

## НОВЫЙ 5-*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>-КАРБОРАНОВЫЙ ЛИГАНД И КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2023 г. А. М. Зими́на<sup>1</sup>, Т. В. Колпакова<sup>1</sup>, С. А. Ануфриев<sup>2</sup>, Е. И. Зуева<sup>1</sup>,  
Н. В. Сомов<sup>1</sup>, И. Б. Сиваев<sup>2</sup>, \*, И. Д. Гришин<sup>1</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: sivaev@ineos.ac.ru

\*\*e-mail: grishin\_i@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

По реакции кросс-сочетания 9-иод-орто-карборана с *n*-бутилмагнийбромидом получен 9-*n*-бутил-орто-карборан, взаимодействием которого со щелочью в кипящем этаноле синтезирован новый *нидо*-карборан [5-Bu-7,8-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>−</sup> (I), содержащий *n*-бутильный заместитель в нижнем поясе корзины. Его взаимодействие с RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>) привело к образованию соответствующего *клозо*-комплекса рутения(IV) 3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Н-3-Cl-9-Bu-*клозо*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>10</sub> (II), охарактеризованного методами двумерной ЯМР-спектроскопии. Установлено, что полученное производное при нагревании способно реагировать с четыреххлористым углеродом с образованием 17-электронного комплекса 3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Cl-9-Bu-*клозо*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>10</sub> (III). Структура III определена методом РСА (CCDC № 2180761). Проведенные электрохимические исследования показали, что комплекс III аналогично ранее исследованным рутенакарборанам претерпевает обратимый переход Ru(II) → Ru(III).

**Ключевые слова:** рутенакарбораны, рентгеноструктурный анализ, синтез, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0132344X22600618, EDN: URBOGS

C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>-*нидо*-карборановый лиганд является изоллобальным аналогом циклопентадиенильного аниона и способен образовывать схожие по строению комплексы с широким спектром переходных металлов [1–6]. Существенным отличием *дикарболлидного* лиганда являются присущий ему двойной отрицательный заряд и пространственная ароматичность. Традиционным способом изменения реакционной способности и свойств карборановых кластеров переходных металлов является введение заместителей к атомам углерода и бора [7, 8]. С учетом неплоского строения карборанового лиганда, введение заместителей в его верхний пояс приводит к дополнительным стерическим затруднениям, способным привести к потере комплексами на его основе каталитической активности [9]. В этом плане наиболее интересны подходы, позволяющие получать металлкарбораны, замещенные по нижнему поясу.

Одной из проблем, решаемой посредством введения заместителей в структуру комплекса, является повышение его растворимости. Известно, что присутствие в составе комплексов переходных металлов алифатических фрагментов существенно увеличивает их растворимость в неполярных растворителях, что особенно важно для гомогенного катализа, в том числе и полимеризационных процессов. Ранее было показано, что карборановые кластеры рутения способны эффективно катализировать полимеризацию ряда метакриловых мономеров по механизму с переносом атома [10]. При этом ограниченная растворимость данного класса соединений в неполярных растворителях не позволяет использовать предложенные системы при полимеризации слабополярных мономеров. Введение длинных алкильных заместителей в нижний пояс карборанового лиганда могло бы решить обозначенную проблему.

Ранее нами был предложен подход к получению комплексов, содержащих метильные заместители в нижнем поясе карборанового лиганда [11, 12]. Примечательно, что присутствие указанных заместителей не оказало влияния на стерическую загруженность атома металла, однако способствовало увеличению электронодонорной способности лиганда, приводя к более высокой каталитической активности. Вместе с тем присутствие метильных заместителей не оказывало существенного влияния на растворимость соединений.

В настоящей работе с использованием ранее разработанного подхода были синтезированы новые рутенакарбораны, содержащие бутильный заместитель в нижнем поясе лиганда и исследованы их свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения [(Dppb)(Ph<sub>3</sub>P)RuCl<sub>2</sub>], [13] 9-иод-орто-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> [14] и [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] [15] готовили в соответствии с методиками, описанными в литературе. Диэтиловый эфир, бензол и толуол сушили по стандартным методикам [16], 1-бромбутан перегоняли в точке кипения. Все остальные реактивы приобретали у компаний DALCHEM (Россия) и Sigma-Aldrich соответственно и использовали без очистки. Все реакции проводили в атмосфере аргона, если не указано иначе. За ходом реакции следили с использованием тонкослойной хроматографии (алюминиевые пластины с нанесенным силикагелем, Merck F254 silica), в качестве проявителя использовали 0.5% раствор PdCl<sub>2</sub> в 1% водно-метанольном (1 : 10) растворе HCl. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Macherey-Nagel 60 Å (0.040–0.063 мм). Спектры ЯМР при 400 МГц (<sup>1</sup>H) и 128 МГц (<sup>13</sup>C) регистрировали на спектрометрах Varian Unity Inova 400, Bruker Avance 400 и Agilent DD2 NMR 400NB. Остаточный сигнал ЯМР-растворителя относительно Me<sub>4</sub>Si принимали за внутренний стандарт для спектров ЯМР <sup>1</sup>H. Для сравнения со спектрами ЯМР <sup>13</sup>C использовали BF<sub>3</sub> Et<sub>2</sub>O в качестве внешнего стандарта. Спектры ЭПР записывали в замороженном толуоле при 150 К на спектрометре Bruker-EMX, работающем на частоте 9.75 ГГц. MALDI-TOF масс-спектры комплексов получали в линейном режиме с использованием системы Bruker Microflex LT и транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрила (DCTB) в качестве матрицы. Растворы наносили на пластину-мишень из нержавеющей стали и анализировали в режимах положительных и отрицательных ионов. Анализ металлакарборанов методом ВЭЖХ проводили на приборе Knauer SmartLine, оснащенном диодно-мастричным детектором. Колонка Kromasil 300-5-CN (4.6 × 300 мм). Элюент – *n*-гексан : хлористый метилен (6 : 1), скорость потока 1 мл/мин. Электрохимические эксперименты проводили методом циклической

