего колбу заполнили аргоном и перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. В токе аргона добавили 37 мг (0.096 ммоль) бис(дифенилфосфино)метан и продолжили реакцию при 40 °С в течение 5 часов. Полученный раствор пропустили через колонку с силикагелем, используя ацетонитрил в качестве элюента, упарили до 1 мл при пониженном давлении, нагрели до ацетонитрил до кипения и сразу же убрали в морозилку. Получившийся продукт, кристаллы желтого цвета, отделили декантацией. промыли гексаном, высушили под вакуумом. Выход: 55 мг (83 %). Спектр ЯМР ¹Н (CD₂Cl₂, 25 °C, δ, м.д.): 7.68 – 7.0 (33 H, s, Ph); 6.41 (2 H, t, Ph); 4.93-4.85 (1 H, m, P₂CH), 4.16-4.06 (1 H, m, P₂CH), 1.79 (2 H, уш. s, CHcarb). Спектр ЯМР ³¹Р{¹H} CD₂Cl₂, 25 °C, d, м.д.): 42.30 (t, 1 P), 1.79 (d, 2P). CHEKTP SIMP ${}^{11}B{}^{1}H{}$ (CD₂Cl₂, 25 °C, d, M.J.): -0.35 (1) B). -3.92 (1 B), -9.99 (5 B), -23.60 (2 В). ИК: 2540 см⁻¹. Масс-спектр МАЛДИ: 618 $(M-PPh_3)^+$

Соединение [3,3-dppm-3-Cl-closo-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁] (80)

В ампулу на 5 мл, снабженную магнитным якорем, загрузили 40 мг комплекса $[Ru(\eta^5-C_2B_9H_{11}){\eta^2-H_2C(PPh_2)_2}{PPh_3}]$ (0,045 ммоль), 1.3 мл тетрахлорметана (13.6 ммоль), трижды дегазировали содержимое, перемораживая в жидком азоте, после чего ампулу запаяли. Реакция протекала 36 ч при перемешивании на масляной бане при температуре 80 °С. Полученный раствор красного цвета пропустили через хроматографическую колонку с силикагелем, используя в качестве элюента смесь: хлористый метилен – гексан в соотношении 1:1. Перекристаллизацией из смеси хлористый метилен - гексан выделили продукт в ярко-красных игольчатых кристаллов. Выход: 20 (68 %). виде МΓ Масс-спектр МАЛДИ: 653 (M^+), ЭПР: $g_1 = 2.375$, $g_2 = 2.084$, $g_3 = 1.988$.

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -*H*N(*opmo*-CH₂C₅H₄N)₂}] (81)

В колбу Шленка были добавлены 50 мг (0.063 ммоль) 3,3-бис(трифенилфосфин)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-*клозо*-дикарболлилрутения и 13.8 мг (0.069 ммоль) бис(2пиридилметил)амина. Трижды прокачали колбу «вакуум»-«аргон», далее в токе аргона добавили 15 мл абсолютизированного бензола. Перемешивали при нагревании до 60 °C с обратным холодильником. Продукт реакции выпадает в осадок. Осадок отделили декантацией, растворили в хлористом метилине, и пропустили через хроматографическую колонку с силикагелем. Элюирование желто-зеленой фракции с последующей перекристаллизацией из смеси хлористый метилен/гексан позволяет получить аналитически чистое вещество. Выход: 10.9 мг, 40 %. Спектр ЯМР ¹Н ((CD₃)₂SO, 25 °C, б, м.д.): ¹Н б: 8.82 7.63 (2H, t, C- H_{pv}), δ : 7.42 (1H, t, N-H), (2H, d, $C-H_{nv}$), δ: δ: 7.36 (2H, d, C-H_{pv}), δ: 7.17 (2H, t, C-H_{pv}), δ: 4.84 (2H, dd, 2HCH), δ: 4.38 (2H, d, 2*H*CH), δ: 3.57 (2H, s, -CH_{карб}). Спектр ЯМР ¹¹В{¹H} ((CD₃)₂SO, 25 °C, δ, м.д.): δ: 18.77 (s, 1B), δ: 2.66 (s, 1B), δ: 0.28 (m, 4B), δ: -6.15 (s, 2B), δ: -23.87 (s, 1B) , МАЛДИ МС: $m/z = 432 (M^+)$.

Соединения 92-99 были получены по аналогичной методике.

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -MeN(*opmo*-CH₂C₅H₄N)₂}] (82)

70 мг (0.088 ммоль) 3,3-бис(трифенилфосфин)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-*клозо*дикарболлилрутения и 20.6 мг (0.097 ммоль) бис(2-пиридилметил)метиламина. Выход: 20 мг, 51%. Спектр ЯМР ¹Н ((CD₃)₂SO, 25 °C, δ , м.д.): 9,29 (2H, d, C- H_{py}), δ : 8.03 (2H, t, C- H_{py}), δ : 7.77 (2H, d, C- H_{py}), δ : 7.53 (2H, t, C- H_{py}), δ : 4.30 (4H, s, -C H_2), δ : 4.14 (2H, s, -CH_{carb}), δ : 3.75 (3H, s, -C H_3)). Спектр ЯМР ¹¹В{¹H} ((CD₃)₂SO, 25 °C, δ , м.д.): 24.96 (1B, s), δ : 20.20 (1B, s), δ : 7.90 (1B, s), δ : 5.93 (1B, s), δ : 3.07 (2B, s), δ : -2.73 (2B, s), δ : -23.17 (1B, s), ИК: 2507 см⁻¹, m/z = 447 (M⁺)

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -EtN(*opmo*-CH₂C₅H₄N)₂}] (83)

40 мг (0.050 ммоль) 3,3-бис(трифенилфосфин)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-*клозо*дикарболлилрутения и 12.6 мг (0.055 ммоль) бис(2-пиридилметил)этиламина. Выход: 8.6 мг, 37%. Спектр ЯМР ¹Н ((CD₃)₂SO, 25 °C, δ , м.д.): 8.70 (2H, d, C-*H*_{py}), δ : 7.56 (2H, t, C-*H*_{py}), δ : 7.30 (2H, d, C-*H*_{py}), δ : 7.09 (2H, t, C-*H*_{py}), δ : 4.92 (2H, d, -C*H*₂), δ : 4.64 (2H, d, -C*H*₂), δ : 4.31 (2H, q, -C*H*₂CH₃), δ : 3.76 (2H, s, -CH_{carb}), δ : 1.49 (3H, t, -CH₂CH₃). Спектр ЯМР ¹¹В{¹H} ((CD₃)₂SO, 25 °C, δ, м.д.): 24.01 (2B, s), δ: 5.13 (1B, s), δ: 2.32 (1B, s), δ: -3.39 (4B, s), δ: -23.12 (1B, s), ИК: 2522 см⁻¹, m/z = 461 (M⁺)

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -PrⁱN(*opmo*-CH₂C₅H₄N)₂}] (84)

70 мг (0.088 ммоль) 3,3-бис(трифенилфосфин)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-клозодикарболлилрутения 23.4 (0.097)ммоль) бис(2-пиридилметил)-И МΓ mg, 53 %. Спектр ЯМР ¹Н ((CD₃)₂SO, Выход: 22.4 изопропиламина. 25 °C, δ, м.д.): 9.14 (2H, d, C-H_{pv}), δ: 7.75 (2H, t, C-H_{pv}), δ: 7.36 (2H, d, C-H_{pv}), δ: 7.33 (2H, t, C-H_{pv}), δ: 4.59 (2H, d, -CH₂), δ: 3.82 (2H, d, -CH₂), δ: 3.76 (1H, m, -СH(CH₃)₂), δ : 3.04 (2H, s, -CH_{carb}), δ : 1.28 (6H, d, -CH(CH₃)₂). Спектр ЯМР ¹¹B{¹H} ((CD₃)₂SO, 25 °C, δ, м.д.): δ: ((-1.19) – (-4.49)) (4B, m), δ: -12.84 (2B, s), δ: -22.06 (3B, s), MK: 2501 cm⁻¹, m/z = 475 (M⁺)

