ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Муратов Дмитрий Викторович

ТРЕХПАЛУБНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПЯТИЧЛЕННЫМИ БОРСОДЕРЖАЩИМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Лаборатории *п*-комплексов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Официальные оппоненты:

Нефедов Сергей Евгеньевич

доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Ивченко Павел Васильевич

доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Гришин Иван Дмитриевич

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего исследовательский образования «Национальный Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Защита диссертации состоится 27 мая 2021 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН Автореферат разослан _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.250.01 при ИНЭОС РАН кандидат химических наук

Ольшевская В. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Трехпалубные комплексы представляют собой особый тип сэндвичевых соединений. Их молекулы состоят из трех параллельных циклических π-лигандов, между которыми "зажаты" два атома Важной особенностью трехпалубных комплексов переходных металлов. является реализация двустороннего типа связывания циклического лиганда одновременно с двумя атомами переходных Изучение металлов. закономерностей, определяющих образование, строение и реакционную способность таких соединений позволяет углубить и расширить представления о природе химической связи металл-π-лиганд. Это определяет актуальность проблемы, связанной с разработкой методов синтеза и исследованием новых типов сэндвичевых соединений.

Борсодержащие гетероциклы проявляют повышенную способность к двусторонней координации. На их основе удалось синтезировать не только трех-, но и многопалубные соединения. Однако следует отметить, что к началу настоящей работы бо́льшая часть из известных комплексов этого типа была получена в реакциях с использованием высоких температур. Как правило, это кипячение лиганда, его прекурсора или комплекса на его основе в высококипящем растворителе в присутствии каких-либо соединений переходных металлов. Использование такого подхода приводило, как правило, к пониженным выходам и образованию трудноразделяемых смесей продуктов.

В связи с этим, важной фундаментальной задачей являлась разработка эффективных и селективных методов синтеза трехпалубных комплексов. Подобные методы начали развиваться с конца 80-х годов, однако их использование было довольно ограниченным. Представлялось очень важным исследовать возможность широкого использования таких методов для синтеза трехпалубных соединений на основе борсодержащих циклических π-лигандов.

Не менее актуальной задачей является всестороннее исследование свойств синтезируемых соединений. Однако этот аспект химии трехпалубных комплексов до настоящей работы был практически не изучен. Также представляется важным привлечение расчетных методов для более глубокого понимания факторов, управляющих образованием и устойчивостью целевых соединений.

Помимо фундаментального значения, актуальность проблемы, связанной с синтезом и исследованием трехпалубных комплексов, определяется перспективностью практического использования этих соединений, в частности, в гомогенном катализе, а также для создания новых молекулярных систем и объектов, обладающих перспективными свойствами для использования их, например, в молекулярной электронике и смежных областях.

3

Цель работы. Основной целью является разработка методов синтеза трех- и четырехпалубных комплексов с мостиковыми пятичленными борсодержащими циклическими лигандами, исследование их строения и реакционной способности, а также углубление представлений о природе химической связи в таких соединениях.

Научная новизна и практическая ценность. В результате систематического исследования разработан общий подход к синтезу трехпалубных комплексов на основе 5-членных борсодержащих циклических лигандов, основанный на использовании электрофильных стэкинг-реакций моноядерных сэндвичевых соединений частицами [ML]ⁿ⁺. На основе этой методологии получен большой набор ранее неизвестных нейтральных и катионных комплексов с мостиковыми борольным C_4BH_5 и диборолильным $C_3B_2H_5$ лигандами.

Разработан метод синтеза димерных галогенидных комплексов $[CpCo(\mu - 1, 3 - C_3B_2Me_5)MX_2]_2.$ трехпалубного Продемонстрированы типа синтетические возможности этих комплексов В качестве синтонов трехпалубных частиц {CpCo(μ -1,3-C₃B₂Me₅)M}. На основе этих комплексов синтезирован широкий ряд производных с разнообразными n- и *π*-лигандами. Впервые показана возможность генерирования трехпалубных катионных фрагментов. получить что позволило первые примеры дикатионных трехпалубных комплексов с µ-диборолильным лигандом.

Синтезированы нейтральные четырехпалубные комплексы CpCo(μ -1,3-C₃B₂Me₅)M(μ -1,3-C₃B₂Me₅)CoCp (M = Fe, Co, Ni, Ru), а также, в случае Co₃- и Co₂Ni-соединений, их монокатионные производные.

Впервые получен трехпалубный комплекс $[CpCo(\mu - 1, 3 C_{3}B_{2}Me_{5}Ru(C_{5}Me_{4}CH_{2})]^{+}$, в котором α -карбениевый центр стабилизирован за счет взаимодействия с атомом рутения. Использование этого соединения в синтезе открывает доступ к разнообразным функционально замещенным структурные производным. Изучены особенности ЭТОГО комплекса И полученных из него соединений. С помощью расчетов показано, что стабилизация α-карбениевого атома углерода осуществляется вследствие вклада фульвеновой структуры C₅Me₄CH₂-лиганда.

Введенные в практику подходы имеют большое синтетическое значение. Большая часть реакций протекает в очень мягких условиях (≤ 20 °C) и поэтому пригодна для синтеза малоустойчивых соединений. В ходе работы получено большое количество ранее неизвестных трех- и четырехпалубных соединений.

С помощью электрохимических методов проведено обширное исследование окислительно-восстановительного поведения синтезированных трех- и четырехпалубных комплексов. Показано, что в большинстве случаев эти процессы обратимы, а изученные комплексы ведут себя как полностью делокализованные системы.

На основании рентгеноструктурных исследований установлено, что в синтезированных трехпалубных комплексах наблюдается удлинение расстояний М–(мостиковый лиганд) и сокращение расстояний М– (терминальный лиганд) по сравнению с соответствующими расстояниями в исходных моноядерных сэндвичевых соединениях.

Практическая ценность работы определяется также предложенными удобными препаративными методами синтеза трехпалубных соединений. Синтезированные соединения могут найти применение в органическом синтезе, катализе, а также при создании перспективных материалов для использования в нанотехнологиях и молекулярной электронике.

Личный вклад автора. Выбор темы, постановка задач и целей исследования, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулировка научных положений и выводов, которые выносятся на защиту, принадлежат лично автору настоящей работы. Все работы, связанные с синтезом, а также исследованием реакционной способности и каталитической активности соединений, описанные в диссертации, выполнены автором в сотрудничестве с коллегами, аспирантами и стажерами лаборатории π -комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН. Исследования синтезированных соединений методами циклической вольтамперометрии осуществлены в рамках международного сотрудничества с проф. П. Занелло (г. Сиена, Италия). По тематике представленной работы под руководством автора были успешно защищены две диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на II, III, IV и VII Европейских (EUROBORON) конференциях по химии бора (Динар, Франция, 2001; Прага, Чехия, 2004; Бремен, Германия, 2007; Суздаль, Россия, 2016), XI и XIII Международных (IMEBORON) конференциях по химии бора 2002; Платья Д'Аро, Испания, 2008), XV Международной (Москва, конференции (FECHEM) по металлоорганической химии (Цюрих, Швейцария, "Современные 2003). Международной конференции тенденции в элементоорганической и полимерной химии" (Москва, 2004), Всероссийской конференции "Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений" (Москва, 2009), Международном симпозиуме "Современные тенденции в элементоорганической химии и катализе" (Москва, 2013), Международной конференции "Химия элементооорганических соединений и полимеров" (Москва, 2014), XIII коллоквиуме ПО ферроцену (Лейпциг, 2015), Международной конференции "Металлоорганическая и координационная химия: достижения и вызовы" (Нижний Новгород, 2015).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 26 научных статьях и 1 авторском обзоре.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, экспериментальной части, выводов и списка литературы (194 ссылки). Материал диссертации изложен на 311 страницах и включает 32 таблицы, 65 схем и 90 рисунков.

Данная работа обобщает цикл исследований, выполненных автором в лаборатории π-комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН в период 2001–2020 гг. Отдельные части работы выполнены при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и программы Президиума РАН.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Ранее в нашей лаборатории было показано, что стэкинг-реакции 18электронных сэндвичевых комплексов с катионными 12-электронными полусэндвичевыми фрагментами [(ring)M]⁺ (схема 1) могут быть использованы для синтеза 30-электронных трехпалубных комплексов (A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, 1987).



Схема 1

Использование такого подхода открывает путь к разнообразным трехпалубным комплексам. В частности, таким путем были получены комплексы с мостиковыми карбоциклическими и фосфорсодержащими гетероциклами. В настоящей работе нами были синтезированы трехпалубные комплексы с 5-членными борсодержащими циклическими лигандами – боролом и 1,3-диборолилом. Также исследованы химические и физикохимические свойства полученных комплексов и продемонстрирована возможность их синтетического использования.

1 ТРЕХПАЛУБНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С МОСТИКОВЫМ БОРОЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ

В качестве объектов исследования были выбраны сэндвичевые комплексы **1–3** (схема 2; Су = циклогексил):



Строение комплексов 2 И 3 было определено с помощью Оба рентгеноструктурного анализа. комплекса имеют ожидаемую сэндвичевую структуру (рис. 1), в которой атом родия находится между двумя практически параллельными пятичленными циклами.



Рис. 1. Структуры комплексов **2** (слева) и **3** (справа). Здесь и далее атомы водорода не приводятся.

На первой стадии исследования нами было изучена возможность стэкинг-реакции сэндвичевого соединения CpCo(η -C₄H₄BCy) (1) с дикатионными фрагментами [M(ring)]²⁺ (M(ring) = RhCp*, Ru(arene)). Фрагменты [M(ring)]²⁺ генерировали *in situ* в нитрометане в виде сольватных комплексов [(ring)M(MeNO₂)₃]²⁺ и полученный раствор добавляли к комплексу 1. В результате были получены трехпалубные комплексы 4 и 5а,b с центральным борольным лигандом (схема 3; в качестве противоиона во всех катионных комплексах в настоящей работе использовались анионы BF₄⁻, PF₆⁻ и, в отдельных случаях, BPh₄⁻).



