

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 6-ФЕНИЛ-НИДО-6-КАРБАДЕКАБОРАТА И АРАХНО-6-КАРБАДЕКАБОРАТА ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ С $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

В. Е. Коноплев, М. В. Тачаев

Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К. А. Тимирязева
Поступила в редакцию . .20 г.

Аннотация. В работе показано, что взаимодействие трис(трифенилфосфин)рутенийдихлорида $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (1) с 10-вершинным моноуглеродным карбораном [6-Ph-нидо-6- CB_9H_{11}] $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ (2) в условиях мягкого термолиза приводит к серии новых металакарборановых комплексов классического и неклассического типов. В отличие от реакции с нидо-карбораном взаимодействие 1 с моноуглеродным карбораном [арахно-6- CB_9H_{14}] $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ (3) протекает селективно и в тех же условиях приводит к образованию только одного продукта изоклозо/гиперклозо-строения.

Ключевые слова: комплексы рутения, нидо-, арахно-, пилео-, изоклозо-металакарборан, кластер, борорганические соединения, ЯМР, структура.

Abstract. It has been shown that the interaction of tris(triphenyl)rutheniumdichloride $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (1) with 10-vertex monocarborane [6-Ph-nido-6- CB_9H_{11}] $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ (2) under the mild thermolysis conditions leads to the series of new classical and non-classical metallacarborane complexes. In contrast to the reaction with nido-carborane the interaction of 1 and monocarborane [arachno-6- CB_9H_{14}] $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ (3) proceeds selectively and in the same conditions the only product of isocloso/hypercloso-structure has been formed.

Keywords: ruthenium complexes, nido-, arachno-, pileo-, isocloso-metallacarborane, clusters, organoboron compounds, NMR, structure.

Ранее нашей группой вместе с соавторами было найдено, что под действием электронодефицитного комплекса трис(трифенил)осмийдихлорида $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ происходит «полиэдрическое сжатие» 10-вершинных нидо- и арахно-карборанов 2 и 3 [1]. В данной работе нами изучено влияние 16-электронного комплекса 1 на эти же карбораны. Оказалось, что в реакции 2 с рутениевым комплексом образуются кластеры классического и неклассического типа с различным количеством вершин в каркасе. В то время как взаимодействие 1 и 3 протекает достаточно селективно, и в качестве продуктов были выделены только 10-вершинные электронодефицитные комплексы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При кипячении в метаноле 1 с 10-вершинным моноуглеродным нидо-карбораном 2 образуются

новые 10- и 8-вершинные кластеры (4-7) с общим выходом ~24% (схема 1).

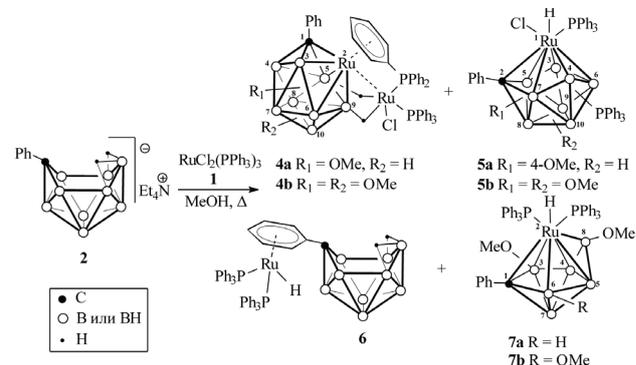


Схема 1.

Так, бирутенакарбораны 1-Ph-2-[5,9-экзо- $\text{RuClPPh}_3(\mu, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2)]$ -5,9-($\mu\text{-H}$)₂-клозо-2,1- $\text{RuCB}_8\text{H}_5(\text{OMe})$ (4a) и 1-Ph-2-[5,9-экзо- $\text{RuClPPh}_3(\mu, \eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2)]$ -5,9-($\mu\text{-H}$)₂-клозо-2,1- $\text{RuCB}_8\text{H}_4(\text{OMe})_2$ (4b), различаю-

щиеся числом метокси-групп, согласно спектрам ЯМР 1H , $^{31}P\{^1H\}$, $^{11}B/^{11}B\{^1H\}$ имеют геометрию двухшапочной тетрагональной антипризмы и относятся к классическим 10-вершинникам (22 скелетных электрона). В молекулах этих комплексов один из атомов Ru координирует один хлорный и два трифенилфосфиновых лиганда, образуя фрагмент экзо- $RuClPPh_3(\mu, \eta^6-C_6H_5)_2$, который связан с карборановым остовом посредством двух $B-H \cdots Ru$ связей с участием атомов бора, находящихся в α - и β -положениях относительно атома углерода.

