

УДК 539.26+542.957

КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ НА ОСНОВЕ C_2B_9 -*нидо*-КАРБОРАНА И ТРИДЕНТАТНЫХ ФОСФОР- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ© 2023 г. А. А. Кальтенберг^а, А. Д. Башилова^а, Н. В. Сомов^а, Ю. Б. Малышева^а, И. Д. Гришин^{а, *}^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 02.06.2023 г.

Взаимодействие *bis*(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламина (PNP) и *bis*(2-метилпиридил)бензиламина (NNN) с известным *клозо*-рутенакарбораном $[3-H-3-Cl-3,3-(PPh_3)_2-3,1,2-RuC_2B_9H_{11}]$ (**1**) приводит к образованию новых карборановых комплексов рутения $3,3,3-(bis(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламин)-клозо-3,1,2-RuC_2B_9H_{11}$ (**2**) и $3,3,3-(bis(2-метилпиридил)бензиламин)-псевдо-клозо-3,1,2-RuC_2B_9H_{11}$ (**3**) соответственно. Полученные комплексы исследованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, времяпролетной МАЛДИ МС. Оптимизация геометрии впервые полученного комплекса **2** методом квантово-химического моделирования сводится к *клозо*-конфигурации, в то же время комплекс **3** стабилен как в *клозо*-, так и в *псевдоклозо*-форме. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов установлено, что комплекс **2** имеет *клозо*-, а **3** – *псевдоклозо*-строение. Исследование электрохимических свойств показало, что комплексы **2** и **3** способны к обратимому окислению.

Ключевые слова: *клозо*-рутенакарбораны, аминфосфины, аминопиридины, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044457X23700241, EDN: WKKOGJ

ВВЕДЕНИЕ

Полиэдрические гидриды бора и их производные – карбораны, построенные за счет полицентровых связей, являются ценными лигандами, способными образовывать комплексы с широким рядом переходных металлов [1, 2]. Наиболее исследованными соединениями данного типа являются комплексы переходных металлов с C_2B_9 -*нидо*-карборановым лигандом ввиду их структурной близости с соответствующими циклопентадиенильными производными [3]. По сравнению с циклопентадиенил-анионом карборановый лиганд несет двойной отрицательный заряд и характеризуется пространственной ароматичностью, обуславливающей ряд специфических свойств, одним из которых является выявленное для ряда металакарборанов увеличение расстояния между атомами углерода вплоть до полного разрыва ковалентной связи. Соединения такого типа принято называть комплексами *псевдоклозо*-строения [4–7], а причины появления отмеченного структурного искажения карборанового лиганда являются дискуссионными.

Большое количество *псевдоклозо*-дикарборанов было получено авторами [8–10]. Их отличительной особенностью является наличие объемных заместителей при атомах углерода лиганда,

что позволило объяснить разрыв межуглеродной связи определяющим влиянием стерических факторов (схема 1). Осуществленный в 2008 г. синтез 12-вершинного металакарборана на основе C, C' -добензилзамещенного *нидо*-карборана $[3-(\eta^5-C_5Me_5)-1,2-Bn_2-3,1,2-клозо-RhC_2B_9H_9]$ [11], имеющего *клозо*-строение несмотря на наличие объемных заместителей при атомах углерода лиганда, заставил пересмотреть высказанное предположение. Дальнейшие работы в данной области, посвященные оценке влияния лигандного окружения атома металла на конфигурацию карборановых комплексов переходных металлов, позволили сделать вывод о том, что электронные факторы оказывают на нее не меньшее влияние [12, 13].

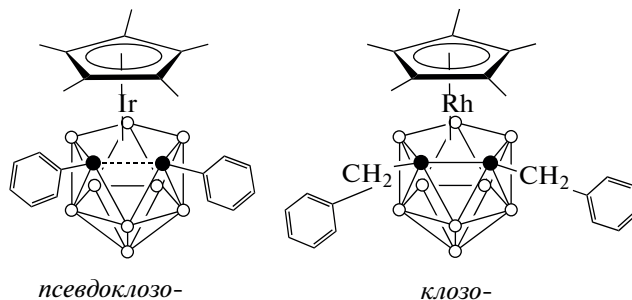


Схема 1.

Ранее нами был синтезирован ряд рутенакарборанов, содержащих тридентатные фосфиновые [14, 15] и аминопиридиновые лиганды [16], и установлено, что комплексы на основе первых лигандов характеризуются *κлозо*-строением, тогда как соответствующие азотсодержащие производные находятся в *псевдоклозо*-форме, это позволило сделать вывод об определяющем влиянии лиганда, координированного к атому металла, на структуру дикарболлид-аниона.

С целью более глубокого исследования указанных закономерностей в рамках данного исследования был осуществлен синтез новых рутенакарборанов на основе аминопиридинового и аминодифосфинового лигандов близкого строения и проведено сравнение их структурных особенностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере аргона. Бензол ($t_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}$), используемый в синтезе, очищали перегонкой в атмосфере аргона над металлическим натрием, *n*-гексан ($t_{\text{кип}} = 68^\circ\text{C}$) и хлористый метилен ($t_{\text{кип}} = 40^\circ\text{C}$) перегоняли над гидридом кальция. Исходный комплекс **1** был получен по стандартной методике [17]. *Бис*(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламин и *бис*(2-метилпиридил)бензиламин были получены по известным методикам, описанным в работах [18, 19].