Хотя трехпалубные комплексы **4** и **5а,b** устойчивы как в твердом виде, так и в растворе в нитрометане, однако следует отметить, что присутствие конформационно-подвижного циклогексильного заместителя затрудняет их кристаллизацию и делает невозможным исследование методом PCA.

В отличие от соединения **1** в случае *В*-фенилзамещенного комплекса родия CpRh(η -C₄H₄BPh) (**2**) электрофильная атака катионным металлофрагментом [(ring)M]ⁿ⁺ может осуществляться по двум положениям: по C₄B-кольцу и/или по ареновому заместителю. Оказалось, что реакция **2** с фрагментом [Cp*Co]²⁺ (генерировали *in situ* в нитрометане в виде сольвата [Cp*Co(MeNO₂)₃]²⁺) приводит исключительно к трехпалубному комплексу **6** (схема 4). Наблюдаемая селективность электрофильной атаки фрагмента [Cp*Co]²⁺ находится в соответствии с литературными данными, согласно которым в этих условиях такой фрагмент не реагирует с ароматическими углеводородами.



Однако аналогичная реакция 2 с фрагментом $[RhCp^*]^{2+}$ (генерировали *in situ* в виде нитрометанового или ацетонового сольватов) вместо ожидаемого трехпалубного соединения 7 приводит к ареновому комплексу 8 в качестве основного продукта (схема 5).



 $^{1}\mathrm{H}$ ЯМР В Посредством спектроскопии нитрометане-d₃ было установлено, что сигналы исходных соединений не наблюдаются уже через 5 мин, а образовавшаяся смесь содержит комплексы 7 и 8 (в соотношении 9:1); со временем интенсивность сигналов трехпалубного соединения 7 сильно понижается, а комплекса 8 – возрастает. В ацетоне- d_6 (более сильно координирующемся растворителе, чем нитрометан) превращение 9 в 10 протекает со значительно большей скоростью и полностью завершается в течение 30 мин. Эти данные указывают на то, что первоначальная атака фрагмента [RhCp*]²⁺ протекает преимущественно по борольному кольцу соединения 2, однако образующийся трехпалубный комплекс 7 малоустойчив и трансформируется в комплекс 8.

Аналогичная реакция пентаметилированного производного Cp*Rh(η -C₄H₄BPh) (**3**) с фрагментом [RhCp*]²⁺ приводит к образованию устойчивого симметричного трехпалубного комплекса **9** (схема 6), который в отличие от **7** не изменяется даже при кипячении в нитрометане (100 °C). Наблюдаемое увеличение устойчивости **9** по сравнению с **7** можно объяснить электронным и стерическим влиянием пяти метильных групп, а также увеличением симметрии молекулы.



Интересно отметить, что реакция комплекса **3** с неметилированным фрагментом [RhCp]²⁺ приводит к смеси трехпалубного соединения **9** и аренового комплекса **8** (схема 7). По-видимому, эта реакция протекает через промежуточное образование трехпалубного комплекса **7**, который наряду с превращением в **8** также подвергается реакции симметризации с образованием **9**.



Далее нами было показано, что в результате стэкинг-реакции соединения **2** с фрагментом $[IrCp^*]^{2+}$ в нитрометане при комнатной температуре образуется трехпалубный комплекс **10**, а также минорное количество аренового комплекса **11** (около 6% согласно спектру ЯМР ¹Н) (схема 8). Оптимизация условий (ацетон, -15 °C) позволила выделить комплекс **10** с чистотой 99%.



Далее было показано, что неограниченно устойчивый при комнатной температуре трехпалубный комплекс **10** при кипячении в MeNO₂ (100 °C) претерпевает симметризацию, превращаясь в дииридиевое производное **12** (схема 9). Ожидаемый второй продукт – диродиевый трехпалубный комплекс $[CpRh(\mu-\eta^5:\eta^5-C_4H_4BPh)RhCp]^{2+}$ – зафиксировать не удалось, что можно объяснить его малой устойчивостью. Низкая скорость реакции (согласно ЯМР ¹Н через 12 ч степень превращения составила 30%) затрудняет получение **12** таким способом в индивидуальном виде.



Аналогичным образом при реакции комплекса 2 с фрагментами $[Ru(arene)]^{2+}$ (arene = мезитилен, гексаметилбензол) были синтезированы трехпалубные комплексы **13а,b**, содержащие примесь ареновых комплексов **14а,b** (менее 3% при проведении реакции при –15 °C в ацетоне; схема 10).



Интересно отметить, что рутенийсодержащие трехпалубные катионы **13а,b** очень устойчивы и при кипячении в нитрометане остаются неизменными, так что реакция симметризации в этих условиях не наблюдается.

В отличие от дикатионных фрагментов $[M(ring)]^{2+}$ монокатионные фрагменты типа $[ML]^+$ реагируют с комплексом 2 несколько иным образом. Так оказалось, что реакции 2 с фрагментами $[RuCp^*]^+$ и $[Co(\eta-C_4Me_4)]^+$ приводят исключительно к ареновым комплексам 15 и 16, ожидаемые трехпалубные соединения не были зафиксированы (схема 11). В качестве источника фрагмента $[RuCp^*]^+$ нами был использован комплекс

 $[Cp*Ru(THF)_3]^+$, образующийся при взаимодействии $[Cp*RuCl_2]_2$ с Zn-пылью и TlBF₄ в тетрагидрофуране. Фрагмент $[Co(\eta-C_4Me_4)]^+$ генерировали при облучении бензольного комплекса $[(\eta-C_4Me_4)Co(C_6H_6)]^+$ видимым светом в хлористом метилене. Аналогичные реакции 2 с фрагментами $[M(Cod)]^+$ (M = Rh, Ir; Cod = циклооктадиен) также привели исключительно к ареновым комплексам 17 и 18. Соответствующие фрагменты генерировали из комплексов $[(Cod)MCl]_2$ путем отщепления хлорид-ионов с помощью AgBF₄ в нитрометане.



Было обнаружено, что в случае реакции с фрагментом $[Co(\eta-C_4Me_4)]^+$ реакционная смесь, первоначально окрашенная в желтый цвет, при облучении видимым светом становится красной, однако после завершения облучения в течение нескольких минут красный цвет переходит обратно в желтый. Можно предположить, что красная окраска соответствует трехпалубному комплексу **19**, который в условиях реакции неустойчив и изомеризуется в более устойчивый ареновый комплекс **16** (желтый) (схема 12).



Далее нами было показано, что облучение аренового комплекса **16** в CH_2Cl_2 также приводит к развитию красной окраски. К сожалению, с помощью спектроскопии ЯМР ¹Н нам не удалось зафиксировать присутствие в реакционной смеси следов **19**, по-видимому, из-за его короткого времени жизни при комнатной температуре. Однако с помощью адсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой области было показано, что при облучении полоса $\lambda = 325$ нм для комплекса **18** смещается в красную область, но затем, по окончании облучения, она в течение 15 мин возвращается обратно. Повидимому, этот сдвиг обусловлен присутствием трехпалубного катиона **19**.

Наибольшая концентрация **19** была достигнута при облучении при низкой температуре (–80 °C) за счет замедления обратной термической реакции (скорость фотохимического процесса слабо зависит от температуры).

Для большего понимания реакционной способности 2 по отношению к катионным фрагментам [ML]⁺ нами были проведены расчеты методом DFT для модельного соединения CpCo(η-C₄H₄BPh). Полные NBO-заряды на Ph-, Ср- и С₄H₄B-циклах в СрСо(η-С₄H₄BPh) составили -0.30, -0.41 и -0.42, соответственно. Существенным является то, что в борольном кольце заряд распределен неравномерно, причем α-С-атомы имеют наиболее высокий -0.59. отрицательный заряд Это позволяет предположить, что первоначальная атака частицы [LM]⁺ контролируется зарядом лиганда и протекает по борольному кольцу с образованием трехпалубного комплекса в качестве кинетического продукта. В то же время, МО фенильного более предпочтительны для взаимодействия заместителя С чем МО борольного лиганда. металлофрагментом, Вследствие этого ареновый комплекс является термодинамически более стабильным, чем трехпалубный.

На основе этих данных мы предполагаем, что и в случае других монокатионных фрагментов первоначальная электрофильная атака частицей $[ML]^+$ (ML = RuCp*, Rh(Cod) и Ir(Cod)) также протекает по борольному кольцу соединения 2. При этом промежуточно образуются соответствующие трехпалубные комплексы, которые, однако, неустойчивы И перегруппировываются в ареновые комплексы 15, 17 и 18. Наблюдаемая устойчивость гипотетических малая монокатионных трехпалубных комплексов связана, по-видимому, с несимметричным распределением электронной плотности в молекуле.

Структуры трехпалубных комплексов $10(BF_4)_2$ и $13a(BF_4)_2$, а также ареновых комплексов $8(BF_4)_2$ и $15BF_4$ были установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. В качестве примеров на рис. 2 приведены структуры катионов 10 и 15. Трехпалубные катионы 10 и 13а образованы тремя циклическими π-лигандами, между которыми расположены два атома металла. Для этих комплексов наблюдается систематическое удлинение расстояний в трехпалубном фрагменте Rh(µ-C4H4BPh)M по сравнению с соответствующими связями фрагменте Rh(C₄H₄BPh) сэндвичевого BO соединения 2. Например, связи В–С (средн. 1.605 Å) и С–С (средн. 1.491 Å) в борольном кольце катиона 10 заметно длиннее, чем аналогичные связи в 2 (B-С средн. 1.545 Å; С-С средн. 1.429 Å). Кроме того, связи Rh-С₄ (средн. 2.19 Å в 10) длиннее, чем соответствующие связи в 2 (средн. 2.16 Å). В тоже время следует отметить, что длины связей Rh-B (2.303 Å в 2; 2.26 Å в 10; 2.274 Å в 13а) не подчиняются этой закономерности. Это, по-видимому,

связано с тем, что в трехпалубных комплексах 10 и 13а C₄B-кольцо уплощено и его перегиб вдоль линии C_{α} ···C_{α'} незначителен, что и приводит к укорочению длин связей Rh–B по сравнению с исходным сэндвичевым комплексом 2.