вольтамерометрии (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<sup>+</sup>, значение которого приняли за ноль. ИК-спектры комплексов записывали на ИК-спектрометре Infracum FT IR в твердой матрице KBr.

**Синтез 9-бутил-орто-карборана (9-Bu-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>)** выполняли в соответствии с методикой [17]. К суспензии магниевой стружки (730 мг, 30 ммоль) в 25 мл диэтилового эфира добавляли 1-бромбутан (0.6 мл, 30% от общего количества). Полученную смесь кипятили до образования мутного раствора, после чего по каплям добавляли раствор оставшейся части 1-бромбутана (1.0 мл, всего 2055 мг, 15.0 ммоль) в 25 мл диэтилового эфира. Смесь кипятили в течение 1 ч, затем по каплям добавляли раствор 9-иод-орто-карборана (1350 мг, 5.0 ммоль) в 25 мл диэтилового эфира. Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего одной порцией добавляли [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] (140 мг, 0.2 ммоль) и CuI (40 мг, 0.2 ммоль). Смесь кипятили в течение 40 ч. После охлаждения добавляли 50 мл 5%-ного раствора HCl. Органическую фракцию отделяли, водную – промывали диэтиловым эфиром (3 × 50 мл). Объединенные органические фракции сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали и упаривали на ротонном испарителе. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией с диэтиловым эфиром в качестве элюента, в результате чего получили 765 мг (72%) 9-бутил-орто-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> в виде янтарного масла.

NMR <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; 25°C; δ, м.д.): 3.48 (уш.с., 1H, CH<sub>карб</sub>), 3.41 (уш.с., 1H, CH<sub>карб</sub>), 1.1–3.0 (уш.м., 9H, BH<sub>карб</sub>), 1.26 (м., 4H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (т., 3H, J = 7.0 Гц, CH<sub>3</sub>), 0.70 (уш.м., 2H, BCH<sub>2</sub>). NMR <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; 25°C; δ, м.д.): 9.2 (с., 1B, B–C), –2.0 (д., 1B, J = 149 Гц), –8.9 (д., 2B, J = 149 Гц), –13.7 (д., 2B, J = 162 Гц), –14.4 (д., 2B, J = 136 Гц), –15.5 (д., 2B, J = 162 Гц).

**Синтез (Me<sub>3</sub>NH)[5-Bu-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]**. Реакцию проводили на воздухе. Раствор 9-бутил-орто-карборана (765 мг, 3.8 ммоль) и NaOH (1400 мг, 35.0 ммоль) в 30 мл этанола кипятили в течение 24 ч. После охлаждения к смеси по каплям добавляли 30%-ный раствор HCl до нейтральной среды, суспензию фильтровали и упаривали на ротонном испарителе. Полученный остаток растворяли в 10 мл воды и добавляли раствор триметиламмоний хлорида (570 мг, 6.0 ммоль) в 10 мл воды. Полученный органический слой экстрагировали 20 мл

хлористого метилена. Органическую фракцию отделяли, водную — промывали хлористым метиленом (3 × 20 мл). Объединенные органические фракции сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали и упаривали на ротационном испарителе в результате чего получили 910 мг (96%) триметиламмониевой соли 5-бутил-нидо-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> в виде бежевого порошка.

NMR <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>; 25°C; δ, м.д.): 3.14 (с., 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH), 1.68 (уш.с., 1H, CH<sub>карб</sub>), 1.49 (уш.с., 1H, CH<sub>карб</sub>), 1.19 (м., 4H, CH<sub>2</sub>), -0.5–2.6 (уш.м., 9. H, BH<sub>карб</sub>), 0.78 (т., 3H, J = 7.0 Гц, CH<sub>3</sub>), 0.48 (уш.м., 2H, BCH<sub>2</sub>), -2.80 (уш.м., 1H, BHV). NMR <sup>11</sup>B (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>; 25°C; δ, ppm): -3.5 (с., 1B, B–C), -9.4 (д., 1B, J = 134 Гц), -12.6 (д., 1B, J = 134 Гц), -18.2 (д., 1B, J = 159 Гц), -18.7 (д., 1B, J = 125 Гц), -21.2 (д., 1B, J = 141 Гц), -23.0 (д., 1B, J = 149 Гц), -31.6 (д.д., 1B, J<sub>1</sub> = 127 Гц, J<sub>2</sub> = 44 Гц), -36.8 (д., 1B, J = 141 Гц).

**Синтез K[5-Bu-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] (I).** В колбу Шленка загружали 47 мг (0.188 ммоль) (Me<sub>3</sub>NH)-[5-Bu-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] и 10.6 мг (0.188 ммоль) гидроксида калия, затем приливали 5 мл метанола и перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 ч. Полученный раствор упаривали под вакуумом и сушили над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в вакууме. Выход конечного продукта 40 мг (93%).