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -Bu^tN(*opmo*-CH₂C₅H₄N)₂}] (85)

43 мг (0.054 ммоль) 3,3-бис(трифенилфосфин)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-*клозо*дикарболлилрутения и 15 мг (0.060 ммоль) бис(2-пиридилметил)третбутиламина. Выход: 15 мг, (56 %). Спектр ЯМР ¹Н ((CD₃)₂SO, 25 °C, δ , м.д.): 8.94 (2H, d, C- H_{py}), δ : 7.72 (2H, t, C- H_{py}), δ : 7.38 (2H, d, C- H_{py}), δ : 7.28 (2H, t, C- H_{py}), δ : 4.89 (2H, d, -C H_2), δ : 3.86 (2H, d, -C H_2), δ : 3.63 (2H, s, -CH_{carb}), δ : 1.61 (9H, s, -C(C H_3)₃). Спектр ЯМР ¹¹В{¹H} ((CD₃)₂SO, 25 °C, δ , м.д.): 13.18 (1B, s), δ : 2.84 (1B, s), δ : 0.46 (2B, s), δ : -4.35 (1B, s), δ : -8.08 (3B, s) δ : -22.94 (1B, s). ИК: 2499 см⁻¹, m/z = 489 (M⁺)

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -BnN(*opmo*-CH₂C₅H₄N)₂}] (86)

В колбу Шленка загрузили 100 мг клозо-рутенакарбораном 3-H-3-Cl-3,3-(PPh₃)₂-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (0.125 ммоль) и 40 мг бис(2-пиридилметил)бензиламина (0,083 ммоль). Выход: 26.3 мг (67 %) аналитически чистого продукта. Спектр ЯМР ¹H (CD₃SO, 25 °C, δ , м.д.): 8.68 (d, 2H, Py), 7.92 (d, 2H, Py), 7.57-7.49 (m, 5H, Ph), 7.22 (d, 2H, Py); 7.06 (t, 2H, Py), 5.39 (d, 2H, NCH₂Py); 5.35 (s, 2H, NCH₂Ph); 4.09 (d, 2H, NCH₂Py); 4.06 (s, 2H, CH_{carb}). Спектр ЯМР ¹¹B{¹H} (CD₃SO, 25 °C, δ , м.д.): 24.45 (1B), 5.38 (2B), 2.95 (2B), -3.19 (3B), -23.12 (1B); {B} = 0.9. МАЛДИ МС: 523 (M+).

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -HN(CH₂CH₂PPh₂)₂}] (87)

В колбу Шленка загрузили 50 мг клозо-рутенакарборана 3-H-3-Cl-3,3- $(PPh_3)_2$ -3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (0.075)ммоль) И 30.4 бис-(2-МΓ (дифенилфосфино)этил)амина образуется продукт реакции в виде темно-зеленого Спектр ЯМР ¹Н (CD₃SO, 25 °C, 51 Выход: 21.6 MΓ. %. порошка. δ, м.д.): 7.02-7.28 (20H, m, PhH), 6.39 (1H, s, NH); (2.27-2.34) (4H, m, PCH₂CH₂N), 2.55 (4H, m, PCH₂CH₂N); 2.36 (2H, s, CH_{carb}); Спектр ЯМР ³¹P{¹H}(CD₃SO, 25 °C, δ, м.д.): 49.12. Спектр ЯМР ¹¹В{¹H} (CD₃SO, 25 °C, δ, м.д.): -2.61 (1В), -6.76-(-8.09) (4В), -12.03 (2В), -25.08 (2В); {В} = -11.9. МАЛДИ МС: 675 (М+).

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -EtN(CH₂CH₂PPh₂)₂}] (88)

В колбу Шленка загрузили 100 мг клозо-рутенакарборана 3-H-3-Cl-3,3-(PPh₃)₂-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (0.125 ммоль) и 64.2 мг бис-(2-(дифенилфосфино)этил)этиламина (0.137) образуется продукт реакции в виде темно-зеленого порошка. Выход: 55 мг, 63 %. Спектр ЯМР ¹Н (CD₃SO, 25 °C, δ , м.д.): 7.54-7.63 (3H, m, Ph*H*), 7.27-7.17 (14H, m, Ph*H*), 7.00-6.97 (3H, m Ph), 3.22 (2H, m PCH₂CH₂N), 2.94 (2H, m PCH₂CH₂N), 2.54 (4H, m, PCH₂CH₂N), 3.09 (2H, s, CH_{carb.}), 3.58 (2H, q, CH₂CH₃), 1.19 (3H, t, CH₂CH₃). Спектр ЯМР ³¹Р {¹H} (CD₃SO, 25 °C, δ , м.д.): 50.96. Спектр ЯМР ¹¹В {¹H} (CD₃SO, 25 °C, δ , м.д.): -4.21 (1B), -8.02 (1B), -12.46 (6B), -22.03 (1B); {B} = -12.1. МАЛДИ МС: 703 (M+).

Соединение [Ru(η^5 -C₂B₉H₁₁){ η^3 -BnN(CH₂CH₂PPh₂)₂}] (89)

В колбу Шленка загрузили 60 мг клозо-рутенакарборана 3-H-3-Cl-3,3-(PPh₃)₂-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (0.075 ммоль) и 44 мг бис-(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламина (0.083 ммоль) образуется продукт реакции в виде темно-зеленого порошка. Выход: 36.7 мг, 64 %. Спектр ЯМР ¹H (CD₃SO, 25 °C, δ , м.д.): 7.46 (м, 2H, Ph), 7.38 (м, 3H, Ph), 7.21-7.28 (м, 16H, Ph), 6.98 (т, 4H, Ph); 3.27 (м., 4H, PCH₂CH₂N), 2.75-2.82 (м., 4H, PCH₂CH₂N); 4.71 (уш.с., 2H, NCH₂); 3.38 (уш. с., 2H, CH_{carb}); Спектр ЯМР ³¹P{¹H}(CD₃SO, 25 °C, δ , м.д.): 51.45. Спектр ЯМР ¹¹B{¹H} (CD₃SO, 25 °C, δ , м.д.): -3.97 (1B), -7.95 (1B), -12.37 (6B), -21.37 (1B); {B} = -11.9. МАЛДИ МС: 765 (M+).