Рис. 2. Структуры катионов $[Cp*Ir(\mu-C_4H_4BPh)RhCp]^{2+}$ (10, слева) и $[Cp*Ru(\mu-\eta^6:\eta^5-C_4H_4BPh)RhCp]^+$ (15)

Ареновые катионы 8 и 15 состоят из связанных о-связью С–В сэндвичевых фрагментов CpRh(η -C₄H₄B) и Cp*M(η -C₆H₅) (M = Rh, Ru). Все связи во фрагменте CpRh(η -C₄H₄B) катионов 8 и 15 очень близки к аналогичным связям в сэндвичевом соединении 2. Например, связи Rh–C(C₄H₄BPh) как в 8 (средн. 2.17 Å), так и в 15 (средн. 2.16 Å) практически идентичны соответствующим связям в 2 (средн. 2.16 Å). Это свидетельствует о том, что координация металлофрагмента с фенильным заместителем не приводит к существенным изменениям в связывании внутри сэндвичевого фрагмента CpRh(η -C₄H₄B). Связи C–C в координированном C₆-кольце комплексов 8 (средн. 1.419 Å) и 15 (средн. 1.418 Å) ожидаемо длиннее, чем аналогичные связи в соединении 2 (средн. 1.391 Å), в котором это кольцо не координировано.

В рамках совместных исследований с университетом г. Сиена (Италия) редокс-свойства борольных комплексов исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Исходный сэндвичевый комплекс 2 оказался достаточно бедным редокс-активным структурным компонентом биядерных соединений. Так, его раствор в хлористом метилене подвергается лишь необратимому окислению при высоких значениях потенциала. При переходе к биядерным комплексам **6**, **8**, **10** и **13а** способность к электронному переносу значительно улучшается. В качестве примера на рис. 3 приведена циклическая вольтамперограмма трехпалубного CoRh комплекса [**6**]²⁺ в



Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма раствора [6]²⁺ в CH₂Cl₂. (а) исходный раствор; (b) после исчерпывающего одноэлектронного восстановления.

CH₂Cl₂. На ней наблюдается два последовательных одноэлектронных восстановительных процесса, имеющих признаки химической обратимости. Система пиков после исчерпывающего восстановления В целом первоначальной совпадает С картиной, что подтверждает устойчивость соответствуюмонокатиона [6]+ щего не только в масштабе времени ЦBA, течение но И В длительного времени макроэлектролиза.

Далее мы исследовали стэкинг-реакции сэндвичевого аниона $[Rh(C_4H_4BPh)_2]^-$ (20) с катионными металлофрагментами. Оказалось, что его реакция с фрагментbами $[Ru(C_5R_5)]^+$ (R = H, Me), $[FeCp^*]^+$ и $[Co(C_4Me_4)]^+$, источниками которых являются соответствующие трис-ацетонитрильные комплексы $[(ring)M(MeCN)_3]^+$, приводит к образованию трехпалубных комплексов 21–23 (схема 13). Аналогичная реакция аниона 20 с $[(Cod)IrCl]_2$ приводит к RhIr-комплексу 24.



Структуры комплексов **21а,b** были определены с помощью метода РСА, они приведены на рис. 4.



Рис. 4. Структуры комплексов CpRu(μ -C₄H₄BPh)Rh(C₄H₄BPh) (**21a**, слева) и Cp*Ru(μ -C₄H₄BPh)Rh(C₄H₄BPh) (**21b**).

Как уже было отмечено выше, в случае трехпалубных комплексов наблюдается удлинение связей в трехпалубном фрагменте Rh(µ-C₄H₄BPh)M. 21a,b имеются идентичные терминальный В случае комплексов И мостиковый борольные лиганды, поэтому становится возможным провести сравнение удлинения/укорочения связей внутри одной молекулы. И действительно, соответствующие расстояния В-С, С-С и Rh-С в 21a,b, относящиеся к мостиковому борольному лиганду, как правило, заметно длиннее (~ 0.01-0.07 Å) по сравнению с расстояниями, относящимися к терминальному борольному лиганду. В меньшей степени это касается связей Rh-B, для которых этот эффект компенсируется перегибом терминального цикла. Кроме того, с^{Ошибка! Закладка не определена} равнение родственных структур 21a/21bпоказывает, что введение пяти метильных групп В циклопентадиенильный лиганд приводит к упрочнению его связи с атомом Ru и ослаблению связи Ru…C₄B.

лучшего понимания природы связывания трехпалубных Для В комплексах с мостиковым борольным лигандом, а также факторов, влияющих на их устойчивость, нами были проведены расчеты методом DFT. Энергетические параметры взаимодействия для комплексов $[CpM(\mu C_4BH_5$)M'Cp]ⁿ⁺ (M, M' = Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os; n = 0-2) были получены с помощью анализа разложения энергии (energy decomposition analysis, EDA) Морокумы-Циглера. Согласно этому энергия по методу методу взаимодействия ΔE_{int} может быть разложена на три составляющие:

$$\Delta E_{\rm int} = \Delta E_{\rm elstat} + \Delta E_{\rm Pauli} + \Delta E_{\rm orb}$$

Энергия электростатического взаимодействия ΔE_{elstat} вычисляется при фиксированном распределении электронной плотности с геометрией комплекса, ΔE_{Pauli} – энергия отталкивания заполненных молекулярных орбиталей, а ΔE_{orb} представляет собой энергию стабилизирующих орбитальных взаимодействий. Соотношение $\Delta E_{elstat}/\Delta E_{orb}$ является показателем электростатического/ковалентного характера связи.

Результаты EDA для моноядерных сэндвичевых комплексов $CpM(C_4BH_5)$ (M = Co, Rh, Ir) при использовании частиц $[C_4BH_5]^{2-}$ и $[MCp]^{2+}$ в качестве взаимодействующих фрагментов показывают, что в случае M = Rh наблюдается наименьшая энергия взаимодействия ΔE_{int} , тогда как для M = Со, Ir величины ΔE_{int} сопоставимы. Такое поведение ΔE_{int} в случае Rh объясняется неполной компенсацией увеличения отталкивания Паули связывающими взаимодействиями. Аналогичным образом результаты EDA для трехпалубных комплексов $[CpM(C_4BH_5)MCp]^{2+}$ (M = Co, Rh, Ir) при использовании в качестве взаимодействующих фрагментов аниона [C₄BH₅]²⁻ и двух катионых частиц $[MCp]^{2+}$ показывают, что и в этом случае для M = Rhтакже наблюдается наименьшая энергия взаимодействия ΔE_{int} . Эти данные находятся в соответствии с экспериментальными наблюдениями о меньшей устойчивости Rh₂-трехпалубных комплексов по сравнению с CoRh и RhIr аналогами.

2 ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХПАЛУБНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С МОСТИКОВЫМ ДИБОРОЛИЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ

В качестве основного исходного соединения мы использовали сэндвичевый комплекс CpCo(C₃B₂Me₅)H (**25**). Его взаимодействие с жидким сплавом Na/K, n-BuLi или CpTl приводит к депротонированию **25** и образованию солей сэндвичевого аниона **26** (схема 14). Литиевую или калиевую соли аниона **26** для проведения последующих реакций генерировали *in situ*, тогда как таллиевое производное было выделено и охарактеризовано.



Схема 14

Структуры комплексов 25 и Tl[26] были установлены с помощью рентгеноструктурного анализа и приведены на рис. 5.





Рис. 5. Структуры комплексов $CpCo(\eta-C_3B_2Me_5)H$ (25, слева) и $[CpCo(C_3B_2Me_5]Tl (Tl[26]).$

В структуре комплекса **25** было обнаружено, что $C_3B_2Me_5$ -лиганд разупорядочен по двум положениям. С помощью разностного Фурье-синтеза был найден пик остаточной электронной плотности, который был приписан «экстра»-водородному атому. Для одного из положений $C_3B_2Me_5$ -лиганда его удалось локализовать. Этот H-атом является мостиковым между атомами углерода и бора (С–H···B; С–H 1.20, B···H 1.70 Å). С6–В1 связь (1.633 Å) длиннее на 0.13 Å, чем C6–В2 (1.506 Å) из-за участия первой в мостиковой связи С–H···B. Кроме того, связь C7–B1 (1.529 Å) длиннее связи C8–B2 (1.642 Å) на 0.11 Å; длина связи C7–C8 составляет 1.481 Å. Таллиевое производное аниона **26** в кристалле находится в виде индивидуальных молекул (расстояние от атома TI до ближайшего атома соседней молекулы составляет более 3.6 Å) и не образует полимерной зигзагообразной цепи, которая характерна для структуры CpTI.

Для лучшего понимания природы связывания в комплексе 25 нами были проведены полноэлектронные скалярно-релятивистские расчеты методом DFT. Рассчитанные для 25 расстояния металл-(циклический лиганд) (Со…Ср 1.651, Со…С₃В₂ 1.564 Å) лишь немного короче, тех что были определены с помощью метода РСА (на 0.014 и 0.009 Å, соответственно), что подтверждает достоверность результатов расчетов. Согласно ЭТИМ результатам комплекс 25 содержит атом водорода в мостиковом положении между атомами углерода и бора и существует в виде смеси двух энантиомеров. Как было найдено, барьер активации для их трансформации 0.5 ккал $MOЛЬ^{-1}$, что предполагает составляет всего ИХ быстрое взаимопревращение даже при низких температурах. Переходное состояние имеет C_s -симметрию. Для серии комплексов M(C₅R₅)(C₃B₂Me₅H) (R = H, Me;

M = Co, Rh, Ir) также были рассчитаны порядки связей по Майеру (Mayer bond orders, MBO). Сравнение однотипно замещенных производных различных металлов указывает на ослабление взаимодействия C–H в следующем ряду: CoCp > RhCp > IrCp, что сопровождается усилением взаимодействия B···H. Также следует отметить, что, несмотря на значительно более длинные расстояния B···H по сравнению с C–H, наблюдаемые довольно большие величины MBO (0.22 – 0.25) предполагают наличие существенного связывания атома водорода с бором.