**Синтез комплекса [3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPH<sub>2</sub>)-3-Cl-3-*n*-клозо-9-Bu-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>] (II).** В круглодонную колбу Шленка помещали 138.7 мг [(Dppb)-(Ph<sub>3</sub>P)RuCl<sub>2</sub>] и 40 мг соединения I, приливали 10 мл аргонированного бензола. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления ~1.3 Па. Реакция протекала при температуре 40°C на водяной бане в течение 3 ч в токе аргона при постоянном перемешивании. Полученный коричневый раствор упаривали, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя желтую и темно-красную полосы бензолом. Затем продукт перекристаллизовали из смеси хлористый метилен-*n*-гексан и получили желтые кристаллы. Выход 66.1 мг (54%).

ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 25°C; δ, м.д.): 7.30–7.63 (м., 20H, Ph), 3.61, 2.92 (уш.с., 2H CH<sub>карб</sub>), 1.50, 2.12 (м., 4H PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P), 2.52, 3.72 (м., 4H PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P), 1.14, 1.01 (м., 4H CH<sub>3</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>B), 0.77 (м., 3H CH<sub>3</sub>), 0.53 (м., 2H –CH<sub>2</sub>B), -8.35 (т.д., 1H Ru–H). NMR <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 25°C; δ, м.д.): 38.02 (1P), 36.31 (1P). ЯМР <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 25°C; δ, м.д.): -19.6 (2B), -17.3 (1B), -5.7 (3B), -4.4 (1B), 6.5 (1B) и 8.2 (1B).

IR (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 2561 ν(B–H). МАЛДИ МС ((M–H)<sup>-</sup>, 752.2), выч. 752.2.

**Синтез комплекса [3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPH<sub>2</sub>)-3-Cl-3-*n*-клозо-9-Bu-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>] (III).** В колбу Шленка помещали 114.6 мг соединения II. Содержимое колбы трижды дегазировали до остаточного давления ~1.3 Па. Затем добавляли 15 мл свежеперегнан-

ного под аргоном толуола и 200 мкл четыреххлористого углерода и нагревали на масляной бане в течение часа при температуре 90°C. Получившийся ярко-красный раствор упаривали и наносили на хроматографическую колонку. Красную полосу продукта элюировали смесью бензол-*n*-гексан (2 : 1). Полученный раствор высушивали, остаток растворяли в хлористом метилене и осаждали гексаном. Выход кристаллов 52.7 мг (46%).

IR (KBr; ν, см<sup>-1</sup>): 2531 ν(B–H). МАЛДИ МС (M<sup>-</sup>, 752.2), выч. 752.2; ЭПР (толуол, 150 K): g<sub>1</sub> = 2.496, g<sub>2</sub> = 2.082, g<sub>3</sub> = 1.959.

**РСА** структуры III проведен на автоматическом рентгеновском монокристалльном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S (MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый стержень, ω-сканирование) при T = 293 K. Первичный фрагмент структуры найден прямыми методами в программных комплексах SHELX [18] и ShelXle [19]. Параметры остальных атомов определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по |F<sup>2</sup>| методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода определены геометрически и уточнены по модели “наездник”. Основные кристаллографические параметры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2180761; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Калиевую соль 5-бутил-нидо-карборана получали в три стадии по схеме, аналогичной ранее опубликованной для схожих по строению метилзамещенных производных [12] (схема 1). На первом этапе по реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания 9-иод-орто-карборана и *n*-бутилмагнийбромида был получен 9-метил-орто-карборан. Введение в структуру карборана бутильного заместителя подтверждается неэквивалентностью атомов водорода, связанных с атомами углерода карборанового лиганда, дающих два сигнала в спектре ЯМР <sup>1</sup>H при 3.48 и 3.41 м.д., а также присутствием сигналов при 1.26, 0.85 и 0.70 м.д. Сигнал метиленового фрагмента, связанного с атомом бора проявляется в наиболее сильнополюной области при 0.70 м.д.

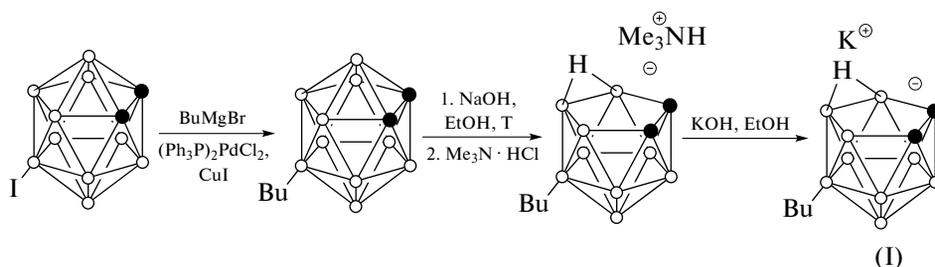
Кипячение 9-метил-орто-карборана с NaOH в этаноле с последующим добавлением хлорида триметиламмония позволило выделить триметиламмонийную соль соответствующего нидо-карборана, которая затем была переведена в калийную соль K<sup>+</sup>[5-Bu-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup> (I) обработкой КОН. Образование нидо-карборана приводит к сдвигу сигналов протонов бутильного заместителя в спектре ЯМР <sup>1</sup>H в область сильного поля (1.19, 0.78 и 0.48 м.д.). При этом наиболее сильный сдвиг на-

