



**Годовиков**

**Иван Александрович**

**Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого  
разрешения металлокарборанов группы переходных металлов.**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

доктора химических наук

Работа выполнена в Лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова российской академии наук”

**Научный консультант: Перегудов Александр Сергеевич**

Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова российской академии наук.

**Официальные оппоненты:**

**Кузьмина Наталия Евгеньевна**

Доктор химических наук, начальник сектора спектральных методов анализа лаборатории биотехнологических препаратов Федерального государственного бюджетного учреждения “Научный центр экспертизы средств медицинского применения” Министерства здравоохранения Российской Федерации.

**Макаренко Сергей Валентинович**

Доктор химических наук, декан факультета химии, и.о. заведующего кафедрой органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена.

**Мусина Эльвира Ильгизовна**

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”

Защита диссертации состоится 22 июня 2021 г. в 11 часов 00мин. на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки “Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук” по адресу: 119991, ГСП-1, 119334 г. Москва, ул. Вавилова, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИНЭОС РАН:  
<http://www.ineos.ac.ru>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.250.01

кандидат химических наук



Ольшевская В.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность проблемы.** Современная химия металлокарборанов переходных металлов (далее МПМ) представляет собой особый раздел металлоорганической химии. Помимо уникального кластерного строения, МПМ обладают специфическим электронным строением, образуя соединения с высокими степенями окисления металлов и стабильные электронодефицитные комплексы, часто не имеющие аналогов в химии металлоорганических соединений (далее МОС). Хорошо известно, что комплексы этого типа проявляют высокую каталитическую активность во многих органических реакциях, антивирусную, противораковую биологическую активность, могут использоваться в качестве экстракторов-поглотителей радионуклидов из радиоактивных отходов. Изучение взаимосвязи электронного строения, структурных особенностей, реакционной способности и каталитической активности МПМ в целом представляет несомненный интерес как для теоретической, так и для прикладной металлоорганической химии и металлокарборанового катализа. В связи с этим применение методов ЯМР для определения строения и анализа свойств металлокарборанов переходных элементов приобретает особую важность. Богатство методов и разнообразие подходов в интерпретации к решению структурной задачи в этом случае позволяет получать важные инновационные результаты, которые можно использовать не только для изучения строения и химических свойств этого класса соединений, но и для поиска новых потенциально перспективных материалов, медицинских препаратов, катализаторов различных промышленных процессов современной химической технологии.

**Целью данной работы** было обобщение, систематизация, развитие и адаптация современных экспериментальных и интерпретационных методов ЯМР высокого разрешения для определения структуры и физико-химических свойств МПМ в жидкой фазе.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

1. Изучение возможности использования, дальнейшей адаптации к объектам исследований одномерных методов ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$  и др., в том числе применением последовательностей с подавлением спин-спиновых взаимодействий, и особенностей интерпретации полученных спектральных данных для установления структуры МПМ.
2. Исследование возможности использования, дальнейшей адаптации к объектам исследований двумерных методов ЯМР  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}^1\text{H}$ -NOESY,  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HMBC,  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY,  $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HSQC и др. и особенностей интерпретации полученных спектральных данных для установления структуры МПМ.
3. Выделение структурных маркеров МПМ и соответствующих им спектральных критериев для выбора тех или иных экспериментальных и интерпретационных методов спектроскопии ЯМР высокого разрешения для установления структуры изучаемых МПМ.
4. Разработка спектральных критериев определения типа координации лиганда МПМ без использования прямых методов спектроскопии ЯМР на ядрах металлов МПМ.

5. Определение возможности использования методов динамического ЯМР для исследования процессов заторможенного вращения, изомеризации и внутримолекулярной протонной миграции в МПМ, в том числе для ряда переходных состояний в реакциях МПМ.
6. Идентификация методами ЯМР спектроскопии строения различных структурных классов МПМ с использованием комплексного подхода к структурной интерпретации спектральных данных.
7. Разработка методик применения современных методов ЯМР спектроскопии для определения строения и дальнейшего промышленного аналитического сопровождения металлокарборанов переходных металлов.

**Объекты исследования.** Объектами исследования были металлокарборановые комплексы переходных металлов (Ru, Rh, Ir, Co, Ni, Fe, Cu и проч.) с различными лигандами, начиная с простейших CO, Me, Ph, PPh<sub>3</sub>, заканчивая группами пентадиенильных, стереоизомерных амидофосфитных и нуклеозидных заместителей более сложного строения, включая многоядерные х-металлические кластеры со связями М-М.

**Научная новизна.** Развита комплексный подход к решению структурно-химической задачи определения строения комплексов металлокарборанов переходных металлов методами современной ЯМР спектроскопии. Впервые для определения структуры металлокарборанов группы переходных металлов применены адаптированные двумерные методы ЯМР <sup>1</sup>H<sup>31</sup>P-NOESY, <sup>1</sup>H<sup>31</sup>P-HSQC, <sup>31</sup>P<sup>31</sup>P-COSY, а также диффузионные методы ЯМР. С использованием комплексного подхода проведена интерпретация спектров более 300 новых металлокарборанов различных классов, на основе которой были разработаны спектральные критерии структурно-химического определения МПМ. С использованием разработанных спектральных критериев было идентифицировано строение новых, неизвестных до настоящего времени, металлокарборановых комплексов переходных металлов, включая полиядерные металлокластерные продукты Rh, Ir, Co, Cu, потенциально перспективные в процессах каталитического восстановления, изомеризации, полимеризации и гидрирования алкенов, и конъюгаты группы различных нуклеозидов с дикарболлидами Fe/Co *коммо*-строения, обладающие антивирусной и противораковой активностью. С помощью разработанных спектральных критериев изучены специфические взаимодействия и динамические процессы в металлокарборанах переходных металлов. На основе комплексного подхода к определению строения металлокарборанов переходных металлов и их интермедиатов предложены новые механизмы протекания реакций с участием металлокарборанов, что позволило объяснить физико-химические свойства металлокарборановых комплексов в различных условиях.

**Практическая значимость.** Показана возможность и разработаны методики применения современных методов ЯМР спектроскопии для структурно-химического определения и дальнейшего промышленного аналитического сопровождения металлокарборанов переходных металлов при их использовании в качестве возможных катализаторов различных процессов в химическом синтезе, в медицинской фармакологической

промышленности в качестве противовирусных препаратов, агентов противораковой БНЗТ терапии и других современных областях практического применения.

**Личный вклад автора.** Выбор тематики, постановка задач, обсуждение всех полученных результатов и формулировка выводов, которые выносятся на защиту, принадлежат автору представленной работы.

Все работы, связанные с исследованиями соединений методами спектроскопии ЯМР высокого разрешения, описанные в диссертации, выполнены автором лично или совместно с сотрудниками, аспирантами и студентами лаборатории ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН. Все работы, связанные с синтезом исследуемых соединений, описанных в диссертации, выполнены совместно с сотрудниками, аспирантами и студентами лаборатории металлокарборанов переходных металлов под руководством д.х.н. проф. Чижевского И.Т. и лаборатории алюминий- и борорганических соединений ИНЭОС РАН под руководством д.х.н. проф. Брегадзе В.И. Рентгеноструктурные исследования полученных металлокарборанов переходных металлов были проведены в лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН под руководством д.х.н. Долгушина Ф.М. и д.х.н. Корлюкова А.А. Исследования каталитической активности полученных металлокарборанов проводились совместно с лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН (д.х.н. Любимов С.Е.) и кафедрой химии нефти (нефтехимического синтеза) Нижегородского Государственного Университета им. Н.И. Лобачевского (д.х.н. проф. Гришин Д.Ф.). Биологические исследования конъюгатов металлокарбороллидов Со и Fe с нуклеозидами проводились совместно с сотрудниками Института медицинской биологии Польской академии наук, Лодзь, Польша (проф. З. Лесниковский).

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на IV Европейской конференции по химии бора (EUROBON IV, Бремен, ФРГ, 2007), XIII международной конференции по химии бора (IMEBORON XIII, Плаца Д'аро, Испания, 2008), Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, РФ, 2008), 10-ой международной конференции по неорганической химии (FIGIPAS 10, Палермо, Италия, 2009), 24-ой международной конференции по металлоорганической химии (ICOMC 24, Тайбей, Тайвань, 2010), международной конференции «Проблемы металлоорганической и координационной химии (V Разуваевские чтения)» (Нижний Новгород, РФ, 2010). 14-ом Азиатском химическом конгрессе (14-АСС, Бангкок, Таиланд 2011), 15-ом международном конгрессе по нейтронозахватной терапии рака (ICNCT-15, Цукуба, Япония, 2012), международной конференции «Металлоорганическая и координационная химия. Фундаментальные и прикладные аспекты» (Нижний Новгород, РФ, 2013), международной конференции «Проблемы органической химии» (ISACS 14, Шанхай, КНР, 2014).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликованы 41 научная работа в научных журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (206 ссылок). Материал диссертации изложен на 304 страницах и включает 3 таблицы, 81 схему и 108 рисунков.

**Гранты и программы.** Диссертационное исследование выполнено в лаборатории ЯМР ИНЭОС РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-32192, 06-03-32172-а 06-03-32459, 08-03-00463, 08-03-91951-ННИО, 09-03-00504, 09-03-00701, 09-03-00211-а, 11-03-00746, 12-03-00102-а, 14-03-00042,) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект № П-7, П-8, П-18.).

### **Основное содержание работы.**

В главе 2 приведены современные методы ЯМР и обсуждена целесообразность и возможность их использования для структурно-химического определения МПМ. Выделены структурные маркеры и сформулированы спектроскопические критерии применимости использованных методов ЯМР. Продемонстрировано применение методов ЯМР на примере выполненных автором структурно-химических исследований МПМ.

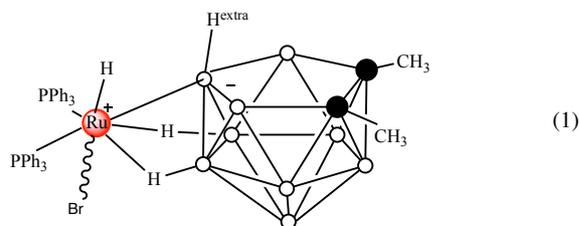
Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) занимает важное место среди физико-химических методов исследования структуры самых разнообразных химических соединений. Популярность метода спектроскопии ЯМР среди исследователей объясняется двумя основными факторами: 1. Неинвазивность исследований методами ЯМР – т.е. исследуемый образец не подвергается никакому разрушительному воздействию в процессе исследования и может быть в дальнейшем использован. 2. Адаптируемость методик под поставленные задачи самого широкого круга в сочетании с информативностью получаемых результатов, недостижимой другими методами.

Металлакарбораны в настоящее время занимают важное место среди всех МОС благодаря своему разнообразию, необычному строению и широким возможностям по применению в таких областях деятельности как медицина, фармацевтика, нефтехимия и нефтехимический синтез, промышленный органический синтез, радиохимия и технология радиоактивных материалов и проч. В этой связи их структурно-химическое определение представляет собой важную научную задачу. Особый интерес представляет изучение структуры и электронного строения комплексов металлакарборанов в классических жидких растворах, поскольку в большинстве промышленных и биофизиологических процессах превращения происходят именно в жидкой фазе. И если в случае твердых кристаллов или порошков наиболее распространенными методами исследования металлакарборанов являются методы РСА, то в растворах это место занимают современные методы спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

**Одномерные методы ЯМР для определения структуры МПМ.** Одномерные методы спектроскопии ЯМР высокого разрешения пользуются в настоящее время широким распространением благодаря прежде всего простоте использования, хорошей наработке методик и информативным результатам эксперимента. Применение этих методов (речь идет прежде всего о спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) для определения структуры МПМ является не только целесообразным, но и абсолютно необходимым условием исследования этой группы соединений на современном уровне научной деятельности.

**ЯМР спектроскопия МПМ на ядре  $^1\text{H}$ .** Спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  (ПМР) наиболее часто занимает ведущее место в современных методах исследования химических соединений методами ЯМР из-за широкой распространенности и высокой магнитной восприимчивости ядер  $^1\text{H}$ , что делает получение и анализ спектров высокого разрешения ЯМР  $^1\text{H}$  быстрым и доступным методом исследования. Первой значимой характеристикой при анализе ЯМР спектров  $^1\text{H}$  является химический сдвиг (положение на относительной частотной шкале) сигнала в спектре (далее ХС). Как известно ХС зависит от магнитного окружения рассматриваемого ядра и является по сути уникальной его характеристикой в данном конкретном окружении в структуре соединения. Это свойство позволяет анализировать структуры соединений фрагментарно, сопоставляя ХС для разных ядер (разных положений протонов) в структуре между собой, обобщать полученные данные на структуру исследуемого соединения / группы соединений в общем, находить какие-либо их структурные особенности. С целью поиска структурных маркеров МПМ нами был проведен анализ основных структурно-определяющих положений протонов в составе структур комплексов МПМ и определены первичные методы ЯМР для их исследования.

**Анализ ХС гидридных положений ядер  $^1\text{H}$  в МПМ.** В металлакарборанах переходных металлов благодаря большому разнообразию состава есть целый ряд характеристичных функциональных положений протонов в структуре (структурных маркеров), которые в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  имеют для соответствующих им сигналов характеристичные значения ХС. Одним из таких характеристичных положений является положение в непосредственной близости к металлу (гидридное положение). Чаще всего сигналы протонов гидридных положений наблюдаются в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  в сильных полях при отрицательных значениях ХС из-за сильного экранирования ядер гидридов электронной плотностью металла. Так, например, нами был проанализирован типичный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  для комплекса Ru с фосфорсодержащими лигандами *экзо-нидо*- строения (1):



Он при 298К выглядит следующим образом:

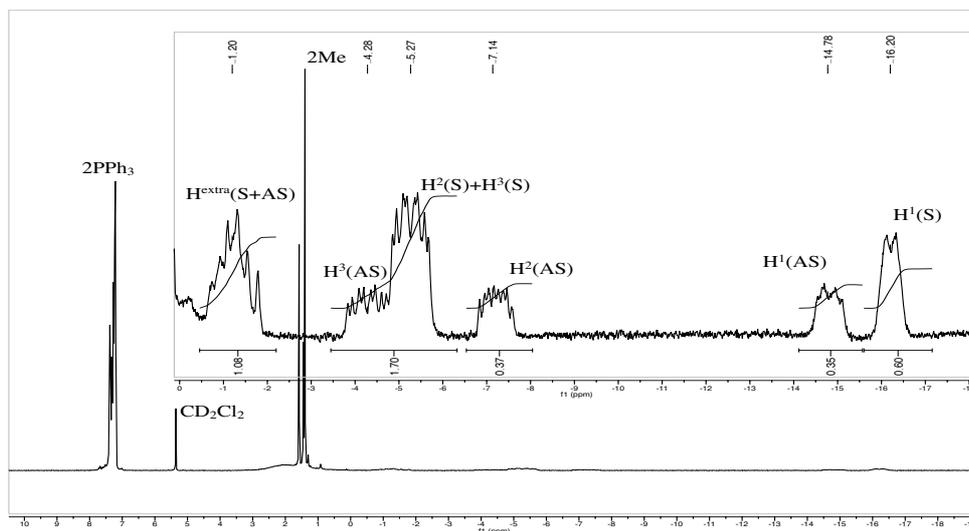
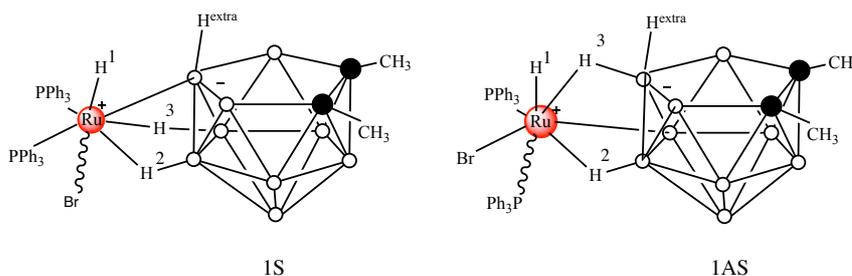


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса (1) при 298К. Развернута гидридная область ХС.

Из рис. 1 видно, что картина не такая простая, как могло показаться на первый взгляд из простого анализа структуры. Это обусловлено следующими факторами:

1. Наличием в растворе образца двух изомеров – симметричного и асимметричного по расположению заместителей у ядра Ru:



2. Наличием спин-спиновых взаимодействий между протонами гидридных положений и окружающими их ядрами  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$

Для отнесения всех сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  в такого рода системах часто необходимо проведение дополнительных специализированных экспериментов. Это могут быть одномерные эксперименты на тяжелых ядрах ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  и проч.), одномерные эксперименты с разного вида декаплингом, двумерные эксперименты ЯМР:  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC и проч., температурные эксперименты динамического ЯМР, кинетические эксперименты, диффузионные эксперименты и многие другие. Подробное

обсуждение как методик проведения этих экспериментальных исследований, так и примеров их применения для исследования МПМ приведено далее в главе 2.

В случае исследования комплекса (1) было предположено, что в сильнополюсной области спектра ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют сигналы не только гидридных терминальных и мостиковых атомов водорода *нидо*-положения ( $\delta = \{-4.0 - -17.0\}$  м.д., рис. 1), но и сигнал экста-водородного положения ( $\delta = -1.20$  м.д.), имеющий значительно менее сильнополюсный ХС в спектре. Для отнесения этих сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  дополнительно зарегистрировали спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (рис. 2):

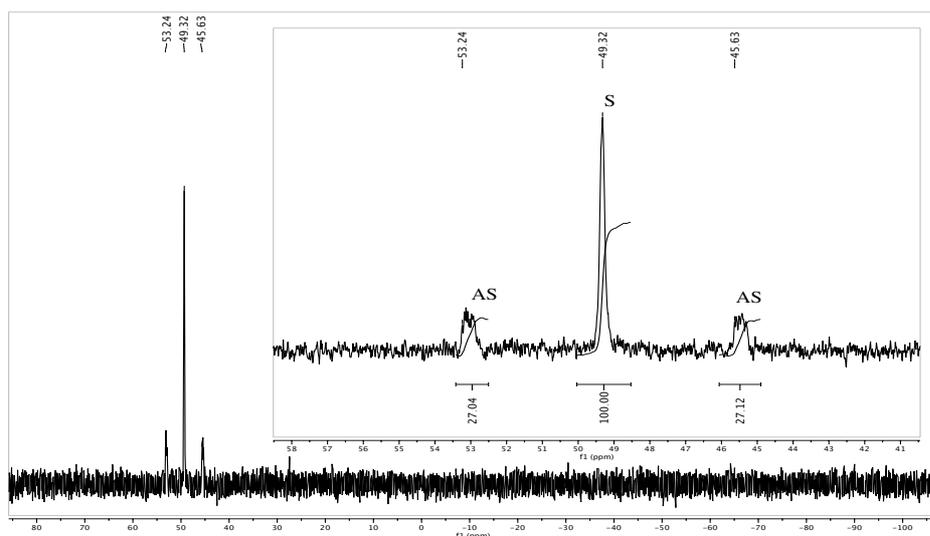
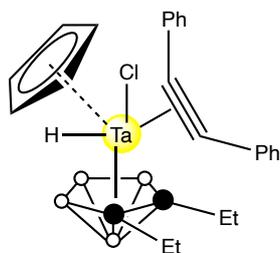


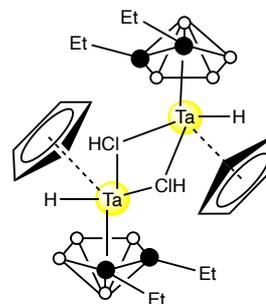
Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплекса (1) при 298К, развернута область  $\delta = \{41-58\}$  м.д.

Из рис. 2 видно, что в образце действительно присутствуют 2 изомера – симметричный (1S) и асимметричный (1AS), сигналы ядер  $^{31}\text{P}$  которого представляют спиновую систему АВ из-за неэквивалентности в этом случае их положения. КССВ  $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$  в этом случае измерить не представляется возможным из-за присутствия в системе других спин-спиновых взаимодействий ядер  $^{31}\text{P}$  с ядрами  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ,  $^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$ . Соотношение между симметричным и асимметричным изомерами составляет примерно 2:1 (рис. 2), асимметричный изомер является минорным продуктом. Таким образом на основе данных спектра ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , а также литературных данных, было сделано полное отнесение сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 1) [22]. Нами было также показано, что в *экзо-нидо*- комплексах металакарборанов разного состава присутствие симметричных и асимметричных изомеров является типичным, как и общий вид гидридной части спектров  $^1\text{H}$  ЯМР.

Как было показано выше, наиболее распространены системы с сигналами гидридных протонов в сильнополюсной части спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . В тоже время известны случаи, когда значения ХС для такого типа положений в соединении нетипичны. Так, например, в комплексе с Та (2) в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдается сигнал Н-Та при  $\delta = 9.23$  м.д.



(2)



(3)

Для комплекса (3) ХС сигналов гидридных протонов имеют значение в еще более слабых полях при  $\delta = 14.51$  м.д.

В большинстве случаев общим для гидридного положения является помимо характерных ХС структурная изолированность гидридных протонов от остальных магнитных спинов протон-углеродного скелета и, как следствие, вытекающий способ определения таких ядер через инверсные гомоядерные/гетероядерные эксперименты ЯМР ( $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -НМВС и др.), где соответствующий сигнал в спектре  $^1\text{H}$  не будет иметь никаких кросс-пиков и соответствующих ему сигналов во второй проекции (в спектре  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ).

Как известно, интенсивность сигналов протонов гидридных положений часто бывает сильно заниженной относительно сигналов протонов других фрагментов структуры. Это объясняется прежде всего более сложными механизмами релаксации таких ядер и, как следствие, более длительными временами релаксации, существенными становятся вклады спин-решеточной релаксации в общий процесс. Таким образом, в стандартном эксперименте ЯМР  $^1\text{H}$  с типичной задержкой между импульсами  $d_1=3-5$ с эти ядра просто не успевают полностью отрелаксировать, что сказывается на интенсивности их сигналов. Все это необходимо с одной стороны учитывать при накоплении и дальнейшем анализе интегральных интенсивностей этих сигналов в спектрах  $^1\text{H}$ , а с другой стороны дает возможность сразу по виду сигналов в спектре отнести их к протонам гидридных положений.

Нами был исследован необычный трехъядерный  $\text{Ir}_3$ -кластер (5), полученный в следующей реакции окисления-кластеризации:

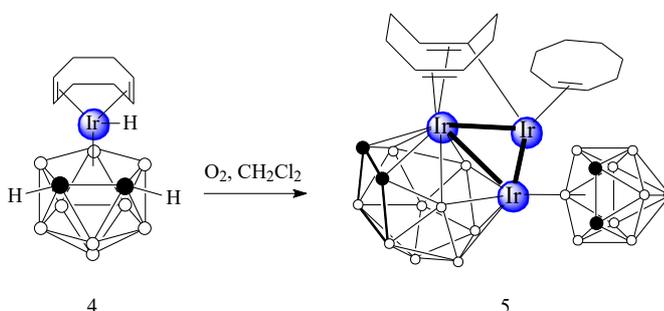


Схема 1.

Исходный иридакарборан (4) в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 3, горизонтальная проекция) имеет один отдельностоящий сигнал в области слабых полей ( $\delta = -8.35$  м.д.), соответствующий гидриднему положению при атоме Ir. Остальные сигналы в этом соединении имеют сильно отличающиеся

от него ХС, значения которых сдвинуты в более слабое поле ( $\delta = 1.00-5.00$  м.д.). Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  нами был получен спектр ЯМР  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC (рис. 3). Из рис. 3 видно, что по двумерным кросс-пикам можно отнести в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 3, горизонтальная проекция) и ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (рис. 3, вертикальная проекция) сигналы  $\text{CH}_2/\text{CH}$ -групп COD лиганда и карборановые  $\text{CH}$ . В последнем случае в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  соответствующий сигнал присутствует на уровне шумов (что объясняется дополнительным спин-спиновым взаимодействием карборановых углеродов с находящимися рядом ядрами  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  каркаса  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ) и не может быть идентифицирован “в прямую” только при анализе одномерного спектра ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  без применения двумерной инверсной гетероядерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC. Такие “фантомные” в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  или  $^1\text{H}$  (в случае, например, групп  $\text{BH}$ ) функциональные положения встречаются в металакарборанах переходных металлов достаточно часто и для своего непрямого определения требуют проведения дополнительных двумерных корреляционных экспериментов или одномерных экспериментов с декаплингом.

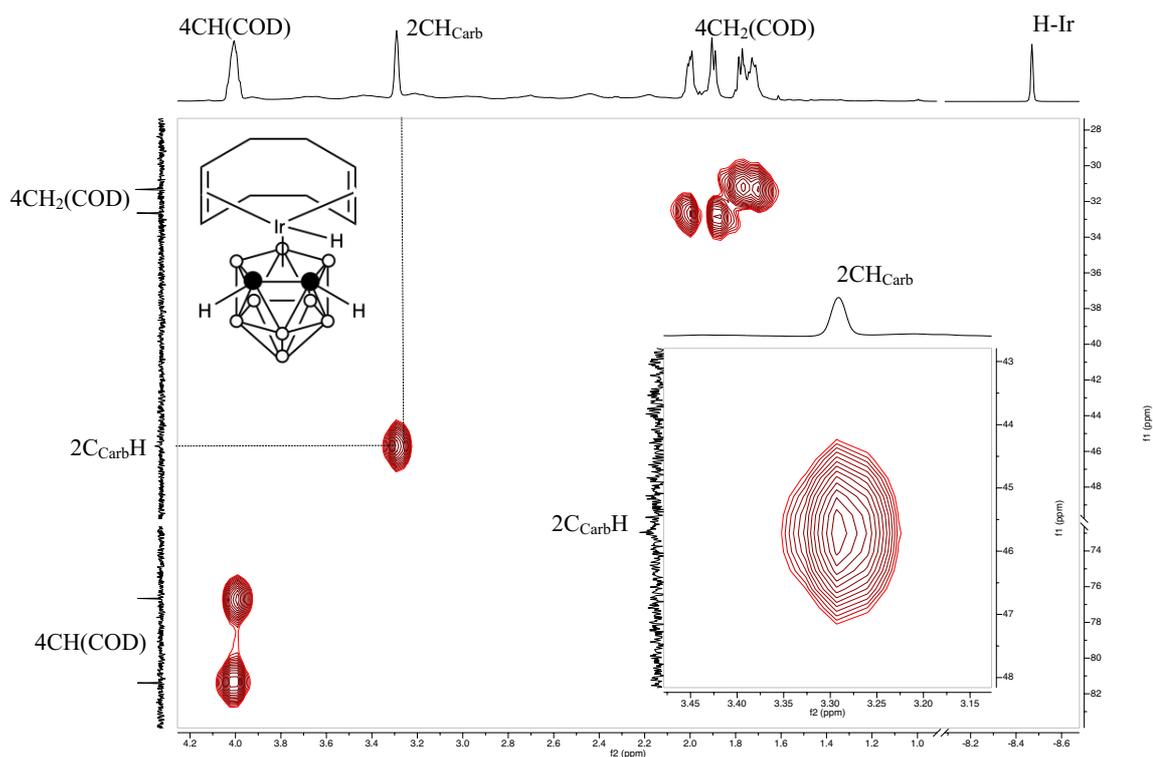


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC иридакарборана (4) в  $\text{C}_6\text{D}_6$  при 298К.

Строение кластера (5) в растворе было исследовано методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . В спектре  $^1\text{H}$  (рис. 4) наблюдались три характеристичных сильнополюных сигнала ( $\delta = -1.54$ ,  $-11.24$  и  $-15.47$  м.д.) интенсивностью 1H каждый (далее  $I=1\text{H}$ ), которые в спектре ЯМР  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY не давали кросс-пиков с сигналами протонов  $\text{C}_8$ -лигандов. Эти сигналы, по всей вероятности, относятся к протонам  $\text{BH}$ -групп, участвующих во взаимодействии с металлом.