В спектрах ЯМР 1H **4a, b** имеется набор широких сильнополюсных сигналов, соответствующих мостиковым протонам $B-H \cdots Ru$ -групп (δ -3.34, -16.34 и -3.30, -15.83 м.д. для **4a** и **4b** соответственно). Как видно, химические сдвиги мостиковых атомов H сильно различаются.

Аналогичное явление ранее наблюдалось в "трехмостиковых" экзо-нидо-осмакарборанах, экзо-нидо-5,6,10-[Cl(Ph₃P)₂Os]-5,6,10-(μ -H)₃-10-H-7-R-8-R¹-7,8-C₂B₉H₆ (R, R¹ = H, Alk) [2], где было строго доказано, что слабополюсный сигнал связи $B-H \cdots Os$ соответствует мостиковому атому водорода, который занимает *транс*-положение относительно связи Os-Cl в октаэдрическом окружении атома металла.

Кроме того, в спектрах ЯМР 1H обоих комплексов присутствуют сигналы, характерные для координированного аренового лиганда: набор из хорошо разрешенных четырех мультиплетов в интервале δ 6.0-4.0 м.д., **каждый** из которых соответствует одному протону (пятый сигнал, как было установлено с помощью корреляционного спектра ЯМР [1H - 1H] для **4b**, перекрывается с сигналами протонов некоординированных фенильных колец). Факт слабополюсного смещения сигнала одного из атомов водорода мостикового μ, η^6 -фенильного лиганда объясняется его участием во внутримолекулярной водородной связи $Ph-O-H \cdots Cl$. Такая μ, η^6 -координация трифенилфосфиновых лигандов известна для ряда комплексов [3]. Среди них описано несколько кристаллографически исследованных кластеров, принадлежащих к полиэдрическим борсодержащим комплексам: $PMe_2Ph-\mu-\eta^6(Ru)-\eta^1(Pt)-(C_6H_5PPh_2)$ -клизозо-PtRuB₉H₉ [4] и 2-[7,11-экзо-RuClPPh₃($\mu, \eta^6-C_6H_5PPh_2$)]-7,11-(μ -H)₂-клизозо-2,1-RuCB₁₀H₈R (R = H, 6-OMe, 3-OMe) [5], в которых PMe_2Ph лиганд на одном металле выступает в качестве η^6 -координированного лиганда по отношению к другому атому металла.

Также в спектрах ЯМР 1H обоих комплексов присутствуют сигналы MeO-групп с δ 3.88 м.д. (**4a**) и 3.46, 3.86 м.д. (**4b**), каждый с относительной интенсивностью в **3H**. Точное положение MeO-заместителей в **4a, b** не определено.

В реакции образуются наряду с биметаллическими и моноядерные 10-вершинные комплексы *изоклозо/гиперклозо*-строения: 1,3-(PPh₃)₂-1-H-1-Cl-2-Ph-4-OMe-изоклозо-1,2-RuCB₈H₆ (**5a**) и 1-PPh₃-1-H-1-Cl-2-Ph-4-OMe-изоклозо-1,2-RuCB₈H₅(OMe)(PPh₃) (**5b**), относящиеся к электронодефицитным 2n кластерам (20 скелетных электронов).

Комплексы **5a, b** имеют геометрию 10-вершинного полиэдра с карборановым лигандом {CB₈}, замещенным одной (**5a**) или двумя (**5b**) MeO-группами и трифенилфосфином по борным атомам, а также фенилом по атому углерода. Атом рутения в кластерах координирует шестичленную {CB₅}-поверхность карборана.

Комплексы имеют симметрию C_{3v} с атомом рутения, находящимся в аксиальном положении. Геометрия **5a, b** с *гексаганта* креслообразной конформацией карборана {CB₈} приводит к двум различным группам металл-кластерных расстояний. В молекулах этих соединений существуют три коротких расстояния от атома Ru до атомов C(2), B(3) и B(4) с кластерным координационным числом 4 и три более длинных расстояния до атомов B(5), B(6) и B(7) с координационным числом 5.

В спектрах ЯМР ^{11}B комплексов **5a** и **5b** присутствуют три группы сигналов в интервале δ -30 - +83 м.д. Сигналы первой группы находятся в слабом поле (δ +64 - +83 м.д.) и в соответствии с [6] приписаны атомам B(3) и B(4), имеющим низкое координационное число равное 4. Поскольку один из сигналов проявляется в виде синглета, можно заключить, что соответствующий этому сигналу атом бора [B(3) или B(4)] имеет MeO-заместитель. Доказательством того, что в комплексах **5a** и **5b** одна из PPh₃-групп также находится у атома бора является наличие дублетного расщепления с $^1J(P, B) = 160$ и 138 Гц соответственно у одного из сигналов в спектрах ЯМР $^{11}B/^{11}B\{^1H\}$ этих соединений. Несмотря на присутствие в комплексах **5a** и **5b** двух различных PPh₃-групп (у атома металла и в карборановом лиганде), в спектрах ЯМР 1H сигнал терминального гидрида проявляется в виде уширенного дублета с константой спин-спинового взаимодействия (KCCB) $^2J(P, H) = 63$ и 43 Гц соответственно. Однако в спектре ЯМР $^1H\{^{11}B\}$ комплекса **5a** (с полной развязкой от

^{11}B) гидридный сигнал уже имеет форму дублета дублетов, и дальнюю константу спин-спинового взаимодействия $^3J(\text{P,H}) = 16$ Гц удается экспериментально наблюдать. Положение трифенилфосфинового заместителя, а также второй метокси-группы в **5b** не определено.