выводы

- Предложены новые синтетические подходы к получению 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.
- Показано, что среди полученных комплексов рутения наиболее перспективными катализаторами полимеризации по механизму с переносом атома являются соединения, содержащие трис(дифенилфосфино)метановый лиганд.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ATRP	-	Atom	Transfer	Radical	Polymerization	(радикальная	
	полимеризация, протекающая по механизму с переносом атома)						
bpa	- N,N-бис-(пирид-2-илметил)амин						
bpBna	- N	I,N-бис-(I	пирид-2-илм	иетил)бенз	иламин		
bpea	- N	I,N-бис-(I	пирид-2-илм	иетил)этила	амин		
bpipa	- N	I,N-бис-(1	пирид-2-илм	иетил) <i>изо-</i> г	пропиламин		
bpma	- N	I,N-бис-(I	пирид-2-илм	иетил)мети	ламин		
bpta	- N	I,N-бис-(I	пирид-2-илм	иетил) <i>треп</i>	п-бутиламин		
DMSO	- д	иметилсу	ильфоксид				
etp	- б	ис(дифен	илфосфино	этил)фени.	тфосфин		
P^HNP	- бис(2-(дифенилфосфино)этил)амин						
P ^{Et} NP	- бис(2-(дифенилфосфино)этил)этиламин						
P^{Bn}NP	- бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламин						
tdppm	- трис(дифенилфосфино)метан						
tdppme	- 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этан						
triphos	- 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этан						
ΜΟ	- молекулярная орбиталь						
ПСЭ	- пара скелетных электронов						
PCA	- рентгеноструктурный анализ						
ΤΓΦ	- тетрагидрофуран						
ТПМСЭ	- T	еория пар	многогран	ных скелет	ных электронов		
трифос	- 1	,1,1-трис	(дифенилфс	сфиномети	ил)этан		
ЦВА	- циклическая вольтамперометрия						
ЭПР	- электронный парамагнитный резонанс						
ЯМР	- Я,	дерный м	агнитный р	езонанс			

142

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Nan, R. Nickelacarborane-Supported Bis-N-heterocyclic Carbenes / R. Nan, Y. Li,
 Z. Zhu, F. Qi, X.-Q. Xiao // J. Am. Chem. Soc. – 2023. – V. 145. –
 № 28. – P.15538 –15546.

2. Чередилин, Д.Н. Легкое образование продуктов экзо-нидо→клозоперегруппировки при замещении PPh₃-лигандов на бис(дифенилфосфино)алканы в «трехмостиковом» рутенакарборане 5,6,10-[RuCl(PPh₃)₂]-5,6,10-(µ-H)3-10-Hехо-nido-7,8-C₂B₉H₈ / Д.Н. Чередилин, Е.В. Балагурова, И.А. Годовиков, С.П. Солодовников, И.Т. Чижевский // Известия Академии Наук – Серия Химическая. – 2005. – № 11. – С. 2455 – 2459.

Batsanov, A.S. Tungsten(VI) metallacarborane imido complexes; hydrogen bonding to a bent imido ligand in {W(NtBu)2[N(H)C(Me)NHtBu](C2B9H11)}/
A.S. Batsanov, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, A.K. Hughes, A.L. Johnson, K. Wade //
J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2001. – № 8. – P. 1210 –1217.

4. Sivaev, I.B. Synthesis of functional derivatives of the $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ anion / I.B. Sivaev, Z.A. Starikova, S. Sjöberg, V.I. Bregadze // Journal of Organometallic Chemistry. - 2002. - V. 649. - No 1. - P. 1 - 8.

Viñas, C. C-substituted bis(dicarbollide) metal compounds as sensors and extractants of radionuclides from nuclear wastes / C. Viñas, S. Gomez, J. Bertran, J. Barron, F. Teixidor, J.-F. Dozol, H. Rouquette, R. Kivekäs, R. Sillanpää // Journal of Organometallic Chemistry. – 1999. – V. 581. – № 1 – 2. – P. 188 – 193.

 Гришин, И.Д. Амины как активаторы контролируемого синтеза полимеров в присутствии рутенакарборанов / И.Д. Гришин, Н.Е. Киселева, Д.И. Дьячихин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // Известия Академии Наук – Серия Химическая. – 2015. – № 8. – С. 1942.

7. Olejniczak, A. DNA Modified with Boron–Metal Cluster Complexes $[M(C_2B_9H_{11})_2]$ – Synthesis, Properties, and Applications / A. Olejniczak,

B. Nawrot, Z. Leśnikowski // International Journal of Molecular Sciences. – 2018. –
V. 19. – № 11. – P. 3501.

 Gozzi, M. Half- and mixed-sandwich metallacarboranes for potential applications in medicine / M. Gozzi, B. Schwarze, E. Hey-Hawkins // Pure and Applied Chemistry.
 - 2019. - V. 91. - № 4. - P. 563 - 573.

 Leśnikowski, Z.J. Challenges and Opportunities for the Application of Boron Clusters in Drug Design / Z.J. Leśnikowski // Journal of Medicinal Chemistry. – 2016. – V. 59. – № 17. – P. 7738 – 7758.

10. Bennour, I. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of $[N(CH_3)_4][2,2'-Fe(1,7- closo-C_2B_9H_{11})_2]$ / I. Bennour, M. Haukka, F. Teixidor, C. Viñas, A. Kabadou //Journal of Organometallic Chemistry. – 2017. – V. 846. – P. 74 – 80.

11. Batten, S.A. Synthesis of the Reagent $[Na][Pt(PEt_3)_2(\eta^5-7-CB_{10}H_{11})]$ and Preparation of the Platinacarborane Complexes $[PtX(PEt_3)_2(\eta^5-7-CB_{10}H_{11})]$ (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. – No 12. – P. 2570 – 2577.

12. Kazheva, O.N. First EOTT and BPDT-TTF based molecular conductors with $[8,8'-Cl_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^{-1}$ anion – synthesis, structure, properties / O.N. Kazheva, D.M. Chudak, G.V. Shilov, I.D. Kosenko, G.G. Abashev. A.V. Kravchenko, V.A. Starodub, E.V. Shklyaeva, L.I. Buravov. O.A. Dyachenko, V.I. Bregadze, I.B. Sivaev // JOMC. - 2021. - V. 949. -P. 121956.

13. Tyurin, A.P. Synthesis and characterization of mixed-ligand ferracarboranes. Direct metalation of the nido-carborane [nido-7,8-C₂B₉H₁₂] mono-anion with 14-e [Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]FeCl₂ (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.

14. Lee, Sh.S. Synthesis and Structural Characterization of Mononuclear Iron(II) Ferracarboranes / Sh.S. Lee, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne // Organometallics. – 1991. – V. $10. - N_{\odot} 3. - P. 670 - 677.$
15. 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. – № 10. – P. 888 – 894.

16. Man, W.Y. Crystal structure of a second polymorph of 2-cyclopentadienyl-1,7dicarba-2-cobalta-closo-dodecaborane(11) / W.Y. Man, G.M. Rosair, A.J. Welch // Acta Cryst. – 2015. – V. 71. – P. 141 – 142.

17. 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.

18. 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. – No 9. – P. 1954 – 1957.

 $19. Chizhevsky, I.T. Synthesis and Molecular Structure of a Novel Monocarbon \\ Hydridorhodacarborane: closo-2,7-(PPh_3)2-2-H-2-Cl-1-(NMe_3)-2,1-RhCB_{10}H_9 /$

I.T. Chizhevsky, I.V. Pisareva, P.V. Petrovskii, V.I. Bregadze, F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov, M.F. Hawthorne // Inorg. Chem. $-1996. - V. 35. - N_{\odot} 5. - P. 1386 - 1388.$

20. Loginov, D.A. Cationic iridacarboranes $[3-(arene)-3,1,2-IrC_2B_9H_{11}]^+$ and $[3-(MeCN)_3-3,1,2-IrC_2B_9H_{11}]^+$: 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 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2015. – V. 793. – P. 232 – 240.

21. Зимина, А.М. Новый 5-*н*-С₄Н₉-С₂В₉-карборановый лиганд и комплексы рутения на его основе / А.М. Зимина, Т.В. Колпакова, С.А. Ануфриев, Е.И. Зуева, Н.В. Сомов, И.Б. Сиваев, И.Д. Гришин // Координационная химия. – 2023. – Т. 49. – № 6. – С. 323 – 332.

22. 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.