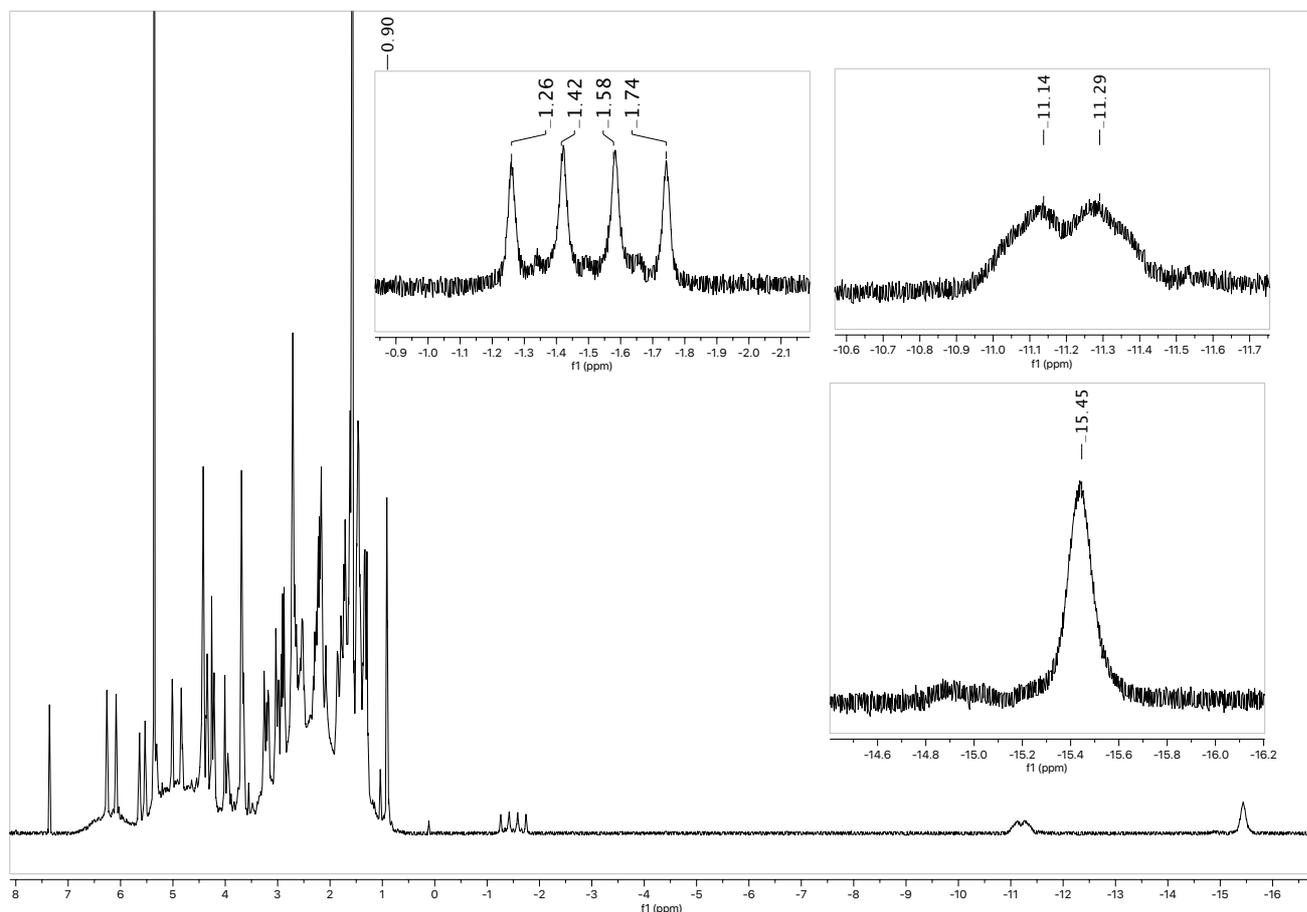


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  кластера (5), развернуты сильнополяные области ХС, содержащие сигналы при  $\delta = -1.5$ ,  $-11.2$  и  $-15.4$  м.д.

Сигналы винильных групп  $\text{C}_8$ -лигандов были отнесены в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta = \{85.63\text{--}56.22\}$  м.д.) и ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta = \{6.05\text{--}4.80\}$  м.д.), так же, как и сигналы четырех неэквивалентных кластерных  $\text{CH}$ -групп. Таким образом по характерным ХС сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  удалось установить строение этого кластерного продукта, которое независимо было подтверждено методами РСА.

**Анализ ХС протонов агостических положений МПМ.** Следующим характеристичным положением ядер  $^1\text{H}$  в металлкарборанах является положение с реализацией агостического взаимодействия между ядрами  $^1\text{H}$  и металлом. В этом случае при сближении этих ядер также происходит сильное экранирование протонов электронной плотностью металла, что приводит к смещению соответствующих сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  в сильное поле (область нулевых/небольших отрицательных ХС). Именно это свойство позволяет экспериментально доказать присутствие агостических взаимодействий в системе, что является ценным для выяснения структуры продуктов и механизмов реакций, если речь идет о переходных нестабильных состояниях.

Интересным примером агостических сдвигов сигналов не только протонов, но и целиком метильных групп в сильные поля являются полученные нами спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  для следующих продуктов:

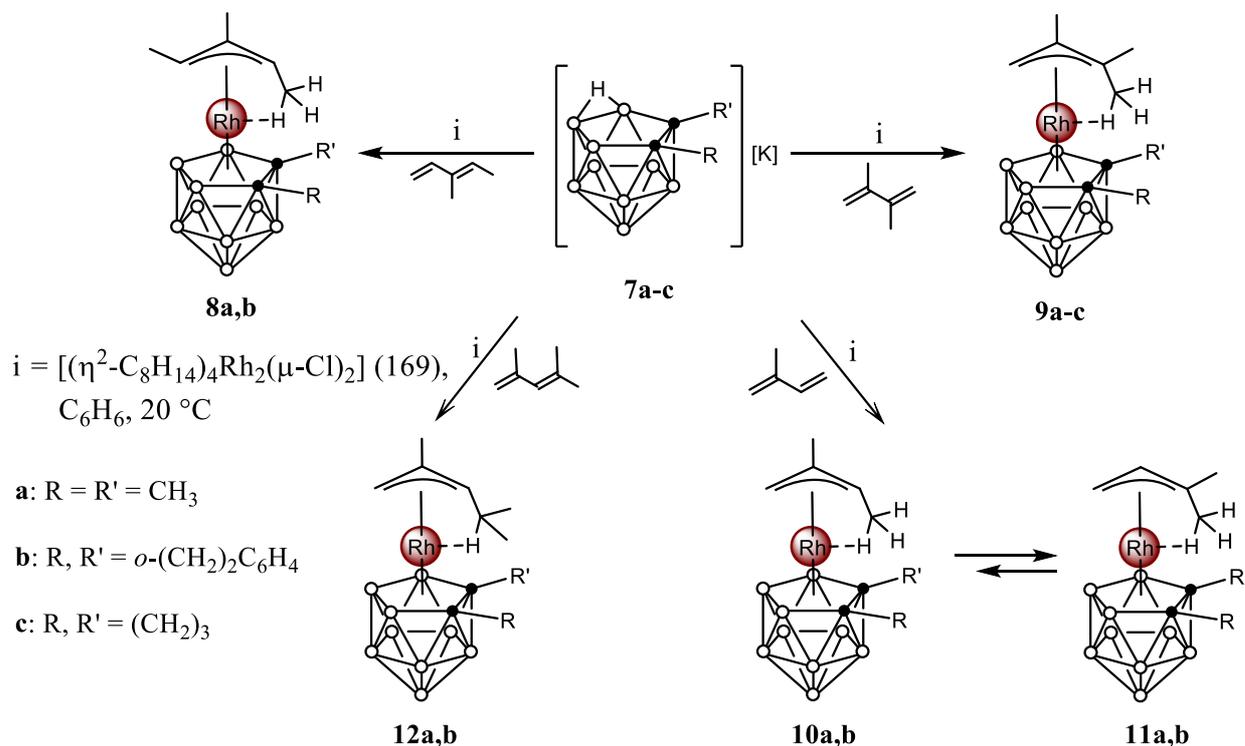


Схема 2.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  каждого из изомерных комплексов (10a/11a) и (10b/11b), а также  $\pi$ -аллильных комплексов (8a,b), (12a,b) и (9a-c) сигналы одной из метильных (или СН-фрагмента изопропильной) групп  $\pi$ -аллильного лиганда проявляются в значительно более сильном поле по сравнению с сигналами любых других групп, например, (9b):  $\delta$  м.д. (295К) = -0.9 ( $\text{CH}_3$ -агост.) и 16,7 ( $\text{CH}_3$ -агост.), (10a):  $\delta$  м.д. (193К) = -0.21 ( $\text{CH}_3$ -агост.) и 12.7 ( $\text{CH}_3$ -агост.); (11a):  $\delta$  (193К) = -0.17 ( $\text{CH}_3$ -агост.) и 18.1 ( $\text{CH}_3$ -агост.); (8a):  $\delta$  м.д. (295К) = +0.29 ( $\text{CH}_3$ -агост.) и +12.8 ( $\text{CH}_3$ -агост.); (12b):  $\delta$  м.д. (295К) = -0.74 ( $\text{CH}$ -агост.) и +27.21 ( $\text{CH}$ -агост.). Обычно сигналы, наблюдаемые в “ближней” сильнополюсной области ЯМР-спектров ( $\delta = \{0.5 - -6.0\}$  м.д.) при отсутствии гидридных и экзо- (эндо-) водородных положений, характерны для металлоорганических комплексов, в которых водородные атомы или группы, образующие эти сигналы, участвуют в агостическом взаимодействии.

В отличие от соединений (8, 12a,b) и (9a-c), комплексы (10) и (11) существуют в растворе в виде смеси изомеров с 1,2-диметилаллильным (10a и 10b) и 1,1-диметилаллильным (11a и 11b) лигандами у атома родия. При этом изомерные комплексы в растворе находятся в равновесии. При понижении температуры образцов смеси комплексов (10) и (11) с 298К до 203К происходит изменение соотношения изомеров в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  от 1:1.5 до 1:2.25 для (10a) и (11a), и от 1:1.1 до 1:1.5 для (10b) и (11b) (рис. 5) соответственно.

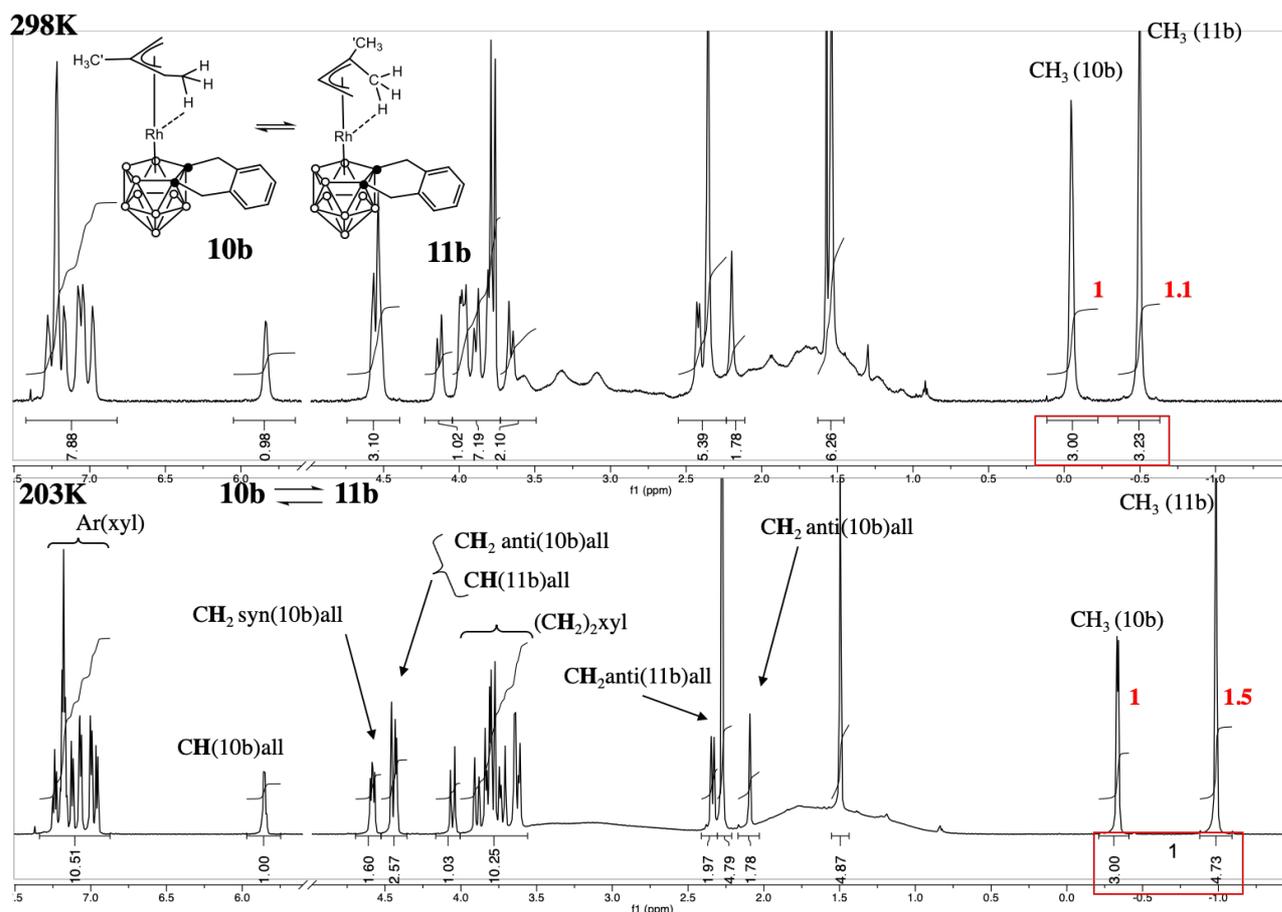


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса  $[3-(1-3-\eta^3)-(C_5H_9)-1,2-\mu-(\text{орто-ксилилен})-3,1,2\text{-клозо-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$  (10b/11b) в  $CD_2Cl_2$  при 298K (вверху) и 203K (внизу).

Из рис. 5 видно, что в данном случае агостические положения в обоих изомерах (10b/11b) занимают протоны метильных групп замещенного аллильного лиганда, сигналы которых в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  отличаются для (10b) и (11b) даже при комнатной температуре, что позволяет провести температурный мониторинг процесса изомеризации и оценить температурную динамику изменения соотношения (10b/11b) в исследуемом образце.

**Анализ ХС эндоводородных атомов МПМ.** Следующим структурным маркером ядер  $^1\text{H}$  в металакарборанах является эндоводородное мостиковое положение с реализацией взаимодействия между ядрами  $^1\text{H}$  и карборановым каркасом. В этом случае также происходит значимый сильнополюсный сдвиг сигналов эндоводородных атомов в область отрицательных ХС в спектрах, обусловленный экранированием ядер эндоводородных атомов электронной плотностью ближних к ним атомов  $^{11}\text{B}$  карборанового каркаса.

Например, для ряда ионных эндоводородных комплексов (13a-d), получаемых по следующей реакции, нами было показано, что в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  проявляются сигналы В-Н-В-мостиковых эндоводородных атомов (в интервале  $\delta = \{-2.59 - -2.91\}$  м.д.) в виде сильно уширенных квадруплетообразных сигналов, что обусловлено спин-спиновым взаимодействием

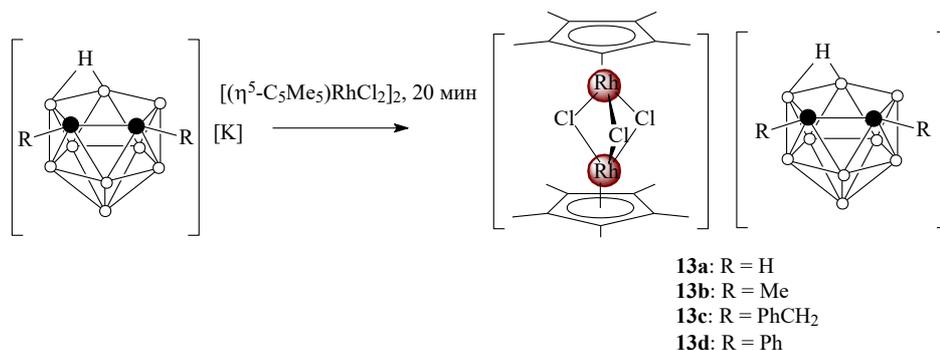


Схема 3.

с ядрами  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  карборанового каркаса. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (13a-d) присутствуют также сигналы карборановых C,C'-заместителей или эквивалентных водородных атомов от СН-кластерных групп (для 13a). Сигналы метильных групп  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  лигандов проявляются в виде слегка уширенных синглетов с  $\delta = \{1.65\text{-}1.70\}$  м.д. В спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  имеется набор дублетных сигналов в типичном для *нидо*-дикарбаундекаборатов диапазоне  $\delta = \{-9.6 - -39.1\}$  м.д. с характерными константами  $J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 130\text{-}170$  Гц.

При дальнейшем стоянии с  $\text{K}[\text{нидо-}7,8\text{-R}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$  в течение 5 дней (13a-d) переходят в соответствующие *клозо*-карбораны (14a-d) – конечные продукты:

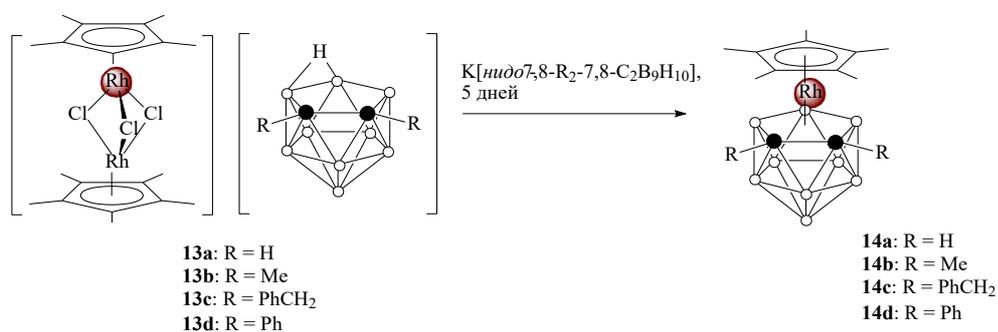


Схема 4.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (14a-d) присутствуют сигналы метильных групп  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -лиганда и сигналы СН/СR карборановых лигандов в обычной для них области  $\delta = \{2.0\text{-}8.0\}$  м.д. В сильнополюсной части спектра с  $\delta < 0$ , в отличие от (13a-d), сигналы отсутствуют, что означает отсутствие эндоводородных атомов в конечных продуктах (14a-d). Отсюда вытекает возможность использования спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  в качестве метода для проведения кинетического мониторинга этой реакции. На основании средневзвешенных величин ХС в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$   $\langle\delta(^{11}\text{B})\rangle = \{-8.6, -5.0, -8.0\}$  м.д. для (14a-c), соответственно, всем комплексам было приписано *клозо*-строение.

Таким образом было доказано, что реакция образования *клозо*-карборанов (14a-d) происходит с образованием промежуточных ионных комплексов (13a-d):

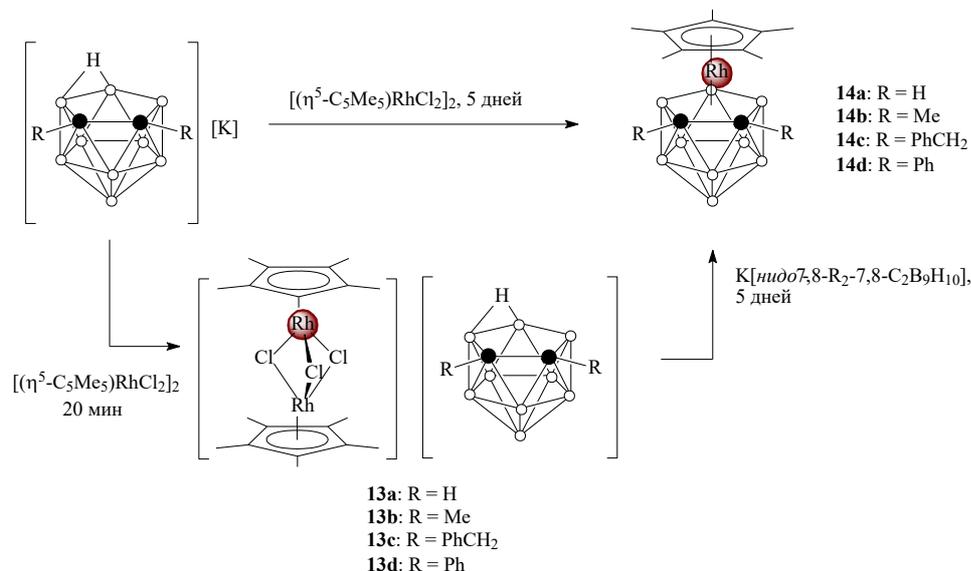


Схема 5.

**Анализ ХС сигналов протонсодержащих заместителей в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H МПМ.** Ценную информацию дает анализ ХС и вида сигналов различных протонсодержащих заместителей в металлокарборанах переходных металлов. Особенно это актуально для аллильных и разного рода ненасыщенных, циклических, несимметричных фрагментов, где очень часто стоит вопрос определения типа координации, смесей изомеров и/или есть различные динамические процессы.

Примером определения диастереотопных протонов метиленовых групп в рацематах металлокарборановых комплексов Rh с циклопентенильными лигандами методами ЯМР <sup>1</sup>H является проведенное нами исследование комплексов (62, 63), полученных по следующей схеме [6]:

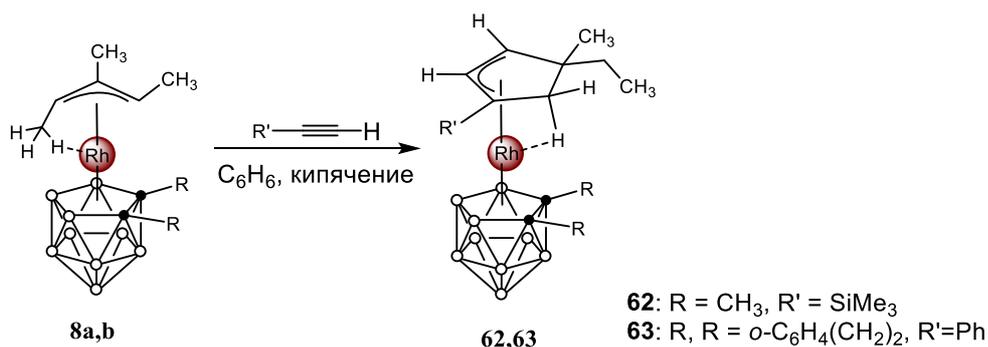


Схема 6

Стоит отметить, что реакция [3+2]-циклоприсоединения с участием комплексов (8a,b) происходит нестереоселективно. С использованием метода ВЭЖХ на хиральной колонке Chiralcel OD на примере комплекса (63) установлено, что продукты циклоприсоединения образуются в виде рацемата (в хроматограмме присутствуют 2 пика). В спектре ЯМР <sup>1</sup>H комплекса (63) наблюдаются сигналы диастереотопных протонов метиленовой группы

этильного фрагмента циклопентенильного лиганда с  $\delta = 1.27$  м.д. и  $1.19$  м.д. в соотношении  $\sim 1:1$  (рис. 6, горизонтальная проекция).

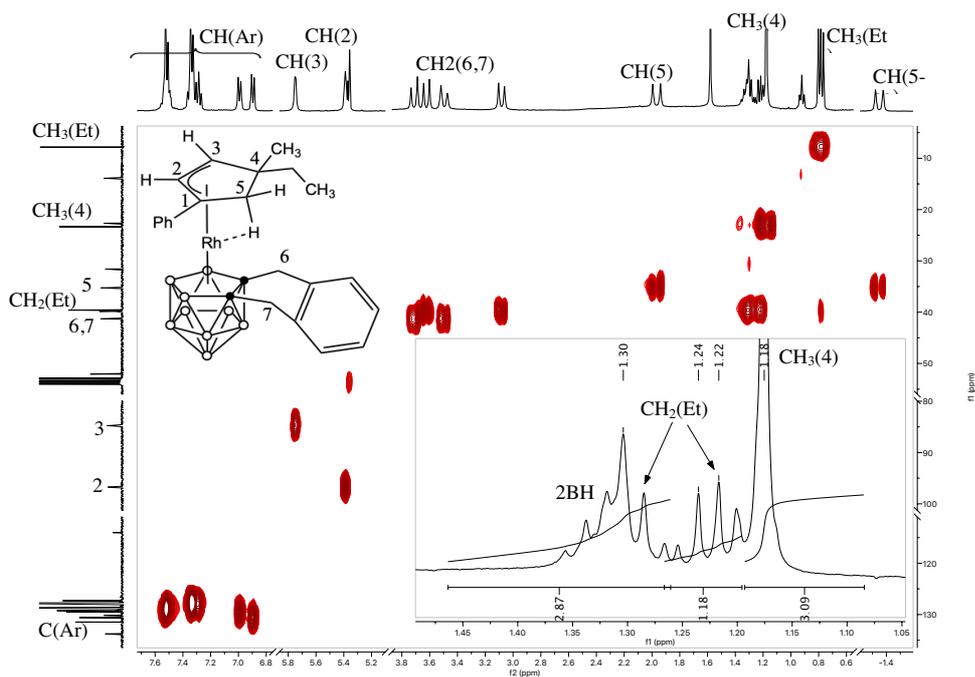


Рис. 6. Спектр ЯМР  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC комплекса (63) в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  при 298К с отнесением сигналов в одномерных спектрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (проекциях).

В спектрах (62, 63) также присутствуют сигналы агостически-связанных с Rh протонов в области сильных полей с ХС от  $-1.2$  до  $-1.5$  м.д., имеющих кросс-пики в спектрах ЯМР  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY с сигналами вторых протонов метиленовой группы положения 5 (рис. 7).

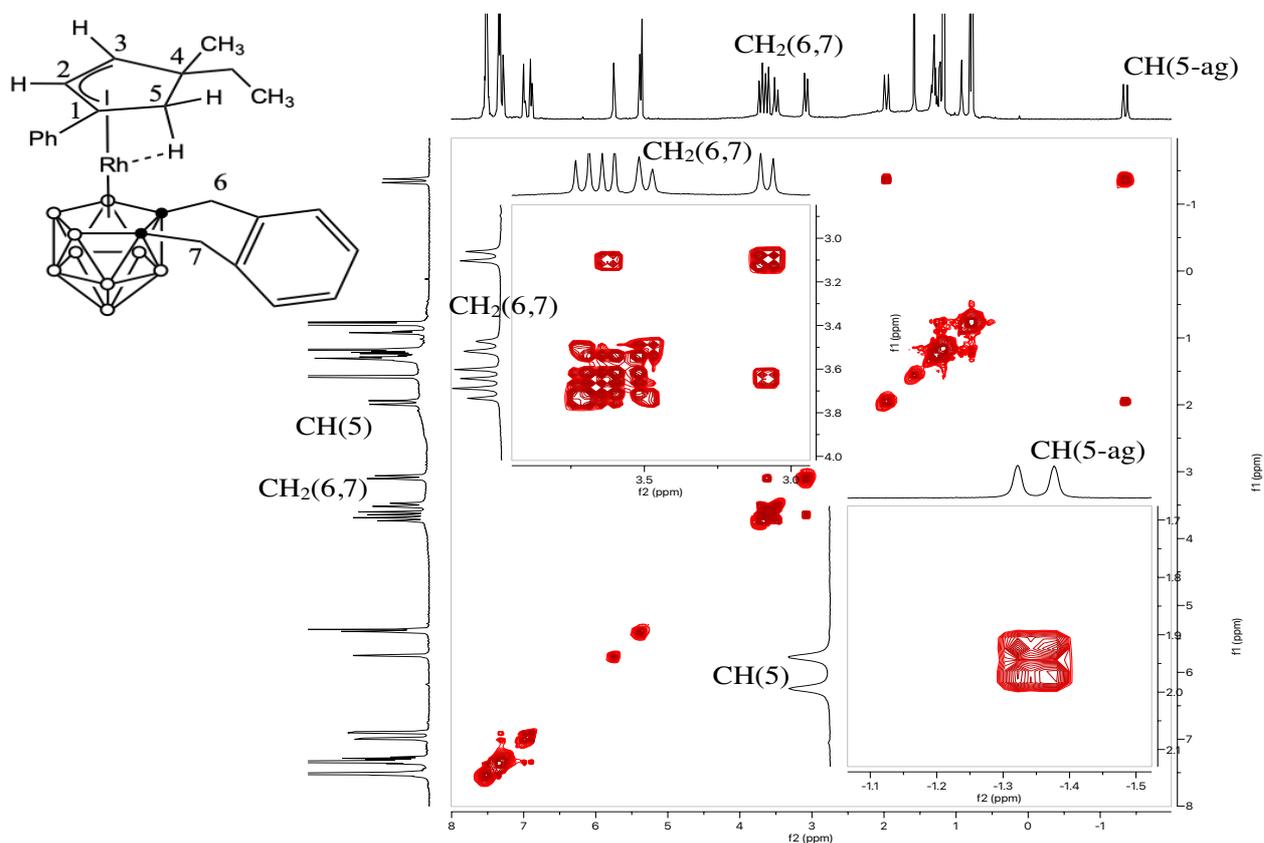


Рис. 7. Спектр ЯМР  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY комплекса (63) в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  при 298К.