Далее нами была изучена возможность использования сэндвичевого аниона 26 для синтеза трехпалубных комплексов. Оказалось, что реакции электрофильного стэкинга этого аниона с полусэндвичевыми фрагментами [ML]⁺ гладко протекают с образованием целевых продуктов. Так, взаимодействие **26** с фрагментами $[Fe(C_5R_5)]^+$ (R = H, Me), источниками которых являются, например, трис-диметилсульфидный комплекс трис-ацетонитрильный комплекс $[CpFe(SMe_2)_3]^+$ ИЛИ $[Cp*Fe(MeCN)_3]^+$ приводит к образованию трехпалубных комплексов 27а, b. Аналогичным образом трехпалубные комплексы 28а, b, 29 были получены при реакции 26 с ацетонитрильными комплексами $[(ring)M(MeCN)_3]^+$ (M(ring) = RuCp, RuCp*, $Co(\eta^4$ -C₄Me₄)) (схема 15).



Полученные таким образом комплексы **27–29** обладают 30 валентными электронами, что соответствует стабильной электронной конфигурации для трехпалубных комплексов. Реакция аниона **26** с катионом [CpNi(SMe₂)₂]⁺ приводит к образованию 32-электронного парамагнитного трехпалубного комплекса **30**.

Структуры комплексов 27–30 было исследованы с помощью метода РСА. Примеры структур комплексов 27b и 29 приведены на рис. 6. Как и ожидалось, все комплексы имеют трехпалубное строение и образованы тремя циклическими лигандами, между которыми расположены два атома металла.



Рис. 6. Структуры комплексов СрСо(μ -C₃B₂Me₅)FeCp* (**27b**, слева) и СрСо(μ -C₃B₂Me₅)CoC₄Me₄ (**29**)

Попарное сравнение родственных структур **27а/27b** или **28а/28b** показывает, что введение пяти метильных групп в циклопентадиенильный лиганд приводит к усилению его связи с атомом M (M = Fe, Ru), и ослаблению связи $M \cdots C_3B_2$ (M = Fe, Ru). Сходный эффект ранее был отмечен для металлоценов CpMCp* (M = Fe, Ru), а также наблюдался нами в случае трехпалубных комплексов с борольным лигандом (C_5R_5)Ru(η^5 - C_4H_4BPh)Rh(C_4H_4BPh) (R = H, Me). Укорочение расстояния $M \cdots Cp^*$ (вследствие упрочнения взаимодействия) объясняется донорным эффектом пяти метильных групп; при этом в соответствии с двухсторонней ориентацией орбиталей атома металла параллельно происходит ослабление связи со вторым π -лигандом (так называемое транс-влияние).

При взаимодействии аниона **26** (взятого в виде его таллиевого производного Tl[**26**]) с хлоридами [M(cod)Cl]₂ (M = Rh, Ir) и [Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ нами с хорошими выходами были синтезированы нейтральные трехпалубные комплексы CpCo(C₃B₂Me₅)ML₂ (**31** M = Rh, L₂ = cod; **32** M = Ir, L₂ = cod; **33** M = Rh, L₂ = (C₂H₄)₂; схема 16).



Структуры комплексов **31–33** были установлены методом РСА. На рис. 7 приведены структуры **32** и **33**.



Рис. 7. Структуры комплексов CpCo(μ -C₃B₂Me₅)IrCod (**32**, слева) и CpCo(μ -C₃B₂Me₅)Rh(C₂H₄)₂ (**33**).

Реакция аниона 26 с лабильными трикарбонильными комплексами марганца и рения $[Mn(CO)_3(C_{10}H_8)]^+$ и $[Re(CO)_3(T\Gamma\Phi)_2Br]_2$, являющимися источниками лабильных частиц $[M(CO)_3]^+$ (M = Mn, Re) приводит к трехпалубным соединениям 34 и 35 (схема 17).



В результате аналогичной реакции комплекса [PtMe₃I]₄ с анионом 26 нам удалось получить комплекс 36, который является первым примером трехпалубного комплекса, содержащего группу PtMe₃.

Структура комплекса **36** была установлена с помощью метода рентгеноструктурного анализа (рис. 8).



Кроме того, ΜЫ исследовали взаимодействие 26 аниона С $[Ru(CO)_3Cl_2]_2.$ карбонилхлоридом рутения Оказалось, наряду что с ожидаемым образованием дикарбонилхлорида 37 образуются значительные количества 38 комплекса (схема 18). Структуры 37, 38 комплексов были установлены методом РСА (рис. 9).

Рис. 8. Структура комплекса $CpCo(\mu-C_3B_2Me_5)PtMe_3$ (36).



Рис. 9. Структуры комплексов $CpCo(\mu-C_3B_2Me_5)Ru(CO)_2Cl$ (37) и $CpCo(\mu-C_3B_2Me_5)Ru(CO)_2-Ru(CO)_2Cp$ (38).

С помощью метода ЦВА было изучено электрохимическое поведение нейтральных трехпалубных комплексов 27–29, 31, 32, 34, 35 (схема 19).



В случае комплексов 27–29 оказалось, что все они в растворе MeCN претерпевают одноэлектронное окисление, которое характеризуется химической и электрохимической обратимостью и соответствует окислению, центрированному на атоме М. Второй окислительный процесс, как правило, необратим и осложнен абсорбцией на поверхности электрода. Кроме того, наблюдается частично обратимое одноэлектронное восстановление вблизи потенциала, соответствующего разряду растворителя. Второй окислительный и первый восстановительный процесс затрагивают в основном атом Со.

В случае циклооктадиеновых трехпалубных комплексов 31 и 32 наблюдается также два одноэлектронных процесса окисления и один одноэлектронный процесс восстановления. Два одноэлектронного процесса окисления, наблюдаемых для Rh комплекса **31** в CH₂Cl₂ (рис. 10), на значений основании низких потенциалов окисления можно отнести к последовательному окислению на атоме родия Rh(I)/Rh(II)/Rh(III). Оба процесса масштабе обратимы В времени ЦBA. Генерированный при исчерпывающем окислении на первой анодной стадии монокатион



 Рис.
 10.
 Циклические

 вольтамперограммы растворов
 31: (a)

 в CH₂Cl₂; (b, c) в MeCN.

довольно стабилен в реальном масштабе времени. Дикатион, генерированный на второй анодной стадии окисления, стабилен существенно меньше. Однако в MeCN комплекс **31** подвергается квазиобратимому двуэлектронному процессу окисления, на что указывает довольно большая разница между пиками. В ходе исчерпывающего двуэлектронного окисления,

а также в ходе последующего обратного исчерпывающего восстановления не происходит изменения профиля вольтамперограмм. Это означает, что в ацетонитриле в ходе окисления Rh(I)/Rh(III) происходят значительные структурные изменения, которые, однако, не приводят к разрушению трехпалубной структуры.

Для Іг комплекса **32** в CH₂Cl₂ также наблюдается последовательность одноэлектронных окислений Ir(I)/Ir(II)/Ir(III), но в отличие от Rh аналога **31** второй процесс Ir(II)/Ir(III) необратим, что говорит о неустойчивости соответствующего дикатиона. В ацетонитриле Ir комплекс **32** подвергается двухэлектронному окислению, которое химически и электрохимически обратимо (отношение токов i_{pc}/i_{pa} постоянно равно 1, разница между пиками 52 мВ при скорости сканирования 0.02 В с⁻¹). Это говорит о стабильности соответствующего дикатиона.

В случае трикарбонильных комплексов **34** и **35** оказалось, что монокатион **34**⁺ [CpCo(C₃B₂Me₅)Mn(CO)₃]⁺ стабилен в растворе CH₂Cl₂, в то время как в растворе MeCN происходит разложение. Монокатион **35**⁺ [CpCo(C₃B₂Me₅)Re(CO)₃]⁺ значительно менее стабилен, так как в ходе обратного сканирования невозможно однозначно определить пик восстановления **35** даже при высоких скоростях сканирования и при пониженной температуре (253 K). Потенциал первого окислительного процесса Re(I)/Re(II) для комплекса **35** сдвинут на +0.1 В по сравнению с аналогичным для Cp*Re(CO)₃, что указывает на то, что сэндвичевый анион **26** является более электронодонорным лигандом, чем анион Cp*⁻.

Известно, что реакция TlCp с $[M(arene)Cl_2]_2$ (M = Ru, Os) приводит к катионным сэндвичевым комплексам [CpM(arene)]⁺. Аналогичным образом при реакции таллиевого производного сэндвичевого аниона 26 с различными галогенидными комплексами $[(C_5R_5)MX_2]_2$ (R = H, Me), выполняющими роль синтонов частиц $[(C_5R_5)M]^{2+}$, нами были получены катионные трехпалубные комплексы 39–41, содержащие два циклопентадиенильных лиганда (схема 20). (arene)Ru-содержащие Аналогичные катионы $[CpCo(\mu - 1, 3 C_{3}B_{2}Me_{5})Ru(arene)]^{+}$ (arene = $C_{6}H_{6}$ (42a), p-MeC₆H₄CH(Me)₂ (42b)) были выходами при взаимодействии получены С высокими таллиевого производного аниона 26 с комплексами [Ru(arene)Cl₂]₂.



В случае реакции аниона 26 с $[CoCp*X_2]_2$ независимо от условий проведения реакции образуется смесь продуктов. Так, реакция с $[CoCp*I_2]_2$ в MeCN приводит к образованию смеси комплексов 40b/40a/[CpCoCp*]PF₆ в соотношении 1:1:1 по данным ЯМР ¹Н (схема 21). Выделить индивидуальные компоненты удалось с помощью хроматографии на Al₂O₃.



К аналогичному результату привела реакция аниона **26** с $[Ru(C_6Me_6)Cl_2]_2$: была получена смесь комплексов **42с/39а**/ $[CpRu(C_6Me_6)]^+$ в соотношении 1:1:1 (схема 22). Смесь также была разделена с помощью хроматографии на Al_2O_3 .



Реакцией аниона 26 с комплексом рутения $[Ru(cht)Cl_2]_2$ (cht = 1,3,5циклогептатриен) был получен трехпалубный комплекс 43, который можно рассматривать как аналог (arene)Ru-содержащих комплексов **42а-с** (схема 23).