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры соединения III

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{34}H_{47}B_9ClP_2Ru$
$M$	751.46
Сингония, $Z$	Моноклиная, 2
Пр. группа	$Pc$
$T, K$	293(2)
$a, \text{Å}$	11.7911(10)
$b, \text{Å}$	10.1843(3)
$c, \text{Å}$	21.2753(17)
$\alpha$ , град	90
$\beta$ , град	132.801(14)
$\gamma$ , град	90
$V, \text{Å}^3$	1874.5(4)
$\rho$ (выч.), $\text{г см}^{-3}$	1.331
$\mu$ , $\text{мм}^{-1}$	0.599
Поглощение $T_{\min}/T_{\max}$	0.79221/1
Учет поглощения	Мультискан
$F(000)$	774
Размер кристалла, мм	$0.644 \times 0.102 \times 0.055$
Диапазон $\theta$ , град	3.288–30.507
Диапазон индексов	$-16 \leq h \leq 16, -14 \leq k \leq 14, -30 \leq l \leq 30$
Измерено рефлексов	33894
Независимых рефлексов ( $R_{\text{int}}$ )	11425 (0.0332)
Рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	9849
Число уточняемых параметров	425
GOOF	1.043
$R$ -факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0412, wR_2 = 0.0944$
$R$ -факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.0517, wR_2 = 0.1013$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e \text{ Å}^{-3}$	-0.46/0.551

блюдается для протонов метиленовой группы, присоединенной непосредственно к атому бора, что объясняется повышением электронной плотности за счет появления отрицательного заряда,

делокализованного по карборановой корзине. Схема получения замещенного *нидо*-карборана I представлена на схеме 1.

**Схема 1.**

Синтез новых комплексов рутения, содержащих бутильные заместители в карборановом лиганде, проводили по методике, апробирован-

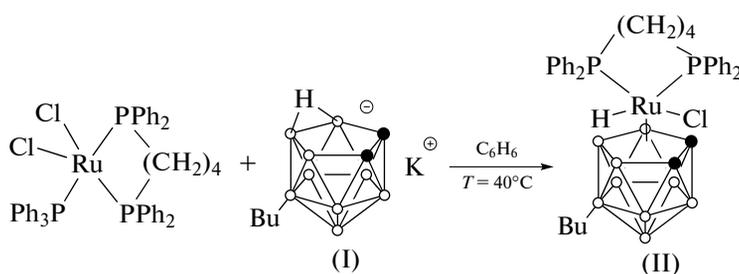
ной ранее для их аналогов с метильными заместителями [12]. Взаимодействие I с известным комплексом  $[(Dppb)(Ph_3P)RuCl_2]$  в бензоле при

**Таблица 2.** Основные длины связей и валентные углы в структуре III

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ru–P(1)	2.3371(11)	Ru–B(7)	2.221(5)
Ru–P(2)	2.3677(12)	Ru–B(8)	2.261(6)
Ru–C(1)	2.4101(14)	C(1)–C(2)	1.607(7)
Ru–C(1)	2.258(4)	B(9)–B(12)	1.798(8)
Ru–C(2)	2.248(4)	B(9)–C(3)	1.575(9)
Ru–B(4)	2.289(5)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
P(1)RuP(2)	96.38(4)	P(2)RuC(1)	83.59(5)
P(1)RuC(1)	90.31(4)		

40°C в соответствии со схемой 2 позволило выделить целевой продукт [3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-

3-Н-3-Cl-9-Bu-κлозо-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>] (II) с выходом 54%.


**Схема 2.**

Строение соединения II было предположено на основании данных ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} соединения II в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> зарегистрировано два сигнала при 38.02 и 36.31 м.д. Возникновение двух сигналов связано с неэквивалентностью атомов фосфора, возникшей при потере молекулой плоскости симметрии из-за наличия бутильного заместителя при атоме бора в положении 9 карборанового лиганда. В спектре ЯМР <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} наблюдаются сигналы от девяти атомов бора в области от –19.36 до –4.43 м.д. Следует отметить, что зарегистрированные для соединения II спектры ЯМР <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} и <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} практически идентичны соответствующим спектрам, зарегистрированным для его метильного аналога [3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Н-3-Cl-9-Ме-κлозо-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>] (IIa), что позволяет предположить для него аналогичную структуру.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения II также аналогичен спектру его метильного аналога IIa. В области 7.30–7.63 м.д. наблюдается шесть мультиплетов от 20 протонов ароматических ядер дифосфинового лиганда. Два характерных уширенных синглета при 3.61 и 2.92 м.д. отвечают неэквивалентным СН-группам карборановой корзины. Протоны

СН<sub>2</sub>-групп мостикового фрагмента и бутильного заместителя проявляются в виде мультиплетов в областях 3.7–1.5 и 1.1–0.5 м.д. соответственно. Атом водорода, связанный с рутением, проявляется при –8.35 м.д. в виде триплета дублетов, обусловленного расщеплением сигнала на атомах рутения и фосфора. Соотнесение данных сигналов в спектре ЯМР <sup>1</sup>H было выполнено методом двумерной спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H COSY (рис. 1). Сигнал атомов водорода метиленовой группы, связанной с карборановым лигандом, проявляется в сильном поле в виде мультиплета с центром при 0.53 м.д. Концевая метильная группа дает сигнал при 0.77 м.д. Двум оставшимся метиленовым фрагментам соответствуют мультиплеты с центрами при 1.14 и 1.01 м.д. Благодаря возможности свободного вращения протоны при каждом из атомов углерода являются эквивалентными. В отличие от них все протоны мостикового дифосфинового лиганда являются неэквивалентными, что наглядно проявляется в спектре ЯМР <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C HSQC, приведенном на рис. 2. Сигналы от протонов концевых групп, связанных с атомами фосфора, проявляются в области 3.7–2.5 м.д., тогда как протоны центральных групп дают сигнал в