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 (400 МГц), ^{31}P (161.9 МГц) и ^{11}B (128.3 МГц) ЯМР регистрировали на спектрометре Agilent DD2 NMR 400NB в дейтерированном диметилсульфоксиде. Химические сдвиги в спектре ^1H приведены относительно остаточных сигналов дейтерированных растворителей, в качестве стандартов для калибровки спектров ^{31}P и ^{11}B использовали H_3PO_4 и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ соответственно. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Infracum FT в твердой матрице бромиды калия. Анализ металлокомплексов 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 [20]. Квантово-химическое моделирование выполняли с использованием программного пакета Gaussian 03 [21] в рамках теории функционала плотности. При расчетах применяли функционал B3PW91 [22]. Для проведения расчетов был выбран базисный набор, состоящий из функций 6-31G(d) для атомов элементов I–III периодов и Lanl2DZ [23], который включает в себя эффективный псевдопотен-

циал (ECP), моделирующий поведение остоновых электронов для атома рутения. Электрохимические эксперименты проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с платиновыми электродами с помощью потенциостата IPC Pro. В качестве фоновой электролита использовали 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 принимали за ноль.

Синтез 3,3,3-бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламин-3,1,2-κлозо-дикарболлилрутения (2). В колбу Шленка загружали 60 мг (0.075 ммоль) *κлозо*-рутенакарборана $[3\text{-H-3-Cl-3,3-(PPh}_3)_2\text{-3,1,2-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ и 44 мг (0.083 ммоль) *бис*(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламина. Содержимое колбы трижды дегазировали и заполняли аргоном. В колбу добавляли 15 мл бензола, свежеперегнанного под аргоном. Раствор нагревали при 60°C в течение 4 ч, по окончании растворитель упаривали на ротаторном испарителе, а полученный твердый остаток желтого цвета растворяли в хлористом метиле и хроматографировали на колонке с силикагелем. Смесью хлористого метилена и *n*-гексана (1 : 1) элюировали полосу желтого цвета. После перекристаллизации из смеси ацетон/*n*-гексан выделили 36.7 мг (64%) чистого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CD_3SO , 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, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.75–2.82 (м, 4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.71 (уш. с, 2H, NCH_2); 3.38 (уш. с, 2H, CH_{carb}); спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3SO , 25°C , δ , м.д.): 51.45. Спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_3SO , 25°C , δ , м.д.): –3.97 (1B), –7.95 (1B), –12.37 (6B), –21.37 (1B); {B} = –11.9. МАЛДИ МС: 765.3 (M+). ИК-спектр (cm^{-1}): 2529.9 $\nu_{\text{вал}}$ (B–H); 2924.5, 2852.5 $\nu_{\text{вал}}$ (C–H).

Синтез 3,3,3-(бис(2-метилпиридил)бензиламин)-псевдоклозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (3). В колбу Шленка загружали 100 мг (0.125 ммоль) *κлозо*-рутенакарборана $[3\text{-H-3-Cl-3,3-(PPh}_3)_2\text{-3,1,2-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ и 40 мг (0.140 ммоль) *бис*(2-метилпиридил)бензиламина. В токе аргона в колбу добавляли 15 мл бензола, свежеперегнанного под аргоном. Раствор нагревали при 60°C в течение 4 ч. Полученный раствор наносили на хроматографическую колонку с силикагелем, в качестве элюента использовали смесь хлористого метилена и гексана (2 : 1). После перекристаллизации из хлористого метилена выделили 43.2 мг (67%) чистого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CD_3SO , 25°C , δ , м.д.): 8.68 (д, 2H, Py), 7.92 (д, 2H, Py), 7.57–7.49 (м, 5H, Ph), 7.22 (д, 2H,

Py), 7.06 (т, 2H, Py), 5.39 (д, 2H, NCH_2Py), 5.35 (с, 2H, NCH_2Ph), 4.09 (д, 2H, NCH_2Py), 4.06 (уш. с, 2H, CH_{carb}). Спектр ЯМР $^{11}B\{^1H\}$ (CD_3SO , 25°C, δ , м.д.): 24.45 (1В), 5.38 (2В), 2.95 (2В), -3.19 (3В), -23.12 (1В); $\{B\} = 0.9$. МАЛДИ МС: 523.2 (М+). ИК-спектр (cm^{-1}): 2503.8 $\nu_{вал}(B-H)$.

Рентгеноструктурное исследование комплексов 2 и 3. Монокристаллы соединений **2** и **3**, использованные для рентгеноструктурного анализа, были выращены путем медленной диффузии *n*-гексана в раствор комплекса в ацетоне (для соединения **2**) или хлористом метиле (для **3**). Первичный фрагмент структуры найден методом двойного пространства в программных комплексах SHELX [24] и ShelXle [25]. Параметры остальных атомов определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода определе-

ны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджском банке структурных данных. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что взаимодействие известного *κ*лозо-рутенакарборана **1** с бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламином или бис(2-метилпиридил)бензиламином в бензоле при 60°C приводит к образованию соединений **2** и **3** соответственно (схема 2). Новые соединения были выделены в виде желтых кристаллических веществ с выходом ~65% после очистки методом колоночной хроматографии и перекристаллизации.