В реакции с небольшим выходом был выделен цвиттер-ионный моноядерный комплекс $6\text{-}[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2\text{-нидо-6-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ (**6**). Строение комплекса **6** установлено на основании спектров ЯМР ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. В спектре ЯМР ^{11}B комплекса **6** в соответствии с симметрией C_s присутствует набор из шести сигналов с относительной интенсивностью 2:1:2:2:1:1. В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ присутствует один синглетный сигнал от двух эквивалентных PPh_3 -групп с δ 53,8 м.д., а в спектре ЯМР ^1H найден сильнополюсный широкий сигнал, соответствующий двум мостиковым (В-Н-В) атомам водорода карборана (δ -3.17 м.д.) и триплетный сигнал терминального гидрида [δ -9.95 м.д., $J(\text{P,H}) = 38$ Гц].

Атом рутения η^6 -координирует фенильную группу, находящуюся у атома углерода карборана, а также один гидридный и два трифенилфосфиновых лиганда. При этом карборановый лиганд сохраняет два мостиковых В-Н-В водородных атома в том же положении, что и в исходном соединении **2**, т.е. формально сохраняет отрицательный заряд. Учитывая это, и, принимая во внимание, что атом рутения координирует лишь один ацидо-лиганд (терминальный гидрид), следует заключить, что комплекс **6** является цвиттер-ионным, а атом металла имеет формальную степень окисления +2. В литературе описан похожий представитель этой группы цвиттер-ионных металлакарборанов $6\text{-}[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2\text{-нидо-7,9-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ [7].

В составе продуктов реакции обнаружена еще одна группа неординарных по своей структуре металлакарборанов, относящаяся к редким 8-вершинным *нидео*-кластерам с надстроенной над треугольной гранью борной вершиной. Методом колоночной хроматографии были выделены два соединения этого типа: $1\text{-Ph-2,2-(PPh}_3)_2\text{-2-H-3,8-(OMe)}_2\text{-6-R-нидео-2,1-RuCB}_6\text{H}_3$ [$\text{R} = \text{H}$ (**7a**), $\text{R} = \text{OMe}$ (**7b**)], которые, как видно из их кластерного строения, являются продуктами более глубокой деградации исходного карборана **2**.

Соединения **7a,b** были отнесены к этой группе комплексов на основании сравнительного анализа спектров ЯМР ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, масс-спектров и соответствующих спектров единственного известного незамещенного по углероду

аналога $2,2\text{-(PPh}_3)_2\text{-2-H-3,6,8-(OMe)}_3\text{-нидео-2,1-RuCB}_6\text{H}_3$, ранее полученного и охарактеризованного структурно в работе [8].

В спектре ЯМР ^1H комплекса **7b** две из трех MeO -групп проявляются в виде одного сигнала (δ 2,8 м.д.) с интенсивностью 6H, что свидетельствует об их эквивалентности и, следовательно, расположении у атомов В(3) и В(6) (оба находятся в α -положении относительно углеродного атома). Третья MeO -группа, с учетом сохранения симметрии в этом комплексе, должна находиться у атома В(8), являющегося надстроенной вершиной. В спектре ЯМР ^1H сигнал терминального гидрида имеет вид уширенного триплета, а в спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ наблюдается лишь один синглетный сигнал (δ 48.3 м.д.) от двух эквивалентных PPh_3 -лигандов, связанных с атомом металла. В спектре ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ **7b** в соответствии с симметрией C_s наблюдается набор из 4 сигналов с относительной интенсивностью 1:2:1:2. Сигнал в крайне слабом поле с δ 70.1 м.д. подтверждает наличие в комплексе координационно ненасыщенного атома В(8).

В комплексе **7a**, имеющем две MeO -группы, симметрия отсутствует. Поэтому в спектре ЯМР ^{11}B проявляются 6 сигналов, каждый интенсивностью в 1В. Из них два сигнала являются синглетными, что свидетельствует о двух MeO -заместителях, связанных с карборановым лигандом. Здесь, как и в спектре **7b**, один сигнал от атома В(8) проявляется в значительно более слабом поле, чем остальные (отнесение некоторых из них было выполнено по аналогии с комплексом **7b**). В спектре ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ **7a** присутствуют два дублетных сигнала с δ 46.2 и 46.0 м.д. с $^2J(\text{P,P}) = 10$ Гц. В соответствии с этим в спектре ЯМР ^1H гидридный сигнал проявляется в виде уширенного триплета с $K\text{CCB } ^2J(\text{P,H}) = 24$ Гц.