23. Chizhevsky, I.T. Synthesis of Mixed-Metal (Ru-Rh) Bimetallacarboranes via exonido- and closo-Ruthenacarboranes. Molecular Structures of $(\eta^4-C_8H_{12})Rh(\mu-H)Ru(PPh_3)_2(\eta^5-C_2B_9H_{11})$ and (CO)(PPh_3)Rh(μ -H)Ru(PPh_3)_2($\eta^5-C_2B_9H_{11}$) 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, M.F. Hawthorne // Organometallics. – 1999. – V. 18. – Nº 14. – P. 726 – 735.

24. Cheredilin, D.N. Facile formation of exo-nido \rightarrow 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, I.T. Chizhevsky // Russ. Chem. Bull. – 2005. – V. 35. – Nº 11. – P. 2535 – 2539.

25. 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.

26. Гришин, И.Д. Карборановые комплексы рутения с длинноцепочечными дифосфиновыми лигандами как эффективные катализаторы контролируемой радикальной полимеризации / И.Д. Гришин, Е.С. Тюрмина, Д.И. Дьячихин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2014. – Т. 56. – № 1. – С. 3 – 12.

27. 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 // Journal of Organometallic Chemistry. – 2021. – V. 946 – 947. – P. 121908. 28. Cheredilin, D.N. Facile method for the synthesis of ruthenacarboranes, diamagnetic 3,3-[Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]-3-H-3-Cl-*closo*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (n = 3 or 4) and paramagnetic 3,3-[Ph₂P(CH₂)_nPPh₂]-3-Cl-*closo*-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, D.F. Grishin // Russ. Chem. Bull. – 2006. – V. 55. – No 7. – P. 1163 – 1168.

29. Гришин, И.Д. Карборановые комплексы рутения с длинноцепочечными дифосфиновыми лигандами как эффективные катализаторы контролируемой радикальной полимеризации / И.Д. Гришин, Е.С. Тюрмина, Д.И. Дьячихин, И.Т. Чижевский, Д.Ф. Гришин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2014. – Т. 56. – № 1. – С. 3 – 12.

30. 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.

31. King, R. B. Face-localized bonding models for borane cage ligands in transition metal coordination chemistry / R.B. King // Inorg. Chim. Acta. – 2000. – V. 300–302. – P. 537 – 544.

32. Jemmis, E. D. A Unifying Electron-Counting Rule for Macropolyhedral Boranes,
Metallaboranes, and Metallocenes / E.D. Jemmis, M.M. Balakrishnarajan,
P.D. Pancharatna // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - V. 123. - P. 4313 - 4323.

33. Attfield, M.J. Chemistry of polynuclear metal complexes with bridging carbene or carbyne ligands. Part 66. Carbaboranetungsten–platinum complexes. Polyhedral rearrangements of a 12-vertex cage system; crystal structures of $[PtW(CO)_2(PEt_3)_2 \{\mu^6 - C_2B_9H_8(CH_2C_6H_4Me-4)Me_2\}] \cdot CH_2Cl_2$, $[PtW(\mu-H)\{\mu-\sigma:\eta^5-C_2B_9H_7(CH_2C_6H_4-Me-4)Me_2\}(CO)_2(PMe_3)(PEt_3)_2]$, and related compounds / M.J. Attfield, J.A.K. Howard, A.N. de M. Jelfs, C.M. Nunn, F. Gordon A. Stone // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1987. – No 9. – P. 2219 – 2233.

34. Welch, A.J. Indenyl carbametallaboranes: III. The synthesis and characterization of novel rhodium carbaborane compounds with $3-(C_2B_9)-8-(C_9H_6)Rh(C_9H_7)-3,1,2$ -closo-RhC₂B₉, $10-(C_9H_6)Rh(C_9H_7)-7,8$ -nido-C₂B₉, $9-(C_9H_6)Rh(C_9H_7)-7,8$ -nido-C₂B₉ and $3-(\eta-C_9H_7)-3,1,2$ -closo-RhC₂B₉ structures / Z.G. Lewis, A.J. Welch // Journal of Organometallic Chemistry. – 1992. – V. 438. – No 3. - P. 353 - 369.

U. 35. Grädler, Synthesis, characterisation and molecular of structures the *closo* and *pseudocloso* heptamethylindenyl carbarhodaboranes 1-Ph-3-(η -C₉Me₇)-3,1,2-closo-RhC₂B₉H₁₀ and 1,2-Ph₂-3-(η-C₉Me₇)-3,1,2-*pseudocloso*-RhC₂B₉H₉. the ¹¹B of Experimental assignment NMR spectrum of a pseudocloso carbametallaborane / U. Grädler, A.S. Weller, A.J. Welch, D. Reed // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1996. – № 3. – P. 335 – 342.

36. Welch, A.J. Mixed Sandwich Carborane/Thiamacrocycle Compounds. Synthesis and Characterization of 1-Ph-3,3,3-[9]aneS₃- κ^3 -S,S',S''-3,1,2-closo-RuC₂B₉H₁₀ and 1,2-Ph₂-3,3,3-[9]aneS₃- κ^3 -S,S',S''-3,1,2-pseudocloso-RuC₂B₉H₉/A.J. Welch, A.S. Weller // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35. – Nº 16. – P. 4548 – 4554.

37. Brain, P.T. Synthesis and characterisation of *pseudocloso* iridium and ruthenium diphenyl carbaboranes. Molecular structures of 1,2-Ph₂-3-(η -C₆H₆)-3,1,2-*pseudocloso*-RuC₂B₉H₉ and 1,2-Ph₂-3-(cym)-3,1,2-*pseudocloso*-RuC₂B₉H₉ (cym =*p*-cymene) and individual gauge for localised orbitals calculations on carbametallaboranes / P.T. Brain, M. Bühl, J. Cowie, Z.G. Lewis, A.J. Welch // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1996. – No 2. – P. 231 – 237.

38. Rosair, G.M. Sterically Encumbered, Charge-Compensated Metallacarboranes.
Synthesis and Structures of Ruthenium Pentamethylcyclopentadienyl Derivatives /
G.M. Rosair, A.J. Welch, A.S. Weller // Organometallics. – 1998. – V. 17. – № 15. –
P. 3227 – 3235.

39. Reed, D. Application of the NOE experiment to the analysis of boron hydride derivatives: confirming the assignments of the *pseudocloso*-complex $[1,2-Ph_2-3-\{Cp^*\}-3,1,2-IrC_2B_9H_9]$ (Cp*= η^5 -C₅Me₅) and the *closo*-compounds 1-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₁ and 1-Ph-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ / D. Reed, A.J. Welch, J. Cowie, D.J. Donohoe, J.A. Parkinson // Inorganica Chimica Acta. – 1999. – V. 289. – No 1–2. – P. 125 – 133.

40. Thomas, R.L. Synthesis and Molecular Structure of Dicarbaboryl Ethenes and an Unexpected Dimetallated Derivative / R.L. Thomas, G.M. Rosair, A.J. Welch // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1996. – № 11. – P. 1327 – 1328.

41. Thomas, R.L. Synthesis and characterisation of a semipseudocloso carbaruthenaborane. Molecular structure of $[1-(PhCC)-2-Ph-3-(cym)-3,1,2-semipseudocloso-RuC_2 B_9H_9]$ (cym = p-cymene) / R.L. Thomas, A.J. Welch // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1997. – No 4. – P. 631 – 636.