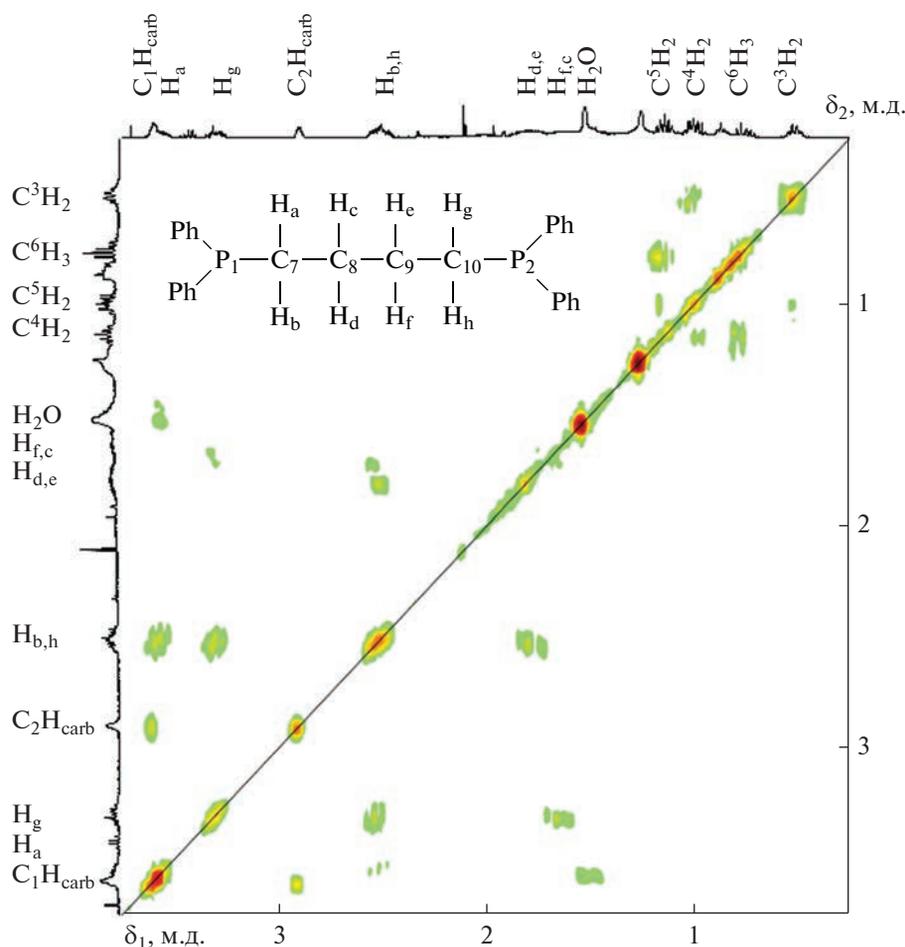


Рис. 1. Фрагмент двумерного ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) COSY спектра ЯМР соединения II.

более сильном поле в области 1.9–1.5 м.д. Образование соединения III представлено на схеме 3.

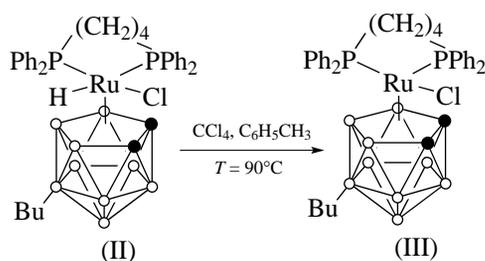


Схема 3.

Взаимодействие комплекса II с четыреххлористым углеродом в толуоле при 90°C позволило выделить новый комплекс [3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Cl-9-Bu-κлозо-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>] (III) в виде темно-красных кристаллов с выходом 46%. Следует отметить, что соединения II и III образуются с меньшими выходами, чем производные незамещенного карборана. В МАЛДИ-масс-спектре, зарегистрированном в режиме фиксации анионов, имеется характерный сигнал при 752.2 Да, отвечающий молекулярному аниону комплекса III.

Форма сигнала (рис. 3) отвечает теоретически рассчитанному изотопному распределению комплекса. Присутствие в масс-спектре сигнала при 190.2 Да отвечает *нидо*-карборану [5-Bu-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup>, образуемому при частичном разложении комплекса в условиях лазерной ионизации. Интенсивный сигнал свободного анионного лиганда свидетельствует об отсутствии ковалентной связи между карборановым лигандом и фенильными кольцами дифосфина, образование которой в ряде случаев сопровождается образованием 17-электронных комплексов.