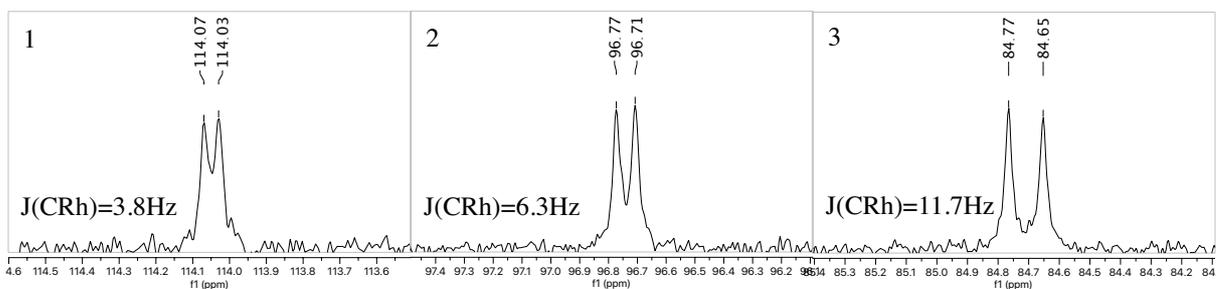


Рис. 8. Фрагменты спектра ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  комплекса (63) в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  при 298К с  $\delta = \{113.6-114.6\}$  м.д. (1),  $\{96.1-97.4\}$  м.д. (2) и  $\{84.0-85.4\}$  м.д. (3) с сигналами положений 1, 2, 3 и значениями КССВ  $J(\text{CRh})$  соответственно.

На рис. 8 приведены 3 фрагмента спектра ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  комплекса (63) с сигналами ядер углерода положений 1, 2, 3. Из рис. 8 видно, что все три сигнала представляют собой дублеты с КССВ  $J=3.8\text{Hz}$  (положение 1),  $6.3\text{Hz}$  (положение 2),  $11.7\text{Hz}$  (положение 3). Это означает, что все три ядра  $^{13}\text{C}$  положений 1-3 участвуют в спин-спиновом взаимодействии с ядром  $^{103}\text{Rh}$ , присутствующим в структуре комплексов (62, 63). Таким образом наличие описанных спин-спиновых взаимодействий  $^{13}\text{C}-^{103}\text{Rh}$  является непрямым доказательством присутствия связанного с ними ядра  $^{103}\text{Rh}$  в структуре комплексов (62, 63) и координации циклопентенильного лиганда по  $\eta^3$ -типу, полученным методами ЯМР спектроскопии без использования технически-нестандартной спектроскопии ЯМР  $^{103}\text{Rh}$ . В данном примере использовали двумерные эксперименты  $^1\text{H}^1\text{H}-\text{COSY}$  и  $^1\text{H}^{13}\text{C}-\text{HSQC}$  в качестве вспомогательных для отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , а анализ спектра ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  позволил сделать выводы о типе координации циклопентенильных лигандов комплексов (62, 63).

**ЯМР спектроскопия МПМ на ядре  $^{11}\text{B}$ .** ЯМР спектроскопия на тяжелых ядрах благодаря разнообразию в элементном составе МПМ является важной группой методов структурно-химического их определения. Одним из таких методов в этой группе оказывается ЯМР спектроскопия на ядрах  $^{11}\text{B}$ . Он занимает особое место в ряду методов исследования МПМ. Это объясняется прежде всего наличием ВН каркаса в структуре этих соединений. Даже поверхностный анализ простых спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  (учет количества сигналов и их распределения по интенсивностям) может дать информацию о строении, симметрии и свойствах МПМ. Традиционно авторы получают спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  для проведения последующего анализа строения заместителей (если таковые имеются) при атомах бора в ВН-каркасах карборанов. Поскольку спин ядра  $^{11}\text{B}$  равен  $3/2$  и высока доля квадрупольной составляющей в релаксации этого ядра, сигналы в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  имеют значительные уширения. Скуденность сигналов ядер  $^{11}\text{B}$  в ЯМР спектрах (в отличие от, например, ядер  $^{13}\text{C}$  или  $^{199}\text{Hg}$ , диапазон ХС в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  обычно составляет менее 50 м.д.) и их большая ширина часто способствует перекрыванию, что делает анализ спектров  $^{11}\text{B}$  затруднительным. В тоже время наблюдается уширение линий в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  из-за изотопного эффекта. Частично положение исправляет возможность проведения эксперимента

с протонной развязкой (за счет сужения мультиплетных сигналов с КССВ В-Н) с дальнейшим совместным анализом спектров ЯМР  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  (подробнее о декаплинге см. ниже). В этом случае можно определить все связанные с протонами положения ядер  $^{11}\text{B}$  в структуре. Хотя времена релаксации ядер  $^{11}\text{B}$  чаще всего много меньше 0.1с, что позволяет проводить быстрые

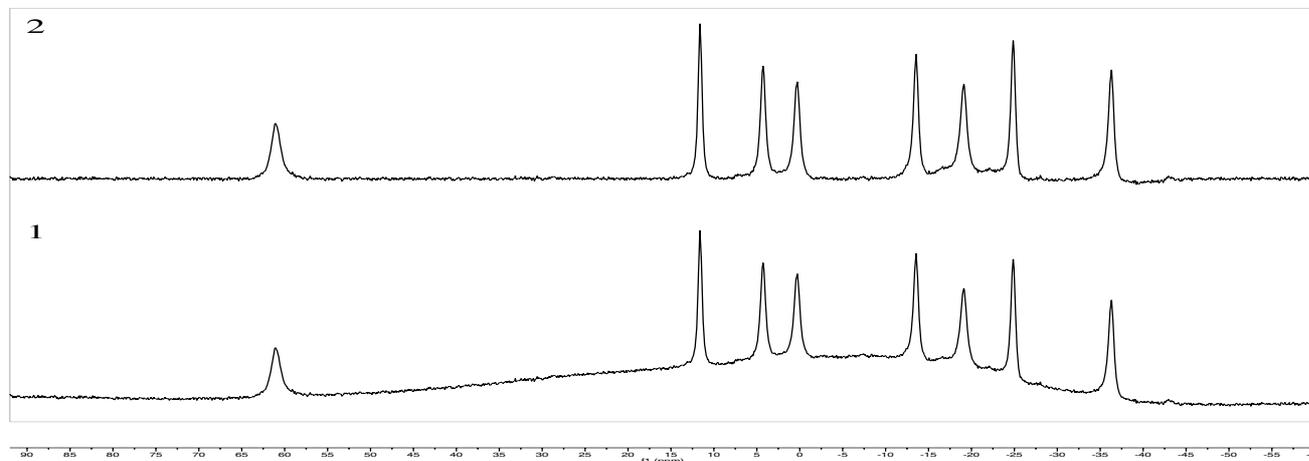


Рис. 9. Пример спектров ЯМР  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  в стеклянной ампуле с детекцией в датчике со стеклянными элементами без (1) и с (2) коррекцией базовой линии. В спектре (1) в диапазоне ХС  $\delta = \{-40 - 55\}$  м.д. виден широкий паразитный сигнал от стеклянных элементов датчика ЯМР спектрометра и ампулы, искажающий базовую линию в спектре.

многократные накопления и частично компенсировать плохое изначально соотношение сигнал-шум из-за уширений в спектрах, существует еще как минимум одно обстоятельство, усложняющее детекцию и последующую интерпретацию откликов ядер  $^{11}\text{B}$ . Это присутствие паразитных, сильно уширенных сигналов от бор-содержащих стеклянных элементов датчика и стеклянных ампул, которые часто перекрываются с сигналами исследуемого соединения. В этом случае происходят сложно-корректируемые искажения базовой линии в спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  (рис. 9), делающие невозможным анализ интегральных интенсивностей в этих спектрах. Особенно это актуально для образцов с малыми концентрациями. Для ликвидации таких сигналов целесообразно по возможности использовать бор-несодержащие кварцевые ампулы и датчики ЯМР со стеклянными элементами из сапфировых стекол.

**Средневзвешенные химические сдвиги  $^{11}\text{B}$  МПМ.** Первой наиболее простой характеристикой спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$ , использовавшейся еще в 1960е годы при исследовании металакарборанов, является так называемый средневзвешенный ХС (СВ ХС), вычисляемый как среднее арифметическое между ХС с наибольшим и наименьшим значением в спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$ . Как показывает практика, значения СВ ХС в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  хорошо коррелируют с типом геометрии комплексов. По их значениям можно отнести исследуемый комплекс к *κлозо-*, *псевдоκлозо-*, *экзо-*, *эндо-*, *арахно-*, *коммо-*, *экзонидо-*, *нидо-* или другой конфигурациям.

Так, например, нами [5] были проведены исследования методами ЯМР  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  комплексов (66-73), полученных ранее методом, основанном на реакции К-солей *нидо-*

дикарбаундекаборатов  $[\text{нидо-7-R-8-R-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{ArAlk}$ ) с  $\mu$ -хлоридными димерами родия и иридия  $[(\eta^4\text{-диен})\text{MCl}]_2$  ((64):  $\text{M} = \text{Rh}$ , (65):  $\text{M} = \text{Ir}$ ; диен = COD) в смеси бензол-этанол 4:1 при 20 °C. [5]:

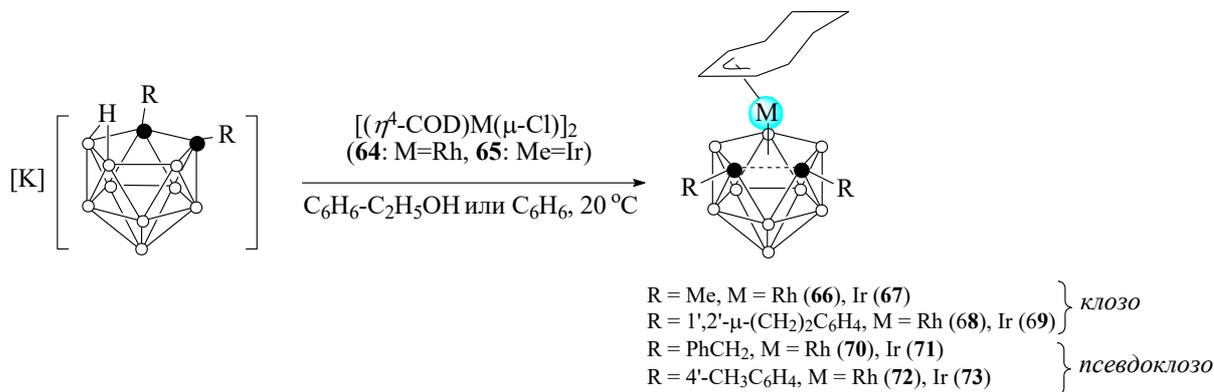


Схема 7. В отличие от *клозо*- комплексов полиэдрическая С...С связь в *псевдоклозо*-металлакарборанах разорвана.

В данном случае СВ ХС  $\langle \delta(^{11}\text{B}) \rangle$  в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  для комплекса (72) составляет +4.30 м.д., что хорошо коррелирует с *псевдоклозо*- кластерной геометрией этого комплекса. Смещение в более сильное поле величины СВ ХС  $\langle \delta(^{11}\text{B}) \rangle = +1.54$  м.д. для иридиевого комплекса (73) находится в рамках общей тенденции иридакарборановых кластеров иметь меньший СВ ХС  $\langle \delta(^{11}\text{B}) \rangle$  по сравнению с родиевыми аналогами. Для *клозо*-продуктов (66-69) СВ ХС находятся в диапазоне более сильных полей  $\delta = \{-5 - -8\}$  м.д., что значительно отличается от *псевдоклозо*-продуктов.

**Симметрия в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  МПМ.** Следующей важной характеристикой в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  является распределение наблюдаемых сигналов по интенсивностям. Например, анализом этого распределения можно определить какой именно из двух изомеров моноанионов (77, 78), выделенных в виде тетраметиламмониевых солей, присутствует в образце:

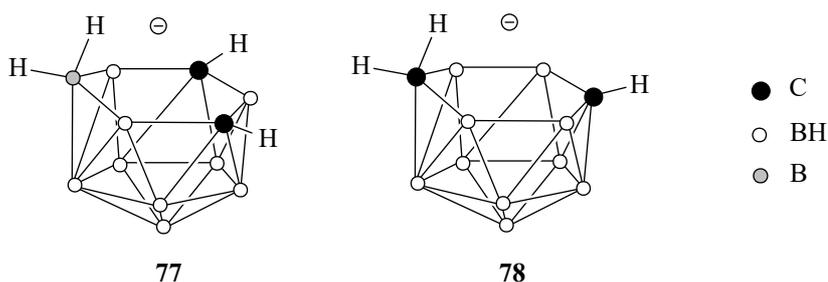


Схема 8. Предполагаемые структуры моноанионов  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$ .

Моноанион (77) представляет собой *нидо*-12-вершинный полиэдр (схема 8, слева), строение которого было подтверждено данными ЯМР спектроскопии. В спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  моноаниона (77) проявляются дублетные сигналы от четырех неэквивалентных и трех попарно эквивалентных атомов бора с соотношением интенсивностей этих сигналов в спектре (с учетом перекрытых сигналов) 1:2:1:2:1:3. Строение (78) определено на основании данных спектра ЯМР  $^{11}\text{B}$ , в котором наблюдались шесть дублетов с относительной интенсивностью 2:1:1:2:2:2, что

соответствует молекуле с двумя неэквивалентными и четырьмя парами эквивалентных атомов бора (схема 8, справа).

**Установление строения заместителей в карборановом каркасе МПМ.** Спектроскопия ЯМР  $^{11}\text{B}$  позволяет решать не только задачу определения строения карборанового каркаса, включая определение взаимного расположения атомов углерода в нем, но и особняком стоящие задачи определения положения и вида заместителей в нем. Например у комплекса **W** (98) наличие и положение диэтилоксильной группы, играющей роль заряд-компенсирующего заместителя, было доказано по отсутствию КССВ  $^1\text{J}(\text{B}-\text{H})$  одного из сигналов бора с протоном, находящегося в слабополюной ( $\delta \sim +20.3$  м.д.) области спектра ЯМР  $^{11}\text{B}$ , тогда как сигналы остальных атомов бора карборанового лиганда проявляются в спектре в виде дублетов с  $^1\text{J}(\text{B}-\text{H}) > 100$  Гц в области  $\delta = \{-2.0 - -17.6\}$  м.д. Такой слабополюный сдвиг сигнала замещенного ядра  $^{11}\text{B}$  в каркасе объясняется не только влиянием его заместителя, но и близостью к карбонильным лигандам металла, что, в сочетании с распределением сигналов по интенсивностям 1:1:2:1:2:1:1:1 в спектре ЯМР  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ , дает возможность однозначного определения структуры заряд-компенсированного комплекса (98):

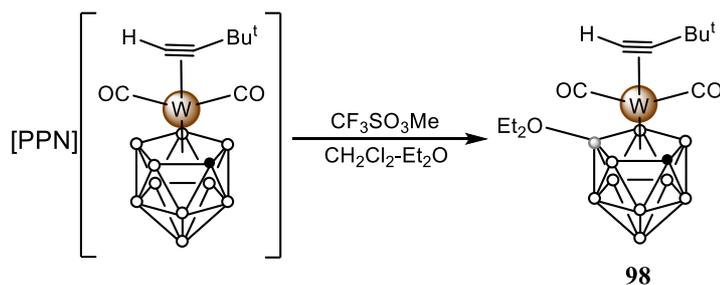


Схема 9.

**ЯМР спектроскопия МПМ на ядре  $^{13}\text{C}$ .** Спектроскопия ЯМР на ядре  $^{13}\text{C}$ , несмотря на малое содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  и относительно низкую его магнитную восприимчивость и как следствие плохую чувствительность, занимает важное место в ряду методов исследования МОС в общем и в частности МПМ, поскольку во многих случаях исследование именно строения углерод-содержащих фрагментов является принципиальным вопросом для определения структуры металлокарборанов в целом.

Для увеличения соотношения сигнал/шум в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  в настоящее время широко применяют разные методики подавления спин-спиновых взаимодействий ядер  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ , насыщением последних мягкими электромагнитными импульсами с использованием эффектов переноса чувствительности с ядер  $^1\text{H}$  на ядра  $^{13}\text{C}$ . При этом происходит потеря информации о мультиплетах, спин-спиновых взаимодействиях С-Н и интенсивности сигналов разных положений углеродных ядер претерпевают искажения, что не дает возможности проведения анализа их интегральных соотношений и количественного анализа. Количественные задачи в этой области встречаются нечасто и в основном сводятся к изучению соотношений продуктов в

разных динамических процессах в растворах. Для их решения успешно применяются специальные экспериментальные методики.

Примером определения металлокарборанов иридия методами ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  является проведенное нами исследование структуры  $(\pi\text{-аллил})\text{-}\kappa\text{лозо-иридакарборанов}$   $[3\text{-}\{(1\text{-}3\text{-}\eta^3)\text{-}1,2,3\text{-}\text{триметилаллил}\}\text{-}1,2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^2\text{-}(1',2'\text{-ксилилен})\}\text{-}3,1,2\text{-}\kappa\text{лозо-IrC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$  (125) и  $[3\text{-}\{(1\text{-}3\text{-}\eta^3)\text{-}1\text{-}\text{изопропил-}2\text{-метилаллил}\}\text{-}1,2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^2\text{-}(1',2'\text{-ксилилен})\}\text{-}3,1,2\text{-}\kappa\text{лозо-IrC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$  (126), полученных нами в реакции комплексов (123) и (124) с К-солью *нидо*-карборана (7b):

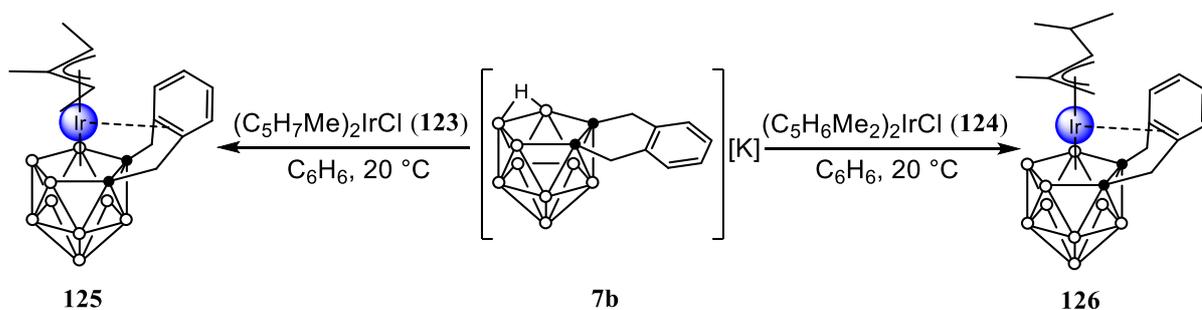


Схема 10.

Методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  установлено, что 16-электронный атом металла в этих комплексах стабилизирован путем специфического взаимодействия с  $\pi$ -электронами *орто*-ксилиленового заместителя в карборановом лиганде.

В обоих случаях спектры ЯМР  $^1\text{H}$  свидетельствуют о син-конфигурации заместителей в аллильных лигандах комплексов (125) и (126), что исключает возможность агостической связи  $\text{R}_2\text{C-H}\dots\text{Ir}$  ( $\text{R} = \text{H}$  или  $\text{Me}$ ). В тоже время, положение слабоинтенсивных сигналов *инсо*-углеродных атомов *орто*-ксилиленового заместителя в карборане в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125) и (126) ( $\delta = 123.0$  м.д. для (125) и 121.57, 121.50 м.д. для (126)) может свидетельствовать о существовании в комплексах дополнительной координации атома иридия с ароматическим заместителем. ХС сигналов *инсо*-углеродных атомов ароматического заместителя в спектрах (125) и (126) практически совпадают с ХС аналогичных сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta = 123.6$  и 120.8 м.д.) известного  $(\eta^3\text{-циклооктенил})\text{-}\kappa\text{лозо-иридакарборана}$ ,  $[3\text{-}\{\eta^3\text{-}(1\text{-}\text{экзо-CH}_2\text{-}5\text{-MeC}_8\text{H}_{12})\}\text{-}1,2\text{-}\mu\text{-}\{\eta^2\text{-}(1',2'\text{-ксилилен})\}\text{-}3,1,2\text{-}\kappa\text{лозо-IrC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ , где  $\eta^2$ -координация металл-ароматического заместитель строго установлена ранее методом РСА.

**ЯМР спектроскопия МПМ на ядре  $^{31}\text{P}$ .** Спектроскопия ЯМР  $^{31}\text{P}$  давно активно применяется для определения структуры металлокарборанов с фосфорсодержащими лигандами. Такие соединения показали свою активность в различных каталитических процессах, широко применяемых в современной нефтехимической, химической промышленности и органическом синтезе. Аналогично спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ , наиболее распространенным методом спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  является анализ изменения магнитного окружения ядер  $^{31}\text{P}$  (вследствие координации, каких либо необратимых химических или динамических процессов) по изменению

ХС сигналов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Следует отметить, что также, как и в спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ , для упрощения спектров и улучшения соотношения сигнал/шум (а значит уменьшения времени накопления спектра) широко применяются техники развязки от ядер  $^1\text{H}$ . Однако, поскольку ядро  $^{31}\text{P}$  имеет большую природную распространенность, чем ядро  $^{13}\text{C}$ , наиболее ценную структурную информацию обычно получают из сравнения спектров ЯМР  $^{31}\text{P}/^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  и  $^1\text{H}/^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ . Также, для отнесения сигналов при необходимости можно использовать двумерные методы  $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HSQC,  $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HMBC,  $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HOESY,  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY.

Например, методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  и  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  нами были исследованы [26] диамагнитные комплексы Co с *dppe*, *dppr* лигандами, полученные в следующей реакции:

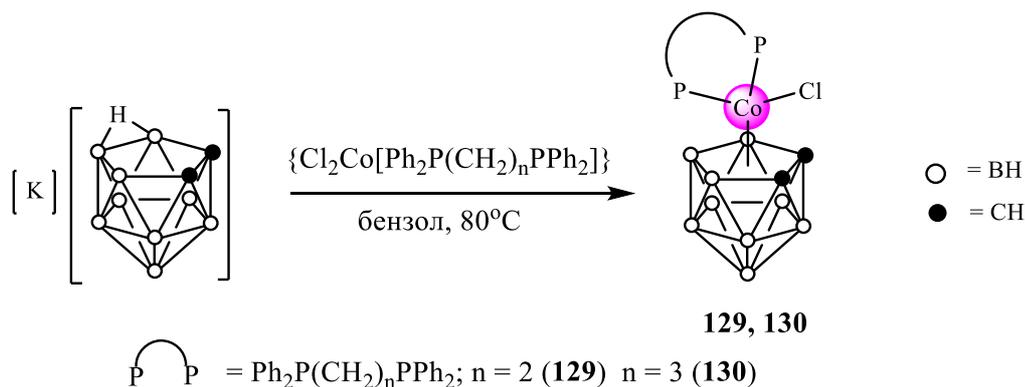


Схема 11.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов (129) и (130) наблюдаются характерные мультиплетные сигналы  $\text{CH}_2$ -мостиков дифосфиновых лигандов ( $\delta = \{1.9-3.0\}$  м.д.), в ароматической области спектра набор сигналов от фенильных групп и сигналы карборановых  $\text{CH}$ -групп в виде несколько уширенных с  $I=2\text{H}$  синглетов с  $\delta = 3.56$  и  $3.50$  м.д., соответственно. О наличии в комплексах (129) и (130) координированных дифосфиновых лигандов свидетельствуют и данные спектров ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , где сигналы от *dppe* и *dppr* лигандов проявляются в виде слегка уширенных синглетов с  $\delta = 69.3$  и  $24,3$  м.д., соответственно. Следует отметить, что в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  катионных комплексов  $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)\text{Co}^{\text{III}}\text{Cp}][\text{BF}_4]$  ( $n = 2$  и  $3$ ), близких аналогов полученных нами соединений (129) и (130), также наблюдается существенное различие в ХС сигналов от *dppe* и *dppr* лигандов. Данные спектров ЯМР  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  согласуются со строением комплексов (129) и (130), которое было подтверждено методом РСА.

**Спектроскопия ЯМР на ядрах металлов МПМ.** Кроме традиционных одномерных методов ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , для исследования МПМ применяются и методы ЯМР на ядрах металлов, входящих в их состав. Наличие таких ядер в структуре исследуемого соединения часто дает возможность определить нюансы его строения, которые не могут быть определены никакими другими методами. В литературе известны исследования металлакарборановых комплексов методами ЯМР на ядрах  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag}$ ,  $^{189}\text{Os}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{183}\text{W}$ ,  $^{95}\text{Mo}$  и др.

Типичным примером таких экспериментов является спектроскопия ЯМР на ядре  $^{119}\text{Sn}$ . Это ядро имеет спин  $1/2$ , узкие сигналы в спектрах и характеризуется наилучшей чувствительностью среди всех изотопов Sn, а также имеет значимые КССВ с основными магнитными ядрами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и др.

Особым случаем является применение спектроскопии ЯМР на ядре  $^{103}\text{Rh}$  для определения родакарборанов. Поскольку резонансная частота  $^{103}\text{Rh}$  меньше, чем стандартный диапазон частот детекции современных широкополосных датчиков ЯМР, прямые методы ЯМР в этом случае неактуальны. Используют, как правило, углубленный анализ спектров  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  для нахождения КССВ  $^{103}\text{Rh}-^1\text{H}/^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C}$  (примеры определения комплексов (63, 72) см. выше). Типичные значения этих констант позволяют легко определять соответствующие мультиплеты в спектрах и делать выводы о строении Rh-содержащих фрагментов.

### **Специализированные одномерные методы ЯМР для определения структуры МПМ.**

**Гетероядерный декаплинг.** Применение разных техник декаплинга (подавления или развязки) в современной ЯМР спектроскопии является повсеместным. Исторически декаплинг был использован прежде всего для усовершенствования методик накопления спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  путем повышения соотношения сигнал/шум за счёт сужения сигналов ядер  $^{13}\text{C}$ , переноса чувствительности с ядер  $^1\text{H}$  на ядра  $^{13}\text{C}$ , уменьшения времени регистрации и упрощения вида спектров отказом от анализа мультиплетности и КССВ  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ . В настоящее время спектроскопия ЯМР на тяжелых ядрах в подавляющем числе случаев включает в себя получение спектров с декаплингом в первую очередь ядер  $^1\text{H}$ . Это обусловлено прежде всего их большой распространенностью и, как следствие, наиболее часто наблюдаемыми спин-спиновыми взаимодействиями типа X- $^1\text{H}$ , где X – регистрируемое тяжелое ядро.

Наиболее распространенным способом подавления ядер протонов является так называемый CPD-декаплинг, осуществляемый композитной импульсной последовательностью, применяемой в протонном канале. В зависимости от поставленной задачи в данном случае можно настраивать перенос чувствительности с ядер протонов на ядра X, что позволяет в ряде случаев добиться многократного увеличения соотношения сигнал/шум в получаемом спектре.

Применительно к металлокарборанам, содержащим помимо  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  еще и  $^{11}\text{B}$ , часто  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  и прочие тяжелые ядра, использование декаплинга выходит на более тонкий, сильноспецифичный для каждого ядра и каждой задачи уровень. Речь прежде всего идет об установлении структурных фрагментов и связей между ними в общей структуре с помощью анализа соответствующих спектров, зарегистрированных с подавлением определенного вида и без него. Различия в этих спектрах могут дать информацию о строении как изучаемого фрагмента, так и о структуре в целом.