42. McWhannel, M.A. The first examples of η^5 -bonding of a carbaborylphosphine ligand to transition metals. Synthesis and characterisation of 7-{PPh₂AuPPh₃}-8-Ph-7,8-nido-C₂B₉H₁₀, 1-{PPh₂AuCl}-2-Ph-3-(*p*-cymene)-3,1,2-pseudocloso-RuC₂B₉H₉ and 1-{PPh₂AuCl}-2-Ph-3-(η -C₅Me₅)-3,1,2-pseudocloso-RhC₂B₉H₉ / M.A. McWhannell, G.M. Rosair, A.J. Welch, F. Teixidor, C. Viñas // Journal of Organometallic Chemistry. - 1999. - V. 573. - No 1 - 2. - P. 165 - 170.

43. Teixidor, F. *exo-nido*-Cyclooctadienerhodacarboranes: Synthesis, Reactivity, and Catalytic Properties in Alkene Hydrogenation / F. Teixidor, M.A. Flores, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – № 9. – P. 1963 – 1973.

44. Garrioch, R.M. Closo and semipseudocloso forms of the same carbametallaborane: synthesis and spectroscopic and crystallographic characterisation of 1-CCPh-2-Ph-3-(η -L)-3,1,2-RhC₂B₉H₉ (L=C₅H₅ and C₅Me₅): Part 25. Steric effects in heteroboranes / R.M. Garrioch, G.M. Rosair, A.J. Welch // Journal of Organometallic Chemistry. – 2000. – V. 614 – 615. – Nº 8. – P. 153 – 157.

45. Baker, R.T. Hyper-closo metallaboranes / R.T. Baker // Inorg. Chem. – 1986. – V.25. – № 1. – P. 109 – 111.

46. Johnston, R.L. Molecular orbital calculations relevant to the hypercloso vs. isocloso controversy in metallaboranes / R.L. Johnston, D.M. P. Mingos // Inorg. Chem. – $1986. - V. 25. - N_{2} 18. - P. 3321 - 3323.$

47. Wade, K. The structural significance of the number of skeletal bonding electronpairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds / K. Wade // Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications. – 1971. – № 15. – P. 792 – 793.

48. Wade, K. Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry / K. Wade // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. – 1976. – V. 18. – P. 1 – 66.

49. Safronov, A.V. Low-Temperature "1,2 \rightarrow 1,7" Isomerization of Sterically Crowded Icosahedral *closo*-((2,3,8- η^3):(5,6- η^2)- Norbornadien-2-yl)rhodacarborane via the Formation of a Pseudocloso Intermediate. Molecular Structures of [3,3-((2,3,8- η^3):(5,6- η^2)-C₇H₇CH₂)-1,2-(4'-MeC₆H₄)₂- 3,1,2-*pseudocloso*-RhC₂B₉H₉] and 1,2 \rightarrow 1,7 Isomerized Products / A.V. Safronov, F.M. Dolgushin, P.V. Petrovskii, I.T. Chizhevsky // Organometallics. – 2005. – V. 24. – Nº 12. – P. 2964 – 2970.

50. McIntosh, R.D. Mapping the pathway of heteroborane isomerisation: Two parallel "1,2 \rightarrow 1,7" isomerisations of a crowded molybdacarborane and the isolation of isomerisation intermediates / R.D. McIntosh, D. Ellis, B.T. Giles, S.A. Macgregor, G.M. Rosair, A.J. Welch // Inorganica Chimica Acta. – 2006. – V. 359. – Nº 11. – P. 3745 – 3753.

51. Alekseev, L.S. Synthesis of 16-Electron (η^3 -Cyclooctenyl)metallacarboranes of Iridium(III) Rhodium(III) and with the New Sterically Demanding [(4'- $MeC_6H_4)_2C_2B_9H_9$ ²⁻ Carborane Ligand. Molecular Structures of $[3-\{(1-3-\eta^3)-C_8H_{13}\} 1,2-(4'-MeC_6H_4)_2-3,1,2$ -pseudocloso-MC₂B₉H₉] $[(\eta^{6} -$ Rh. (M = Ir) and $MeC_{6}H_{4})Rh(C_{2}B_{9}H_{9}C_{6}H_{4}Me)Rh(\eta^{4}-C_{8}H_{12})]_{2},$ a Dimeric Byproduct Containing Distorted 13-Vertex {4,9,1,10-Rh₂C₂B₉} Cluster Units / L.S. Alekseev, F.M. Dolgushin, A.A. Korlyukov, I.A. Godovikov, E.V. Vorontsov, I.T. Chizhevsky // Organometallics. - 2007. - V. 26. - № 15. - P. 3868 - 3873.

52. Alekseev, L.S. An efficient synthesis of 12-vertex *closo*-rhodacarboranes $[3-(\eta^5-C_5Me_5)-1-R^1-2-R^2-3,1,2-closo-RhC_2B_9H_9]$ (R¹, R² = H, Alk) via two-step reactions of [K][7-R¹-8-R²-7,8-*nido*-C_2B_9H_{10}] mono-anions with [Rh₂($\eta^5-C_5Me_5$)₂Cl₄]: structural characterization of the first purely *closo*-type metallacarborane with sterically demanding C,C'-dibenzylsubstituted carborane ligand / L.S. Alekseev, F.M. Dolgushin, I.T. Chizhevsky // Journal of Organometallic Chemistry. – 2008. – V. 693. – Nº 21 – 22. – P. 3331 – 3336.

53. Alekseev, L.S. An unexpected cluster opening upon the formation of electronically unsaturated η^3 -(cyclooctenyl)metallacarboranes of rhodium(III) and iridium(III) with sterically reduced [(PhCH₂)₂C₂B₉H₉]²⁻ ligand / L.S. Alekseev, A.V. Safronov, F.M. Dolgushin, A.A. Korlyukov, I.A. Godovikov, I.T. Chizhevsky // Journal of Organometallic Chemistry. – 2009. – V. 694. – Nº 11. – P. 1727 – 1735.

54. Yao, Z.-J. Zwitterionic half-sandwich Rh and Ir complexes containing a diphosphine *nido*-carborane ligand: synthesis, structure transformation and application in H₂ activation / Z.-J. Yao, X.-K. Huo, G.-X. Jin // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – N_{2} 53. – P. 6714 – 6716.

55. Yao Zi-Jian. C-C Bond Cleavage of Zwitterionic Carboranes Promoted by a HalfSandwich Iridium(III) Complex // Chem. Eur. J. – 2013. – V. 19. – № 8. – P. 2611 – 2614.

56. Bould, J. An assessment of the intercarbon stretching phenomenon in C-substituted "*pseudocloso*" { $3,1,2-RuC_2B_9$ } metalladicarbaboranes / J. Bould, J.D. Kennedy // Journal of Organometallic Chemistry. – 2014. – V. 749. – P. 163 – 173.

57. Vinogradov, M.M. Demethylation of the SMe₂ substituent in cationic metallacarboranes. Halide anion influence / M.M. Vinogradov, Yu.V. Nelyubina, D.A. Loginov, A.R. Kudinov // Journal of Organometallic Chemistry. $-2015. - V.798. - N_{\rm P} 1. - P.257 - 262.$

58. Jones, J.J. Mixed-ligand (triphenylphosphine)ruthenium complexes of diphenylcarborane by ligand manipulation and an asymmetric, bimolecular "symbiotic" cluster // Journal of Organometallic Chemistry. -2018. - V. 865. - P.65 - 71.

59. Jones, J.J. Unique triple ruthenacarborane cluster / J.J. Jones,
A.P.M. Robertson, G.M. Rosair, A.J. Welch // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – V.
69. – P. 1594 – 1597.

60. Gozzi, M. On the Aqueous Solution Behavior of C-Substituted 3,1,2-Ruthenadicarbadodecaboranes / M. Gozzi, B. Schwarze, P. Coburger, E. Hey-Hawkins // Inorganics. $-2019. - V. 7. - N \circ 7. - P. 91.$

61. 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. Peregudova, I.T. Chizhevsky, D.F. Grishin / Russ. Chem. Bull. – 2013. – V. 62. – P. 692 – 698.