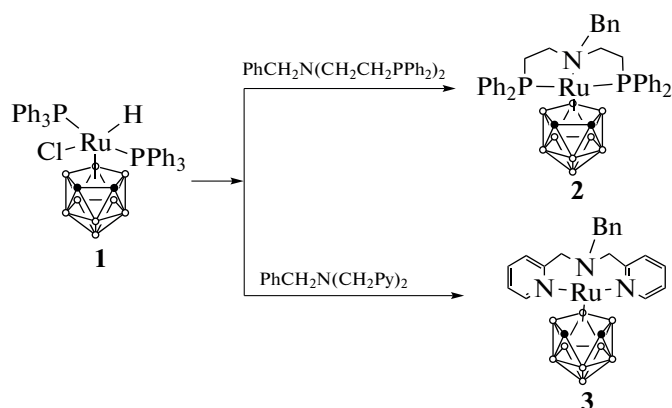


Схема 2.

Строение соединений определено на основании совокупности физико-химических методов анализа. Соединения **2** и **3** характеризуются низкой растворимостью в хлористом метиле и бензоле, по этой причине регистрацию спектров ЯМР проводили в $(CD_3)_2SO$. В спектре ЯМР 1H соединения **2** (рис. 1) наблюдаются сигналы от протонов фенильных групп аминфосфинового лиганда в виде мультиплетов в области 7.46–6.98 м.д. Сигналы от атомов водорода этиленовых мостиковых фрагментов проявляются в виде двух мультиплетов при 3.27 и 2.75–2.82 м.д., между которыми наблюдается корреляция в двумерном спектре ЯМР $^1H-^1H$ COSY. Пара метиленовых протонов бензильного заместителя резонирует при 4.71 м.д., в то время как сигнал от CH -протонов карборановой корзины наблюдается в виде уширенного синглета при 3.38 м.д. Положение сигналов протонов бис(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламинового лиганда в спектре соединения **2** хорошо соотносится с данными, полученными при ис-

следовании мостикового биядерного рутениевого комплекса на основе этого же лиганда [19].

В спектре ЯМР ^{31}P соединения **2** присутствует единственный сигнал в области 51.45 м.д., что свидетельствует об эквивалентности атомов фосфора в молекуле и ее симметрии. Спектр ЯМР ^{11}B (рис. 2) 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 $\{B\}$, определяемое как отношение суммы произведений интегральных интенсивностей сигналов и их химических сдвигов к общей интегральной интенсивности, составляет -11.9 м.д., что характерно для *κ*лозо-рутенакарборанов [27].

В ИК-спектре соединения **2** наблюдается характерная для карборановых кластеров полоса поглощения в области 2455–2610 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей $B-H$ карборанового фрагмента, для **3** аналогичная полоса лежит в области 2400–2610 cm^{-1} . В масс-спектре соединения **2**, зарегистрированном в режиме регистрации по-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры

Параметр	Значение	
Формула	$C_{40.75}H_{52.75}B_9NOP_2Ru$	$C_{22}H_{32}B_9Cl_2N_3Ru$
CCDC	2261872	2237099
<i>M</i>	832.89	607.76
Сингония, <i>Z</i>	Моноклинная, 4	Моноклинная, 4
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>T</i> , К	293(2)	100.00(10)
<i>a</i> , Å	14.6767(2)	11.7081(10)
<i>b</i> , Å	14.24760(10)	11.7478(6)
<i>c</i> , Å	21.2656(2)	26.427(2)
α , град	90	90
β , град	100.3070(10)	129.700(14)
γ , град	90	90
<i>V</i> , Å ³	4375.04(8)	2796.7(6)
ρ_x , г/см ³	1.264	1.443
μ , мм ⁻¹	0.464	0.771
Поглощение T_{min}/T_{max}	0.261/1.000	0.775/0.899
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс)	Аналитический [26]
<i>F</i> (000)	1725	1232
Размер кристалла, мм	$0.621 \times 0.376 \times 0.256$	$0.416 \times 0.171 \times 0.137$
Дифрактометр/излучение/монокроматор/тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K/MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å/Micro-Max-003/ ω -сканирование	Rigaku XtaLab, MM003, P200K/MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å/Micro-Max-003/ ω -сканирование
Диапазон θ , град	3.021–30.508	2.496–26.372
Диапазон индексов	$-20 \leq h \leq 20$	$-14 \leq h \leq 14$
	$-20 \leq k \leq 20$	$-11 \leq k \leq 14$
	$-30 \leq l \leq 30$	$-32 \leq l \leq 33$
Измерено рефлексов, всего/независимых/с $I > 2\sigma(I)/R_{int}$	181 126/13 305/12 133/0.0291	23 300/5712/4818/0.1260
Число уточняемых параметров	506	341
GOOF	1.044	1.048
<i>R</i> -факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0306$	$R_1 = 0.0515$
	$wR_2 = 0.0820$	$wR_2 = 0.1243$
<i>R</i> -факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.0344$	$R_1 = 0.0609$
	$wR_2 = 0.0846$	$wR_2 = 0.1289$
$\Delta\rho$ (min/max), e Å ⁻³	–0.597/1.328	–2.258/1.662

ложительных ионов, наблюдается сигнал при $m/z = 765.3$, изотопное распределение которого соответствует молекулярному иону 2^+ .