Самым простым случаем, широко применяемым в современных исследованиях, является получение и сравнительный анализ спектров ЯМР  $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ , когда по разнице в мультиплетности сигналов можно судить о наличии прямой связи ВН в исследуемом металлокарборане. Отсутствие такой связи (синглетный сигнал  $^{11}\text{B}$  в спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$ ), как правило, свидетельствует о наличии заместителя в исследуемом положении карборанового каркаса и тем самым об отсутствии прямого спин-спинового взаимодействия В-Н. Далее, сопоставляя ХС сигналов, данные по средним ХС  $^{11}\text{B}$ , а также распределение сигналов по интенсивностям, можно определить в каком именно положении карборанового каркаса находится заместитель. Здесь также полезно использовать двумерные эксперименты ЯМР  $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ -COSY/ $^1\text{H}^{11}\text{B}$ -HSQC для выявления связей ядра  $^{11}\text{B}$  замещенного положения.

Интересным методом исследования фосфорсодержащих металлокарборанов является спектроскопия  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ , где ядра фосфора можно насыщать широкополосными или селективными последовательностями импульсов для получения совершенно разных результатов. В первом случае подавляются спин-спиновые взаимодействия ядер  $^1\text{H}$  со всеми ядрами  $^{31}\text{P}$  структуры, тогда как во втором случае только с теми, которые были выбраны в каждом эксперименте. Полученная совокупность экспериментальных спектров по сути является аналогом двумерной корреляции  $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HSQC (имеется ввиду массива ее одномерных спектров) в экспресс-варианте (подробнее о двумерных методах см. ниже).

Примером использования методик селективного подавления ядер  $^{31}\text{P}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  является проведенное нами [10] исследование биядерных комплексов Ru-Rh / Ru-Cu, синтезированных по след. схеме:

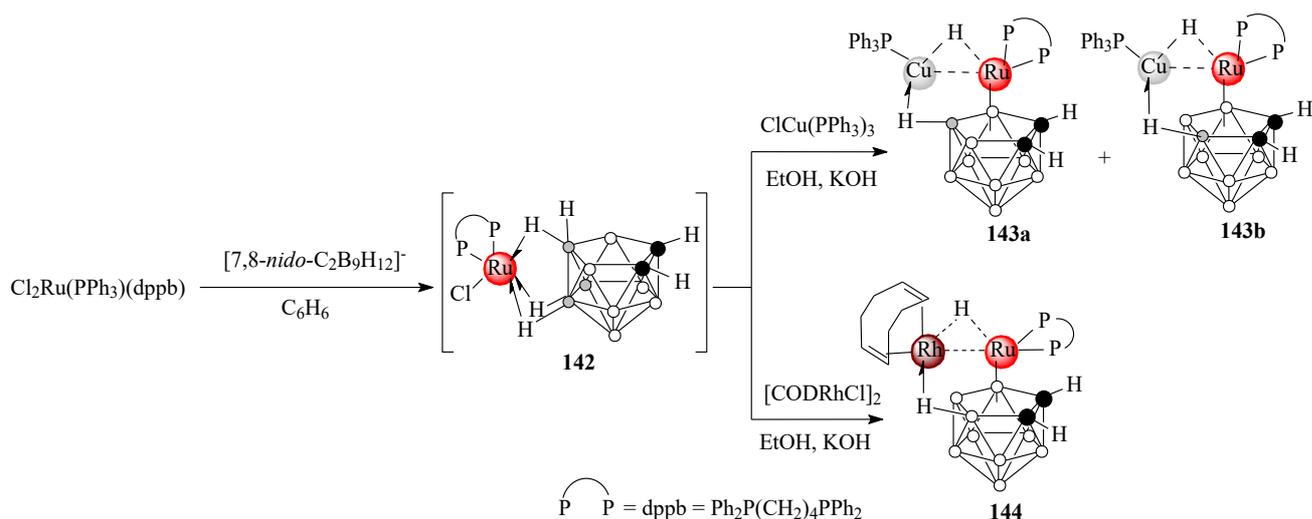


Схема 12.

Строение (143a) и (143b) в растворе  $\text{C}_6\text{D}_6$  в виде смеси изомеров (~3:1) исследовали методом ЯМР спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ,  $^1\text{H}\{\text{sel-}^{31}\text{P}\}$  (рис. 11). В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  наблюдаются две пары синглетов – сигналы от атомов фосфора  $\text{PPh}_3$  лигандов у атома меди ( $\delta = 4.05$  и  $3.30$  м.д. для (143a) и (143b) соответственно) и сигналы координированного dppb лиганда

у Ru центра ( $\delta = 48.5$  для (143a) и  $\delta = 53.9$  м.д. для (143b) (рис. 12). В сильнополюсной области спектра ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдается два дублет-триплетных сигнала от мостиковых гидридов Cu-H-Ru с  $\delta = -9.38$  м.д. (основной изомер (143a)) и  $-8.45$  м.д. (минорный изомер (143b)) (рис. 11a); широкополосное подавление по ядрам  $^{31}\text{P}$  преобразует гидридные сигналы в синглеты (рис. 11b). Эксперимент ЯМР с селективным подавлением по ядрам фосфора дает следующие результаты: подавление по ядрам  $^{31}\text{P}$  от dppb лигандов каждого из изомеров приводит к преобразованию соответствующего гидридного сигнала в сильнополюсной области спектра ЯМР  $^1\text{H}$  в дублет с КССВ  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}-\text{PPh}_3) = 10.0\text{Гц}$  (основной изомер (143a)) или  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}-\text{PPh}_3)=8.5\text{Гц}$  (минорный изомер (143b)) (рис. 11c-d). Селективное подавление по каждому отдельному сигналу от атома фосфора  $\text{PPh}_3$  лиганда оказалось невозможным в связи с их близким расположением в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Таким образом, был получен только спектр с подавлением по обоим сигналам от ядер фосфора в области  $\delta = \{3.3 - 4.05\}$  м.д. При этом оба сигнала в сильнополюсной области ЯМР  $^1\text{H}$  спектра преобразовались в триплеты с КССВ  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}-\text{dppb}) = 24.9\text{Гц}$  для основного изомера (143a) и  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}-\text{dppb}) = 25.4\text{Гц}$  для минорного (143b) (рис. 11e). Так в результате проведенных экспериментов с разными вариантами подавления ядер  $^{31}\text{P}$  нам удалось описать мультиплетные сигналы исходного спектра ЯМР  $^1\text{H}$ .

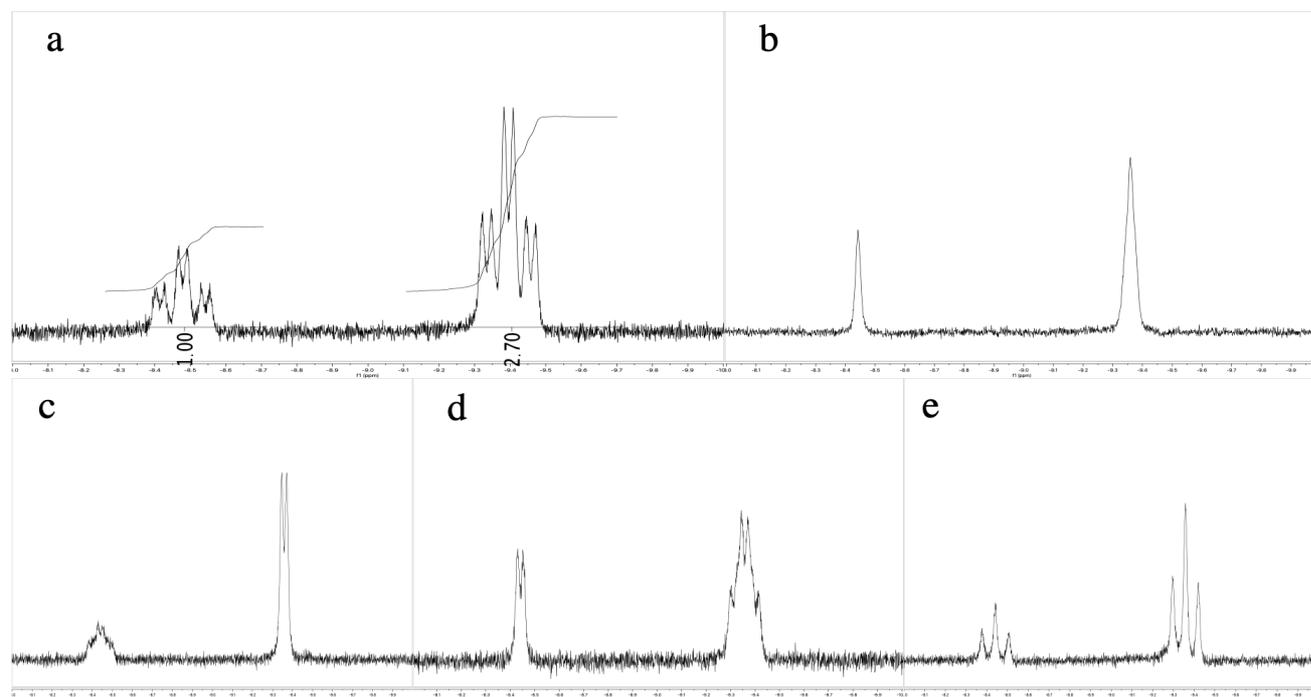


Рис. 11 а-е. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  (гидридная область) смеси комплексов (143a) и (143b): (а) ЯМР  $^1\text{H}$  (в спектре указаны интегральные интенсивности сигналов изомеров (143a) и (143b)); (б) ЯМР  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ , широкополосное подавление; (с) спектр ЯМР  $^1\text{H}\{\text{sel-}^{31}\text{P}\}$ , селективное подавление по ядрам  $^{31}\text{P}$  dppb лиганда основного изомера (143a); (д) спектр ЯМР  $^1\text{H}\{\text{sel-}^{31}\text{P}\}$ , селективное подавление по ядрам  $^{31}\text{P}$  dppb лиганда минорного изомера (143b); (е) спектр ЯМР  $^1\text{H}\{\text{sel-}^{31}\text{P}\}$ , селективное подавление по ядрам фосфора  $\text{PPh}_3$ -лигандов обоих изомеров (143a) и (143b).

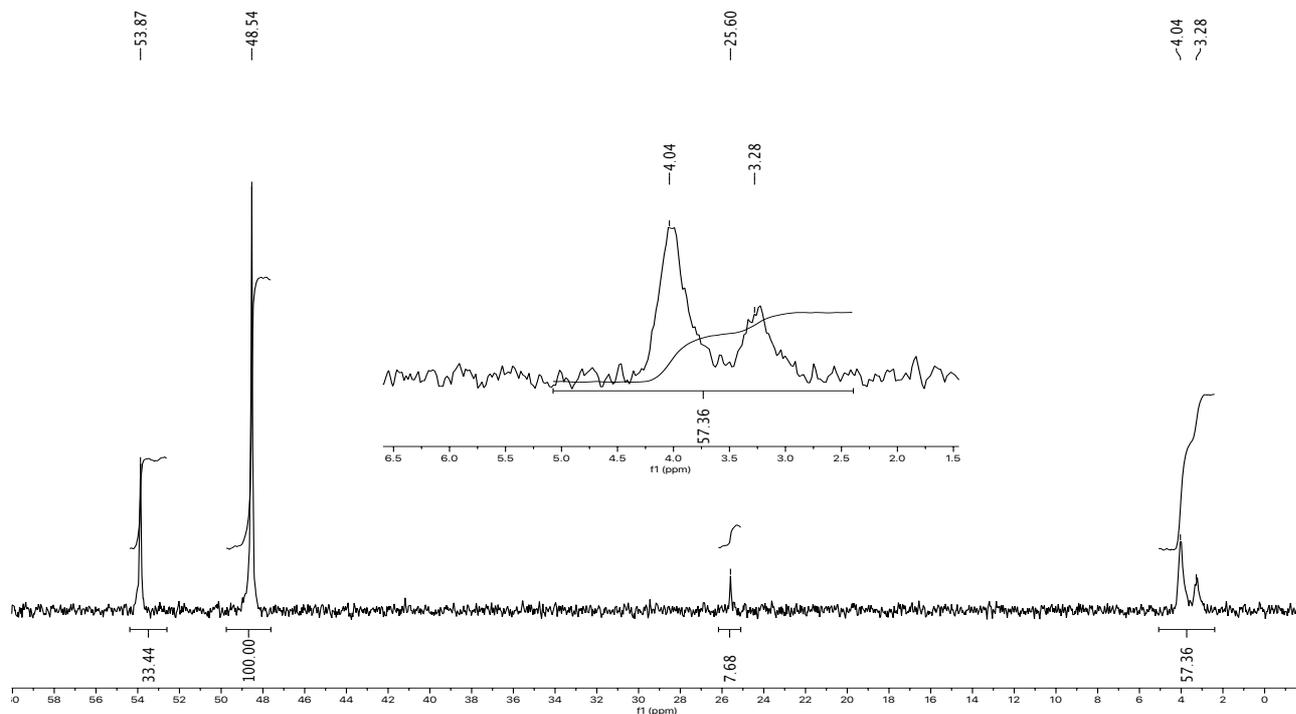


Рис. 12. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплексов (143a,b) с растяжкой области  $\delta = \{1.5 - 6.5\}$  м.д.

Несмотря на наличие в кристаллической структуре комплекса (143a) связи В-Н...Cu, мостиковый гидрид не проявляется в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  смеси (143a,b) в области  $\delta = \{-20 - 0\}$  м.д. Это связано с тем, что данный сигнал претерпевает сильное уширение за счет спин-спинового взаимодействия  $^1\text{H}$  с рядом находящимися магнитными ядрами  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ,  $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ ,  $^{31}\text{P}$  и с его увеличенными временами релаксации, типичными для гидридных положений, в результате чего он сливается в спектре с базовой линией. Аналогичное объяснение отсутствия подобного сигнала в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  известно в литературе. В алифатической и ароматической области спектра ЯМР  $^1\text{H}$  смеси комплексов (143a,b) наблюдается ожидаемый набор близко расположенных сигналов от протонов лигандов (dpprb и  $\text{PPh}_3$ ), фенильных групп дифосфинов, а также кластерных групп СН обоих изомеров; последние можно идентифицировать по ширине линий сигналов, что связано с их близким расположением к группам ВН карборана.

**Спектроскопия ЯМР  $^2\text{H}$ , дейтериевый обмен.** Спектроскопия ЯМР на ядре  $^2\text{H}$  является гораздо менее распространенным методом исследования соединений, поскольку ядро дейтерия имеет спин равный единице, гораздо меньшую природную распространенность и магнитную восприимчивость, чем изотоп  $^1\text{H}$ . Как следствие, чувствительность наблюдения ЯМР  $^2\text{H}$  на 6 порядков меньше, чем ЯМР  $^1\text{H}$  и спектры  $^2\text{H}$ , как правило, имеют уширенные сигналы. Однако есть два обстоятельства, делающих спектроскопию  $^2\text{H}$  ценным методом исследования прежде всего механизмов реакций: 1. ХС в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^2\text{H}$  как правило соответствуют друг другу. Это позволяет относить сигналы в спектрах ЯМР  $^2\text{H}$ , зная положение сигналов соответствующих фрагментов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  и наоборот – использовать спектроскопию

ЯМР  $^2\text{H}$  с известным положением определенной группы в спектре для нахождения и отнесения сигнала этой группы в спектре  $^1\text{H}$ , который может быть гораздо сложнее по виду и где сигналы могут перекрываться. 2. Склонность ядер  $^2\text{H}$  к обмену с ядрами  $^1\text{H}$  в составе сложных структур. Это позволяет, используя современные методы органического синтеза, вводить (обычно обменными методами) ядро  $^2\text{H}$  практически в любое необходимое функциональное положение для проведения дальнейшего исследования методами ЯМР  $^2\text{H}$ .

На современных ЯМР спектрометрах всегда есть отдельный дейтериевый канал стабилизации лока, чаще всего имеющий свой отдельный усилитель, что позволяет без дополнительных настроек относительно быстро получать спектры ЯМР  $^2\text{H}$  высокого разрешения. Кроме того, в случае получения спектров ЯМР  $^2\text{H}$  удобно использовать методики селективного и широкополосного декаплинга более тяжелых ядер, поскольку в спектрах ЯМР  $^2\text{H}$  нет такой концентрации сигналов в узком диапазоне ХС, как в случае ядра  $^1\text{H}$  и, как правило, несложно зафиксировать разницу между обычным спектром ЯМР  $^2\text{H}$  и спектром ЯМР  $^2\text{H}\{\text{X}\}$ .

Все эти обстоятельства делают спектроскопию ЯМР  $^2\text{H}$  информативным методом исследования внутри- и межмолекулярной динамики протонов и определения механизмов самых разнообразных реакций МПМ. Примеры экспериментов ЯМР  $^2\text{H}$  приведены в разделах 2.1-2.4 главы 2.

### **Применение спектроскопии ЯМР для кинетического мониторинга реакций МПМ.**

Кинетический контроль за прохождением реакции методами ЯМР имеет также важное значение в химии металлокарборанов. Наличие в составе молекулы различных магнитно-восприимчивых ядер позволяет использовать ЯМР спектроскопию на этих ядрах для определения состава реакционных смесей, соотношения между продуктами реакции или переходными состояниями в каждый момент времени, что дает возможность измерять константы скорости и делать выводы о механизме протекания реакции. Для проведения таких экспериментов необходимо, чтобы все компоненты реакционной смеси были растворимы в среде реакции, чтобы между ними были отличия в спектрах ЯМР – в идеале чтобы бы были отдельные неперекрывающиеся сигналы, относимые к разным компонентам и чтобы реакция происходила достаточно медленно для уверенной детекции методами ЯМР. Именно благодаря возможности исследования металлокарборанов методами ЯМР спектроскопии  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  и др. открываются новые перспективы проведения кинетического эксперимента, поскольку неразличимые, например в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  компоненты с перекрывающимися сигналами, могут иметь абсолютно разные, отдельностоящие, идентифицируемые и относимые сигналы в спектрах ЯМР на тяжелых ядрах.

Нами был проведен кинетический мониторинг методами спектроскопии ЯМР реакции образования новых неописанных ранее в литературе кубических тетракластеров Rh:

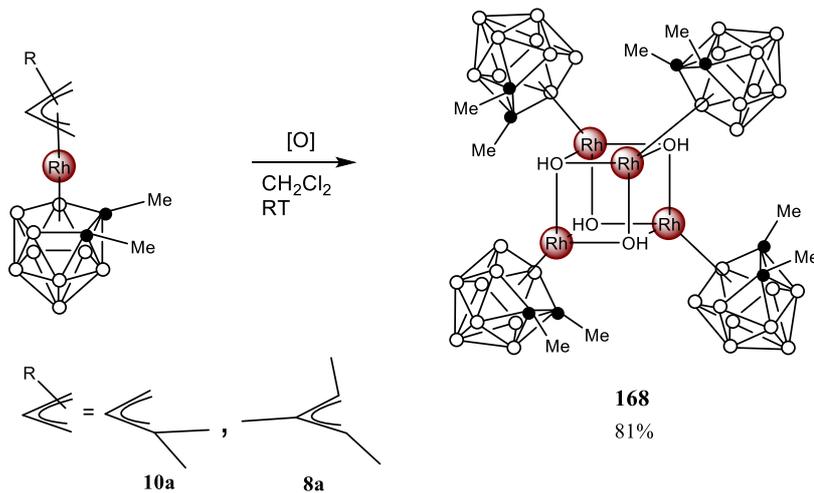


Схема 13.

Продукт реакции образуется с высоким выходом (81%) в виде хорошо сформированных крупных кристаллов, устойчивых в твердом состоянии, но плохо растворимых даже в полярных растворителях; в растворе комплекс неустойчив. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса (168) содержит только синглет от метильных групп карборановых лигандов в области  $\delta = 2.61$  м.д. Вследствие низкой устойчивости и слабой растворимости комплекса (168), зарегистрировать для него спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  не удастся. Наличие мостиковых гидроксильных групп в комплексе (168) было подтверждено на основании ИК-спектроскопии по наличию характерной полосы  $\nu_{\text{max}}(\text{OH})$  при  $3204 \text{ см}^{-1}$ .

Для изучения механизма окисления  $\pi$ -аллильных комплексов Rh мы провели мониторинг этой реакции методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  с использованием раствора комплекса (10a) в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре (рис. 13).

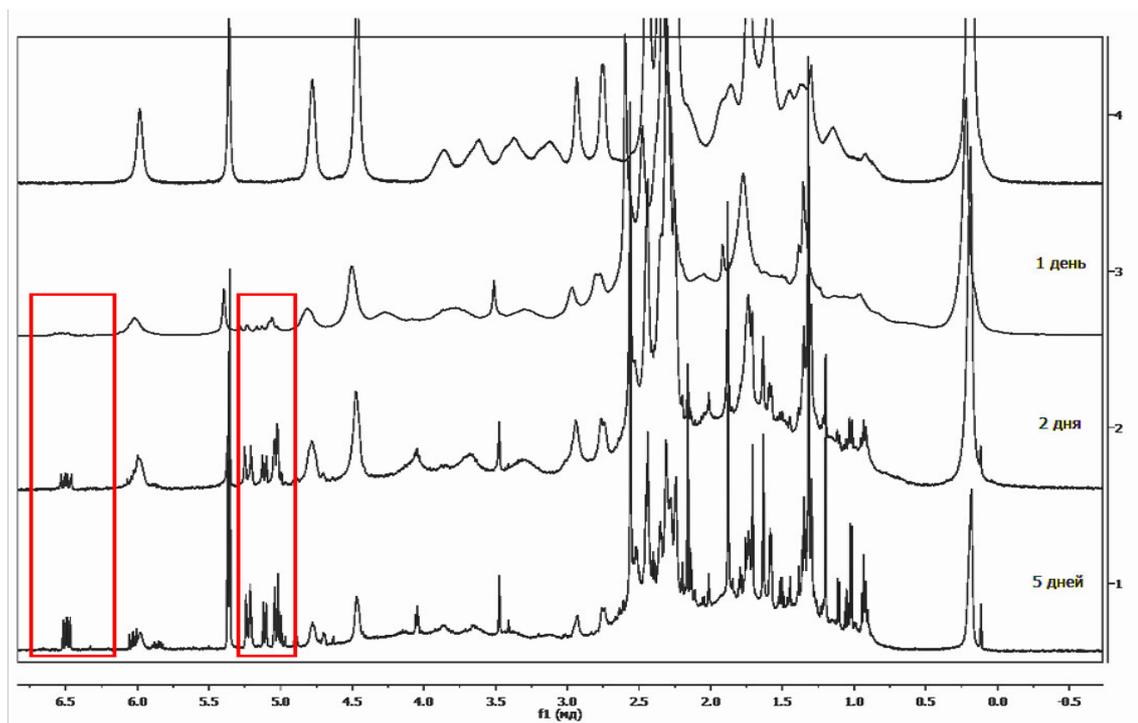


Рис. 13. Кинетические спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (400.13 МГц) реакции окисления комплекса (10a) в растворе  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

На основании полученных данных было установлено, что на начальной стадии реакции происходит элиминирование  $\pi$ -аллильного лиганда в виде свободного ненасыщенного углеводорода, сигналы которого проявляются в виде двух дублетов и уширенного мультиплета в области  $\delta = \{5.0 - 5.3\}$  м.д., а также мультиплета с  $\delta = 6.5$  м.д. Такие значения ХС, а также мультиплетность появившихся сигналов, схожи со спектром свободного изопрена, на основании чего можно предложить схему окисления агостических комплексов, представленную ниже:

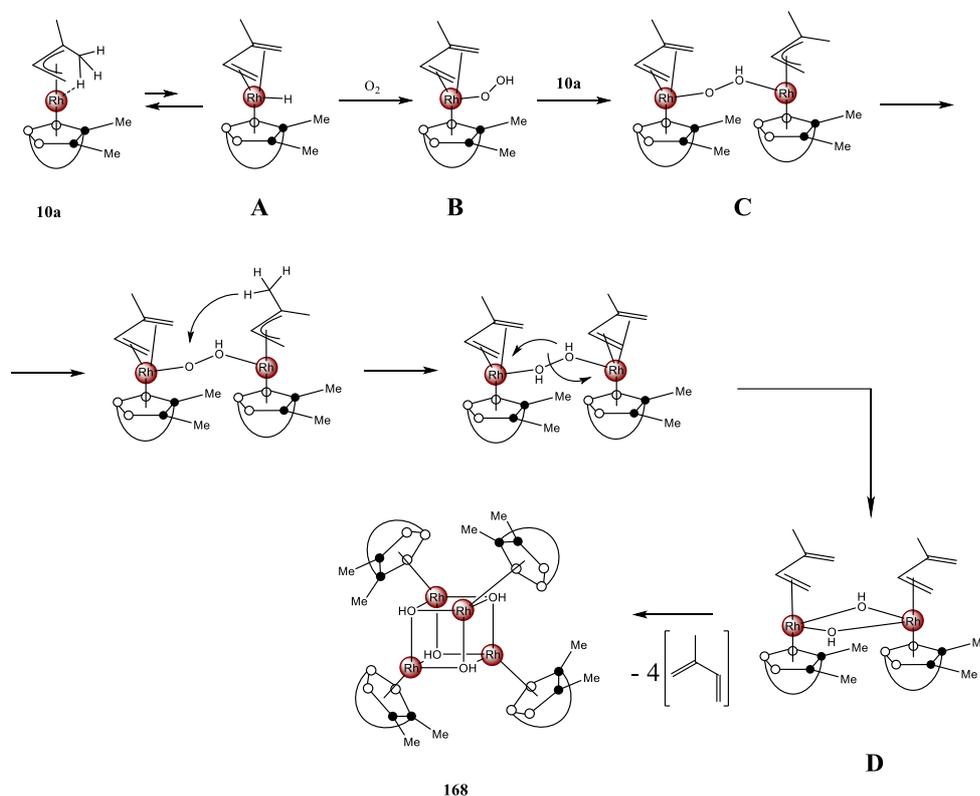


Схема 14.

Окисление диен-гидридного интермедиата А, вероятно, приводит к пероксокомплексу В, который далее может связывать атом металла исходного комплекса (10а) и переходить в димер С. Этот комплекс в результате миграции водородного атома одной из метильных групп аллильного лиганда к мостиковой пероксидной группе изомеризуется в бис-олефиновый комплекс D, содержащий две мостиковые гидроксильные группы. Мостиковые  $\mu$ -ОН лиганды в комплексе D, по-видимому, обладают высокой координационной способностью, что ведет к димеризации этого интермедиата с одновременным элиминированием свободного изопрена и образованием конечного тетрамерного “кубаноподобного” родакарборана (168).

**Двумерные методы ЯМР для определения структуры МПМ.** В настоящее время появилась возможность использовать весь объем разработанных методик не только одномерного ЯМР, но и двумерных методов для исследования МОС. Как уже упоминалось выше, МПМ представляют собой очень обширный и разнообразный по составу и свойствам класс соединений. Именно из-за своего разнообразия при структурно-химической работе с ними нет единой постановки задачи и единого для всех ее решения. Каждый раз при анализе мы сталкивались со специфическими

тонкостями, которые требовали применения расширенных или вообще специализированных подходов для их определения. Так, применительно к МПМ мы использовали не только одномерные методы на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  и проч., методы с декаплингом ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$  и проч., двумерные классические методы ЯМР  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}^1\text{H}$ -NOESY /  $^1\text{H}^1\text{H}$ -EXSY /  $^1\text{H}^1\text{H}$ -ROESY,  $^1\text{H}^1\text{H}$ -TOCSY,  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HMBC и проч. (примеры использования см. выше), но и адаптированные нами под конкретные задачи двумерные методы ЯМР  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY,  $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ -COSY,  $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HSQC,  $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HOESY,  $^{11}\text{B}^1\text{H}$ -HETCOR,  $^1\text{H}^{11}\text{B}$ -HSQC,  $^1\text{H}$ -DOSY,  $^{31}\text{P}$ -DOSY и др.