62. Grishin, I.D. Synthesis and Catalytic Properties of Novel Ruthenacarboranes Based on *nido*-[5-Me-7,8-C₂B₉H₁₀]²⁻ and *nido*-[5,6-Me₂-7,8-C₂B₉H₉]²⁻ Dicarbollide Ligands / I.D. Grishin, A.M. Zimina, S.A. Anufriev, N.A. Knyazeva, A.V. Piskunov, F.M. Dolgushin, I.B. Sivaev // Catalysts. – 2021. – V. 11. – P. 1409.

63. Wikstrom, J.P. Steric and counterion effects on the structure of dipicolylamine nickel complexes / J.P. Wikstrom, A.S. Filatov, R.J. Staples, C.R. Guifarro, E.V. Rybak-Akimova // Inorganica Chimica Acta. – 2010. – V. 363. – № 5. – P. 884 – 890.

64. Khullar, S. Non-hydrothermal synthesis, structural characterization and thermochemistry of water soluble and neutral coordination polymers of Zn(ii) and Cd(ii): precursors for the submicron-sized crystalline ZnO/CdO / S. Khullar, S.K. Mandal // RSC Adv. – $2014 - V. 4. - N_{\odot} 74. - P. 39204 - 39213.$

65. Hermosilla, P. Amido Complexes of Iridium with a PNP Pincer Ligand: Reactivity toward Alkynes and Hydroamination Catalysis / P. Hermosilla, P. López, P. García-Orduña, F.J. Lahoz, V. Polo, M.A. Casado // Organometallics. – 2018. – V. 37. – № 15. – P. 2618 – 2629.

66. Shaalan, Y. Ruthenium-Catalyzed Ester Reductions Applied to Pharmaceutical Intermediates / Y. Shaalan, L. Boulton, C. Jamieson // Org. Process Res. Dev. – 2020. – V. 24. – № 11. – P. 2745 – 2751.

67. Bianchini, C. Reactions of ethyl cyanoformate with $(np_3)Ni$, $(np_3)CoH$ $[np_3 = N(CH_2CH_2PPh_2)_3]$, and (triphos)Ni [triphos = MeC(CH_2PPh_2)_3]. Crystal structures of the ethoxycarbonyl complexes $[(np_3)Ni(CO_2Et)]BPh_4$ and (triphos)Ni(CN)(CO_2Et) / Claudio Bianchini, Dante Masi, Andrea Meli, Michal Sabat // Organometallics. – 1986. – V. 5. – No 8. – P. 1670 – 1675.

68. Gunz, H.P. Magnetic susceptibilities of some rhenium(III) and osmium(IV) halide complexes; preparation of some new d⁴ complexes / H.P. Gunz, G.J. Leigh // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1971. – $N_{\rm P}$ 0. – P. 2229 – 2233.

69. Ott, J. Some rhodium(I) and rhodium(III) complexes with the tripod-like ligands $RC(CH_2PPh_2)_3$ (R = Me: triphos; R = Et: triphos-I) and the X-ray crystal structure of $[RhH_3(triphos-I)]$ / J. Ott, L.M. Venanzi, C.A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini // Journal of Organometallic Chemistry. – 1985. – V. 291. – No 1. – P. 89 – 100.

70. Thaler, E.G. η^3 -MeC(CH₂PPh₂)₃/rhodium complexes utilize phosphine arm dissociation mechanisms at 25 °C / E.G. Thaler, K. Folting, K.G. Caulton // Journal of the American Chemical Society. – 1990. – V. 112. – No 7. – P. 2664 – 2672.

71. Bianchini, C. C-S Bond Scission of Substituted Thiophenes at Rhodium. Factors Influencing the Regioselectivity of the Insertion and the Stability of the Resulting Metalathiacycles / C. Bianchini, M.V. Jimenez, A. Meli, F. Vizza // Organometallics. – 1995. – V. 14. – N_{2} 7. – P. 3196 – 3202.

72. Siegl, W.O. Rhodium(I) and iridium(I) complexes with 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane / W.O. Siegl, S.J. Lapporte, J.P. Collman // Inorganic Chemistry. $-1971. - V. 10. - N \ge 10. - P. 2158 - 2165.$

73. Bianchini, C. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of a family of dinuclear rhodium complexes containing two terminal hydride ligands and two hydride (or chloride) bridges. Stoichiometric and catalytic hydrogenation reactions of alkynes and alkenes / C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J.A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca // Inorganic Chemistry. – 1988. – V. 27. – No 24. – P. 4429 – 4435.

74. Bianchini, C. Opening, desulfurization, and hydrogenation of thiophene at iridium. An experimental study in a homogeneous phase / C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, V. Herrera, R.A. Sanchez-Delgado // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – V. 115. – No 7. – P. 2731 – 2742.

75. Rhodes, L.F. Ruthenium(II) solvento complexes containing the tripod-like ligands $MeC(CH_2EPh_2)_3$ (E = P or As) and their reactions with carbon monoxide. Crystal and molecular structure of $[Ru_2(\mu-Cl)_3(MeC(CH_2PPh_2)_3)_2][BPh_4]$ / L.F. Rhodes, C. Sorato, L.M. Venanzi, F. Bachechi // Inorganic Chemistry. – 1988. – V. 27. – $N_{\rm P}$ 4. – P. 604 – 610.

76. Rhodes, L.F. Ruthenium(II)-assisted borohydride reduction of acetonitrile /
L.F. Rhodes, L.M. Venanzi // Inorganic Chemistry. - 1987. - V. 26. - № 16. P. 2692 - 2695.

77. Albinati, A. Ruthenium tri- and digold hydride clusters / A. Albinati, L.M. Venanzi, G. Wang // Inorganic Chemistry. – 1993. – V. 32. – № 17. – P. 3660 – 3669.

78. Davies, S.G. Electron-Rich Cations: Preparation and Hydride Reductions of the Cations $\{(\eta^5-C_5H_5)Ru[MeC(CH_2PPh_2)_3]\}^+$ and $\{(\eta^5-C_5H_5)Ru[PhP(CH_2CH_2PPh_2)]\}^+ / S.G.$ Davies, S.J. Simpson // Organometallics. – 1983. – V. 2. – P. 539 – 541.

79. Zimina, A.M. 12-Vertex *closo*-3,1,2-Ruthenadicarbadodecaboranes with Chelate POP-Ligands: Synthesis, X-ray Study and Electrochemical Properties / A.M. Zimina, N.V. Somov, Yu.B. Malysheva, N.A. Knyazeva, A.V. Piskunov, I.D. Grishin // Inorganics. – 2022. – V. 10. – № 11. – P. 206.

80. Rida, M.A. Synthesis and X-ray structures of RuCpClL $[L=(\eta^1-PPh_2py)_2 \text{ and } \eta^2-$ triphos] and $[RuCp\{\eta^3-(PPh_2)_3CH\}][PF_6]$. The first $\eta^3-(PPh_2)_3CH$ complex of Ru(II) / M.A. Rida, C. Coperet, A.K. Smith // Journal of Organometallic Chemistry. – 2001. – V. 628. – P. 1 – 10.

81. Forniés, J. Synthesis and X-ray crystal structure of $[Pd(C_6F_5)(\eta^2 \eta^2$ - $\{(Ph_2P)_3C\})(PPh_3)],$ mononuclear containing compound a tris(diphenylphosphine)methanide / J. Forniés, F. Martínez, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia // Polyhedron. – 1990. – V. 9. – № 17. – P. 2181 – 2183.