В спектре ЯМР 1H соединения **3** (рис. 1) присутствуют сигналы от протонов фенильного и пиридиновых ядер в виде мультиплетов в области 8.68–7.06 м.д., характерной для комплексов с подобными аминопиридиновыми лигандами [28]. Атомы водорода двух метиленовых мостиков, на-

ходящихся между пиридиновым кольцом и атомом азота, проявляются в виде двух дублетов в области 5.39 и 4.09 м.д. Метиленовые протоны бензильной группы проявляются в виде сигнала при 5.35 м.д., а уширенный синглет с химическим сдвигом 4.06 м.д. соответствует атомам водорода при атомах углерода карборановой корзины. Следует отметить смещение двух последних сигналов в область слабого поля по сравнению с аналогичными сигналами для соединения **2** (4.71 и 3.38 м.д.) на

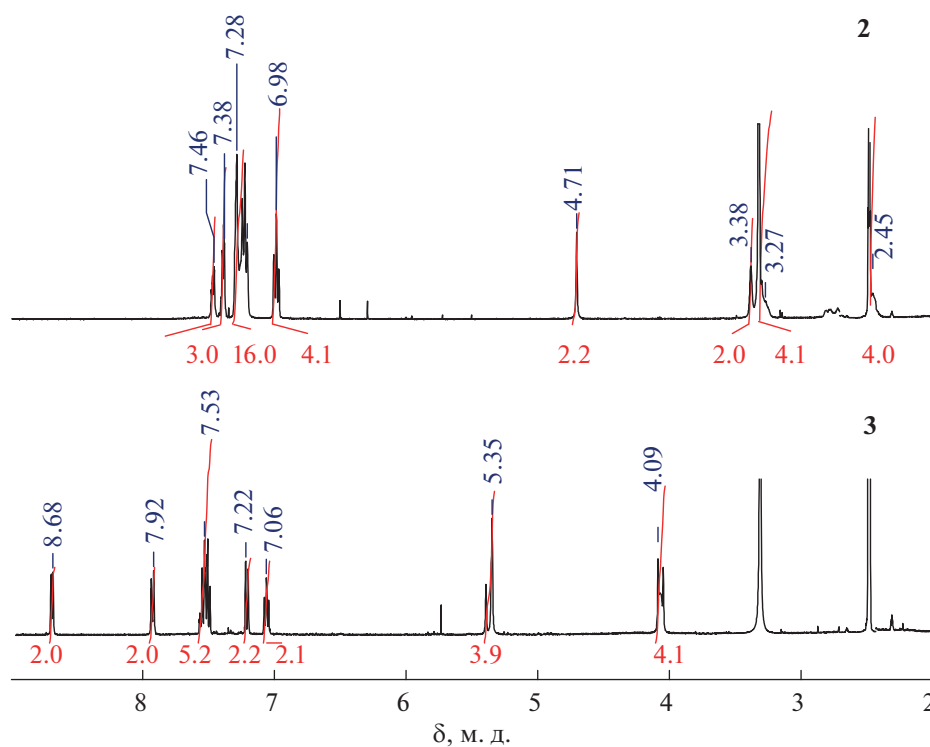


Рис. 1. Спектры ЯМР 1H соединений **2** и **3**. Растворитель — CD_3SO .

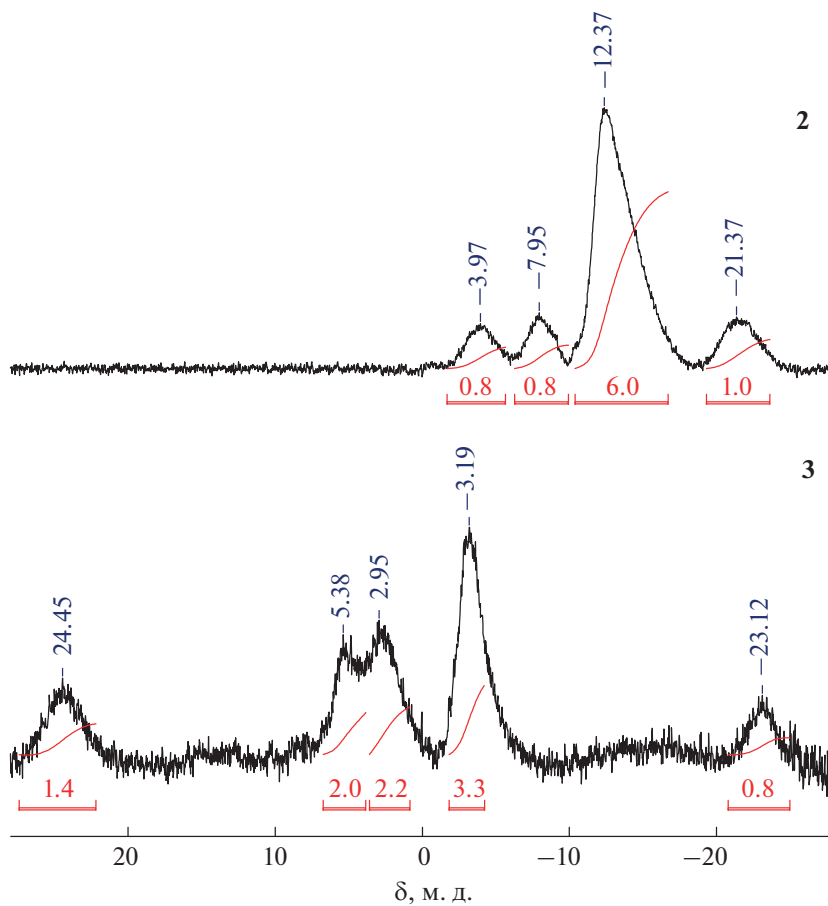


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{11}B соединений **2** и **3**. Растворитель — CD_3SO .