Схема 23

Строение катионных комплексов **39а, b 40b**, **41а, b**, **42а–с** было определено с помощью метода РСА. В качестве примеров на рис. 11 приведены структуры катионов **39а** и **42с**.



Рис. 11. Структуры катионов $[CpCo(\mu-C_3B_2Me_5)CoCp]^+$ (39а, слева) и $[CpCo(\mu-C_3B_2Me_5)RuC_6Me_6]^+$ (42с).

С помощью метода ЦВА было изучено электрохимическое поведение катионных трехпалубных комплексов **39–42** [CpCo(C₃B₂Me₅)M(ring)]⁺ (M(ring) = CoCp, RhCp, IrCp, RhCp*, IrCp*, Ru(C₆H₆), Ru(*p*-MeC₆H₄Prⁱ); схема 24). В целом оно напоминает поведение нейтральных аналогов CpCo(C₃B₂Me₅)M(C₅R₅) (M = Fe, Ru; R = H, Me).



Например, для Со₂-катиона **39а** (рис. 12) наблюдается процесс одноэлектронного окисления и два процесса одноэлектронного восстановления, которые в масштабе времени ЦВА обратимы.



Исчерпывающее одноэлектронное восстановление Со₂-катиона **40а** не приводит к изменению

Рис. 12. Циклическая вольтамперограмма раствора комплекса [**39a**]⁺ в MeCN.

цвета исходного зелено-коричневого раствора ($E_w = -0.8$ V). Анализ профилей вольтамперограм при различной скорости сканирования от 0.02 В с⁻¹ до 2.00 В с⁻¹ говорит о химической и электрохимической обратимости окислительно-восстановительных процессов (отношение токов i_{pa}/i_{pc} постоянно равно 1; разница между пиками незначительно отличается от теоретического значения 60 мВ).

Большая разница (1.06 V) между потенциалами первого и второго восстановительных процессов свидетельствует о том, что нейтральная форма CpCo(μ -C₃B₂Me₅)CoCp, генерируемая на первой стадии восстановления, представляет собой полностью делокализованную смешанно-валентную частицу ($K_{\text{взаим}} > 10^{17}$, класс III по классификации Робина-Дэя).

Наблюдаемая последовательность окислительно-восстановительных процессов характерна и для всех других монокатионов. При этом потенциалы процессов зависят от растворителя, природы металлов, и электронных эффектов заместителей в терминальных лигандах.

Нами была получена серия четырехпалубных комплексов 44–46 при взаимодействии двух эквивалентов аниона 26 с соответствующим галогенидом металла (схема 25). Комплексы 44–46 содержат 42 (Co₂Fe, Co₂Ru), 43 (Co₃) или 44 (Co₂Ni) валентных электрона.



Схема 25

Окисление Co₃- и Co₂Ni-комплексов **45** и **46** под действием HBF₄ на воздухе позволило синтезировать катионные четырехпалубные комплексы **47** и **48** (схема 26). Эти комплексы содержат 42 (Co₃, устойчивая электронная конфигурация, диамагнитное соединение) и 43 валентных электрона (Co₂Ni, парамагнитное соединение), соответственно.



Структуры нейтральных и катионных четырехпалубных комплексов 44–48 были установлены с помощью метода РСА. В качестве примеров на рис. 13 приведены структуры комплексов 45 и 46. В соответствии с увеличением числа неспаренных электронов в 46 расстояние $Ni \cdots C_3 B_2$ значительно длиннее (1.721 Å, 2 неспаренных электрона), чем сходное расстояние $Co(2) \cdots C_3 B_2$ в 45 (1.663 Å, 1 неспаренный электрон). Расстояния $M \cdots C_3 B_2$ в катионах 47 (1.595 Å) и 48 (1.674 Å) значительно короче по сравнению с их нейтральными аналогами 45 и 46, что также связано с уменьшением числа неспаренных электронов.



Рис. 13. Структуры комплексов $CpCo(\mu-C_3B_2Me_5)Co(\mu-C_3B_2Me_5)CoCp$ (45, слева) и $CpCo(\mu-C_3B_2Me_5)Ni(\mu-C_3B_2Me_5)CoCp$ (46).

Электрохимическое поведение четырехпалубных комплексов было изучено с помощью метода ЦВА на примере нейтрального Co₂Niчетырехпалубного комплекса 46. Этот комплекс претерпевает два процесса одноэлектронного окисления И процесс одноэлектронного ОДИН восстановления в растворах в CH₂Cl₂ и MeCN. Все процессы являются обратимыми в масштабе времени ЦВА (отношение токов *i*_{pa}/*i*_{pc} постоянно равно 1). Также было интересно сравнить электрохимическое поведение нейтрального Co₂Ni-четырехпалубного комплекса 46 с аналогичным CoNiтрехпалубным комплексом 30, поскольку оба комплекса имеют 2 неспаренных электрона. В целом электрохимическое поведение 46 в МеСМ совпадает с поведением трехпалубного комплекса 30. Однако все значения потенциалов для четырехпалубного комплекса сдвинуты в анодную область по сравнению с **30**. При этом для **30** второй окислительный процесс в CH₂Cl₂. необратим и затруднен процессами абсорбции на поверхности электрода.

В синтезированных нами трехпалубных комплексах СрСо(µ-1,3- $C_{3}B_{2}Me_{5}$)M(ring) анион [CpCo(1,3-C₃B₂Me₅)]⁻ (**26**) выступает по отношению к катионам $[M(ring)]^+$ как 6-электронный π -лиганд подобно циклопентадиениланионам $C_5R_5^-$ в сэндвичевых соединениях (C_5R_5)M(ring). Для лучшего понимания природы связывания этих лигандов нами были проведены полноэлектронные скалярно-релятивистские расчеты методом DFT. Результаты EDA для сэндвичевых комплексов (L)RuCp В терминах взаимодействия между фрагментами L^- и [RuCp]⁺ (L = CpCo(1,3-C₃B₂R₅), $C_5R_5^-$; R = H, Me) показали, что донорные свойства этих анионов по отношению к фрагменту $[RuCp]^+$ очень близки. Притягивающие взаимодействия во всех случаях имеют приблизительно на 40% ковалентный и на 60% ионный характер. В целом, согласно полученным данным, донорная способность анионов увеличивается в следующем порядке: $Cp^- \leq CpCo(1,3-C_3B_2H_5 < 26 \leq Cp^{*-}$.

3 РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРЕХПАЛУБНЫХ КОМПЛЕКСОВ С БОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

На примере некоторых из полученных нами трехпалубных комплексов мы исследовали реакционную способность таких соединений. Так оказалось, что взаимодействие трехпалубных комплексов **31,32**, содержащих циклооктадиеновый лиганд, с безводными галогеноводородными кислотами HX (X = Cl и Br) в уксусной кислоте привело к отщеплению циклооктадиена и образованию комплексов [CpCo(C₃B₂Me₅)MX₂]₂, несущих галогенидные лиганды при атомах Rh или Ir (**49–52**, схема 27).



Схема 27

Полученные продукты представляют собой темноокрашенные (почти черные) вещества, нерастворимые в слабо- или умереннокординирующихся растворителях (например, в ацетоне), что препятствует проведению структурных исследований. Комплексы **49–52** лучше растворяются в таких растворителях, как MeCN или ДМСО, однако при этом происходит разрыв мостиковых связей металл–галоген и разрушение их димерной структуры. В целом реакцию образования этих комплексов можно представить как окислительный процесс $M^1 \rightarrow M^{III}$.

Далее нами было найдено, что при реакции димерных галогенидных комплексов **49–52** с TlBF₄ в CH₂Cl₂ образуются катионы [(μ -X)₃M₂(C₃B₂Me₅)₂Co₂Cp₂]⁺ (**53–56**) с тремя галогенидными мостиками (схема 28).



По-видимому, в ходе реакции происходит отрыв одного галогенид-иона, X^{-} дальнейшее отщепление с образованием комплексов типа $[CpCo(C_3B_2Me_5)M(solv)_3]^{2+}$ в данных условиях не происходит.



Рис. 14. Структура катиона $[CpCo(\mu-C_3B_2Me_5)Rh(\mu Cl_{3}Rh(\mu-C_{3}B_{2}Me_{5})CoCp]^{+}$ (53) Образование трис(µ-галогенидных) 53-56 49-52 катионов ИЗ является дополнительным свидетельством в пользу димерного строения последних.

53-55. Структуры комплексов содержащих трис(µ-галогенидные) мостики, были установлены с помощью PCA. Структура 53 методом катиона приведена на рис. 14. Инетресно отметить, что плоскости циклических лигандов, а также плоскости, проходящие через три галогенидных атома, практически параллельны.

Дигалогенидные 49–52 комплексы далее были использованы нами в качестве синтонов трехпалубных частиц $\{CpCo(C_3B_2Me_5)M\}$ (M = Rh, Ir). Tak, 49-52 реакция с двухэлектронными L лигандами дает аддукты $CpCo(C_3B_2Me_5)M(L)X_2$ (57–66; L = Me₂SO, PPh₃, CO) (схема 29).



	М	Х	L
57 , 91%	Rh	CI	Me ₂ SO
58 , 90%	lr	CI	Me ₂ SO
59 ,97%	Rh	Br	Me ₂ SO
60 , 96%	lr	Br	Me ₂ SO
61 , 83%	Rh	CI	PPh_3
62 , 91%	lr	CI	PPh_3
63 , 92%	Rh	Br	PPh_3
64 , 86%	lr	Br	PPh_3
65 , 74%	Rh	Br	СО
66 , 75%	lr	Br	CO

Схема 29

Комплексы **65** и **66**, содержащие карбонильный лиганд, неустойчивы и в течение 1 недели превращаются в исходные галогениды **51,52** в результате отщепления СО. Все остальные полученные комплексы устойчивы при хранении на воздухе в течение продолжительного времени. Данные ИКспектров для комплексов **65** и **66** также согласуются с лабильным характером СО-лиганда ($v_{CO} = 2056$ и 2054 см⁻¹, соответственно). Согласно данным ИКспектров в твердых комплексах **57–60** диметилсульфоксидный лиганд связан с атомом металла по атому серы ($v_{SO} = 1019$ см⁻¹), что согласуется с данными РСА. Однако в растворах в ацетоне колебания в районе 1020 см⁻¹ отсутствуют, а вместо этого наблюдается полоса $v_{SO} = 902$ см⁻¹. Повидимому, это свидетельствует о координации Me₂SO по атому кислорода в растворе.