82. Mrutu, A. Synthesis and characterization of molybdenum and tungsten complexes containing tris(diphenylphosphino)methane (tdppm) / A. Mrutu, W.N. William, R.A. Kemp // Inorganic Chemistry Communications. – 2012. – V. 18. – P. 110 – 112.

83. Shakirova, J.R. Toward Luminescence Vapochromism of Tetranuclear Au^I–Cu^I Clusters / J.R. Shakirova, E.V. Grachova, A.S. Melnikov, V.V. Gurzhiy, S.P. Tunik, M. Haukka, T.A. Pakkanen, I.O. Koshevoy // Organometallics. – 2013. – V. 32. – No 15. – P. 4061 – 4069. 84. Chen, Y.-T. Silver Alkynyl-Phosphine Clusters: An Electronic Effect of the Alkynes Defines Structural Diversity / Y.-T. Chen, I.S. Krytchankou, A.J. Karttunen, E.V. Grachova, S.P. Tunik, P.-T. Chou, I.O. Koshevoy // Organometallics. $-2017. - V.36. - N_{\odot} 2. - P.480 - 489.$

85. Shakirova, J.R. Heterometallic cluster-capped tetrahedral assemblies with postsynthetic modification of the metal cores / J.R. Shakirova, E.V. Grachova, V.V. Gurzhiy, S.K. Thangaraj, J. Jänis, A.S. Melnikov, A.J. Karttunen, S.P. Tunik, I.O. Koshevoy // Angewandte Chemie. $-2018. - V. 57. - N_{\odot} 43. - P. 14154 - 14158.$

86. Kritchenkov, I.S. Luminescent Silver–Copper "Hourglass" Hepta- and Decanuclear Alkynyl-Phosphine Clusters / I.S. Kritchenkov, A.Yu. Gitlina, I.O. Koshevoy, A.S. Melnikov, S.P. Tunik // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – № 34. – P. 3822 – 3828.

87. Wang, Y. Structure and Luminescent Property of a Tetrahedral Silver(I) Cluster
Complex Based on Phosphor and Sulphur Mixed-ligand System / Y. Wang,
Y.F. Shi, X.B. Li, X.C. Zou, Y.C. He, X. Wang // Chinese J. Struct. Chem. – 2019. –
V. 38. – № 7. – P. 1216 – 1222.

88. Fang, Q.-Y. Trinuclear Gold-Catalyzed 1,2-Difunctionalization of Alkenes / Q.-Y. Fang, J. Han, M. Qin, W. Li, C. Zhu, J. Xie // Angewandte Chemie. – 2023. – V. 62. – № 34. – P. e202305121.

89. Vom Stein, T. Trimethylenemethane-Ruthenium(II)-Triphos Complexes as Highly Active Catalysts for Catalytic C–O Bond Cleavage Reactions of Lignin Model Compounds / T. Vom Stein, T. Weigand, C. Merkens, J. Klankermayer, W. Leitner // ChemCatChem. $-2012. - V. 5. - N \ge 2. - P. 439 - 441.$

90. Fuganti, O. Triphosphines-containing ruthenium-acetato complexes: Synthesis, characterization, DFT, *mer/fac* isomerization and formic acid dehydrogenation / O. Fuganti, J.P. da Silva, D.F. Back, M.P. de Araujo // Journal of Molecular Structure. – 2020. – V. 1200. – P.127129.

91. Acosta-Ramírez, A. P–C Bond Scission at the TRIPHOS Ligand and C–CN Bond Cleavage in 2-Methyl-3-butenenitrile with [Ni(COD)₂] / A. Acosta-Ramírez, M. Flores-

Álamo, W.D. Jones, J.J. García // Organometallics. – 2008. – V. 27. – № 8. – P. 1834 – 1840.

92. Brunetta, A. Epoxidation versus Baeyer-Villiger Oxidation: The Possible Role of Lewis Acidity in the Control of Selectivity in Catalysis by Transition Metal Complexes
/ A. Brunetta, G. Strukul // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2004. – № 5. –
P. 1030 – 1038.

93. Mukhopadhyay, T.K. Investigation of formally zerovalent Triphos iron complexes
/ T.K. Mukhopadhyay, R.K. Feller, F.N. Rein, N.J. Henson, N.C. Smythe,
R.J. Trovitch, J.C. Gordon // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – №69. – P. 8670 –
8672.

94. Mukhopadhyay, T.K. A New Spin on Cyclooctatetraene (COT) Redox Activity: Low-Spin Iron(I) Complexes That Exhibit Antiferromagnetic Coupling to a Singly Reduced η^4 -COT Ligand / T.K. Mukhopadhyay, M. Flores, R.K. Feller, B.L. Scott, R.D. Taylor, M. Paz-Pasternak, N.J. Henson, F.N. Rein, N.C. Smythe, R.J. Trovitch, J.C. Gordon // Organometallics. – 2014. – V. 33. – Nº 24. – P. 7101 – 7112.

95. Murugesan, K. Homogeneous cobalt-catalyzed reductive amination for synthesis of functionalized primary amines / K. Murugesan, Z. Wei, V.G. Chandrashekhar, H. Neumann, A. Spannenberg, H. Jiao, M. Beller, R.V. Jagadeesh // Nature Communications. $-2019. - V. 10. - N \ge 1. - P. 5443$.

96. Jia, G. Comparison of the reactions of $Ru(CO)_2(triphos)$ (triphos = etp, ttp and Cyttp) with I₂ and CH₃I / G. Jia, D.W. Meek // Inorganica Chimica Acta. – 1990. – V. 178. – P. 195 – 201.

97. Visvaganesan, K. Iron(III) Complexes of Tridentate 3N Ligands as Functional Models for Catechol Dioxygenases: The Role of Ligand N-alkyl Substitution and Solvent on Reaction Rate and Product Selectivity / K. Visvaganesan, R. Mayilmurugan, E. Suresh, M. Palaniandavar // Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 46. – P. 10294 – 10306.

98. Wikstorm, J.P. Steric and counterion effects in the structure of dipicolylamine nickel complexes / J.P. Wikstorm, A.S. Filatov, R.J. Staplec, C.R. Guifarro // Inorganica Chimica Acta. – 2010. – V. 363. – P. 884 – 890.

99. Bogojeski, J. Kinetic and thermodynamic studies on reactions of [PtCl(bpma)]+and $[Pt(bpma)H_2O]2+$ (bpma = bis-(2-pyridylmethyl)amine) with some azoles and diazines / J. Bogojeski, Ž.D. Bugarčić // Transition Metal Chemistry. – 2011. – V. 36. – P. 73 – 78.

100. Hofmann, A. Cyclometalated analogues of platinum terpyridine complexes: kinetic study of the strong sigma-donor cis and trans effects of carbon in the presence of a pi-acceptor ligand backbone / A. Hofmann, L. Dahlenburg, R. van Eldik // Inorg. Chem. – $2003. - V. 42. - N_{2} 20. - P. 6528 - 6538.$

101. Osamu Ogata. Atmospheric Hydrogenation of Esters Catalyzed by PNP-Ruthenium Complexes with an N-Heterocyclic Carbene Ligand / Osamu Ogata, Yuji Nakayama, Hideki Nara, Mitsuhiko Fujiwhara, Yoshihito Kayaki // J. Am. Chem. Soc. -2016. - V. 18. - P. 3894 - 3897.

102. Rahman, M.S., Coordination Chemistry and Catalytic Activity of Ruthenium Complexes of Terdentate Phosphorus-Nitrogen-Phosphorus (PNP) and Bidentate Phosphorus-Nitrogen (PNH) Ligands / M.S. Rahman, P.D. Prince, J.W. Steed, K.K. Hii // Organometallics. – 2002. – V. 21. – P. 4927 – 4933.