Интересным примером использования двумерных гомоядерных корреляционных методов ЯМР спектроскопии является применение нами [21] двумерной корреляции  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY для определения строения комплексов Ru с dppe лигандами (172-174). Нами было показано, что процесс замещения трифенилфосфиновых лигандов в *κлозо*- комплексе 3,3-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3-H-3-Cl-*κлозо*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> (140) на 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (dppe) протекает с образованием парамагнитного рутенакарборана 3,3-(κ<sup>2</sup>-dppe)-3-Cl-*κлозо*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> (172) и двух разных (в зависимости от условий эксперимента) диамагнитных комплексов рутения неизвестного строения [21]:

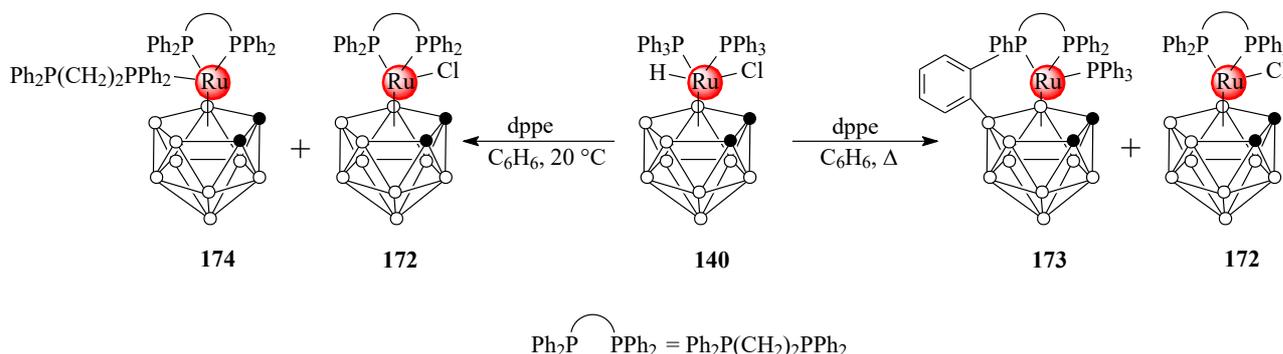


Схема 15.

Было установлено, что при комнатной температуре в реакции комплекса (140) с dppe наряду с парамагнитным комплексом (172) образуется диамагнитный *κлозо*- продукт (174), строение которого отличается от комплекса (173). Анализ ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  спектров показал, что атом рутения в этом комплексе содержит два 1,2-бис(дифенилфосфино)этановых лиганда, один из которых координирован двумя, а второй только одним атомом фосфора, т.е. его строение соответствует формуле 3,3-(κ<sup>2</sup>-dppe)-3-(κ<sup>1</sup>-dppe)-*κлозо*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> (174) (схема 15). Действительно, в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплекса (174) в CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> присутствуют три сигнала с соотношением 2:1:1, один из которых с I=1P и КССВ J(P,P) = 31.2Гц проявляется в значительно более сильном поле с δ = -12.3 м.д. (т.е. в области некоординированных фосфиновых лигандов); второй сигнал фосфора с той же I=1P проявляется в виде дублета триплетов (J<sub>T</sub>(P,P) = 31.2Гц, J<sub>д</sub>(P,P)=32.6Гц) в области δ = 34.0 м.д., а третий дублетный сигнал

( $J(P,P) = 32.6\text{Гц}$ ) с  $I=2P$  – в области  $\delta = 62.5$  м.д. (рис. 14). Для отнесения сигналов в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  были использованы данные двумерной корреляционной спектроскопии  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY. Из двумерного корреляционного спектра ЯМР  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY установлено, что два первых и два последних сигнала попарно связаны друг с другом, проявляя разные по интенсивности кросс-пики (в первом случае они менее интенсивны) (рис. 15), что может быть объяснено только если центральный сигнал в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  соответствует ядру  $^{31}\text{P}$  монокоординированного *dppe*-лиганда при атоме Ru. Основная экспериментальная проблема была в длительном накоплении двумерных сигналов взаимодействия со средним сигналом ( $\delta = 34.0$  м.д.) из-за его уширения (ширина сигнала на полувысоте порядка  $75\text{Hz}$ ). Кроме того, диапазон наблюдаемых ХС составил более  $80$  м.д., что сделало необходимым для получения спектра высокого разрешения использование не менее  $128$  частотных инкрементов.

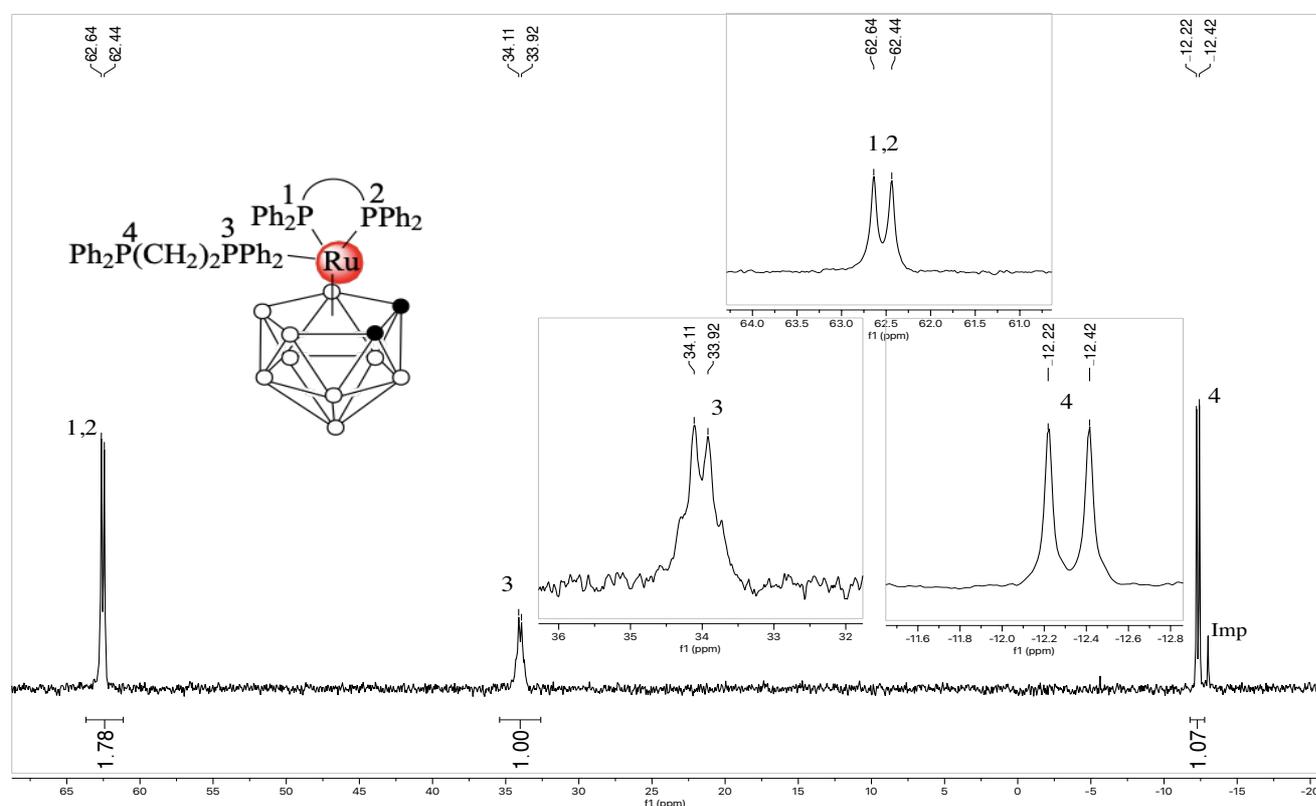


Рис. 14. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  комплекса (174).

Таким образом, время накопления этой корреляции составило  $10\text{ч}$ . В целом, наблюдаемая спектральная картина подтверждает предполагаемое строение комплекса (174) и дает возможность отнести сигналы к координированным и свободным фосфорным группам двух *dppe* лигандов в комплексе (отнесение выполнено также для протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения (174)).

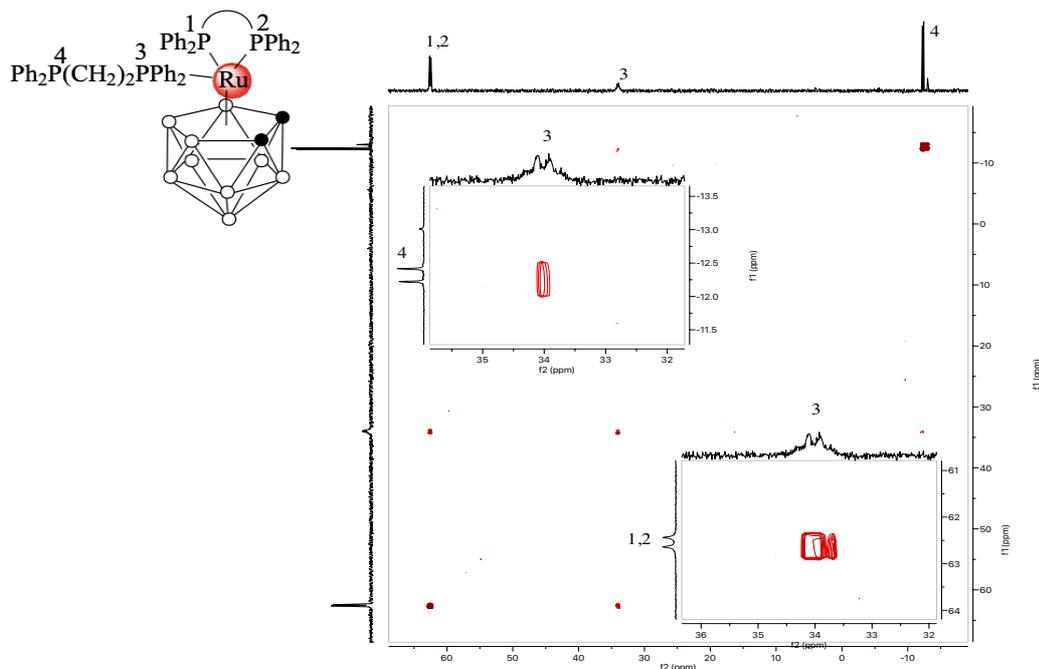


Рис. 15. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY комплекса (174).

При проведении реакции (схема 15) в условиях термической активации помимо (172) образуется *клозо*-рутенакарборан (173) с координированными по атому металла лигандами  $\text{dppe}$  и  $\text{PPh}_3$  (схема 15). Строение (173), изображенное на схеме, хорошо согласуется с данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , но окончательно структура комплекса была установлена методом РСА.

Оказалось, что одно из фенильных колец дифосфиноэтанового лиганда в комплексе (173) образует классическую *орто*-фениленциклоборированную систему (рис. 16). Такие комплексы на сегодняшний день весьма немногочисленны и известны лишь в ряду парамагнитных (17-электронных) *клозо*-рутенакарборанов. Комплекс (173) является первым примером представителей диамагнитных (18-электронных) металакарборанов *клозо*-строения с *орто*-фениленциклоборированным мостом.

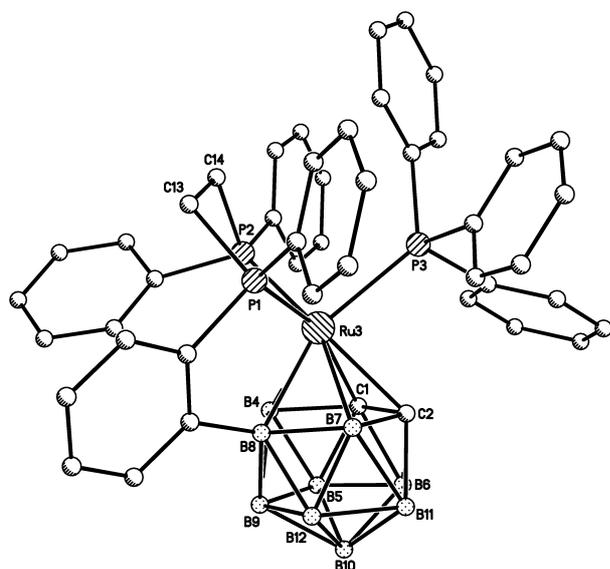


Рис. 16. Молекулярная структура комплекса (173). Основные длины связей (Å) и углов ( $^\circ$ ):  $\text{Ru}(3)\text{-P}(1) = 2.277(7)$ ,  $\text{Ru}(3)\text{-P}(2) = 2.318(6)$ ,  $\text{Ru}(3)\text{-P}(3) = 2.422(7)$ ,  $\text{Ru}(3)\text{-C}(1) = 2.31(2)$ ,  $\text{Ru}(3)\text{-C}(2) = 2.29(2)$ ,  $\text{Ru}(3)\text{-B}(7) = 2.29(3)$ ,  $\text{Ru}(3)\text{-B}(8) = 2.28(3)$ ,  $\text{Ru}(3)\text{-B}(4) = 2.20(2)$ ,  $\text{C}(1)\text{-C}(2) = 1.68(3)$ ,  $\text{B}(8)\text{-C}(22) = 1.64(2)$ ;  $\text{P}(1)\text{-Ru}(3)\text{-P}(2) = 81.2(2)$ ,  $\text{P}(1)\text{-Ru}(3)\text{-P}(3) = 100.1(2)$ ,  $\text{P}(2)\text{-Ru}(3)\text{-P}(3) = 93.1(2)$ .

Таким образом, в данном примере использование двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY дало возможность не только объяснить наблюдаемую картину в спектре  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , но и решить более сложную задачу отнесения сигналов в этом спектре, что было невозможно сделать другими методами ЯМР.

**Динамический ЯМР. Температурные исследования МПМ.** Методы динамического ЯМР занимают особую нишу физико-химических исследований металлокарборанов. Различные динамические процессы (равновесные превращения изомеров друг в друга, затрудненное вращение, разного рода миграции протонов или даже целых фрагментов соединений в процессе реакции, взаимные переходы продуктов реакции друг в друга и проч.) весьма распространены в химии МПМ. Богатство и разнообразие методов динамического ЯМР, обилие получаемой информации, делает их использование обязательным в современных исследованиях металлокарборанов. Как правило такие исследования включают в себя получение тех или иных температурных спектральных зависимостей в разных температурных интервалах – как при пониженных температурах, так и при повышенных для получения значений энергий активации и констант равновесий исследуемых процессов. Однако существуют определенные экспериментальные сложности при проведении таких исследований, обусловленные следующими факторами:

1. Выбор растворителя на стадии пробоподготовки. В дополнение к стандартными требованиям к растворителю (должен растворять исследуемое соединение и по возможности не иметь перекрывающихся с ним сигналов в получаемом спектре(ах) ЯМР) в данном случае предъявляется два дополнительных требования – растворитель не должен изменять свое агрегатное состояние (замерзать или кипеть) в нужном температурном интервале и он должен растворять соединения не только при комнатной температуре, но и во всем температурном интервале. Особенно это актуально при охлаждении – растворимость исследуемого соединения должна быть достаточной для получения необходимого спектра с интерпретируемым соотношением сигнал/шум при заданной низкой температуре. Это обстоятельство резко ограничивает число возможных вариантов используемых растворителей. Так, для металлокарборанов типичные значения характеристичных температур лежат в интервале {190-250} К, что делает возможным использование только дейтерированных толуола, хлороформа, хлористого метилена, ТГФ, метанола и ДМФ. В толуоле, ТГФ и метаноле исследуемые соединения как правило очень плохо растворимы, а хлороформ имеет сравнительно высокую температуру замерзания – 209К. В случае если для анализа не нужны спектры ЯМР  $^1\text{H}$ , можно также воспользоваться внешним дейтерированным стандартом  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , хотя этот путь неминуемо ухудшает однородность образца и, соответственно, разрешение конечного спектра, даже при использовании прецизионных промышленных коаксиальных инsertов.

2. Получение температурных зависимостей требует тщательной калибровки температурной приставки ЯМР спектрометра, поскольку существуют отличия между задаваемой термоприставке температурой и реальной удерживаемой температурой в образце. Для

получения кривых пересчета в данном случае используют отработанные методики с использованием различных температурных реперов для разных температурных интервалов или прямые измерения с независимой откалиброванной в заводских условиях термопарой.

3. При пониженных температурах, как правило, растворимость соединения уменьшается, происходит образование осадков/гелей/золей (что дополнительно ухудшает однородность образца и приводит к потере разрешения и уширению сигналов в спектрах), приводящее к уменьшению концентрации в растворе. Это делает получение спектров ЯМР на малочувствительных ядрах (например  $^{13}\text{C}$ ) сложной и порой невыполнимой задачей.

4. При работе при нестандартных (как повышенных, так и пониженных) температурах неизбежно возникает температурный и концентрационный градиенты, что также ухудшает вид получаемых спектров. Для минимизации влияния этого фактора необходимо проводить длительное термостатирование при каждой используемой температуре со значимыми потоками несущего газа и обеспечить перемешивание слоев в ампуле с образцом.

Наряду со сложностями в таких экспериментах могут быть и преимущества в уменьшении тепловых шумов (при охлаждении), что влечет за собой, при прочих равных, увеличение соотношения сигнал/шум в спектрах или в уменьшении вязкости при нагревании, что, при прочих равных, положительно сказывается на однородности раствора и на разрешении сигналов в спектрах. Все эти обстоятельства делают необходимым тщательный подбор условий и методик проведения таких исследований с целью выбора оптимальных условий эксперимента и пробоподготовки исходя из поставленной задачи.

Нами было проведено исследование методами ЯМР внутримолекулярной динамики в ряду 16-электронных рода(III)- и ирида(III)карборанов [5]. Исключительная стабильность этих соединений как в твердом состоянии, так и в растворе казалась нам удивительной и требовала объяснений. Это можно было бы связать с присутствием электронодонорных заместителей в карборановом лиганде. С другой стороны, можно было бы допустить существование в растворах комплексов слабого агостического С-Н...М взаимодействия, дополняющего электронодефицитную структуру комплексов до 18-электронов. Методами динамического ЯМР было показано, что для металакарборановых комплексов Ir и Rh с циклооктенильным лигандом и разными заместителями могут реализовываться оба механизма стабилизации, определяющие физико-химические свойства продуктов: путем образования агостической связи Н...Ме и путем образования дополнительной s-связи СН(All)-Ме.

**Специальные методы ЯМР. Оптимизация эксперимента, логика и выбор методик проведения исследования для комплексного решения структурно-химических задач определения МПМ.** В этом разделе главы 2 обсуждается решение комплексных задач определения структуры и физико-химических свойств металакарборанов переходной группы

металлов методами ЯМР спектроскопии высокого разрешения, когда правильный выбор последовательности используемых экспериментальных методов ЯМР может не только радикально оптимизировать выполнение задачи по времени, но и дать дополнительные ценные данные об исследуемом соединении.

### **Использование анализа литературных данных для интерпретации спектров ЯМР МПМ.**

Спектральные данные металлкарборанов в настоящее время весьма обширны, поскольку первые работы по их исследованию были проведены более 60 лет назад. Это позволяет выходить даже из весьма затруднительных ситуаций, когда по каким-либо причинам нет возможности получить интерпретируемые спектры ЯМР – будь то плохая растворимость, неустойчивость, наличие изомеров, сложное разделение сигналов, динамические процессы и проч. В этом случае анализ уже имеющихся литературных данных спектроскопии ЯМР для исследуемых или близких по составу соединений может сильно облегчить интерпретацию имеющихся экспериментальных данных и в конечном итоге помочь решить задачу.

Так, например, для отнесения сигналов изомерных комплексов Ru, полученных нами [9] по схеме 16, были использованы литературные данные по ЯМР спектроскопии для соединений-аналогов – бипиридиловых комплексов рутения, содержащих вместо карборанового лиганда ряд других лигандов. Первоначально нами были проведены реакции комплексов *экзо*-5,6,10-[Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-(μ-H)<sub>3</sub>-10-H-7,8-нидо-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub> (137) и [3,3-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3-H-3-Cl-клозо-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] (140) с 2,2'-бипиридилом:

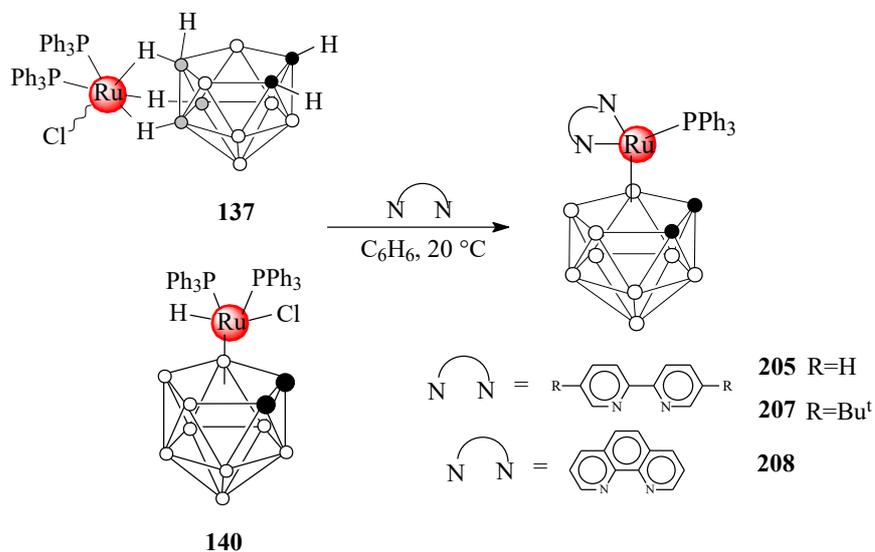


Схема 16.

В случае использования комплекса (140) в результате 60-часовой реакции при комнатной температуре образуется продукт *клозо*- строения [3,3-{κ<sup>2</sup>-2,2'-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>}-3-PPh<sub>3</sub>-клозо-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] (205) с 88% выходом (схема 16).

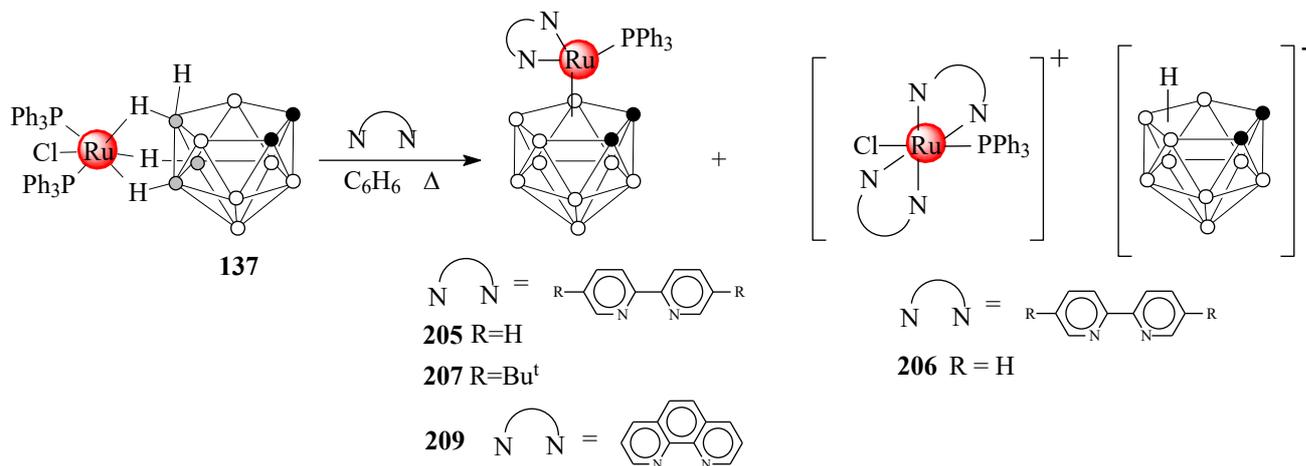


Схема 17.

Реакция *экзо-нидо*- комплекса (137) с 2,2'-бипиридилем проходит только при кипячении реагентов. При этом после двух часов из реакционной смеси был выделен *клого*- продукт (205) с выходом 35% и ионный комплекс  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)\{\kappa^2\text{-}2,2'\text{-(C}_5\text{H}_4\text{N)}_2\}_2][\text{нидо-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$  (206) с выходом 12% (схема 17). Последний образуется в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров, которые оказалось возможным разделить с помощью колоночной хроматографии.

В растворе строение (205) и (206) хорошо согласуется с данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Используя литературные данные по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  бипиридиловых комплексов рутения с рядом некарборановых лигандов, нами было выполнено отнесение *цис/транс*-изомеров комплекса (206).

**Комплексное решение структурно-химической задачи определения МПМ.** В данном разделе сделан упор не на описание методов ЯМР, использовавшихся для исследования металлокарборанов, а на совокупности использованных нами методик, последовательности и логике их применения для оптимизации эксперимента и получения максимального количества информации при интерпретации полученных экспериментальных данных в конкретных случаях (11 кейсах). Такой подход позволяет понять на конкретных примерах логику и ход решения задачи в целом, какие действия необходимо предпринять исследователю для оптимизации эксперимента, их последовательность при получении и интерпретации данных. Ввиду большого объема материала здесь приведем в качестве примера лишь 3 наиболее наглядных кейса из этого раздела.

**Кейс 2. Тетрародакарборан  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$  (212) [5].** При получении металлокарборановых комплексов родия и иридия с  $\eta^3$ -циклооктенильными лигандами и исследовании их химических свойств в ряде случаев были обнаружены неожиданные реакции. Реакция дитолилзамещенного *нидо*-дикарбаундекаборат-аниона (211) (R = 4'-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) с родиевым димером (64) в бензоле приводит, наряду с комплексом (72), к необычному родакарборановому кластеру  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{Rh}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$  (212),

который вначале был выделен с небольшим выходом, 4%. При проведении реакции в системе бензол – этанол 4:1 выход последнего был существенно увеличен до 29 % (схема 18).

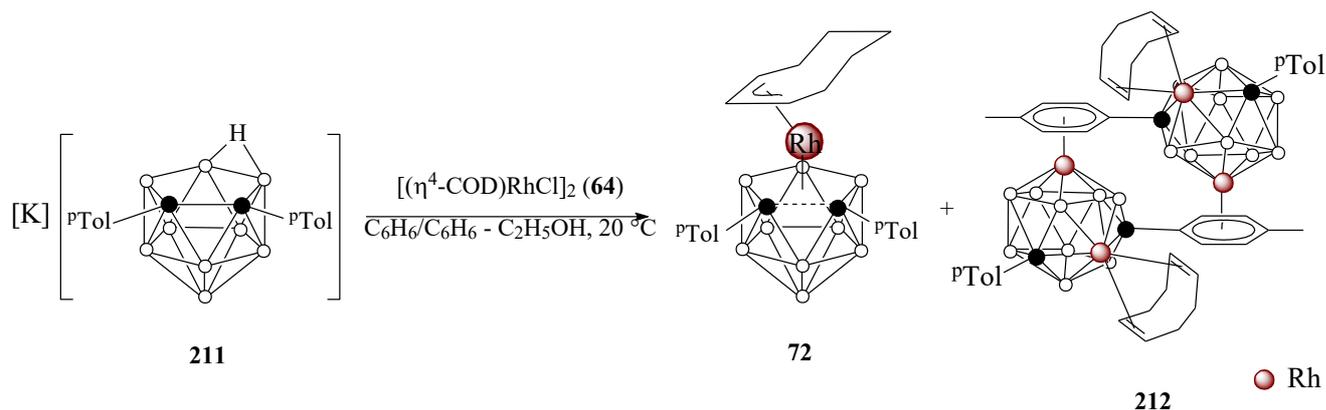


Схема 18.

Димерное строение комплекса (212) в растворе было подтверждено данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (рис. 17). Все сигналы в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  были отнесены с применением двумерных корреляционных методов ЯМР  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY и  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC (см. рис. 18, 19). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  найдены все сигналы атомов углерода координированного циклооктадиенового лиганда, которые проявляются в виде 4-х дублетов с  $J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 7.7\text{-}9.9$  Гц в диапазоне  $\delta = \{85.0\text{-}100.0\}$  м.д. (углеродные атомы двойных связей) и 4-х отдельных синглетов от алифатических  $\text{CH}_2$ -групп лиганда в области  $\delta = \{30.0 - 40.0\}$  м.д. (рис. 17). В ароматической области спектра ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  наблюдается двойной набор сигналов (включая сигналы и от *C-ипсо*), который соответствует свободным и координированным с родием *n*-толильными группам. Выявлены также сигналы попарно эквивалентных кластерных углеродных атомов с  $\delta = 95.4$  и  $82.7$  м.д. Данные спектра ЯМР  $^1\text{H}$  также хорошо согласуются со строением (рис. 18, горизонтальная проекция) комплекса (212): сигналы  $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$  лиганда (за исключением двух наложившихся) проявились в виде отдельных мультиплетов. В ароматической области спектра сигналы координированных и свободных толильных групп значительно различаются по ХС, давая, как и в углеродном спектре, двойной набор.