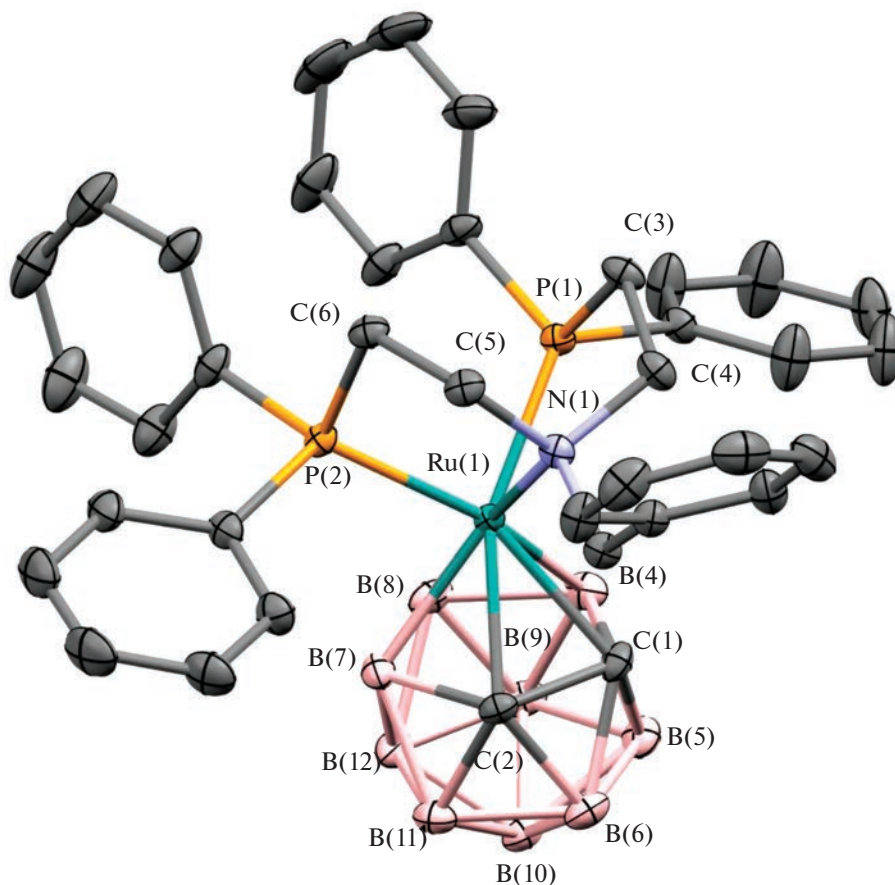


Рис. 3. Молекулярная структура соединения 2.

~0.6 м.д., что свидетельствует об их меньшей экранированности и является косвенным указанием на *псевдоклозо*-структуру карборановой корзины в соединении 3.

Сигналы в спектре ЯМР ^{11}B , зарегистрированном для комплекса 3, смещены в сторону более слабого поля относительно аналогичных сигналов для комплекса 2 (рис. 2) и проявляются при 24.45, 5.38, 2.95, –3.19 и –23.12 м.д. Соединение 3 характеризуется более высоким значением средневзвешенного борного числа $\{B\} = 0.9$ м.д., что является характерным признаком *псевдоклозо*-строения комплекса [27].

МАЛДИ масс-спектр соединения 3, зарегистрированный в режиме регистрации положительных ионов, представлен сигналом, соответствующим молекулярному иону $[3]^+$ с $m/z = 523.2$ и характерным для рутенакарборанов изотопным распределением.

Проведенный рентгеноструктурный анализ позволил однозначно определить структуру комплексов 2 и 3 (рис. 3, 4). В обоих случаях атом рутения связан с атомами бора и углерода открытой пентагональной плоскости карборанового остова и со-

ответствующими гетероатомами тридентатных лигандов. В обоих соединениях третичный атом азота, связанный с бензильным фрагментом, расположен над атомами углерода карборанового лиганда.

В литературе описан ряд комплексов рутения с *бис*(2-(дифенилфосфино)этил)бензиламином [18, 29, 30], в которых рассматриваемый лиганд является тридентатным и имеет меридиональную конфигурацию, при которой величина угла PRuP составляет порядка 140° – 170° . Полученный комплекс 2 – первый пример структурно охарактеризованного комплекса, в котором данный аминфосфиновый лиганд находится в граневой конфигурации с валентным углом $92.12(2)^\circ$, близким к таковому в ранее полученном рутенакарборане 3,3,3-*бис*(2-(дифенилфосфиноэтил)фенилфосфин-*клозо*-3,1,2- $\text{RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (4) ($92.91(3)^\circ$) [15]. В литературе известны комплексы рутения с близкими по структуре аминфосфиновыми лигандами, имеющие граневую конфигурацию, например комплекс $[\text{ClRu}\{\text{P,N,P}-(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}_3\text{H}_7\}(\text{CO})]$ [31], для которых значение валентного угла PRuP составляет $\sim 100^\circ$. Уменьшение валентного угла в случае соединения 2 обусловлено взаимным от-

талкиванием объемных фенильных заместителей при атомах фосфора и η^5 -связанного нидо-карборанового лиганда.

Аминопиридиновый лиганд в **3** также находится в граневой конфигурации, соответствующие длины связей и валентные углы близки к таковым в полученных рутенакарборанах, различающихся заместителями при атоме азота [16], а также в комплексе рутения с гексадиенил-анионом и похожим по строению *bis*(2-метилпиридил)метиламином [$(\eta^5-C_6H_7)Ru\{(2-C_5NH_4CH_2)_2NCH_3\}\}[PF_6]$ [26].