17-Электронная природа соединения III подтверждается его спектром ЭПР с параметрами  $g_1 = 2.496$ ,  $g_2 = 2.082$ ,  $g_3 = 1.959$ . Полученные значения близки к соответствующим для его ранее полученного аналога на основе незамещенного дикарбороллид-дианиона [3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Cl-κлозо-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] (IV,  $g_1 = 2.487$ ,  $g_2 = 2.070$ ,  $g_3 = 1.947$ ) [20] и аналогичного метильного производного [3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Cl-9-Me-κлозо-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>] (IIIa,  $g_1 = 2.477$ ,  $g_2 = 2.075$ ,  $g_3 =$

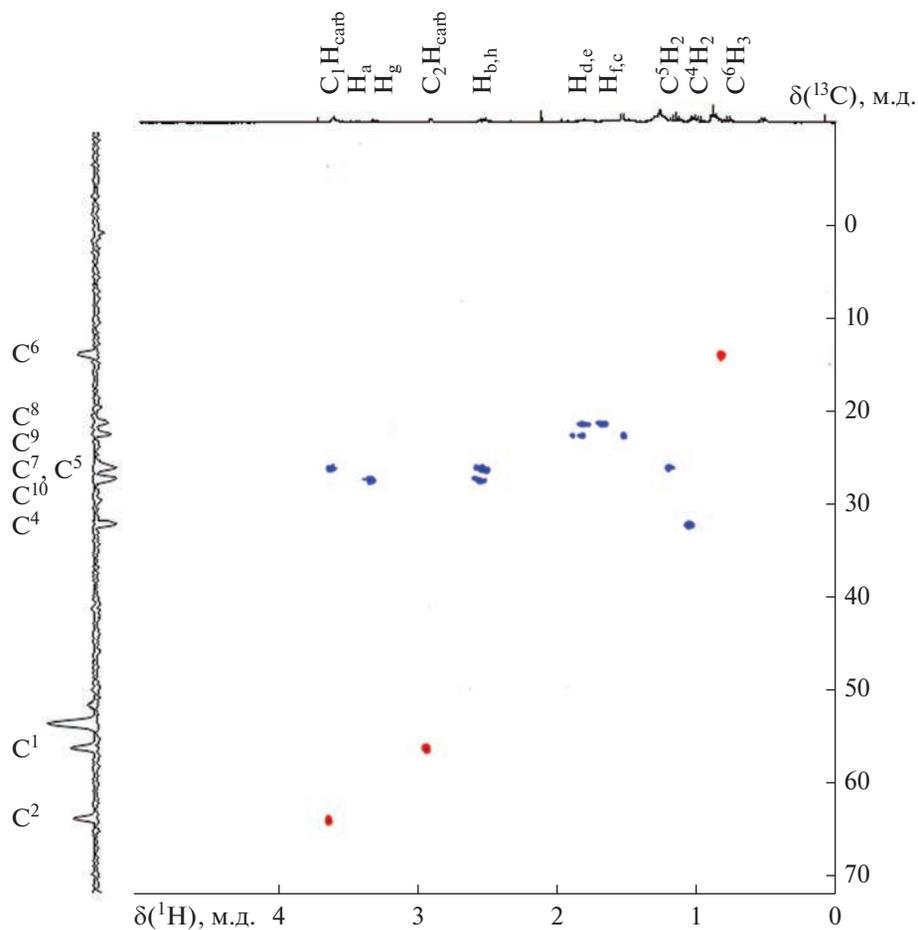


Рис. 2. Фрагмент двумерного (<sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C) HSQC спектра ЯМР соединения II.

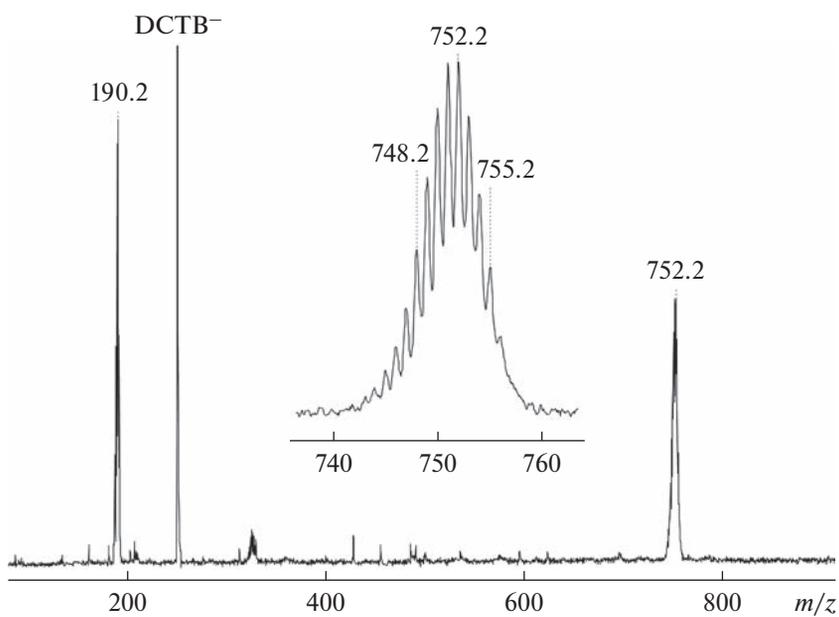


Рис. 3. МАЛДИ-масс-спектр, зарегистрированный для соединения III в режиме регистрации анионов.