Структуры аддуктов 57-66 были определены С помощью 57 рентгеноструктурных исследований, структуры комплексов и 61 приведены на рис. 15. Атомы Rh или Ir в аддуктах 57-66 имеют псевдооктаэдрическое окружение, в котором три позиции занимает фрагмент $\{CpCo(1,3-C_3B_2Me_5)\}$, а три лиганда (Cl/Br, ДМСО/PPh₃) дополняют псевдооктаэдрическое окружение. В структурах 57-66 проявляется транс-влияние лигандов. Атомы галогенов (Cl и Br) всегда находятся в транс-положении к атомам C6 и C8 диборолильного лиганда, в то время как лиганд L (Me₂SO или PPh₃) расположен в цис-положении к атому B2 и в транс-положении к связи С7-В1. Это приводит к удлинению связи М-В1 по сравнению с М-В2 на 0.03-0.09 Å и укорочению связей М-С6 и М-С8 по сравнению с М-С7 на 0.01–0.04 Å.



Рис. 15. Структуры комплексов $CpCo(\mu-C_3B_2Me_5)Rh(ДMCO)Cl_2$ (57) и $CpCo(\mu-C_3B_2Me_5)Rh(PPh_3)Cl_2$ (61).

Нами установлено, что взаимодействие бромидных комплексов $[CpCo(C_3B_2Me_5)MBr_2]_2$ (51, 52; M = Rh, Ir) с циклопентадиенилталлием является альтернативным методом синтеза описанных выше катионных трехпалубных комплексов 40a и 41a (схема 30).



Реакция бромидов **51** и **52** с AgBF₄ в MeCN приводит к образованию устойчивых дикатионных трехпалубных комплексов $[CpCo(\mu-1,3-C_3B_2Me_5)M(MeCN)_3]^{2+}$ (**67,68**), содержащих координированные ацетонитрильные лиганды. При проведении реакция бромидов **51** и **52** с AgBF₄ в нитрометане с последующим добавлением арена с высокими выходами удалось синтезировать дикатионные трехпалубные комплексы $[CpCo(1,3-C_3B_2Me_5)M(arene)]^{2+}$ (**69**, **70**), содержащие терминальные ареновые лиганды (схема 31).



По-видимому, в этом случае реакция протекает через промежуточное образование сольватных комплексов $[CpCo(\mu-1,3-C_3B_2Me_5)M(MeNO_2)_3]^{2+}$, выделить которые, однако, не удается. Структуры комплексов **69а–с**, **70b** и **70c** (в виде солей с анионом BF₄⁻) были установлены с помощью метода PCA. На рис. 16 в качестве примеров приведены структуры катионов **69b** и **70c**.



Рис. 16. Структуры катионов [CpCo(1,3-C₃B₂Me₅)Rh(1,2,4,5-C₆Me₄H₂]²⁺ (**69b**, слева) и [CpCo(1,3-C₃B₂Me₅)IrC₆Me₆]²⁺ (**70c**)

При взаимодействии бромидов **51** и **52** с дикарболлидом таллия $Tl_2[C_2B_9H_{11}]$ в ацетонитриле нами с хорошими выходами были получены нейтральные трехпалубные комплексы $CpCo(\mu-1,3-C_3B_2Me_5)M(7,8-C_2B_9H_{11})$ (**71** и **72**), содержащие терминальный дикарболлидный лиганд (схема 32).



Аналогичная реакция бромидных комплексов $[CpCo(C_3B_2Me_5)MBr_2]_2$ (51, 52) с таллиевым производным моноанионного карборанового лиганда $[(9-SMe_2-7,8-C_2B_9H_{10})]^-$ позволила получить катионные трехпалубные комплексы 73 и 74, которые были выделены с высокими выходами (схема 33).



Структуры трехпалубных комплексов **71**, **73**PF₆ и **74**PF₆, содержащих карборановые лиганды, были определены с помощью метода рентгеноструктурного анализа. На рис. 17 в качестве примеров приведены структуры комплекса **71** и катиона **73**.



Рис. 17. Структуры комплекса CpCo(1,3-C₃B₂Me₅)Rh(7,8-C₂B₉H₁₁) (**71**, слева) и катиона [CpCo(1,3-C₃B₂Me₅)Rh(9-SMe₂-7,8-C₂B₉H₁₀)]⁺ (**73**).

С помощью метода ЦВА было изучено электрохимическое поведение комплексов 71–74. Нейтральные карборановых комплексы 71 И 72 претерпевают два одноэлектронных процесса восстановления И одноэлектронный процесс окисления, причем все процессы проявляют черты обратимости в масштабе времени ЦВА. Поведение катионных комплексов 73 и 74 схоже, но второй процесс восстановления необратим. В целом, поведение карборановых электрохимическое комплексов напоминает поведение их нейтральных и катионных циклопентадиенильных аналогов $CpCo(C_3B_2Me_5)MC_5R_5$ и $[CpCo(C_3B_2Me_5)MC_5R_5]^+$.

Известно, что взаимодействие $RuCp_2^*$ с тритил-катионом приводит к образованию катиона $[Cp^*(RuC_5Me_4CH_2)]^+$ в результате отщепления гидрида H⁻. Аналогичным образом при взаимодействии трехпалубного комплекса $CpCo(C_3B_2Me_5)RuCp^*$ (**28b**) с $[Ph_3C]^+$ нами с высоким выходом был получен катионный комплекс $[CpCo(C_3B_2Me_5)Ru(C_5Me_4CH_2)]^+$ (**75**) (схема 34).



Катион 75, который может быть описан граничными двумя структурами Α (карбениевый ион) И B (фульвеновый комплекс), представляет собой первый пример стабилизации α-карбениевого центра в трехпалубном комплексе (схема 35). Предположительно, такая стабилизация, подобно $[Cp*Ru(C_5Me_4CH_2)]^+$, осуществляется благодаря преимущественному вкладу фульвеновой структуры В.







Структура трехпалубного комплекса **75**PF₆ была установлена с помощью метода рентгеноструктурного анализа, структура катиона **75** приведена на рис. 18.

Угол между плоскостью C₅(Ru)-кольца и связью C=CH₂ (41.7°) несколько больше, а расстояние Ru-CH₂ (2.259 Å) меньше, чем в рутеноценовом аналоге $[Cp^*(RuC_5Me_4CH_2)]^+$ (40.8° и 2.270 Å), что говорит о более взаимодействии сильном атома Ru с карбениевым центром в случае комплекса свидетельствует 75. Это большей 0 карбениевого стабилизации центра в трехпалубном комплексе 75 по сравнению с металлоценовым аналогом. Связь Сср-СН2

Рис. 18. Структура катиона [CpCo(C₃B₂Me₅)Ru(C₅Me₄CH₂)]⁺ (**75**)

(1.394 Å) значительно короче, чем C_{Cp} -Ме (1.489–1.515, среднее расстояние 1.503 Å), что говорит о ее двоесвязанном характере. Кроме того длины связей в $C_5(Ru)$ -кольце альтернированы: C15–C16 и C17–C18 (среднее расстояние 1.398 Å) значительно короче, чем C14–C15, C14–C18 (среднее расстояние 1.460 Å) и C16–C17 (1.425 Å). Эти факты подтверждают преимущественный вклад фульвеновой структуры **B** (см. схему 35).

Наблюдаемые структурные закономерности были также подтверждены с помощью DFT-расчетов. Сравнение родоначальных трехпалубного и сэндвичевого комплексов $[CpCo(1,3-C_{3}B_{2}H_{5})Ru(C_{5}H_{4}CH_{2})]^{+}$ (75') И $[CpRu(C_5H_4CH_2)]^+$ ([RcCH₂]⁺) показывает, что расстояния Ru–C и C–C, а также порядки связей по Майеру (MBO) внутри фрагмента Ru(C₅H₄CH₂) в этих катионах сходны. При этом для катиона 75' расстояние Ru–CH₂ короче, MBO выше, чем для [RcCH₂]⁺, что предполагает более сильное a взаимодействие атома металла с карбениевым центром, в соответствии с приведенными выше данными РСА для метилированных производных 75 и [Cp*Ru(C₅Me₄CH₂)]⁺. В целом эти данные также согласуются со связыванием фульвенового типа между С₅H₄CH₂-лигандом и атомом рутения в катионах 75 и [RcCH₂]⁺.

Помимо этого чтобы оценить влияние заместителя на стабильность алкильного катиона RCH_2^+ нами были рассчитаны энергии стабилизации (ΔE_{stab}) для некоторых заместителей (R = H, Me, Ph, NH₂, NMe₂, CpRuC₅H₄, Cp*RuC₅Me₄, CpCo(µ-1,3-C₃B₂H₅)RuC₅H₄, CpCo(µ-1,3-C₃B₂Me₅)RuC₅Me₄) в соответствии с уравнением реакции:

$$CH_3^+ + RCH_3 \rightarrow CH_4 + RCH_2^+ + \Delta E_{stab}$$

В результате оказалось, что стабилизирующий эффект незамещенного рутеноценильного заместителя превышает эффект таких заместителей, как Ph и NR₂ (R = H, Me). Трехпалубный заместитель, используемый в настоящей работе, проявляет рекордно высокую стабилизацию по отношению к монозамещенному алкильному катиону. Это коррелирует с более сильным связыванием Ru–CH₂ в случае катионов **75** и **75'** по сравнению с [Rc*CH₂]⁺ и [RcCH₂]⁺ (см. выше). Таким образом, данные DFT-расчетов согласуются с данными рентгеноструктурного анализа и подтверждают в случае C₅R₄CH₂-лиганда (R = H, Me) связывание по фульвеновому типу с атомом рутения.

Комплекс **75** проявляет высокую химическую активность и ведет себя как карбениевый ион по отношению к нуклеофильным реагентам. Например, взаимодействие **75** с КОН и PPh₃ приводит к спирту **76** и фосфониевой соли **77** (схема 36).