Интересно заметить, что в данном случае интерпретация спектра ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  комплекса (212) позволила получить дополнительно подтверждение  $\eta^4$ -связывания при координации циклооктадиенового лиганда на родии не только за счет изменения ХС в спектрах ЯМР  $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и присутствия там двойного набора сигналов, но и за счет наличия в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  дублетных сигналов атомов углерода координированного циклооктадиенового лиганда ( $\delta = \{85.0 - 100.0\}$  м.д.), расщепляющихся из-за спин-спинового взаимодействия с магнитным ядром  $^{103}\text{Rh}$ . Этот эксперимент явился еще одним примером использования инверсного метода определения наличия в структуре комплекса (212) ядра  $^{103}\text{Rh}$  без использования методов спектроскопии ЯМР  $^{103}\text{Rh}$ . Также на основе полученных спектральных данных было доказано

одновременное наличие в структуре комплекса (212) координированных и свободных *n*-толильных групп.

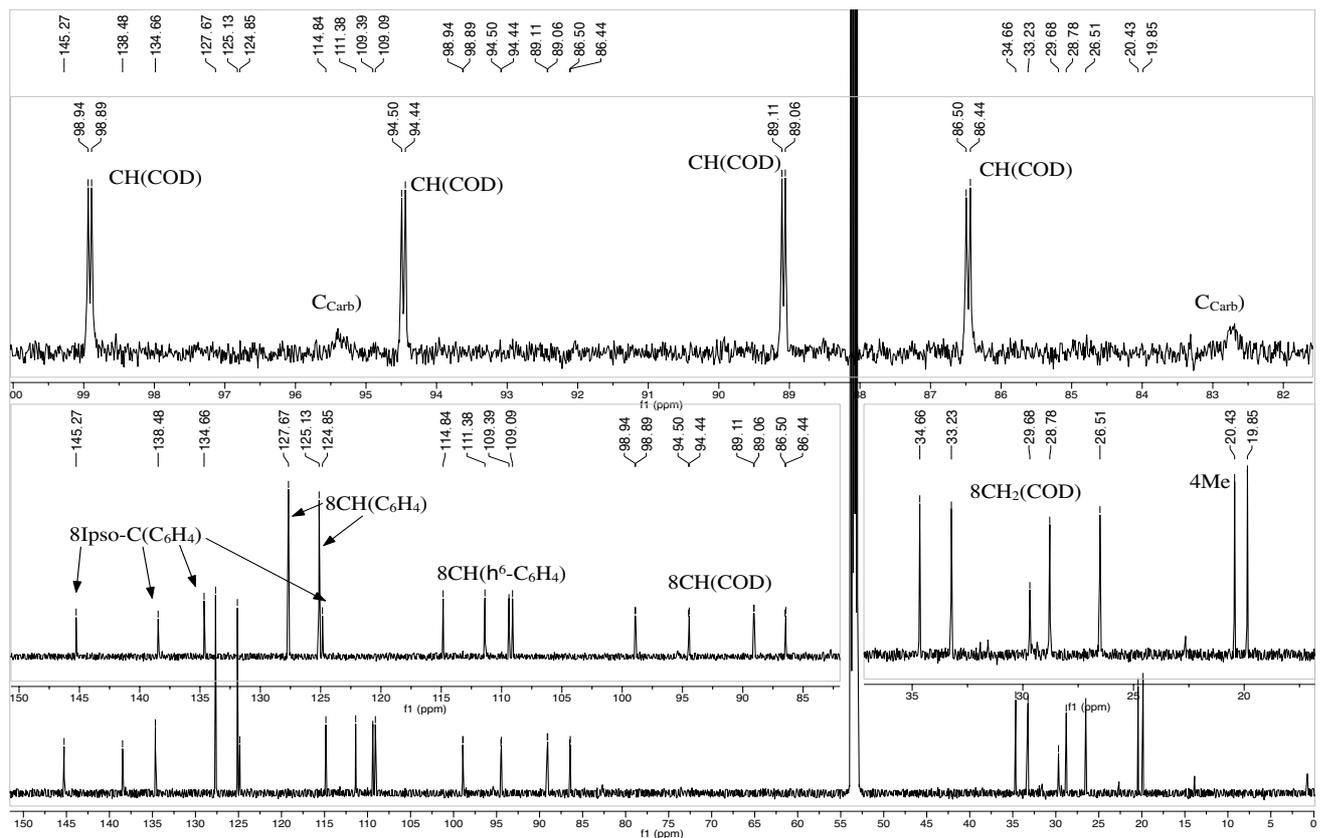


Рис. 17. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  комплекса (212) (время накопления 72ч).

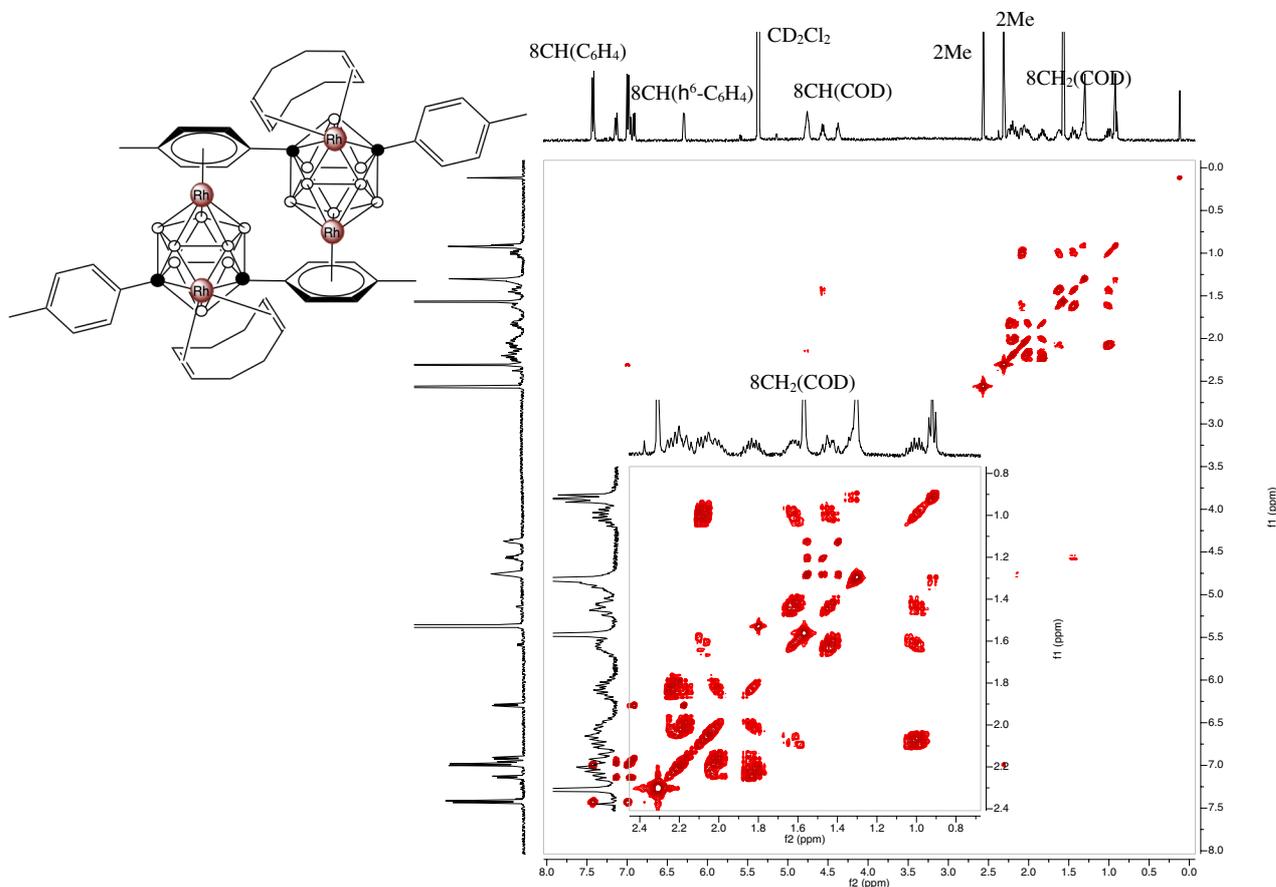


Рис. 18. Спектр ЯМР  $^1\text{H}\text{N-COSY}$  комплекса (212) (время накопления 2ч).

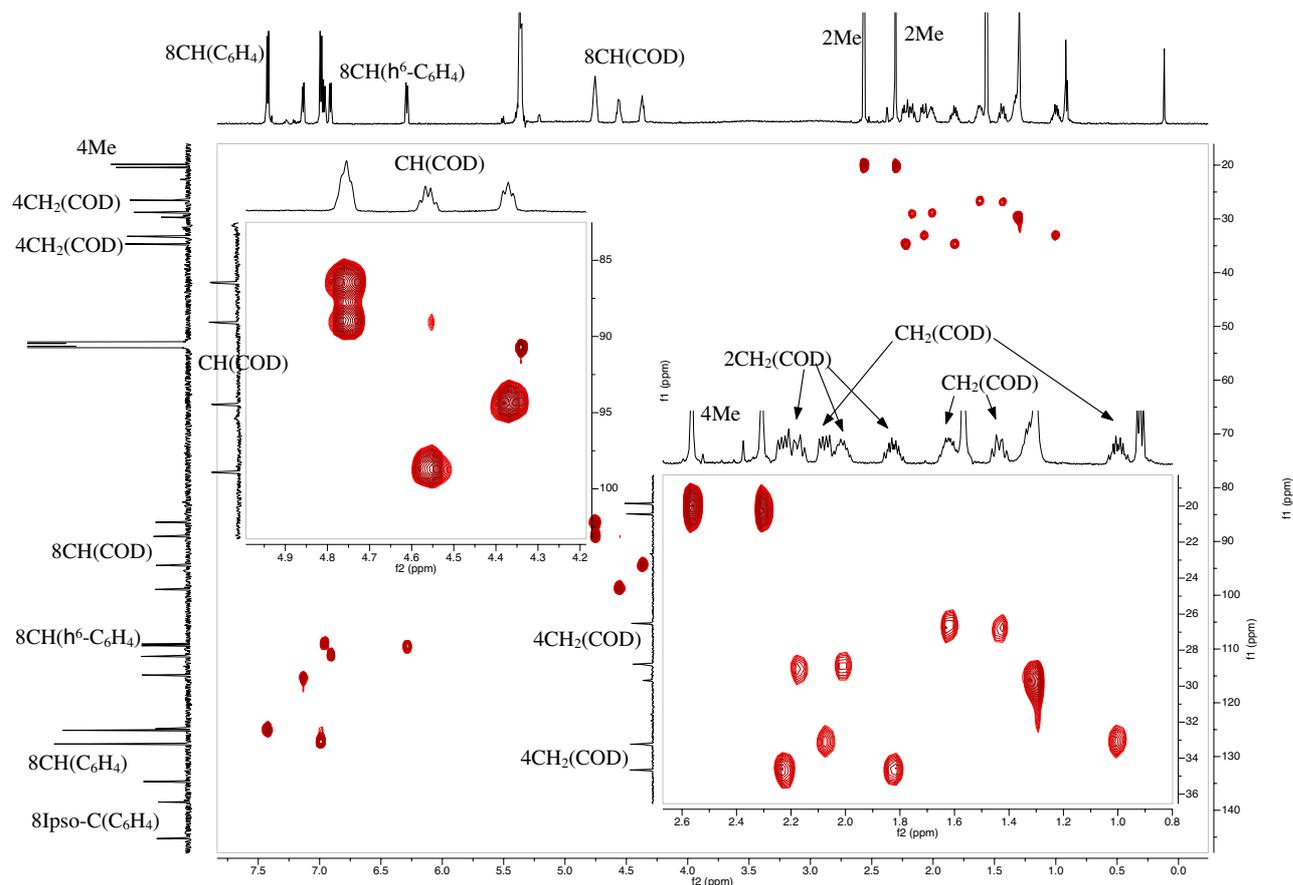
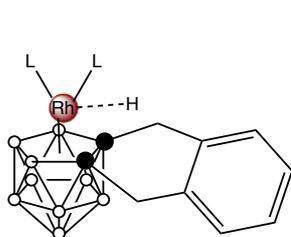


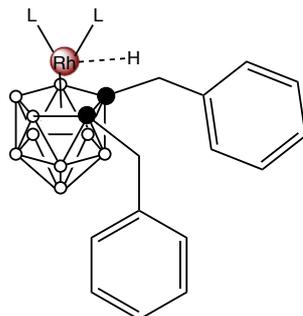
Рис. 19. Спектр ЯМР  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC комплекса (212) (время накопления 8ч).

**Кейс 4. Родакарборан 3,3- $L_2$ -3-Н-1,2-(1',2'- $R$ -3,1,2-*κ*- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9$ ),  $L=R$ -PipPhos и его ионные производные.** Более сложной задачей оказалось выполненное нами определение комплексов родакарборана  $[3,3-L_2-3-Н-1,2-(1',2'-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)-3,1,2\text{-}\kappa\text{-}\text{RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$  (214), родакарборана  $[3,3-L_2-3-Н-1,2-(1',2'-(\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_5)_2-3,1,2\text{-}\kappa\text{-}\text{RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$  (215),  $L=(R)$ -PipPhos и ионного комплекса  $[\text{L}_4\text{Rh}]^+[\text{7,8-}R_2\text{-7,8-}\kappa\text{-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  (216), используемых в настоящее время в качестве катализаторов процессов гидрирования и изомеризации терминальных алкенов.

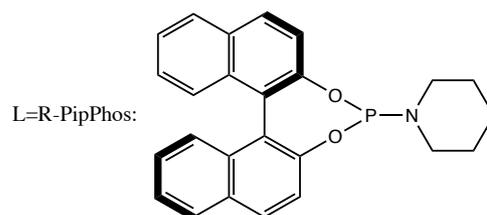
В стехиометрических реакциях родакарборанов (68) и (70) с амидофосфитом (R)-PipPhos удалось выделить в твердом состоянии (в случае (68)) и идентифицировать в растворе (в случае (70)) бис(фосфит)гидридородакарбораны  $[3,3-L_2-3-Н-1,2-R,R-3,1,2\text{-}\kappa\text{-}\text{RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ , (214):  $R,R = 1',2'-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ; (215):  $R = \text{PhCH}_2$ ; везде  $L = (R)$ -PipPhos, соответственно. Строение синтезированных родакарборанов было исследовано методами РСА и ЯМР.



214



215



В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  родокарборана (214) (рис. 20) в ароматической  $\delta = \{8.22 - 6.95\}$  м.д. и алифатической  $\delta = \{4.26 - 1.28\}$  м.д. областях наблюдались сигналы, характерные для координированного с родием амидофосфитного лиганда. Кроме того, сигналы некоторых ароматических протонов (отнесенных к *орто*-ксилиленовому и нафтильному фрагментам)

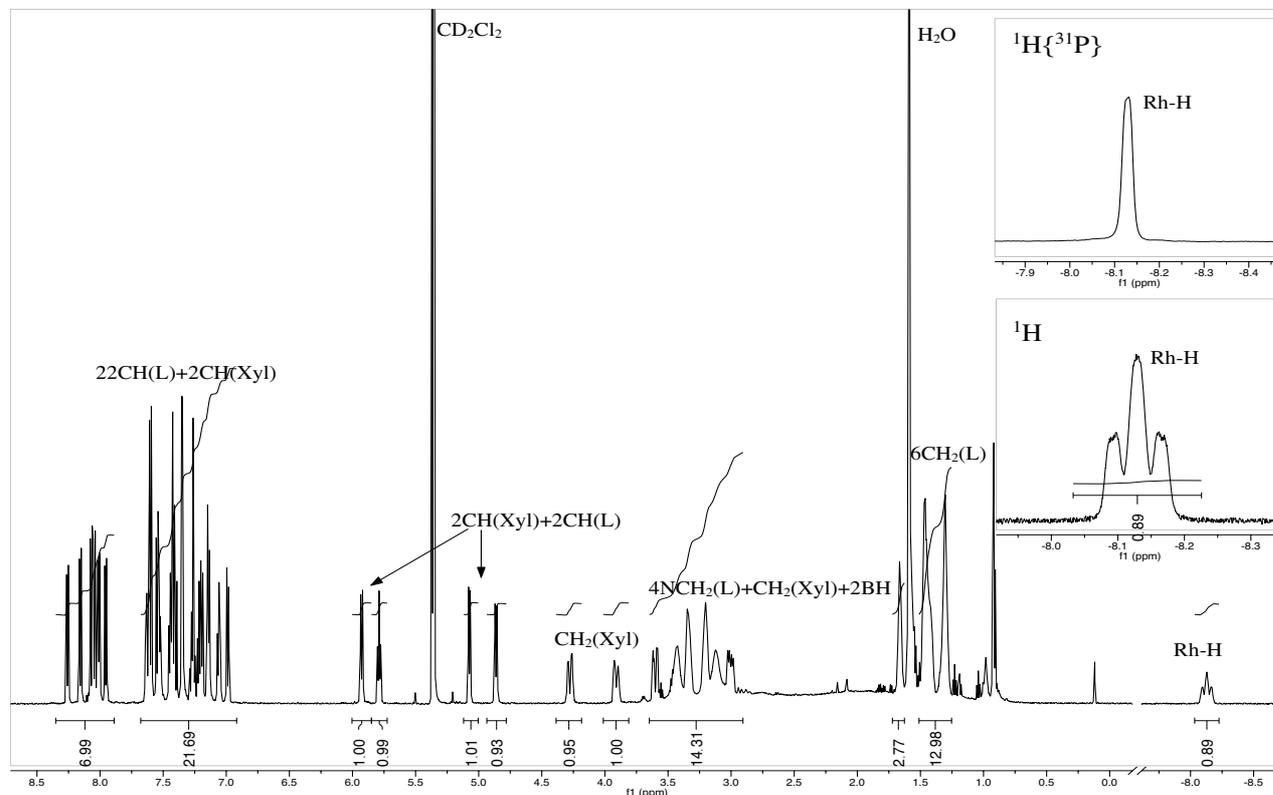


Рис. 20. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  (область  $\delta = \{-7.9 - -8.4\}$  м.д.) комплекса (214).

проявились в неожиданно сильном поле  $\delta = \{5.89 - 4.83\}$  м.д., что может быть объяснено попаданием этих протонов в область экранирования ароматических колец. Сигналы  $\text{CH}_2$ -групп *орто*-ксилиленового заместителя проявились в виде 4 сигналов  $\delta = \{4.24 - 2.97\}$  м.д. интенсивностью  $I=1\text{H}$  каждый, вследствие диастереотопии метиленовых протонов. Отличительной особенностью спектра является присутствие сильнополюного сигнала ( $\delta = -8.15$  м.д.) интенсивностью  $I=1\text{H}$ , характерного для терминального гидрида Rh-H. В спектре отсутствовали другие сильнополюные сигналы, которые можно было бы отнести к трехцентровым B-H...Rh связям, свидетельствующим о наличии в растворе равновесных *экзо-нидо*-комплексов типа [*экзо-нидо*-5,10-[ $\text{L}_2\text{Rh}$ ]-5,10-( $\mu\text{-H}$ ) $_2$ -10-H-7,8-R $_2$ -7,8-C $_2\text{B}_9\text{H}_7$ ]. Для проведенного отнесения сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  и интерпретации спектра ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (приведены в главе 3) мы дополнительно получили двумерные корреляционные спектры ЯМР  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC, и  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HMBC (рис. 21-23).

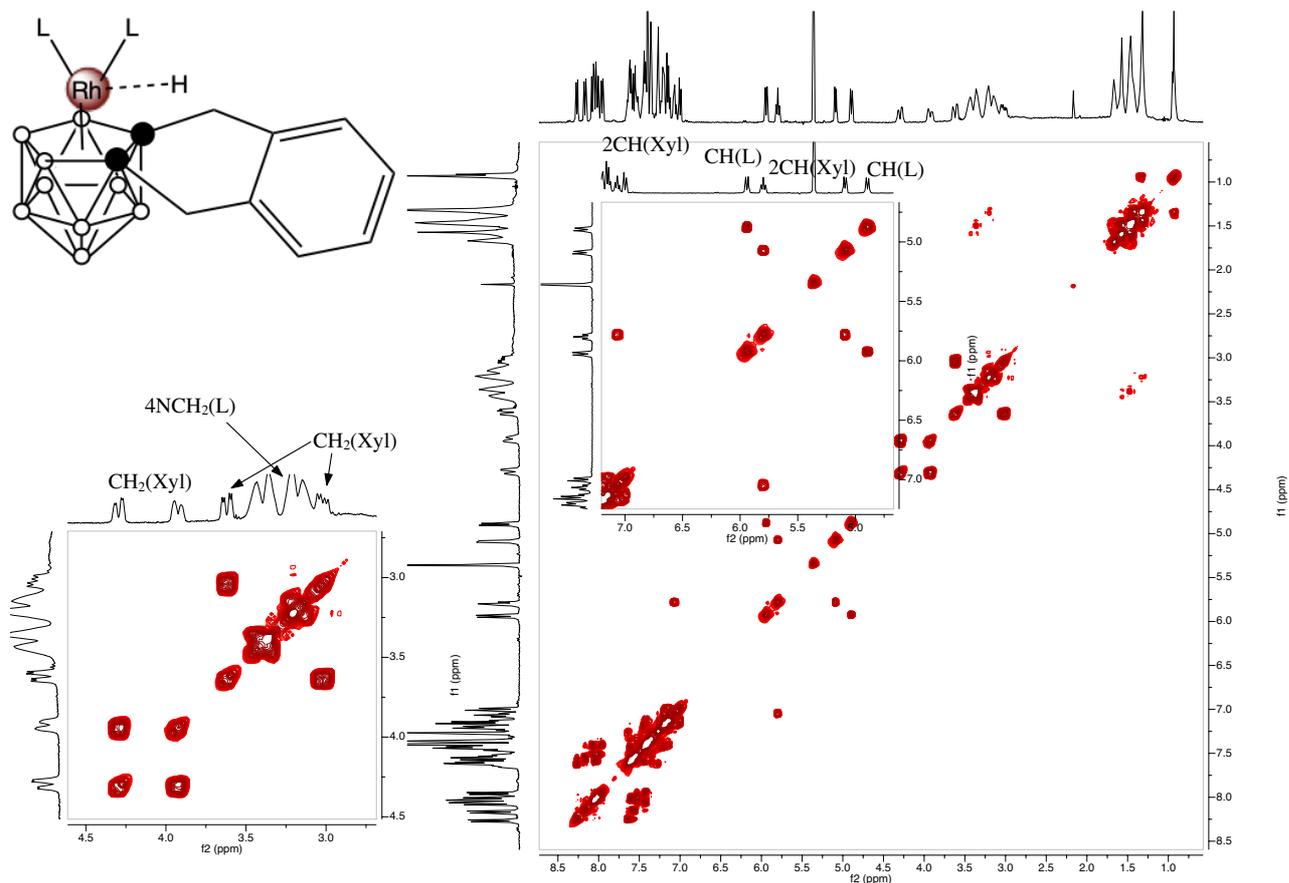


Рис. 21. Спектр ЯМР  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}\text{-COSY}$  комплекса (214).

Из всего вышесказанного следует, что родакарборан (214) существует в растворе преимущественно в виде *κлозо*-изомера,  $[3,3\text{-L}_2\text{-}3\text{-H-}1,2\text{-}(1',2'\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}3,1,2\text{-κлозо-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ . Форма гидридного сигнала может быть описана как дублет триплетов с оценками КССВ  $J(\text{P},\text{H}) \sim 22$  Гц,  $J(\text{Rh},\text{H}) \sim 6$  Гц лишь приблизительно вследствие его уширения. В спектре ЯМР  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  (рис. 20) дублет-триплетный сигнал вырождается в уширенный сигнал дублетной природы, из которого более точно оценить величину  $J(\text{Rh},\text{H})$  не представлялось возможным. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (рис. 24) содержит 8 линий, отнесенных к двум диастереотопным ядрам фосфора (АВ-система), дополнительно расщепленных вследствие спин-спинового взаимодействия между ядрами  $^{31}\text{P}$  и  $^{103}\text{Rh}$ . Таким образом, спектр состоит из двух пар дублет-дублетных сигналов с центрами  $\delta(\text{P}_\text{A}) = 146.5$  м.д. и  $\delta(\text{P}_\text{B}) = 145.6$  м.д. с КССВ  $J(\text{Rh},\text{P}) = 398$  и  $411$  Гц соответственно, и  $J(\text{P}(\text{A}),\text{P}(\text{B})) = 54.8$  и  $55.2$  Гц соответственно (рис. 24).

Для отнесения сигналов в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  нами были дополнительно получены двумерные корреляционные спектры ЯМР  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}\text{-COSY}$  и  $^1\text{H}^{31}\text{P}\text{-HSQC}$ . (Рис 25, 26). В отличие от комплекса (214), аналогичный *κлозо*-бис(фосфит)гидридный комплекс (215) удается зафиксировать лишь методом ЯМР  $^1\text{H}$  в условиях мониторинга реакции (70) с (R)-PipPhos (рис. 27). Установлено, что после добавления лиганда L к раствору комплекса (70) в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  появляется дублет-триплетный сигнал с  $\delta = -8.14$  м.д. ( $J(\text{P},\text{H}) = 16$  Гц,  $J(\text{Rh},\text{H}) = 11$  Гц), который через  $\sim 50$  мин. полностью исчезает. В то же время, наблюдается постепенный прирост

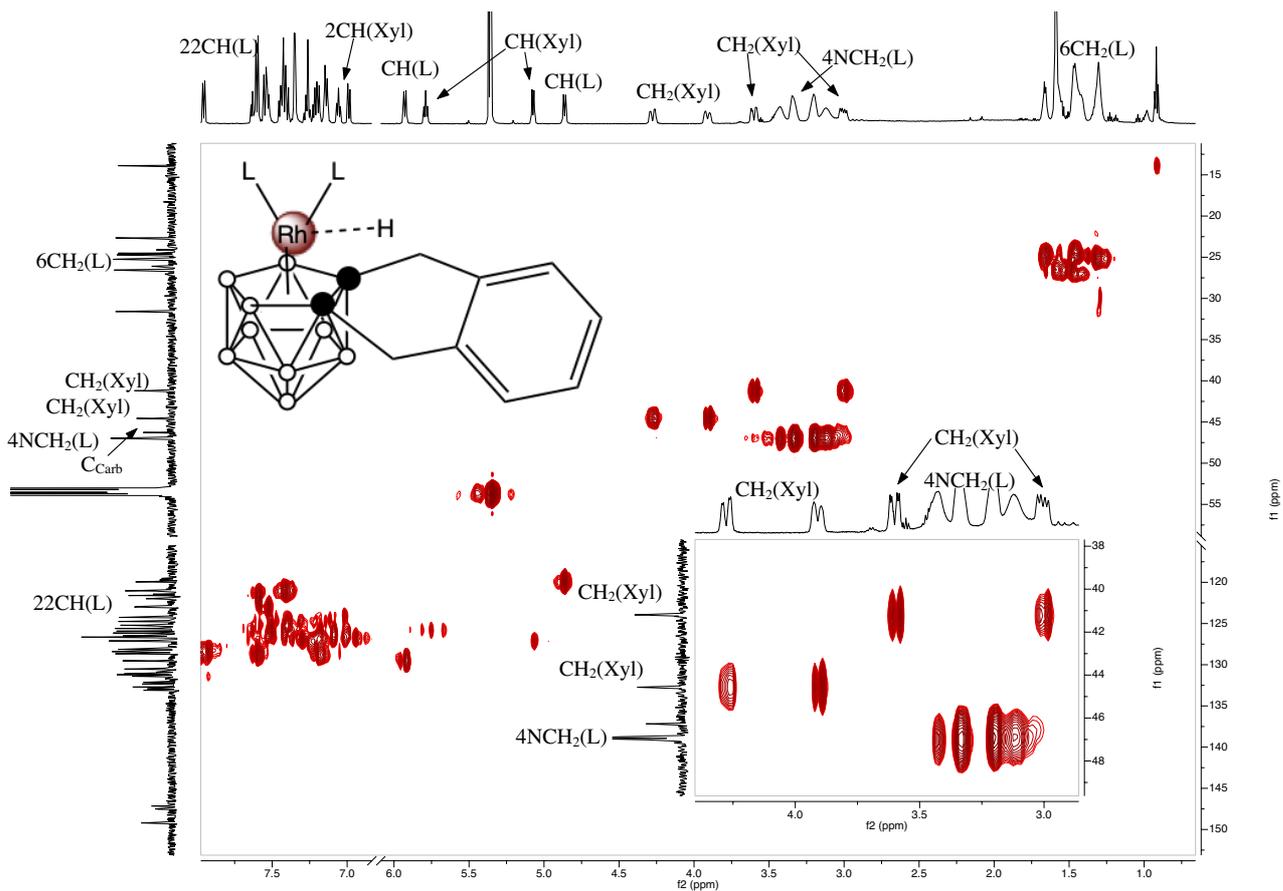


Рис. 22. Спектр ЯМР  $^1\text{H}^1\text{H}$ -HSQC комплекса (214).