Главным структурным различием комплексов **2** и **3** является расстояние C—C в дикарболлидном фрагменте. В случае соединения **2** длина связи составляет 1.633(2) Å, что характерно для комплексов *клозо*-строения [13, 15, 32]. Напротив, межуатеродное расстояние в **3** существенно больше сумм ковалентных радиусов и равно 2.460(0) Å, что говорит об отсутствии ковалентного связывания и *псевдоклозо*-конформации комплекса.

Переход карборановой корзины в *псевдоклозо*-конформацию также приводит к выходу атома B(6) из плоскости нижнего яруса лиганда и уменьшению расстояния Ru(1)—B(6). В комплексе **3** оно составляет 2.910 Å по сравнению с расстоянием 3.561 Å, наблюдаемым в **2** и характерным для *клозо*-рутенакарборанов.

Расстояния между атомом рутения и атомами открытой C_2B_3 -грани карборановой корзины в комплексе **2** в среднем на 0.1 Å больше аналогичных расстояний в комплексе **3** (табл. 2). Следует также отметить меньшее межатомное расстояние Ru(1)—N(1) в **3** (2.253(2) Å) по сравнению с таковым в комплексе **2** (2.344(1) Å). Наблюдаемые особенности свидетельствуют о большем донировании электронной плотности со стороны аминогруппы и карборанового лиганда на атом металла в аминопиридиновом производном **3** по сравнению с **2**. При этом не наблюдается существенного различия в величинах валентных углов RuN(1)C при атоме азота, характеризующих его пирамидализацию.

Проведенное методом циклической вольтамперометрии электрохимическое исследование соединений **2** и **3** показало, что для обоих комплексов характерен переход Ru(II)—Ru(III) при значениях потенциала 0.26 и 0.04 В относительно ферроцена соответственно. Зарегистрированные кривые ЦВА, отражающие обратимый характер перехода, приведены на рис. 5. Определенное значение $E_{1/2}$ для комплекса **2** сопоставимо со значениями, полученными ранее для структурно связанных комплексов рутения *псевдоклозо*-строения [16]. В то же время значение окислительно-восстановительного потенциала перехода Ru(II)—Ru(III) для **3** характерно для карборановых комплексов рутения(II) на основе дифосфиновых лигандов. В част-

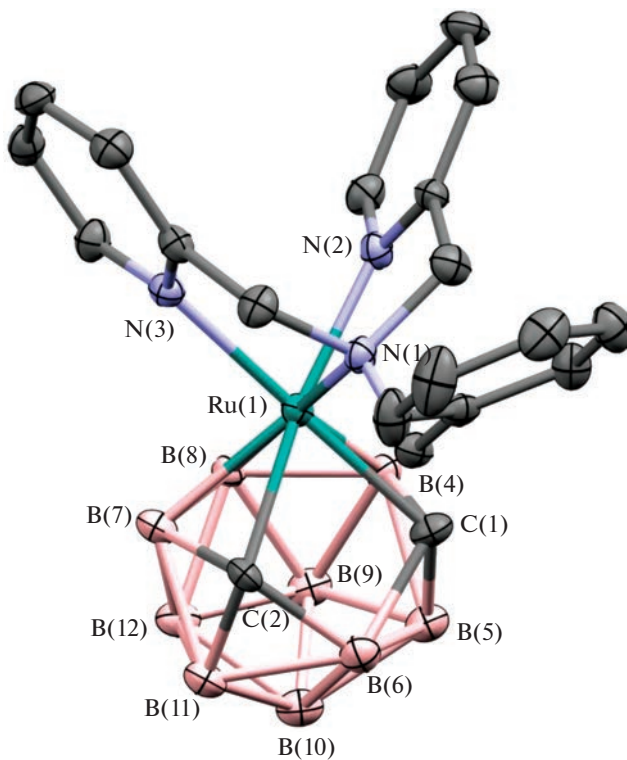


Рис. 4. Молекулярная структура соединения **3**.

ности, оно близко к таковому для [3-NCCH₃-3,3-(κ^2 -dppe)-*клозо*-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁] (0.24 В) [32].

Проведенное методом функционала плотности квантово-химическое моделирование показало, что минимум на кривой потенциальной энергии соединения **2** соответствует *клозо*-конфигурации, что согласуется с экспериментальными данными. Различные попытки оптимизации геометрии комплекса **2** в *псевдоклозо*-форме приводят к переходу в более стабильную *клозо*-форму. При этом для комплекса **3** характерны два локальных минимума потенциальной энергии, отвечающие как *клозо*-, так и *псевдоклозо*-формам и разделенные переходным состоянием. Следует отметить, что, согласно выбранной расчетной модели, разница между энергиями соответствующих конформаций соединения **3** незначительна и составляет всего лишь 0.4 ккал/моль, а энергия активации соответствующего перехода — порядка 2 ккал/моль (рис. 6).