При реакции фульвенового комплекса **75** с NEt₃ происходит быстрое образование четвертичной аммонийной соли **78** (схема 37). Однако при длительном стоянии реакционной смеси в результате взаимодействия **78** с примесью воды в ацетоне с количественным выходом образуется простой эфир **79**.



Взаимодействие катиона 75 с ароматическими аминами, такими как N,N-диэтиланилин и п-толуидин приводит к образованию комплексов 80 и 81 в результате электрофильного замещения в ароматическом кольце (параположение для N,N-диэтиланилина; орто-положение для п-толуидина; схема 38).



Мы провели ЯМР-мониторинг реакций родственных катионов **75** и $[Cp*Ru(C_5Me_4CH_2)]^+$ с N,N-диэтиланилином. В случае трехпалубного катиона **75** полная конверсия достигается за 24 часа, для металлоценильного аналога $[Cp*Ru(C_5Me_4CH_2)]^+$ время конверсии составляет 8 часов. Меньшая скорость реакции в случае **75**, по-видимому, свидетельствует о большей

стабилизации (и меньшей реакционной способности) карбениевого центра в трехпалубном катионе по сравнению с металлоценильным аналогом.

Восстановление катиона **75** цинковой пылью в ТГФ позволило получить с высоким выходом «димерный» комплекс **82**, в котором два трехпалубных фрагмента связаны мостиком CH₂CH₂ (схема 39). В качестве побочного продукта образуется минорное количество комплекса **28b**, который отделяется с помощью колоночной хроматографии. По-видимому, реакция протекает через промежуточное образование радикала **75**°, который либо сдваивается с образованием **82**, либо отрывает атом водорода от молекулы растворителя с образованием **28b**.



Структуры трехпалубного спирта **76**, структура эфира **79**, арильных производных **80** и **81**, а также «димерного» комплекса **82** были установлены с помощью метода РСА. Их структуры приведены на рис. 19–22.



Рис. 19. Структура комплекса СрСо(С₃B₂Me₅)RuC₅Me₄CH₂OH (**76**).



Рис. 20. Структура комплекса [CpCo(C₃B₂Me₅)Ru(C₅Me₄CH₂)]₂O (**79**).



Рис. 21. Структуры катиона [CpCo(1,3-C₃B₂Me₅)Ru{C₅Me₄CH₂(4-C₆H₄NEt₂H)}]⁺ (**80**, слева) и комплекса [CpCo(1,3-C₃B₂Me₅)Ru{C₅Me₄CH₂(1,4-MeC₆H₃NH₂)}] (**82**).



Рис.22.СтруктуракомплексаСрСо(1,3-C3B2Me5)Ru(C5Me4CH2CH2C5Me4)Ru(1,3-C3B2Me5)CoCp (82).

Во всех структурах содержится один и тот же фрагмент который остается практически неизменным.

выводы

- 1. Разработан общий трехпалубных метод синтеза комплексов С мостиковыми 5-членными лигандами, содержащими 1 или 2 атома бора электрофильный 1,3-диборолил), использующий стэкинг (борол И борсодержащих моноядерных сэндвичевых комплексов с полусэндвичевыми фрагментами [LM]ⁿ⁺.
- Синтезированы и структурно охарактеризованы четырехпалубные комплексы СрСо(µ-1,3-С₃B₂Me₅)М(µ-1,3-С₃B₂Me₅)СоСр (M = Fe, Co, Ni). Эти соединения были получены реакцией аниона [CpCo(1,3-C₃B₂Me₅)][−] с галогенидами металлов.
- Развит новый синтетический подход к трехпалубным комплексам, основанный на использовании дигалогенидов [CpCo(µ-1,3-C₃B₂Me₅)MX₂]₂ (M = Rh, Ir; X = Cl, Br), и показана его широкая применимость. Этим путем синтезированы комплексы, содержащие карбонильные, фосфиновые, циклопентадиенильные, ареновые и карборановые лиганды.
- 4. Получен фульвеновый комплекс [CpCo(μ-1,3-C₃B₂Me₅)Ru(C₅Me₄CH₂)]⁺, который представляет собой первый пример стабилизации α-карбениевого центра в трехпалубном комплексе. Последующая функционализация позволила получить замещенные трехпалубные соединения. С помощью метода PCA и DFT-расчетов показано, что в случае трехпалубного катиона [CpCo(μ-1,3-C₃B₂Me₅)Ru(C₅Me₄CH₂)]⁺ наблюдается бо́льшая стабилизация α-карбениевого центра по сравнению с металлоценовым аналогом [Cp*Ru(C₅Me₄CH₂)]⁺.
- 5. Установлено, что основной структурной особенностью трехпалубных комплексов является удлинение расстояний от атомов металла до мостикового лиганда и сокращение расстояний от атомов металла до терминальных лигандов по сравнению с соответствующими расстояниями в моноядерных сэндвичевых соединениях.
- 6. По данным электрохимического исследования трех- и четырехпалубные комплексы претерпевают одноэлектронные процессы окисления и восстановления, которые в большинстве случаев обратимы. DFT-расчеты позволяют установить структуры редокс-форм и удовлетворительно предсказывают электродные потенциалы обратимых процессов. Показано, что нейтральный комплекс СрСо^П(µ-1,3-C₃B₂Me₅)Со^ШСр, представляет собой полностью делокализованную смешанно-валентную частицу.
- 7. Исследована природа химической связи металл-лиганд в синтезированных комплексах. С помощью экспериментальных (синтез, электрохимия, метод PCA) и теоретических (разложение энергии и анализ заселенностей по Малликену) методов установлено, что анионы [CpCo(1,3-C₃B₂R₅)]⁻ и [C₅R₅]⁻ (R = H, Me) проявляют близкую способность к координации с переходными металлами.

Статьи в журналах:

- 1. А. Р. Кудинов, Д. А. Логинов, Д. В. Муратов, П. В. Петровский. Синтез дикатионных трехпалубных комплексов с центральным Вциклогексилзамещенным борольным лигандом. *Изв. АН, Сер. хим.* 2001, 1267–1268.
- V. V. Scherban, T. Muller, A. S. Romanov, D. V. Muratov, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, A. R. Kudinov, W. Siebert. New Triple-Decker Complexes with 2,3-Dihydro-1,3-Diborolyl Ligand. In *Boron Chemistry at the beginning* of the 21th century, 2003, pp.279–282.
- D. A. Loginov, D. V. Muratov, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, M. Corsini, F. Laschi, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, A. R. Kudinov. Reactions of the *B*-Phenylborole Complex [CpRh(η⁵-C₄H₄BPh)] with Metalloelectrophiles [(ring)M]²⁺. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 1737–1746.
- 4. **D. V. Muratov**, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, G. E. Herberich, A. R. Kudinov. Rhodium-containing triple-decker complexes with a central borole ligand. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3251–3259.
- Д. А. Логинов, Д. В. Муратов, З. А. Старикова, П. В. Петровский, А. Р. Кудинов. Стэкинг-реакции борольного комплекса Cp*Rh(η⁵-C₄H₄BPh) с дикатионными фрагментами [Cp*M]²⁺ (M = Rh, Ir). *Изв. АН, Сер. хим.* 2006, 1525–1527.
- 6. **Д. В. Муратов**, А. С. Романов, П. В. Петровский, А. Р. Кудинов, В. Зиберт. Синтез первых бромидных комплексов трехпалубного типа. *Изв. АН, Сер. хим.* **2007**, 1049–1051.
- 7. Д. А. Логинов, **Д. В. Муратов**, А. Р. Кудинов. Трехпалубные комплексы с центральным борольным лигандом C₄H₄BR. *Изв. АН, Сер. Хим.* **2008**, 1–7.
- D. A. Loginov, D. V. Muratov, D. S. Perekalin, Z. A. Starikova, E. A. Petrovskaya, E.I. Gutsul, A.R. Kudinov. Reactions of the Borole Complex CpRh(η⁵-C₄H₄BPh) with Monocationic Organometallic Fragments. *Inorg. Chim. Acta* 2008, *361*, 1715–1721.
- 9. G. B. Shul'pin, **D. V. Muratov**, L. S. Shul'pina, A. R. Kudinov, T. V. Strelkova, P. V. Petrovskiy. Oxygenation of aromatic hydrocarbons with hydrogen peroxide catalyzed by rhodium carbonyl complexes. *Appl. Organometal. Chem.* **2008**, *22*, 684–688.
- W. Siebert, A. R. Kudinov, P. Zanello, M. Yu. Antipin, V. V. Scherban, A. S. Romanov, D. V. Muratov, Z. A. Starikova, M. Corsini. Synthesis of μdiborolyl triple-decker complexes by electrophilic stacking. Similar bonding

properties of anions $[CpCo(1,3-C_3B_2H_5)]^-$ and Cp^- toward transition metals. *Organometallics* **2009**, *28*, 2707–2715.