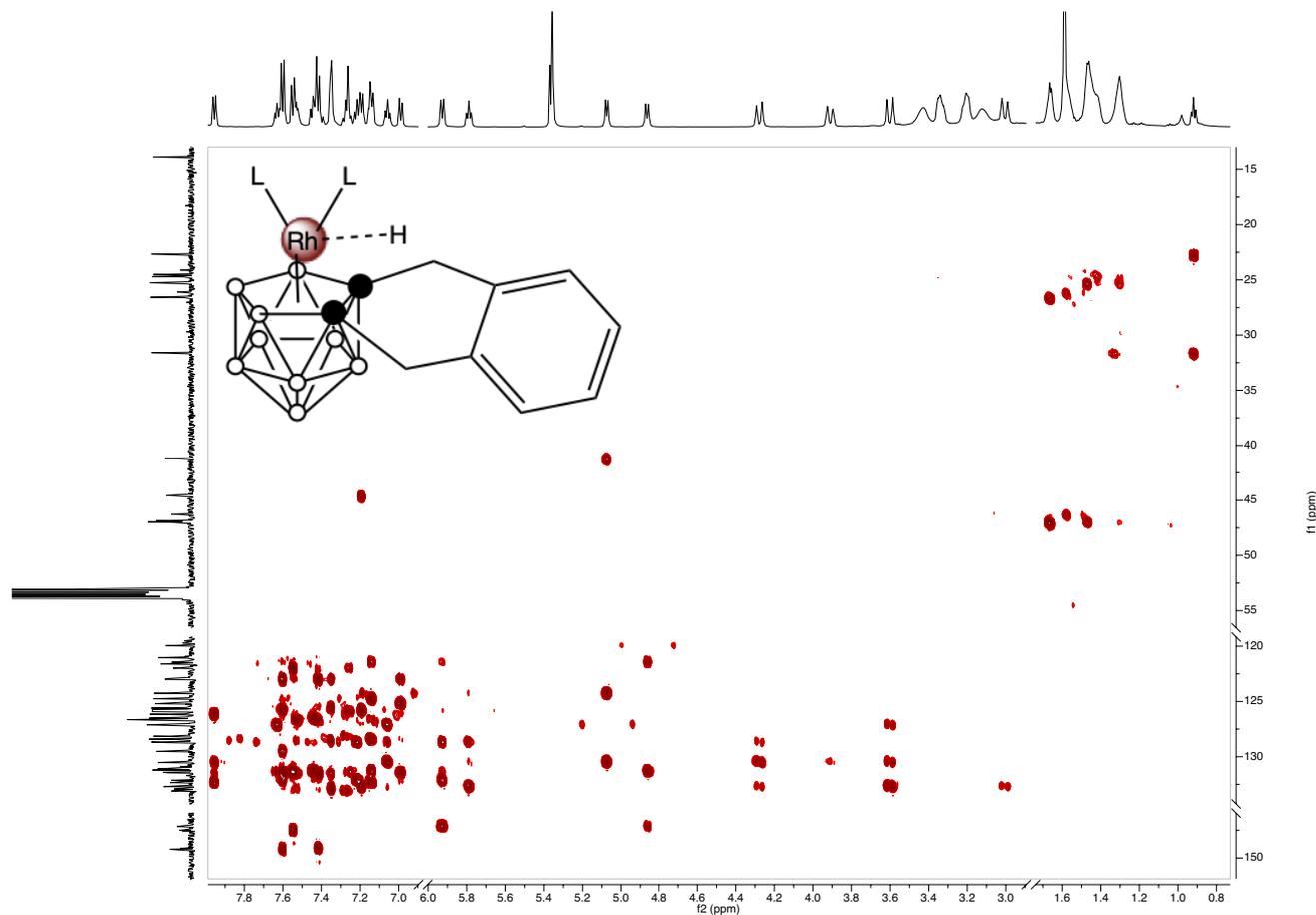


Рис. 23. Спектр ЯМР  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HMBSC комплекса (214).

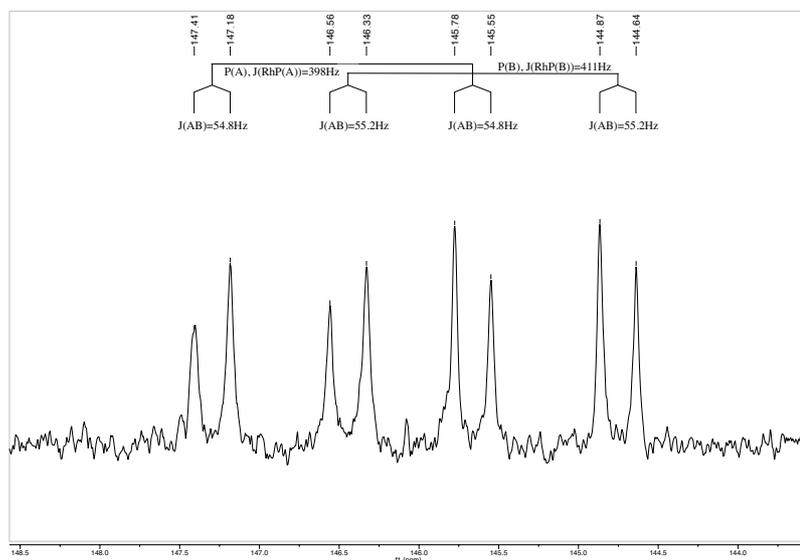


Рис.24. Спектр ЯМР  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  комплекса (214). Bruker Avance-II+ 600,  $\text{SF}^{31\text{P}} = 242.97\text{Mhz}$ .

интенсивности широкого ( $\Delta\delta = 140$  Гц) сигнала в области  $\delta = -2.36$  м.д., который в спектре ЯМР  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  (при широкополосном подавлении по  $^{11}\text{B}$ ) переходит в средней ширины синглет ( $\Delta\delta = 22$  Гц), что указывает на его принадлежность к мостиковому эндоводородному атому В...Н...В.

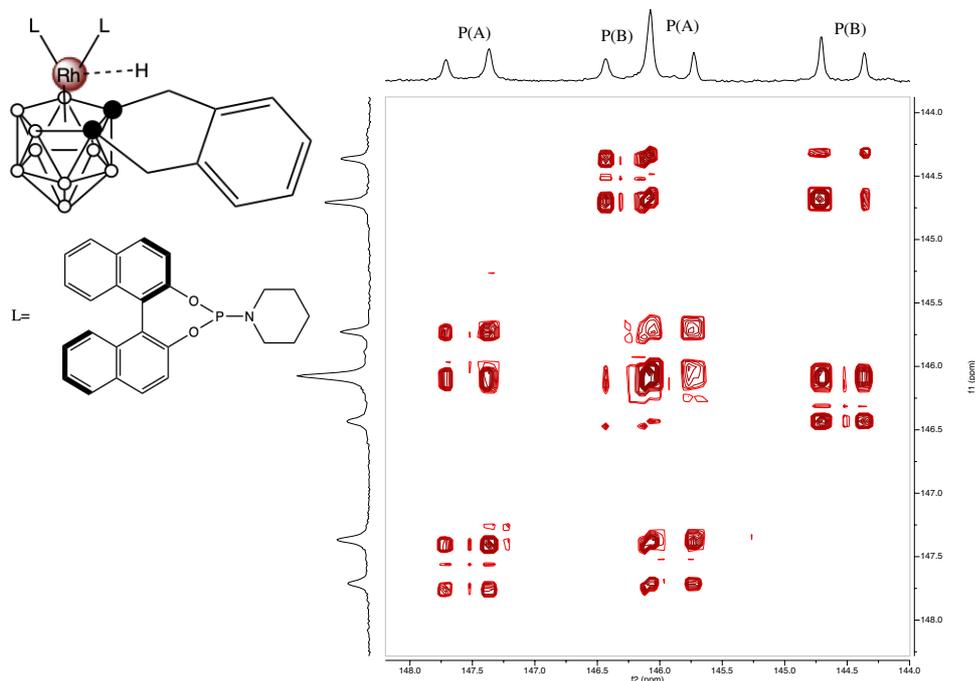


Рис. 25. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY комплекса (214). Bruker Avance 400,  $\text{SF}^{31\text{P}} = 161.98\text{Mhz}$ .

Наблюдаемая картина была нами интерпретирована с позиции возникновения родий-гидридного интермедиата  $[3,3\text{-L}_2\text{-3-H-1,2-(PhCH}_2)_2\text{-3,1,2-клозо-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$  (215), который, появляясь в реакции в первый момент времени, достаточно быстро в присутствии (R)-PipPhos переходил в ионный комплекс  $[\text{L}_4\text{Rh}]^+[\text{7,8-R}_2\text{-7,8-нидо-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  (216), причем непосредственным прекурсором ионного комплекса (216) мог быть *экзо-нидо*-изомер  $[\text{экзо-нидо-5,10-[L}_2\text{Rh]-5,10-(}\mu\text{-H)}_2\text{-10-H-7,8-R}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_7]$  (217), существующий в равновесии с *клозо*- комплексом (215) (в

цвиттер-ионном *экзо-нидо*- комплексе (217)  $\{L_2Rh\}^+$ -фрагмент должен быть связан с анионным *нидо*- $\{C_2B_9\}$ -карбораном лишь двумя трехцентровыми связями В-Н...Rh, которые обычно склонны к разрыву под действием основных реагентов, в данном случае (R)-PipPhos).

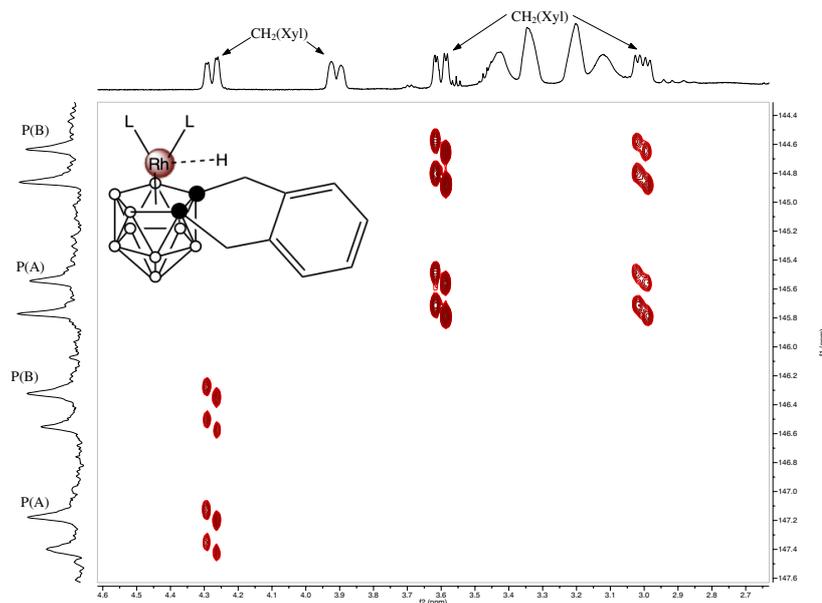
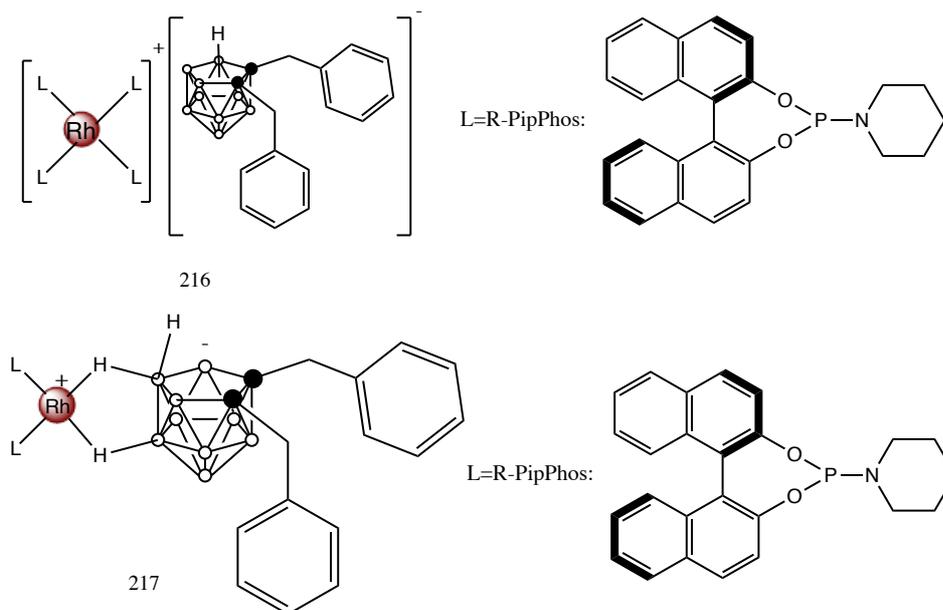


Рис. 26. Спектр ЯМР  $^1H^{31}P$ -HSQC комплекса (214). Bruker Avance-II+600,  $SF^{31P} = 242.97\text{Mhz}$ .



Мониторинг реакции с использованием метода ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  также показывает, что конечным продуктом реакции при любом соотношении родакарборана и фосфитного лиганда (70):L (в интервале от 0.5 до 4 экв. L на 1 экв. (70)) является ионный комплекс (216). Как и ожидалось, полное исчезновение сигналов исходного родакарборана (70) в спектре ЯМР  $^1H$  происходит после добавления 4-х эквивалентов L. На основании полученных данных можно сделать вывод, что *клого*- комплекс (215) является “короткоживущим” промежуточным продуктом реакции родакарборана (70) с L, которая завершается образованием ионного комплекса (216).

Состав и строение ионного комплекса (216) подтверждено элементным анализом и спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Как видно из рис. 28, спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (216) из-за хиральности и большого объема фосфитного лиганда L, а также наличия дополнительного магнитного ядра  $^{103}\text{Rh}$ , оказался достаточно сложным, состоящим из 42 линий и, за исключением двух малоинтенсивных линий (отмечены звездочкой), полностью симметричным. Рассматриваемый спектр является значительно более сложным, чем, например, спектры *экзо-нидо*-комплексов родия типа [*экзо-нидо*-5,10-[L'<sub>2</sub>Rh]-5,10-(μ-H)<sub>2</sub>-10-H-7,8-R<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>7</sub>] с менее объемными P-содержащими лигандами L' (в последних только два дублет-дублетных сигнала обычно проявляются в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ). Важно отметить, что симулированный для спиновой системы AA'MM'X, где A, A', M и M' =  $^{31}\text{P}$ , X =  $^{103}\text{Rh}$  и экспериментально полученные спектры ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  практически полностью совпадают, что подтверждает строение конечного продукта (216).

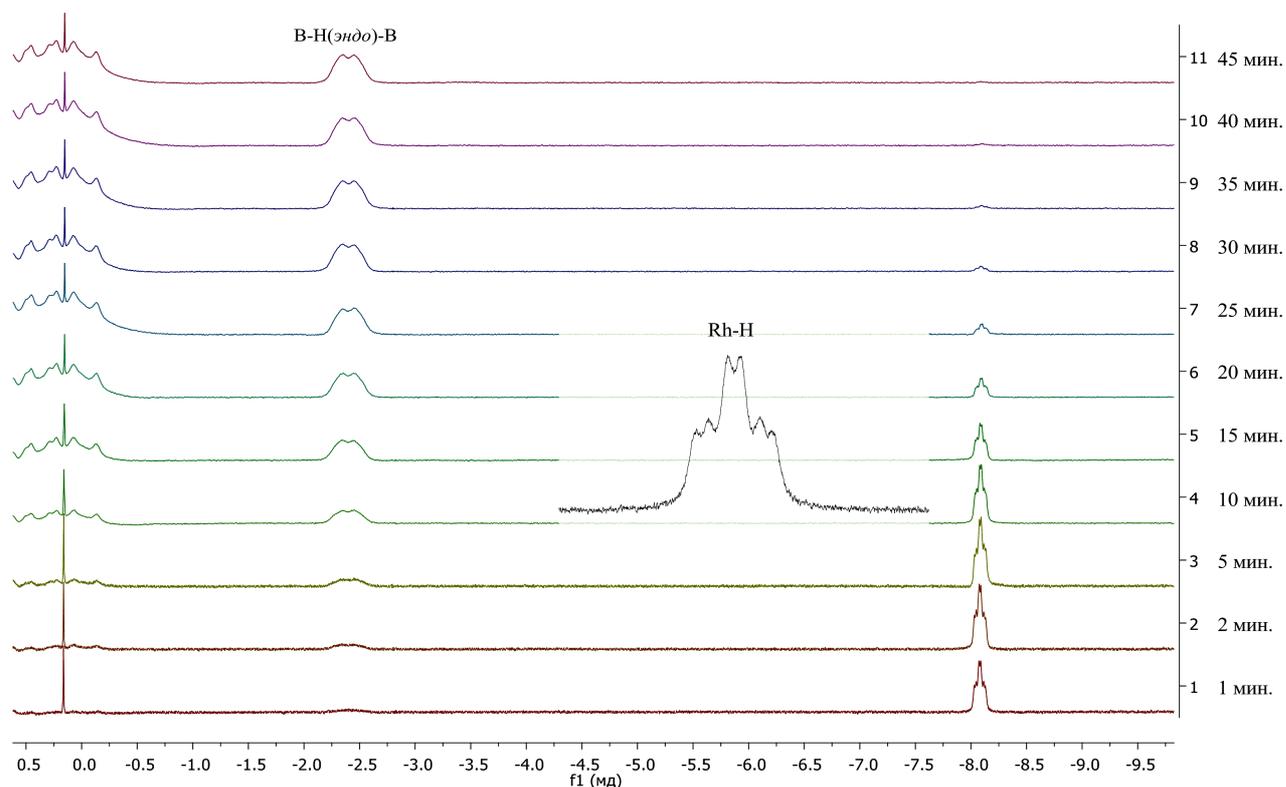


Рис.27. Мониторинг методом ЯМР  $^1\text{H}$  получения комплекса (215) из реакции родакорборана (70) с амидофосфитом L [соотношение (70):L = 1:4].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса (216) оказался температурозависимым. Сравнение спектров ЯМР  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$  и  $^1\text{H}$  при 353K (рис. 29) позволило выявить сигналы протонов В-Н групп *нидо*-карборана, которые проявляются в области  $\delta = \{1.99 - 0.3\}$  м.д. с соотношением интенсивностей 2:1:2:2:1:1. Важно отметить, что сигналы *нидо*-карборана не претерпевают существенных изменений во всем диапазоне температур, указанном на рис. 29, т.е. карборан является

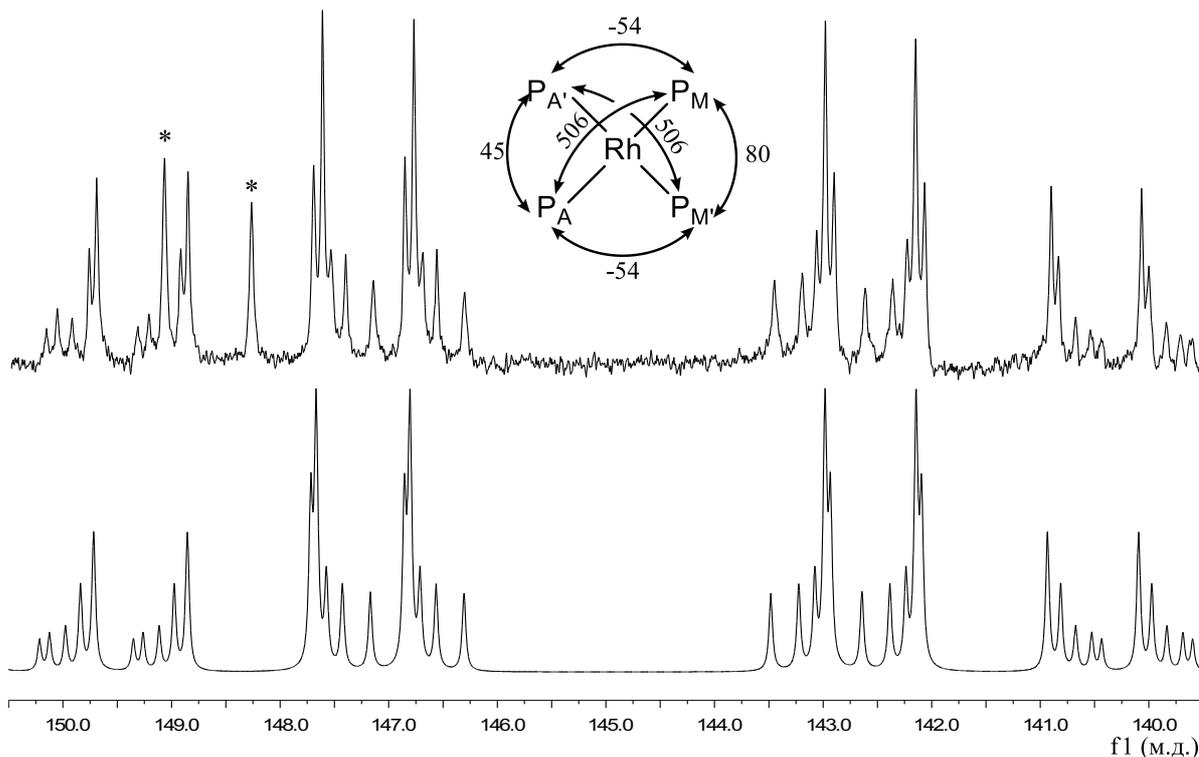


Рис. 28. Экспериментальный (комплекс (216),верху) и рассчитанный (внизу) спектры ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (ПО MestreNova) для спиновой системы AA'MM'X, где A, A', M, и M' =  $^{31}\text{P}$ , X =  $^{103}\text{Rh}$ ,  $\delta(\text{A}) = \delta(\text{A}') = 141.70$ ,  $\delta(\text{M}) = \delta(\text{M}') = 148.10$  м.д.,  $J_{\text{AA}'} = 45$ ,  $J_{\text{AM}} = J_{\text{A'M}'} = 506$ ,  $J_{\text{A'M}''} = J_{\text{A''M}'} = -54$ ,  $J_{\text{MM}''} = 80$ ,  $J_{\text{AX}} = J_{\text{A'X}} = 184.5$ ,  $J_{\text{MX}} = J_{\text{M'X}} = 190$  Гц. Ширина линий для сигналов  $^{31}\text{P}$  была принята равной 8 Гц.

статической частью молекулы (216). Динамической частью комплекса, как оказалось, является  $\text{N}(\text{CH}_2)_5$ -фрагмент, сигналы которого проявлялись в диапазоне с  $\delta = \{+3.5 - -1.5\}$  м.д. при 230К. К этому фрагменту, как выяснилось, относятся и сильнополюсные сигналы, проявляющиеся с  $\delta = 0.35$  и  $-1.11$  м.д. при 230К, которые на первый взгляд, (судя по их положению в спектре) можно было бы отнести к мостиковым атомам водорода В-Н...Rh связей. Таким образом, установлено, что комплекс (216) по своей природе не является тесной ионной парой, в которой контакт осуществляется за счет В-Н...Rh связей.

Для дополнительного подтверждения отсутствия взаимодействия типа В-Н...Rh в комплексе (216) между катионным фрагментом  $[\text{L}_4\text{Rh}]^+$  и анионным *нидо*-карбораном был записан диффузионный спектр ЯМР  $^1\text{H}$ -DOSY (рис. 30). Как видно из полученного спектра, катионный и анионный фрагменты комплекса имеют различные коэффициенты диффузии в растворе, следовательно, катион-анионное взаимодействие посредством В-Н...Rh связей в данной системе практически не происходит.

Для решения поставленной задачи определения структуры, химических и динамических свойств родакарборана (214), его аналогов и ионных производных оказалось необходимым применение не только одномерных и двумерных методов ЯМР (в том числе в расширенном варианте для ядер  $^{31}\text{P}$ ), но и методов динамического ЯМР, кинетического мониторинга методами ЯМР, симуляции спектров ЯМР, диффузионного ЯМР. Впервые нами были использованы

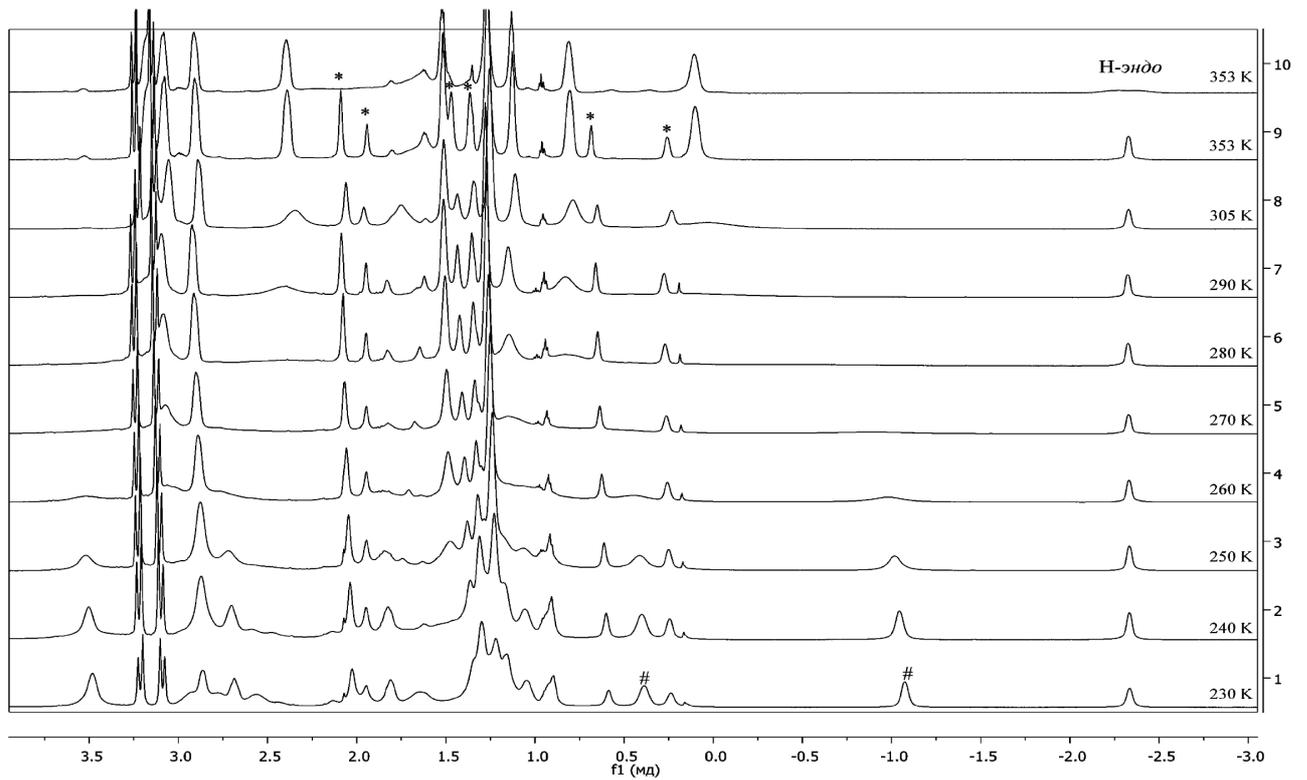


Рис. 29. Спектры ЯМР (1-9:  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ , 810:  $^1\text{H}$ ; 1-7 в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 8-10 в  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) ионного комплекса (216) при различных температурах. # - сигналы  $\text{CH}_2$ -групп  $\text{N}(\text{CH}_2)_5$  фрагмента, \* - сигналы В-Н групп карборанового остова.