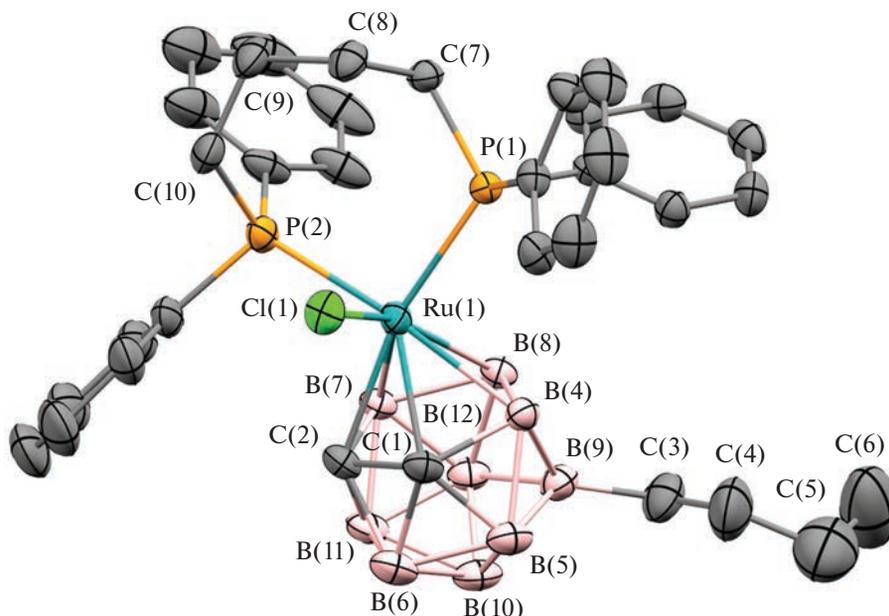


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса III.

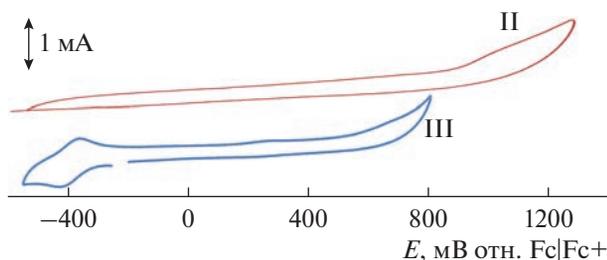
= 1.950) [11]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение заместителя в нижний пояс карборанового лиганда не оказывает влияния на распределение плотности неспаренного электрона и конфигурацию атома рутения.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил *клозо*-строение комплекса III (рис. 4). Атом рутения связан с пятью атомами открытой плоскости карборанового лиганда, атомом хлора и двумя атомами фосфора 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана. Определенные структурные параметры комплекса III в целом соответствуют таковым для IV. Так, расстояние между атомом рутения и центром  $C_2V_3$ -плоскости карборанового лиганда составляет 1.711 Å, что чуть больше аналогичного в IV (1.697 Å) и является характерным для *клозо*-рутенакарборанов. Расстояние между атомами углерода в лиганде равно 1.607(7) Å, что чуть меньше, чем в случае IV (1.617(3) Å), тогда как длина связи B(9)–B(12), напротив, больше (1.798(8) по сравнению с 1.777(5) Å). Аналогичное увеличение расстояния B(9)–B(12) наблюдалось и при введении в нижний пояс лиганда метильных заместителей [12], что позволяет говорить о наблюдаемой закономерности. Интересной особенностью строения комплекса III в кристаллическом состоянии является достаточно большое значение валентного угла P(1)RuP(2) (96.38(4)°), что существенно больше такового для IV (92.06(2)°). При этом значение угла P(2)RuCl, напротив, имеет малое значение (83.59(5)°). Исследование соединений II и III методами ЯМР и ЭПР показало, что введение бутильного заместителя в нижний пояс карборанового лиганда не влияет на конфигурацию атома

металла. С учетом этого факта можно предположить, что изменение валентного угла обусловлено менее плотной кристаллической упаковкой III. Конформация комплекса в кристаллическом состоянии такова, что атом хлора находится практически над атомом углерода C(1) карборанового лиганда. Соответствующий межплоскостной угол H–C(1)–Ru–C(1) равен 12.28°. При этом атомы фосфора расположены над атомами бора B(9) и B(11) нижнего яруса. Углы P(1)–Ru–B(9)–C(3) и P(2)–Ru–B(11)–H равны 5.21° и 8.34° соответственно. Бутильный заместитель направлен в сторону от карборановой корзины. В кристаллическом состоянии не наблюдается его взаимодействия с другими частями молекулы. Вместе с тем в кристаллическом состоянии присутствуют короткие контакты между бутильным заместителем одной молекулы и фенильными кольцами дифосфина другой, что может приводить к небольшой деформации металацикла и соответствующего валентного угла.

Анализ полученных металакарборанов методом ВЭЖХ показал, что введение бутильного заместителя в структуру карборанового лиганда приводит к изменению полярности молекулы. В выбранных условиях анализа времена удерживания комплексов II и III составили 13.3 и 13.1 мин по сравнению с 20.5 и 25.1 мин для соответствующих производных незамещенного *нидо*-карборана, что отражает меньшую полярность комплекса с заместителем.

Проведенные методом ЦВА исследования показали (рис. 5), что 18-электронный комплекс II претерпевает необратимое окисление при значе-



**Рис. 5.** Кривые ЦВА, зарегистрированные для комплексов II ( $E_{pa} = 1100$  мВ) и III ( $E_{pa1} = -343$  мВ,  $E_{pc1} = -410$  мВ,  $E_{1/2} = -377$  мВ,  $E_{pa2} = 725$  мВ) в растворе 1,2-дихлорэтана ( $c = 0.003$  моль/л). Фоновый электролит –  $Bu_4NPF_6$  (0.2 М).