- А. С. Романов, Д. В. Муратов, П. В. Петровский, М. Ю. Антипин, В. Зиберт, А. Р. Кудинов. Синтез и структуры катионных µ-диборолильных трехпалубных комплексов [CpCo(1,3-C₃B₂Me₅)M(C₅R₅)]⁺ (M = Rh, Ir). Изв. АН, Сер. Хим. 2009, 580–585.
- Д. В. Муратов, А. С. Романов, П. В. Петровский, М. Ю. Антипин, А. Р. Кудинов. Синтез µ-диборолильных трехпалубных комплексов [CpCo(1,3-C₃B₂Me₅)Ru(arene)]⁺. Изв. АН, Сер. Хим. 2009, 941–943.
- Д. В. Муратов, А. С. Романов, П. В. Петровский, З. А. Старикова, А. Р. Кудинов. Синтез металлакарборановых трехпалубных комплексов с мостиковым диборолильным лигандом. *Изв. АН, Сер. Хим.* 2009, 944– 946.
- А. С. Романов, Д. В. Муратов, М. Ю. Антипин, А. Р. Кудинов. Синтез дикатионных μ-диборолильных трехпалубных комплексов [CpCo(μ-1,3-C₃B₂Me₅)M(C₆H₆)]²⁺ (M = Rh, Ir). *Изв. АН, Сер. Хим.* 2009, 947–949.
- A. S. Romanov, D. V. Muratov, P. V. Petrovskii, W. Siebert, A. R. Kudinov. The first triple-decker complex with the PtMe₃ fragment, CpCo(μ-1,3-C₃B₂Me₅)PtMe₃. *Mendeleev Commun.*, 2012, 22, 13–14.
- D. V. Muratov, A. S. Romanov, P. V. Petrovskii, M. Yu. Antipin, W. Siebert, A. R. Kudinov. A (Diborole)cobalt Complex with a C-H…B Bridge, CpCo(1,3-C₃B₂Me₅H), and Its Thallium Derivative: Synthesis, Structure, and Bonding. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 4174–4182.
- A. S. Romanov, D. V. Muratov, M. Yu. Antipin, W. Siebert, A. R. Kudinov. Synthesis and structures of the triple-decker type complexes CpCo(μ-1,3-C₃B₂Me₅)MX₂L (M=Rh and Ir; X=Cl and Br; L=Me₂SO and PPh₃). J. Organomet. Chem. 2012, 715, 136–140.
- A. S. Romanov, D. V. Muratov, A. R. Kudinov. High-yield synthesis of osmium complexes [(η⁶-C₆H₆)OsCl₂]₂, [CpOs(η⁶-C₆H₆)]⁺ and CpOs(η⁵-cyclohexadienyl). J. Organomet. Chem. 2013, 724, 177–179.
- D. V. Muratov, A. S. Romanov, M. Yu. Antipin, W. Siebert, M. Corsini, S. Fedi, P. Zanello, A. R. Kudinov. Monocationic μ-Diborolyl Triple-Decker Complexes [CpCo(μ-1,3-C₃B₂Me₅)M(ring)]⁺: Synthesis, Structures, and Electrochemistry. *Organometallics* 2013, *32*, 2713–2724.
- A. S. Romanov, D. V. Muratov, T. V. Timofeeva, A. R. Kudinov. Tripledecker complex CpCo(μ-C₃B₂Me₅)Rh(C₂H₄)₂: Synthesis, structure and bonding. *Inorg. Chim. Acta* 2014, 415, 120–123.
- A. S. Romanov, D. V. Muratov, E. A. Petrovskaya, F. Fabrizi de Biani, M. Corsini, A. R. Kudinov. μ-Diborolyl triple-decker complexes with carbonyl ligands: Synthesis, structures and electrochemistry. J. Organomet. Chem. 2014, 767, 177–184.
- 22. A. S. Romanov, M. M. Vinogradov, **D. V. Muratov**, A. R. Kudinov. Protonation of Cp*Fe(η^5 -C₆H₇) as a convenient procedure for the preparation

of the valuable synthon $[Cp*Fe(MeCN)_3]^+$. *Mendeleev Commun.* 2014, 24, 358–359.

- 23. Д. В. Муратов, А. С. Романов, А. Р. Кудинов. Несимметрично замещенные рутеноцены: синтез, структуры и природа связи. Электронные эффекты в рутеноцене. *Изв. АН, Сер. Хим.* 2014, 2485–2492.
- 24. **D. V. Muratov**, A. S. Romanov, D. A. Loginov, M. Corsini, F. Fabrizi de Biani, A. R. Kudinov. Dicationic μ -diborolyl arene triple-decker complexes $[CpCo(\mu-1,3-C_3B_2Me_5)M(arene)]^{2+}$: (M = Rh, Ir; Cp = cyclopentadienyl): synthesis, structures, electrochemistry and bonding. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 804–816.
- 25. **D. V. Muratov**, A. S. Romanov, A. R. Kudinov. Versatile reactivity of amines towards the ruthenocenylmethylium cation $[Cp*Ru(C_5Me_4CH_2)]^+$. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 109–110.
- 26. D. A. Loginov, D. V. Muratov, Y. V. Nelyubina, J. Laskova, A. R. Kudinov. μ-Borole triple-decker complexes as catalysts for oxidative coupling of benzoic acid with alkynes. Structure of a hybrid rhodacyclopentadienyl/borole triple-decker complex. J. Mol. Cat. A 2017, 426, 393–397.
- 27. D. V. Muratov, A. S. Romanov, M. Corsini, F. Fabrizi de Biani, A. R. Kudinov. The First Triple-Decker Complex with a Carbenium Center, [CpCo(μ-C₃B₂Me₅)RuC₅Me₄CH₂]⁺: Synthesis, Reactivity, X-Ray Structure, and Bonding. *Chemistry Eur. J.* 2017, 23, 11935–11944.

Тезисы докладов:

- 1. A. R. Kudinov, D. A. Loginov, **D. V. Muratov**, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii. "Synthesis of new triple-decker complexes with bridging borole and boratabenzene ligands.", 2nd European Symposium on Boron Chemistry, September 2–6, **2001**, Dinard, France, Program and Abstracts, O23.
- D. A. Loginov, P. V. Kulikov, D. V. Muratov, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, A. R. Kudinov. "Dual reactivity of (phenylborole)rhodium complex.", XI International Conference on Boron Chemistry, July 28–August 2, 2002, Moscow, Russian Federation, Program and Abstracts, P48.
- 3. **D. V. Muratov**, D. N. Mavrinsky, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, G. E. Herberich, A. R. Kudinov. "New triple-decker complexes with a central borole ligand.", XI International Conference on Boron Chemistry, July 28–August 2, **2002**, Moscow, Russian Federation, Program and Abstracts, P54.
- A. R. Kudinov, D. A. Loginov, D. S. Perekalin, D. V. Muratov. "New reactions of metallo-electrophiles [(ring)M]⁺ with boron-containing sandwich compounds.", XV FECHEM Conference on Organometallic Chemistry, August 10–15, 2003, Zürich, Switzerland, Abstracts, OP06.

- D. A. Loginov, D. V. Muratov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, A. R. Kudinov. "Metallocarborane triple-decker complexes with a bridging borole ligand", "Modern trends in organoelement and polymer chemistry", International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, May 30–June 04, 2004, Moscow, Abstracts, P101.
- D. A. Loginov, D. V. Muratov, A. R. Kudinov. "Reactions of borole sandwich compounds with metalloelectrophiles", 3rd European Meeting on Boron Chemistry EUROBORON 3, September 12–16, 2004, Průhonice-by-Prague, Czech Republic, Program and Abstracts, O14.
- M. Corsini, F. Laschi, P. Zanello, W. Siebert, A. R. Kudinov, D. V. Muratov, A. S. Romanov. Synthesis and electrochemistry of μ-diborolyl triple-decker complexes. *Abstracts of 4th Chianti Meeting on Inorganic Electrochemistry*, Siena, Italy, 2006, 48–49.
- 8. **D. V. Muratov**, A. S. Romanov, A. R. Kudinov, W. Siebert. Reactions of diborolyl-containing sandwich anion with metallelectrophiles. *European Conference on Boron Chemistry EUROBORON IV*, Bremen, **2007**, P37.
- A. R. Kudinov, D. V. Muratov, A. S. Romanov, W. Siebert, μ-Diborolyl triple-decker complexes: synthesis, structures, and bonding. *International Conference on Boron Chemistry IMEBORON XIII*, Platja d'Aro, Spain, 2008, KL B08.
- A. R. Kudinov, D. V. Muratov, A. S. Romanov, S. Fedi, M. Corsini, P. Zanello, μ-Diborolyl triple-decker complexes: synthesis, bonding, and electrochemistry. 5th Chianti Meeting on Inorganic Electrochemistry, Siena, Italy, 2008, 39.
- S. Fedi, M. Corsini, P. Zanello, A. R. Kudinov, D. V. Muratov, A. S. Romanov, μ-Diborolyl triple-decker complexes: synthesis, structure and electrochemistry. XXXVI Congresso Nazionale di Chimica Inorganica della Societa Chimica Italiana, Lecce, Italy, 2008, O12.
- 12. Д. В. Муратов, А. С. Романов, А. Р. Кудинов. Трехпалубные комплексы с мостиковым диборолильным лигандом. Всероссийская конференция "Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений", посвященная 110-летию со для рождения А.Н. Несмеянова. Москва, 2009, 175.
- 13. А. С. Романов, Д. В. Муратов, А. Р. Кудинов, Многопалубные комплексы c диборолильным лигандом: структуры. синтез И конференция "Итоги Всероссийская u перспективы химии элементоорганических соединений", посвященная 110-летию со для рождения А.Н. Несмеянова. Москва, 2009, 276.
- 14. А. С. Романов, Д. В. Муратов, А. Р. Кудинов, М. Ю. Антипин, Синтез и структуры комплексов с диборолильным лигандом. *V Национальная кристаллохимическая конференция*. Казань, **2009**, 182.

- 15. A. R. Kudinov, D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, E. A. Trifonova, N. L. Loskutova, A. S. Romanov, D. V. Muratov. New Insights into CpRu Chemistry. Modern Trends in Organometallic Chemistry and Catalysis. International Symposium dedicated to the 90th anniversary of academician Mark Vol'pin, Moscow, 2013, 32.
- Д. В. Муратов, Д. А. Логинов, А. Р. Кудинов. µ-Борольные трехпалубные комплексы: синтез, структура и природа связи. *Химия* элементооорганических соединений и полимеров 2014. Москва, Россия, 2014, P150.
- 17. A. R. Kudinov, A. S. Romanov, **D. V. Muratov**. Mono- and dicationic tripledecker complexes with a bridging diborolyl ligand. *13th Ferrocene Colloquium*, Leipzig, Germany, **2015**, O 28.
- 18.D. A. Loginov, A. O. Belova, A. R. Kudinov, D. V. Muratov, A. M. Miloserdov. Novel catalytic systems for the oxidative coupling of benzoic acid with alkynes. *International conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges"*, Nizhny Novgorod, Russia, 2015, 015.
- 19. **D. V. Muratov**, D. A. Loginov, A. R. Kudinov. Boron-containing tripledecker complexes as catalysts for oxidative coupling of benzoic acid with alkynes. 7th European Conference on Boron Chemistry, Moscow-Suzdal, Russia, **2016**, O34.