Наблюдаемое влияние природы тридентатного лиганда в структуре рутенакарборана на конформацию карборанового лиганда может быть объяснено перераспределением электронной плотности в молекуле комплекса, вызванным наличием аминопиридинового лиганда, который подобно пиридину является сильным π -акцептором. Обратное донирование с металла на разрыхляющие π -орбитали аминопиридинового лиганда приво-

Таблица 2. Основные геометрические параметры молекул **2** и **3**

2		3	
Длина связи, Å			
Ru(1)–P(1)	2.3138(6)	Ru(1)–N(2)	2.108(2)
Ru(1)–P(2)	2.2918(5)	Ru(1)–N(3)	2.132(4)
Ru(1)– N(1)	2.344(1)	Ru(1)– N(1)	2.253(2)
Ru(1)–C(1)	2.231(1)	Ru(1)–C(1)	2.116(5)
Ru(1)–C(2)	2.217(2)	Ru(1)–C(2)	2.103(3)
Ru(1)–B(4)	2.262(2)	Ru(1)–B(4)	2.168(4)
Ru(1)–B(7)	2.235(2)	Ru(1)–B(7)	2.161(4)
Ru(1)–B(8)	2.276(2)	Ru(1)–B(8)	2.207(3)
C(1)–C(2)	1.633(2)	C(1)–C(2)	2.460(0)
Ru(1)–B(6)	3.561(0)	Ru(1)–B(6)	2.910(0)
Угол, град			
P(1)Ru(1)P(2)	92.12(2)	N(2)Ru(1)N(3)	78.4(1)
P(1)Ru(1)N(1)	81.17(4)	N(1)Ru(1)N(2)	79.0(1)
N(1)Ru(1)P(2)	80.72(4)	N(1)Ru(1)N(3)	78.0(1)

дит к возникновению дефицита электронной плотности, которое компенсируется смещением плотности на рутений со стороны третичного атома азота и карборанового лиганда и приводит к разрыхлению связи С–С в последнем. Это отражается в отмеченном выше слабopольном смеще-

нии сигналов протонов CH_2 -группы бензильного фрагмента и протонов при атомах углерода карборановой корзины в спектре ЯМР ^1H , а также сокращении расстояний Ru–B, Ru–C и Ru–N(1) в **3**. Отмеченное донирование со стороны карборанового лиганда, в свою очередь, увеличивает

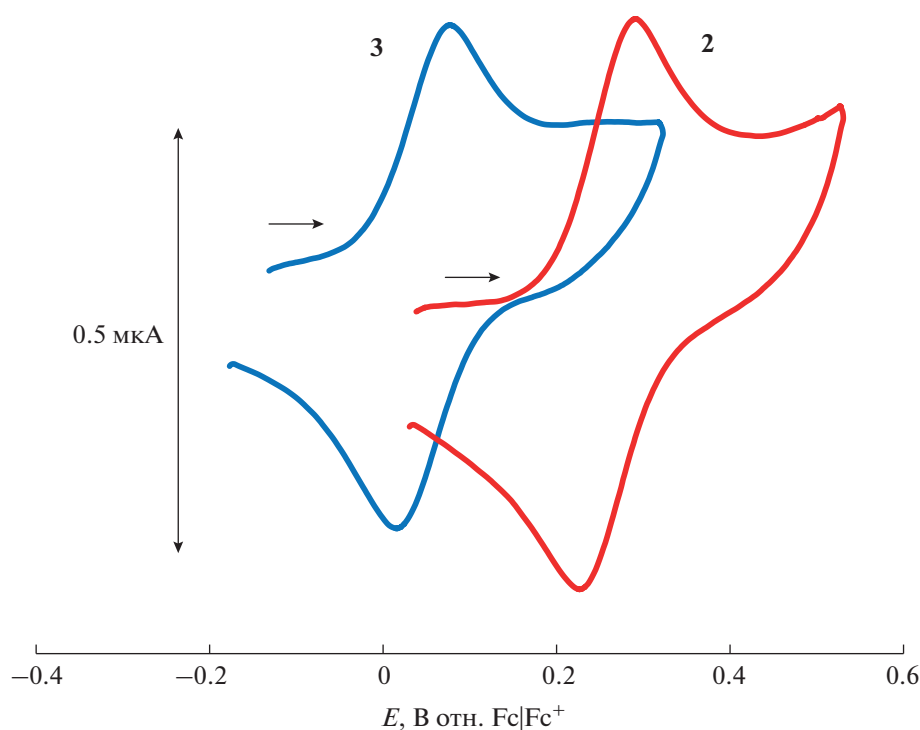


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные для соединений **2** и **3** в растворе 1,2-дихлорэтана (0.003 М). Фоновый электролит – NBu_4PF_6 (0.2 М). Скорость развертки 100 мВ/с.

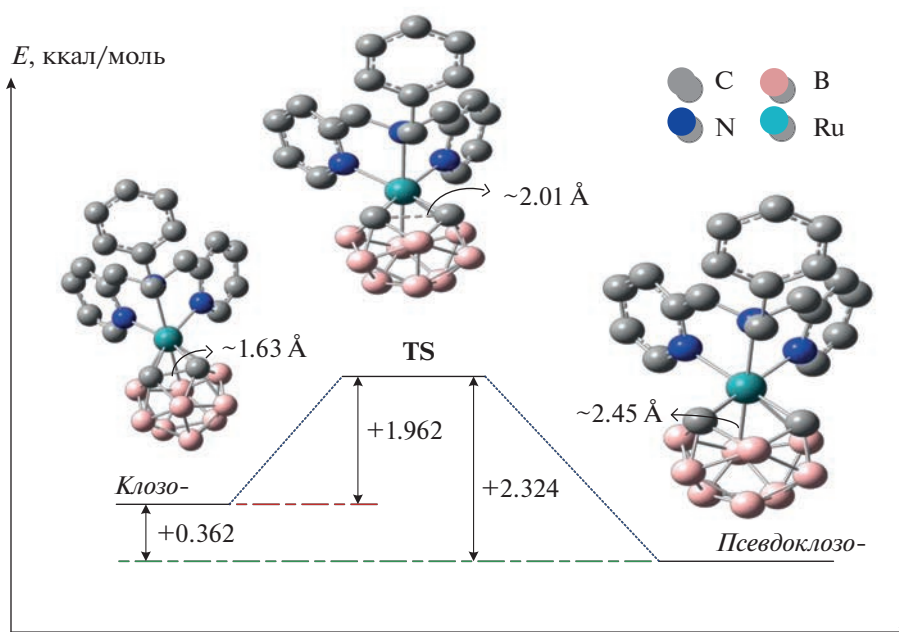


Рис. 6. Энергетическая диаграмма перехода от *клозо*- к *псевдоклозо*-конфигурации соединения **3**. Приведено значение внутренней энергии нулевого колебательного уровня относительно соответствующей энергии *псевдоклозо*-конформации (ккал/моль).