нии потенциала, равном 1010 мВ относительно ферроцена, что совпадает с таковым для его аналога Па, содержащего метильный заместитель при атоме В(9) карборанового лиганда [12]. Другие переходы в исследуемой области не наблюдаются.

17-Электронный комплекс III способен к обратимому восстановлению Ru(III)–Ru(II) при значении потенциала, равном  $-377$  мВ. Сравнение полученного значения с таковым для его незамещенного аналога IV ( $-311$  мВ [21]) свидетельствует о том, что введение алкильного заместителя в карборановый лиганд приводит к снижению потенциала окисления металлокомплекса на  $\sim 70$  мВ. Аналогичное явление наблюдалось ранее на примере производных, содержащих метильные группы. Отметим, что окисление комплекса протекает необратимо при 725 мВ относительно ферроцена.

Проведенные исследования показали, что предложенный ранее подход может быть успешно применен для получения различных производных *нидо*-карборана и комплексов на его основе. Следует отметить, что введение заместителя в нижний пояс карборанового лиганда не оказывает существенного влияния на структурные параметры комплексов, однако приводит к снижению их окислительно-восстановительных потенциалов, причем последнее не зависит от природы алкильного заместителя. Вместе с тем введение длинных алкильных заместителей отражается в снижении полярности соответствующих соединений и повышении их растворимости в неполярных средах.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят доцента Ю.Б. Малышеву и профессора РАН А.В. Пискунова за регистрацию спектров ЯМР и ЭПР металакарборанов соответственно. Спектры ЯМР производных карборанов получены с

использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН, работающего при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – докторов наук (грант МД-1474.2022.1.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D'yachikhin D.I., Dolgushin F.M., Godovikov I.A., Chizhevsky I.T. // *Mendeleev Commun.* 2010. V. 20. № 3. P. 174. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.05.018>
2. Powley S.L., Rosair G.M., Welch A.J. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. № 26. P. 11742. <https://doi.org/10.1039/C6DT01888B>
3. Jones J.J., English L.E., Robertson A. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 865. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.007>
4. D'yachikhin D.I., Kostyukovich A.Yu., Godovikov I.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 1. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.023>
5. Kellert M., Sárossi I., Rajaratnam R. // *Molecules.* 2020. V. 25. № 10. P. 2322. <https://doi.org/10.3390/molecules25102322>
6. Стогний М.Ю., Богданова Е.В., Ануфриев С.А., Сиваев И.Б. // Журн. неорг. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1390 (Stogniy M.Yu., Bogdanova E.V., Anufriev S.A., Sivaev I.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1537). <https://doi.org/10.1134/S0036023622600858>
7. Tutusaus O., Vinas C., Nunez R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 39. P. 11830. <https://doi.org/10.1021/ja036342x>
8. Ануфриев С.А., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 3. С. 712 (Anufriev S.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 3. P. 712). <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0924-4>
9. Гришин И.Д., Тюрина Е.С., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // *Высокомолекуляр. соед. Б.* 2012. Т. 54. С. 1304 (Grishin I.D., Turmina E.S., Chizhevsky I.T., Grishin D.F. // *Polym. Sci. B.* 2012. V. 54. № 7–8. P. 383). <https://doi.org/10.1134/S1560090412080027>
10. Гришин И.Д., Князева Н.А., Пенкаль А.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 8. С. 1520 (Grishin I.D., Knyazeva N.A., Penkal' A.M. // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. № 8. P. 1520). <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2931-3>
11. Зими́на А.М., Ануфриев С.А., Дерендяева М.А. и др. // Докл. РАН. 2021. Т. 498. № 1. С. 34 (Zimina A.M., Derendyaeva M.A., Knyazeva N.A. et al. // *Dokl. Chem.* 2021. V. 498. № 2. P. 97). <https://doi.org/10.31857/S2686953521030110>
12. Grishin I.D., Zimina A.M., Anufriev S.A. et al. // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 11. P. 1409. <https://doi.org/10.3390/catal11111409>

13. *Jung C.W., Garrou P.E., Hoffman P.R., Caulton K.G.* // *Inorg. Chem.* 1984. V. 23. № 6. P. 726.  
<https://doi.org/10.1021/ic00174a018>
14. *Andrews J.S., Zayas J., Jones M.* // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. № 22. P. 3715.  
<https://doi.org/10.1021/ic00216a053>
15. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 6 / Под ред. Брауэра Г.М.: Мир, 1986. С. 2122 (*Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* / Ed. Brauer G. Stuttgart (Germany): Ferdinand Enke Verlag, 1981).
16. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* *Purification of Laboratory Chemicals.* Burlington (NJ, USA); Butterworth-Heinemann, 2009. 744 p.
17. *Zakharkin L.I., Kovredov A.I., Ol'shevskaya V.A., Shaugumbekova Zh.S.* // *J. Organomet. Chem.* 1982. V. 226. № 3. P. 217.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)83405-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)83405-1)
18. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
19. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. № 6. P. 1281.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
20. *Grishin I.D., D'yachihin D.I., Piskunov A.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 16. P. 7574.  
<https://doi.org/10.1021/ic200487w>
21. *Гришин И.Д., Агафонова К.С., Тюрин А.П. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 4. С. 945 (*Grishin I.D., Agafonova K.S., Grishin D.F. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. № 4. P. 945).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0532-8>