103. Keskina, S.G. Synthesis, Characterization, Coordination Chemistry, and Luminescence Studies of Copper, Silver, Palladium, and Platinum Complexes with a Phosphorus/Nitrogen/Phosphorus Ligand / S.G. Keskina, J. M. Stanleya, L.A. Mitchella, B. J. Holliday // Inorg. Chim. Acta. – 2019. – V. 486. – P. 200 – 212.

104. Dong, Q. Dual Coordination Modes of Ethylene-Linked NP2 Ligands in Cobalt(II) and Nickel(II) Iodides / Q. Dong, M.J. Rose, W.-Y. Wong, H.B. Gray // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – P. 10213 – 10224.

105. Schneck, F. Selective Hydrogenation of Amides to Amines and Alcohols Catalyzed by Improved Iron Pincer Complexes / F. Schneck, M. Assmann, M. Balmer, K. Harms, R. Langer // Organometallics. – 2016. – V. 35. – P. 1931 – 1943.

106. Keskin, S.M. Synthesis, characterization and theoretical investigations of molybdenum carbonyl complexes with phosphorus/nitrogen/phosphorus ligand as bidentate and tridentate modes / S.M. Keskin, J.M. Stanley, A.H. Cowley // Polyhedron. -2017. - V. 138. - P. 206 - 217.

107. Kuang, S.-M. Unsymmetrical Dirhenium Complexes That Contain $[Re_2]^{6+}$ and $[Re_2]^{5+}$ Cores Complexed by Tridentate Ligands with P₂O and P₂N Donor Sets / S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, and R. A. Walton // Inorg. Chem. – 2002. – V. 41. – P. 405 – 412.

108. Кальтенберг, А.А. Синтез нового клозо-рутенакарборанового комплекса с тридентатным лигандом — 3,3,3-(Ph₂P)₃CH-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ / А.А. Кальтенберг, А.М. Пенкаль, Н.В. Сомов, И.Д. Гришин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – № 4. – С. 770 – 776.

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

110. 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'iachihin, 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. $-2011. - V. 50. - N_{2} 16. - P. 7574 - 7585.$

111. 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 // J. of Organomet. Chem. – 2020. – V. 917. – P. 121291.

112. Albinati, A. Ruthenium(II) complexes containing bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)phenylphosphine and bis(3-(diphenylphosphino)propyl)
phenylphosphine / A. Albinati, Q. Jiang, H. Ruegger, L.M. Venanzi // Inorg. Chem. –
1993. – V. 32. – P. 4940 – 4950.

113. Cheredilin, D.N. Synthesis of cationic ruthenium diphosphine complexes with nido-dicarbaundecaborate anions. Molecular structure of [RuCl(dppe)₂][7,8-nido-

 $C_2B_9H_{12}$] / D.N. Cheredilin, F.M. Dolgushin, E.V. Balagurova, I.A. Godovikov, I.T. Chizhevsky // Russ. Chem. Bull. – 2004. V. 53. – P. 2086 – 2089.

114. Penkal', A.M. Ruthenium Diphosphine Closo-C2B9-Carborane Clusters with Nitrile Ligands: Synthesis and Structure Determination / A.M. Penkal', N.V. Somov, E.S. Shchegravina, I.D. Grishin // Journal of Cluster Science. – 2019. – V. 30. – P. 1317 – 1325.

115. Кальтенберг, А.А. 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 / А.А. Кальтенберг, А.М. Зимина,
А.Д. Башилова, Ю.Б. Малышева, Д.Л. Ворожцов, А.В. Пискунов, Н.В. Сомов,
И.Д. Гришин. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – № 3. –
С. 912 – 924.

116. 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 // J. Organomet. Chem. – 2021. – V. 946 – 947. – P. 121908.

117. Grishin, I.D. Synthesis of metallacarborane ruthenium(II) and ruthenium(III) complexes with chelate 1,3-bis(diphenylphosphino)propane ligand and their mutual transformation in one-electron redox reactions / I.D. Grishin, K. S. Agafonova, A. Yu. Kostyukovich, D. I. D'yachihin, I. A. Godovikov, F. M. Dolgushin, D. F. Grishin, I. T. Chizhevsky // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – V. 65. – P. 1574–1579.

118. Chizhevsky, I. T. Synthesis of Mixed-Metal (Ru–Rh) Bimetallacarboranes via *exo-nido*- and *closo*-Ruthenacarboranes. Molecular Structures of $(\eta^4-C_8H_{12})Rh(\mu-H)Ru(PPh_3)_2(\eta^5-C_2B_9H_{11})$ and (CO)(PPh_3)Rh(μ -H)Ru(PPh_3)_2($\eta^5-C_2B_9H_{11}$) 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, M. F. Hawthorne // Organometallics. – 1999. – V. 18. – P. 726 – 735.

119. Kaltenberg, A.A. Synthesis of Novel *Pseudocloso* Ruthenacarboranes based on an Unsubstituted *nido*- $C_2B_9H_{11}^{2-}$ Ligand / A.A. Kaltenberg, N.V. Somov, Yu.B. Malysheva, D.L. Vorozhtsov, I.D. Grishin // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – V. 2021. – P. 4868 – 4875.

120. Кальтенберг, А.А. Комплексы рутения на основе С2В9-нидо-карборана и тридентатных фосфор- и азотсодержащих лигандов / А.А. Кальтенберг, А.Д. Башилова, Н.В. Сомов, Ю.Б. Малышева, И.Д. Гришин // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68. – № 9. – С. 1277 – 1286.

121. Misawa-Suzuki, T. Triply bridged dinuclear ruthenium complexes bearing alkylbis(2-pyridylmethyl)amine in the mixed-valence state of Ru(II)–Ru(III) / T. Misawa-Suzuki, K. Matsuya, T. Watanabe, and H. Nagao // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – P. 16182.

122. Chizhevskii, I.T. The first example of *exo-nido* – *closo*-rearrangement in ruthenacarborane clusters. The crystal structure of *closo*-3,3-(PPh₃)₂-3-H-3-Cl-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ / I.T. Chizhevskii, I.A. Lobanova, V.I. Bregadze et al. // Organomet. Chem. USSR. – 1991. – V. 4 – P. 469.

123. Wong, Y.-L. Mononuclear iron(III) complexes supported by tripodal N_3O ligands: Synthesis, structure and reactivity towards DNA cleavage/ Yee-Lok Wong, Chun-Yin Mak, Hoi Shan Kwan, Hung Kay Lee // Inorganica Chimica Acta. – 2010. – V. 363. – P. 1246 – 1253.

124. Hermosila, P. Amido Complexes of Iridium with a PNP Pincer Ligand: Reactivity toward Alkynes and Hydroamination Catalysis / P. Hermosila, P. Lopez, P.G. Orduna, J. Lahoz, V. Polo, M.A. Casado // Organometallics. – 2018. – V. 37. – P. 2618 – 2629.

125. Гришин, И.Д. Исследование парамагнитных металлакарборанов железа и рутения методами циклической вольтамперометрии и времяпролетной массспектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией / И.Д. Гришин, К. С. Агафонова, А. П. Тюрин, Д. И. Дьячихин, И. Т. Чижевский,

Д.Ф. Гришин // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – № 4. – С. 945.

126. Grishin, I.D. Cyclic Voltammetry Study of Closo-Ruthenacarboranes /
A.M. Zimina, A.A. Kalytenberg // Physchem. – 2023. – V. 3. – P. 232 – 243.