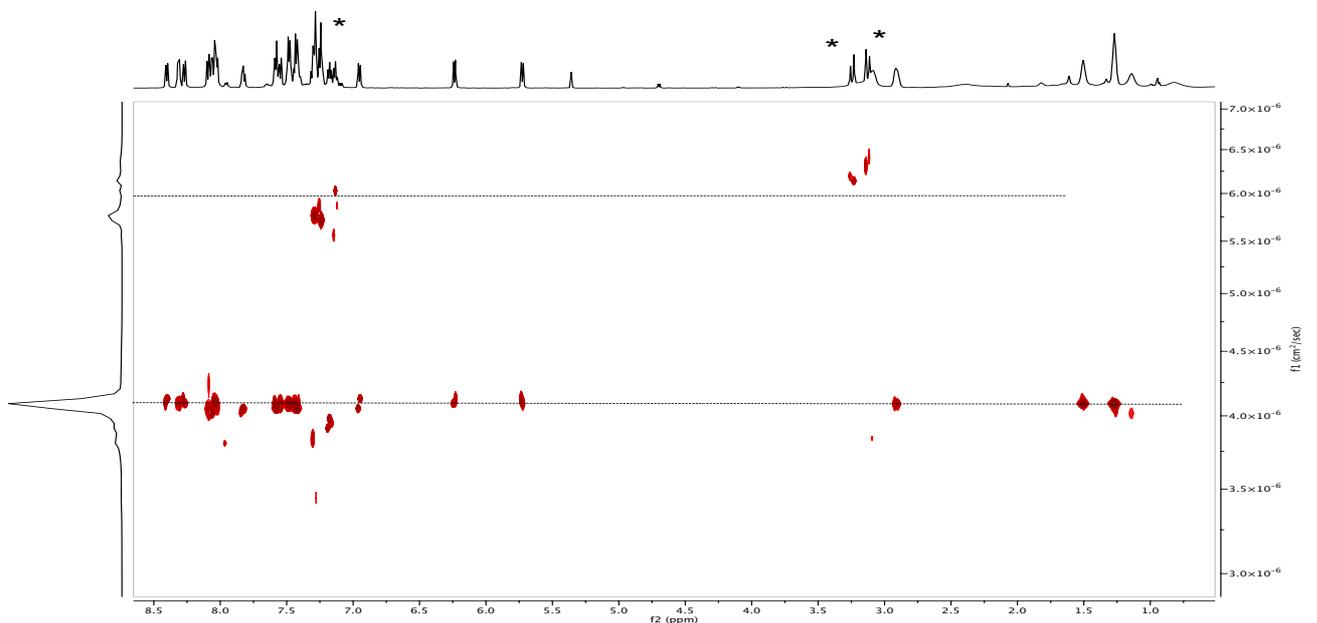


Рис. 30. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  DOSY ионного комплекса (216) при 22 °C. Сигналы  $\text{CH}_2$ -групп и ароматических заместителей карборанового аниона обозначены \*.

диффузионные методы ЯМР H-DOSY для доказательства ионной природы комплексов МПМ.



НМВС комплекса (221) при 203К, (рис. 32) было подтверждено циклическое строение пентенильного лиганда по наличию кросс-пиков протона метиленовой группы, участвующего в агостическом C-H...Rh взаимодействии ( $\delta = -1.55$  м.д), с двумя соседними атомами углерода аллильного фрагмента с  $\delta = 99.0$  и  $107.8$  м.д и двумя гименальными метильными группами (положение 4) с  $\delta = 24.7$  и  $33.8$  м.д. Кроме того, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этого комплекса, зарегистрированном при 253К, удалось установить КССВ агостического протона метиленовой группы, сигнал которого имеет вид дублета дублетов с гименальной константой  $^1J(\text{H,H}) = 21.7$  Гц и КССВ с атомом родия  $J(\text{Rh,H}) = 2.1$  Гц (рис. 31). Положения четвертичных углеродных атомов 1 и 4 были определены из спектра ЯМР  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -НМВС при 253К по их вицинальному взаимодействию с протонами триметилсилильной группы (для положения 1) и метильных групп (для положения 4). В последнем случае оказалось, что сигнал атома углерода 4 положения попадает под более интенсивный сигнал растворителя ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и никакими другими методами принципиально не может быть определен (рис. 32).

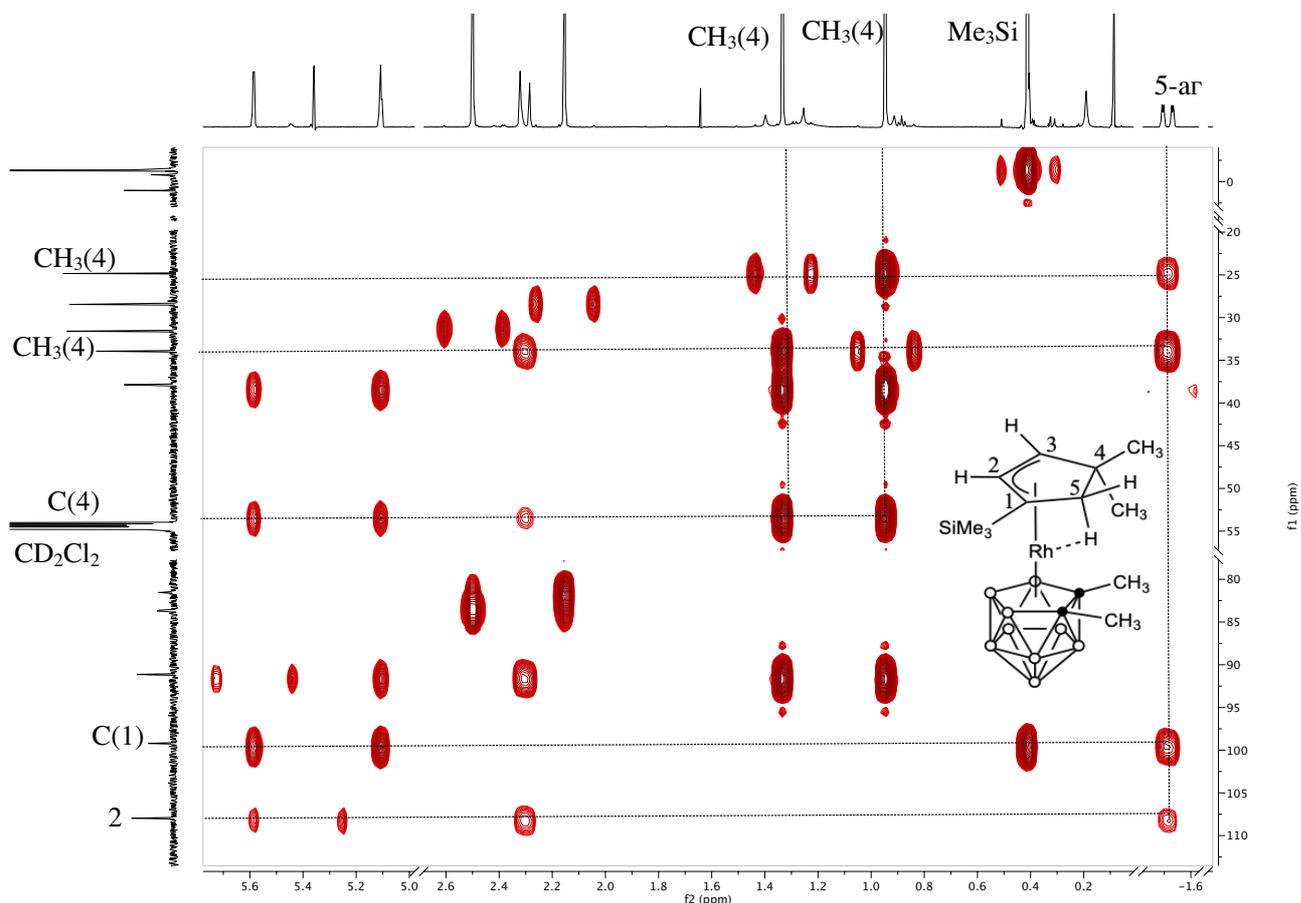


Рис. 32. Спектр ЯМР  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -НМВС комплекса (221) при 203К с отнесением  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Таким образом в данном случае с использованием спектров ЯМР  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -HSQC и  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -НМВС удалось не только подтвердить структуру комплексов (221-225) с циклическими лигандами, но и доказать факт присутствия агостического взаимодействия C-H...Rh.

В третьей главе диссертации автором представлены методики и условия проведения экспериментов ЯМР, использованных в исследованиях, а также данные спектров ЯМР с отнесением сигналов для более ста пятидесяти обсуждаемых в работе комплексов МПМ.

### **Основные результаты и выводы.**

1. Выделены структурные маркеры металлокарборанов переходных металлов и определены соответствующие им спектральные критерии выбора экспериментальных и интерпретационных методов ЯМР установления структуры металлокарборанов переходных металлов.
2. Развита комплексный подход к структурной интерпретации спектральных данных ЯМР металлокарборанов переходных металлов за счет увеличения круга методов ЯМР, включенных в комплексный анализ, и их адаптации к объектам исследования с использованием выявленных структурных маркеров металлокарборанов переходных металлов.
3. Впервые для определения строения металлокарборанов группы переходных металлов применены адаптированные двумерные методы ЯМР  $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HOESY,  $^1\text{H}^{31}\text{P}$ -HSQC,  $^{31}\text{P}^{31}\text{P}$ -COSY и адаптированные диффузионные методы ЯМР спектроскопии.
4. С использованием комплексного подхода методами ЯМР установлено строение более 300 новых металлокарборановых комплексов переходных металлов, включая полиядерные металлокластерные продукты Ru, Rh, Ir, Co, Cu, конъюгаты группы различных нуклеозидов с дикарболлидами Fe/Co *коммо*-строения.
5. Разработаны спектральные критерии определения типа координации лиганда металлокарборанов переходных металлов на основе анализа КССВ (C-Me/H-Me) в спектрах ЯМР  $^1\text{H}/^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  без использования прямых методов спектроскопии ЯМР на ядрах металлов металлокарборанов переходных металлов.
6. Методами динамической спектроскопии ЯМР изучены процессы заторможенного вращения, изомеризации, внутримолекулярной протонной миграции в металлокарборанах переходных металлов, в том числе для ряда переходных состояний в реакциях металлокарборанов переходных металлов. Это позволило предложить новые механизмы протекания соответствующих процессов, интерпретировать полученные экспериментальные данные ЯМР и объяснить химические свойства, реакционную и каталитическую способность комплексов металлокарборанов переходных металлов в разных условиях.
7. Продемонстрировано применение новых подходов к интерпретации полученных экспериментальных данных ЯМР на примере 11 разных групп металлокарборанов переходных металлов с учетом их структурных особенностей. Показана логика выбора методик экспериментов ЯМР и последовательность их проведения для оптимального решения структурно-химической задачи определения строения металлокарборанов переходных металлов и дальнейшего их промышленного аналитического сопровождения.

**Список статей по теме диссертации:**

1. Д.Н. Чередилин, Ф.М. Долгушин, Е.В. Балагурова, И.А. Годовиков, И.Т. Чижевский. Синтез катионных дифосфиновых комплексов рутения с нидо-дикарбаундекаборатными анионами. Молекулярная структура  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2]^+[\text{7,8-нидо-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$  // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2004. — Т. 53, №9. — С. 2086-2089.
2. D.N. Cheredilin, R. Kadyrov, F.M. Dolgushin, E.V. Balagurova, I.A. Godovikov, S.P. Solodovnikov, I.T. Chizhevsky Chiral paramagnetic closo-ruthenacarboranes via phosphine-diphosphine displacement reaction of “three-bridge” exo-nido-ruthenacarboranes. Molecular Structure of (-)-[closo-3-Cl-3,3-{(Ph<sub>2</sub>PCHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>}-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] and its ortho-cycloboronated derivative // Inorg. Chem. Commun. — 2005. — Vol. 8. — P. 614-618.
3. Д.Н. Чередилин, Е.В. Балагурова, И.А. Годовиков, С.П. Солодовников, И.Т. Чижевский. Легкое образование продуктов экзо-нидо- - клозо- перегруппировки при замещении PPh<sub>3</sub>-лигандов на бис(дифенилфосфино)алканы в “трехмостиковом” рутенакарборане 5,6,10-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-5,6,10-(m-H)<sub>3</sub>-10-H-экзо-нидо-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub> // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2005. С. 2455-2539.
4. D.N. Cheredilin, F.M. Dolgushin, A.A. Korlyukov, I.A. Godovikov, R. Kadyrov, E.V. Balagurova, S.P. Solodovnikov and I.T. Chizhevsky. Isolation and characterization of the chelate exo-nido-ruthenacarborane intermediates formed in the thermal exo-nido-to-closo conversion of [exo-nido-5,6,10-{Cl(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ru}-5,6,10-(m-H)<sub>3</sub>-10-H-7,8-R<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>6</sub>] (R =H or Me) upon the triphenylphosphine ligand displacement with the chiral (2S,4S)-(-)-2,4-bis(diphenylphosphino)pentane. // J. Organomet. Chem. — 2006. — Vol. 691. — P. 3989-3996.
5. L.S. Alekseev, F.M. Dolgushin, A.A. Korlyukov, I.A. Godovikov, E.V. Vorontsov, I.T. Chizhevsky. Synthesis of 16-electron (H<sub>3</sub>-cyclooctenyl)metallacarboranes of rhodium(III) and iridium(III) with the new sterically demanding [(4'-meC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> carborane ligand. Molecular structures of [3-{(1-3-H<sub>3</sub>)-C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>}-1,2-(4'meC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]. // Organometallics. — 2007. — Vol. 26. — P. 3868-3873.
6. I.V. Pisareva, F.M. Dolgushin, I.A. Godovikov, I.T. Chizhevsky. Synthesis and structural characterization of isomeric monocarbon (H-dicyclopentenyl)-closo-rhodacarboranes stabilized by the agnostic bonding interaction. // Inorg. Chem. Comm. — 2008. — Vol. 11. — P. 1202-1204.
7. L.S. Alekseev, A.V. Safronov, F.M. Dolgushin, A.A. Korlyukov, I.A. Godovikov, I.T. Chizhevsky. An unexpected cluster opening upon the formation of electronically unsaturated H<sub>3</sub>-(cyclooctenyl)metallacarboranes of rhodium(III) and iridium(III) with sterically reduced [(PHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> ligand. // J. Organomet. Chem. — 2009. — Vol. 694. — P. 1727-1735.
8. Semioshkin A., Laskova J., Wojtczak B., Andrysiak A., Godovikov I., Bregadze V., Lesnikowski Z.J. Synthesis of closo-dodecaborate based nucleoside conjugates. // J. Organomet. Chem. — 2009. — Vol. 694. — P. 1375-1379.

9. D.I. D'yachichin, F.M. Dolgushin., I.A. Godovikov, I.T. Chizhevsky. Ligand-displacement reactions as a powerful route to closo-ruthenacarboranes incorporating bidentate N-donor ligands. Molecular structure of [3-PPh<sub>3</sub>-3,3-{k<sup>2</sup>-2,2'-(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>}-closo-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] // Mend. Comm. — 2010. — Vol. 20. — P. 174-176.
10. Д.И. Дьячихин, И.Д.Гришин., Ф.М. Долгушин, И.А. Годовиков, И.Т. Чижевский. Синтез, изомерия и каталитические свойства хелатного рутений-медного биметаллкарборана *экзо-κлозо*-(Ph<sub>3</sub>P)Cu(m-H)Ru(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)(h<sup>5</sup>-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>) в радикальной полимеризации метилметакрилата. // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2010. — Т. 59, №6. — С. 1145–1151.
11. Alekseev L.S., Dolgushin F.M., Godovikov I.A., Chizhevsky I.T. Electronically-deficient biiridacarborane clusters with a bridging m, -cod ligand. // Organometallics. — 2010. — Vol. 29, no 7. — P. 1707-1711.
12. V.I. Bregadze, I.D. Kosenko, I.A. Lobanova, Z.A. Starikova, I.A. Godovikov, I.B. Sivaev. C-H Bond Activation of Arenes by [8,80-μ-I-3,30-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>] in the Presence of Sterically Hindered Lewis Bases. // Organometallics. — 2010. — Vol. 29. — P. 5366–5372.
13. D.I. D'yachichin, F.M. Dolgushin., I.A. Godovikov, I.T. Chizhevsky. Synthesis and characterization of isomeric 4- and 8-(m-CH=CHPh)-closo-ruthenacarboranes with h<sup>3</sup>:h<sup>2</sup>-phosphacarbocyclic ligand // J. Organomet. Chem. — 2011. — Vol. 696. — P. 3846-3851.
14. Semioshkin A., Bregadze V., Godovikov I., Ilinova A., Lesnikowski Z.J., Lobanova I.A. convenient approach towards boron cluster modifications with adenosine and 2'-deoxyadenosine. // J. Organomet. Chem. — 2011. — Vol. 696. — P. 3750-3755.
15. K.I. Galkin, S.E. Lubimov, I.A. Godovikov, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, E.A. Sergeeva, V.A. Davankov and I.T. Chizhevsky. New acyclic (π-allyl)-closo-rhodacarboranes with an agostic CH<sub>3</sub>...Rh bonding interaction that operate as unmodified rhodium-based catalysts for alkene hydroformylation // Organometallics. — 2012. — Vol. 31. — P. 6080–6084.
16. S.V. Timofeev, M.V. Zakharova, E.M. Mosolova, I.A. Godovikov, I.V. Ananyev, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze. Tungsten carbonyl σ-complexes of nido-carborane thioethers. // J. Organomet. Chem. — 2012. — Vol. 721. — P. 92-96.
17. K.I. Galkin, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, I.A. Godovikov, E.A. Sergeeva, I.T. Chizhevsky. Mixed-ligand di-μ-chloro-bridged rhodium dimers as key intermediates in the synthesis of acyclic (p-allyl)-closo-rhodacarboranes. // Mend. Comm. — 2013. — Vol. 23, no. 4. — P. 193-195.
18. Е.В. Балагурова, И.И. Писарева, И.А. Годовиков, А.Ф. Смольяков, Ф.М. Долгушин, И.Т. Чижевский. Образование трехмостикового кобальт-медного *коммо*-кластера со связью (B-H)(3)...Cu в реакции [Cs][*коммо*-3,3'-Co(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)(2)] с соединениями меди(I) и меди(II). // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2013. — Т. 62, №2. — С. 1333-1335.

19. И.Д. Косенко, И.А. Лобанова, Л.А. Чекулаева, И.А. Годовиков, В.И. Брегадзе. Синтез 1,4-дизамещенных 1,2,3-триазолов на основе бис(1,2-дикарболлида) кобальта. // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2013. — Т. 62, №2. — С. 1440-1444.
20. K.I. Galkin, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, E.A. Sergeeva, I.A. Godovikov, I.T. Chizhevsky. Base-mediated transformation of the agostic ( $\pi$ -allyl)-closo-rhodacarboranes into complexes with an open (1-5- $\eta$ (5))-pentadienyl ligand. // Dalton trans. — 2014. — Vol. 43. — P. 5076-5082.
21. A.Y. Kostukovich, D.I. D'yachihin, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, I.A. Godovikov and I.T. Chizhevsky. An unusual conversion of paramagnetic [3-Cl-3,3,8-{Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PPh-m-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-ortho)}-1,2-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-closo-3,1,2-RuIII C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>] (n = 3 and 4) to form the first 18-electron p-phenylene ortho-cycloboronated closo-ruthenacarboranes with a dioxygen ligand. // Molecules. — 2014. — Vol. 19, no. 6. — P. 7094-7103.
22. Дьячихин Д.И., Гришин И.Д., Пискунов А.В., Годовиков И.А., Костюкович А.Ю., Смольяков А.Ф., Долгушин Ф.М., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. Эффективные методы получения бромсодержащих *экзо-нидо*- и *клозо*-рутенакарборановых кластеров. // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2015. — Т. 63, №10. — С. 2325-2333.
23. И.В. Писарева, Е.В. Балагурова, Ф.М. Долгушин, И.А. Годовиков, И.Т. Чижевский. Анионные *коммо*-родакарборановые кластеры: [tmndH][*коммо*-1,1'-Rh(*изонидо*-1,2,4-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>] - структурно новое производное среднего карборана [5,6-*нидо*-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>12</sub>]. // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2014. № 3. — С. 777-779.
24. И.В. Писарева, Е.В. Балагурова, Ф.М. Долгушин, И.А. Годовиков, И.Т. Чижевский. Металлакарборановые кластеры на основе среднего [5,6-*нидо*-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>12</sub>] карборана. Синтез и термическая *изонидо*- → *клозо*- перегруппировка анионного комплекса. [PPN][*коммо*-1,1'-Rh(7-MeO-*изонидо*-2,4-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>9</sub>)(*изонидо*-2,4-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)]. // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2014. № 6. — С. 1451-1454.
25. Ф.М. Долгушин, Е.В. Балагурова, И.В. Писарева, И.А. Годовиков, И.Г. Бараковская, И.Т. Чижевский. Первые меднокарборановые *коммо*-кластеры на основе среднерешеточных *нидо*-5,6-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>12</sub>-карборанов и молекулярная структура [Ph<sub>3</sub>PEt][*коммо*-9,9'-Cu(*нидо*-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]. // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2014. — Т. 62, №8. — С. 1919-1923.
26. А.П. Тюрин, А.Ф. Смольяков, Ф.М. Долгушин, И.А. Годовиков, И.Т. Чижевский. Синтез 12-вершинных *клозо*-кобальтакарборановых комплексов со смешанными лигандами и молекулярная структура [3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Cl-*клозо*-3,1,2-CoC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2014. — Т. 62, №8. — С. 1938-1940.
27. I.D. Kosenko, I.A. Lobanova, I.V. Ananyev, I.A. Godovikov, L.A. Chekulaeva, Z.A. Starikova, S. Qi, V.I. Bregadze. Novel alkoxy derivatives of cobalt bis(1,2-dicarbollide). // J. Organomet. Chem. — 2014. — Vol. 769. — P. 72-79.

28. I. Lobanova, I. Kosenko, J. Laskova, I. Ananyev, A. Druzina, I. Godovikov, V.I. Bregadze, S. Qi, Z.J. Lesnikowski, A. Semioshkin. Synthesis and structure of 8-tetrahydrofuronium and 8-tetrahydropyryonium derivatives of iron bis(dicarbollide)(-I) and their ring cleavage reactions. Design of novel ferracarborane ligands and nucleoside conjugates. // Dalton Trans. — 2015. — Vol. 44. — P. 1571-1584.
29. Balagurova E.V., Pisareva I.V., Dolgushin F.M., Smol'yakov A.F., Godovikov I.A., Chizhevsky I.T. Synthesis, solution behavior and molecular structure of the new sandwich-type cobaltacarborane cluster  $\text{closo,nido-[CoH(2,4-C}_2\text{B}_8\text{H}_{10})(7,8\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_{11})]$  // J. Organomet. Chem. — 2015. — Vol. 798. — P. 86-90.
30. Kazakov G.S., Stogniy M.Yu., Sivaev I.B., Suponitsky K.Yu., Godovikov I.A., Kirilin A.D., Bregadze V.V. Synthesis of crown ethers with the incorporated cobalt bis(dicarbollide) fragment. // J. Organomet. Chem. — 2015. — Vol. 798. — P. 196-203.
31. Lobanova I., Kosenko I., Laskova J., Ananyev I., Druzina A., Godovikov I.A., Bregadze V.I., Leśnikowski Z.J., Semioshkin A.A. Synthesis and the structure of 8-tetrahydrofuronium and 8-tetrahydropyryonium derivatives of iron bis(dicarbollide)(-I) and their cleavage reactions. // Dalton Trans. — 2015. — Vol. 44, no. 4. — P. 1571-84.
32. Balagurova E.V., Pisareva I.V., Smol'yakov A.F., Godovikov I.A., Dolgushin F.M., Chizhevsky I.T. Distorted commo-cobaltacarboranes based on the 5,6-Dicarba-nido-decaborane(12): The first bimetal cobalt-copper zwitterion-containing cluster with four  $(\text{B-H})_4 \cdots \text{Cu}$  bonds not showing fluxional behavior in solution. // Inorg. Chem. . — 2016. — Vol. 55, no. 21. — P. 11193-11200.
33. Дьячихин Д.И., Долгушин Ф.М., Годовиков И.А., Сатравала Н.К., Джоши Р.К., Чижевский И.Т. Первый пример металлокарборанового комплекса с циклобутadiеновым лигандом // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2016. — Т. 65, №3. — С. 844-846.
34. Гришин И.Д., Агафонова К.С., Костюкович А.Ю., Дьячихин Д.И., Годовиков И.А., Долгушин Ф.М., Гришин Д.Ф., Чижевский И.Т. Синтез металлокарборановых комплексов рутения(II) и рутения(III) с хелатным 1,3-бис-(дифенилфосфино)пропановым лигандом и их взаимные превращения в условиях одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций. // Акад. Наук. Сер. Хим.— 2016. — Т. 65, №6. — С. 1574-1579.
35. A.Yu. Kostyukovich., D.I. D'yachihin., I.D. Grishin., I.A. Godovikov., A.F. Smol'yakov., F.M. Dolgushin., D.F. Grishin., I.T. Chizhevsky., E.V. Balagurova. Synthesis and molecular structure of exo - nido -ruthenacarborane containing vinylene bridge group. // Mend. Comm. — 2017. — Vol. 27, no. 4. — P. 392-393.
36. Лазарева А.И., Писарева И.В., Балагурова Е.В., Смольяков А.Ф., Долгушин Ф.М., Годовиков И.А., Чижевский И.Т. Синтез и молекулярная структура трикарборанильного комплекса марганца на основе 5,6-nido- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$  карборана // Изв. АН. Сер. Хим. — 2017. — №11. — С. 2142-2144.

37. Kosenko I., Ananyev I., Druzina A., Godovikov I., Laskova J., Bregadze V., Studzinska M., Paradowska E., Leśnikowski Z.J., Semioshkin A. Disubstituted cobalt bis(1,2-dicarbollide)(-I) terminal alkynes: Synthesis, reactivity in the Sonogashira reaction and application in the synthesis of cobalt bis(1,2-dicarbollide)(-I) nucleoside conjugates. // J. Organomet. Chem. — 2017. — Vol. 849–850. — P. 142–149.
38. S.A. Anufriev, S.A. Erokhina, K.Yu. Suponitsky, I.A. Godovikov, O.A. Filippov, F.F. Biani, M. Corsini, A.O. Chizhov, I.B. Sivaev. Methylsulfanyl-Stabilized Rotamers of Cobalt Bis(dicarbollide) // Eur. J. Inorg. Chem. — 2017. — Vol. 38–39. — P. 4444–4451.
39. Anufriev S.A., Erokhina S.A., Suponitsky K.Yu., Anisimov A.A., Laskova J.N., Godovikov I.A., Biani F.F., Corsini M., Sivaev I.B., Bregadze V.I. Synthesis and structure of bis(methylsulfanyl) derivatives of iron bis(dicarbollide) // J. Organomet. Chem. — 2018. — Vol. 865. — P. 239-246.
40. Sivaev I.B., Anufriev S.A., Suponitsky K.Yu., Godovikov I.A., Bregadze V.I. Intramolecular non-covalent interactions in nido-carboranes and metallacomplexes. // Phosphorus, sulfur, silicon and the related elements. — 2018. — Vol. 193, no. 2. — P. 104-109.
41. D'yachihin D.I., Kostyukovich A.Yu., Godovikov I.A., Molotkov A.P., Balagurova E.V., Chizhevsky I.T. Modified synthesis of Ru–Rh heterobimetallic metallacarboranes based on ruthenium exo-nido complexes and not accompanied by exo-nido closo rearrangement. // Mend. Comm. — 2019. — Vol. 29, no. 1-2. — P. 69-70.

### **Благодарности**

*Автор выражает благодарность сотрудникам, аспирантам лаборатории ядерного магнитного резонанса, лаборатории металакарборанов переходных металлов, лаборатории алюминий- и борорганических соединений ИНЭОС РАН, принимавших участие в выполнении отдельных этапов работы.*

*Автор выражает благодарность д.х.н. Чижевскому И.Т., д.х.н. Федоровой О.А., д.х.н. Долгушину Ф.М., д.х.н. Корлюкову А.А., д.х.н. Семюшкину А.А., д.х.н. Сиваеву И.Б., к.х.н. Черепанову И.А., к.х.н. Киселю А.А., к.х.н. Балагуровой Е.В., к.х.н. Сафронову А.В., к.х.н. Чередилину Д.Н., к.х.н. Алексееву Л.С., к.х.н. Гришину И.Д., к.х.н. Дьячихину Д.И., к.х.н. Ласьковой Ю.Н., к.х.н. Косенко И.Д., к.х.н. Ильиновой А.А., к.х.н. Галкину К.И., к.х.н. Тюрину А.П., к.х.н. Воронцову Е.В., д.х.н. Брегадзе А.И., д.х.н. Белковой Н.В., д.х.н. Трифонову А.А. за содействие в выполнении работы.*