электронную плотность на атоме рутения и ведет к снижению окислительно-восстановительного потенциала, наблюдаемого методом ЦВА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые карборановые кластеры рутения с тридентатными аминопиридиновыми и аминифосфиновыми лигандами. Показано, что комплекс, содержащий аминифосфиновый лиганд, является классическим *клозо*-рутенакарбораном, тогда как аминопиридиновое производное имеет *псевдоклозо*-строение. Таким образом, конфигурация карборанового лиганда в металлкарборанах в значительной степени зависит от электронной плотности на атоме металла и донорно-акцепторных свойств связанных с ним дополнительных лигандов. Полученные результаты позволяют предположить, что дальнейший поиск *псевдоклозо*-металлакарборанов следует вести среди комплексов, характеризующихся дефицитом электронной плотности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matveev E.Yu., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Yu. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. P. 238. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
2. Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1192.
3. Стогний М.Ю., Богданова Е.В., Ануфриев С.А., Сиваев И.Б. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 67. № 10. С. 1390.
4. Yao Z.J., Lin Y.J., Li Z.H., Jin G.X. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 8. P. 2611. <https://doi.org/10.1002/chem.201203850>
5. Powley S.L., Rosair G.M., Welch A.J. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 29. P. 11742. <https://doi.org/10.1039/c6dt01888b>
6. Gozzi M., Schwarze B., Coburger P., Hey-Hawkins E. // Inorganics. 2019. V. 7. № 7. P. 91. <https://doi.org/10.3390/INORGANICS7070091>
7. Джонс Дж.Дж., Робертсон А.П.М., Розэйр Дж.М., Уэлч А.Дж. // Изв. АН. Сер. Хим. 2020. С. 1594.
8. Garrioch R.M., Rosair G.M., Welch A.J. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 614-615. P. 153. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00572-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00572-6)
9. McIntosh R.D., Ellis D., Giles B.T. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 3745. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.01.023>

10. *Reed D., Welch A.J., Cowie J. et al.* // *Inorg. Chim. Acta*. 1999. V. 289. P. 125.
[https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(99\)00062-6](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(99)00062-6)
11. *Alekseev L.S., Dolgushin F.M., Chizhevsky I.T.* // *J. Organomet. Chem.* 2008. V. 693. P. 3331.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.06.018>
12. *Vinogradov M.M., Nelyubina Y.V., Loginov D.A., Kudinov A.R.* // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 798. № 1. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.04.007>
13. *Jones J.J., English L.E., Robertson A.P.M. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 865. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.007>
14. *Кальтенберг А.А., Пенкаль А.М., Сомов Н.В., Гришин И.Д.* // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2020. С. 770
15. *Kaltenberg A.A. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2020, V. 917. P. 121291.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121291>
16. *Kaltenberg A.A., Somov N.V., Malysheva Y.B. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 46. P. 4868.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100765>
17. *Chizhevsky I.T., Lobanova I.A., Bregadze V.I. et al.* // *Mendeleev Commun.* 1991. V. 1. P. 47.
<https://doi.org/10.1070/MC1991v001n02ABEH000027>
18. *Rahman M.S., Prince P.D., Steed J.W., Hii K.K.* // *Organometallics*. 2002. V. 21. P. 4927.
<https://doi.org/10.1021/om0201314>
19. *Misawa-Suzuki T., Matsuya K., Watanabe T., Nagao H.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 16182.
<https://doi.org/10.1039/C8DT03507E>
20. *Гришин И.Д., Агафонова К.С., Тюрин А.П. и др.* // *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2014. С. 945.
21. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT (2004).
22. *Perdew J.P., Wang Y.* // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. P. 13244.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
23. *Hay P.J., Wadt W.R.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 270.
<https://doi.org/10.1063/1.448799>
24. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. Sect. A*. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1063/1.448799>
25. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
26. *Clark R.C., Reid J.S.* // *Acta Cryst.* 1995. V. 51. P. 887.
<https://doi.org/10.1107/S0108767395007367>
27. *Bould J., Kennedy J.D.* // *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 749. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.08.018>
28. *Mishra H., Patra A.K., Mukherjee R.* // *Inorganica Chimica Acta*. 2009. V. 362. P. 483.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.04.043>
29. *Ramaraj A., Nethaji M., Jagirdar B.R.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 14625
<https://doi.org/10.1039/C4DT01570C>
30. *Ramaraj A., Hari K., Reddy K. et al.* // *Organometallics*. 2017. V. 36. P. 2736.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00210>
31. *Bianchini C., Innocenti P., Peruzzini M. al.* // *Organometallics*. 1996. V. 15. P. 272.
<https://doi.org/10.1021/om950721k>
32. *Zimina A.M., Knyazeva N.A., Balagurova E.V. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 946–947. P. 121908.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121908>