В отличие от предыдущей реакции, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ в аналогичных условиях селективно реагирует с моноуглеродным карбораном [*арахно-6-CB}_9\text{H}_{14}]^+[\text{Et}_4\text{N}]^- (**3**), образуя в качестве единственного продукта 10-вершинный рутенакарборан $1,1\text{-(PPh}_3)_2\text{-1-H-3-OMe-изоклозо-1,2-RuCB}_8\text{H}_7$ (**8**) с выходом 26% (схема 2).*

Строение **8** установлено из анализа спектров ЯМР ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. В спектре ЯМР ^1H присутствует сигнал атома водорода СН-группы карборанового лиганда (δ 7.83 м.д.), имеющий форму дублета с $^2J(\text{P,H}) = 10$ Гц, и один синглетный сигнал MeO -группы (δ 4.03 м.д.). Сигнал терминального гидрида с δ -5.30 м.д. проявляется в

виде уширенного дублета дублетов с $^2J(P^a, H) = 22$ Гц и $^2J(P^b, H) = 46$ Гц. В спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ один из двух сигналов атомов фосфора трифенилфосфиновых лигандов является уширенным синглетом (δ 49.2 м.д.), а второй - дублетом (δ 35.9 м.д.) с $^2J_{AB} = 15$ Гц, вероятно, вследствие *транс*-расположения первого лиганда относительно одного из атомов бора карборанового фрагмента.

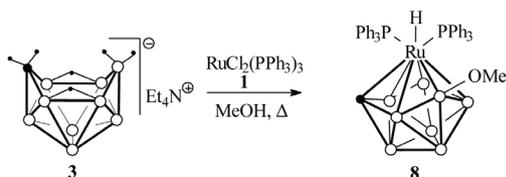


Схема 2

В спектрах ЯМР ^{11}B комплекса **8**, также как и в спектрах рутенакарборанов **5a,b** присутствует широкий синглетный сигнал (δ 83.1 м.д.) с удвоенной интенсивностью, отнесенный нами к двум координационно ненасыщенным атомам В(3) и В(4). Поскольку остальные сигналы в спектре имеют форму дублетов с обычными для них КССВ $^1J(B, H)$ в интервале 130 - 145 Гц, можно заключить, что MeO-группа находится именно у одного из этих атомов бора, В(3) или В(4) (положения эквивалентны).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакции проводили в атмосфере аргона, с использованием абсолютных растворителей, приготовленных по стандартным методикам. Выделение продуктов методом колоночной хроматографии и их очистку кристаллизацией осуществляли на воздухе. Для хроматографирования использовали силикагель марки Merck 63-210 мкм (Aldrich) Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре "Bruker AMX-400" (1H 400.13 МГц; ^{31}P 161.98 МГц; ^{11}B 128.33 МГц; ^{13}C 100.51 МГц), используя, TMS в качестве внутреннего стандарта, а также 85% H_3PO_4 и $BF_3 \cdot Et_2O$ в качестве внешних стандартов соответственно. ИК-спектры получены на приборе "Specord M82" в таблетках KBr или растворе CH_2Cl_2 .

Синтез исходных органических, карборановых и металлоорганических соединений

Трис(трифенилфосфин)рутенийдихлорид (**1**) получали по методу [9], 6-фенил-нидо-6-карбадекаборат тетраэтиламмония (**2**) и арашно-6-карбадекаборат тетраэтиламмония (**3**) получены из лаборатории проф. Дж. Д. Кеннеди (Университет г. Лидса, Англия).

Взаимодействие $RuCl_2(PPh_3)_3$ (**1**) с 6-фенил-нидо-6-карбадекаборатом тетраэтиламмония (**2**)

К перемешиваемому раствору *нидо*-карборана **2** (0.38 м, 1.16 ммоль) в 50 мл абсолютного метанола в атмосфере аргона при слабом кипении прикапывали в течение 2 ч раствор комплекса **1** (1 г, 1.04 ммоль) в 50 мл бензола. Раствор кипятили при перемешивании еще в течение 3 ч, при этом цвет реакционной смеси менялся от коричневого до темно-красного. После охлаждения реакционной массы и удаления растворителя твердый остаток помещали на колонку с силикагелем 63-210 мкм, элюируя CH_2Cl_2 . Первая светло-желтая фракция, содержащая PPh_3 , **6**, и **7a,b**, а две последующие красные фракции - **4a**, **5a** и **4b**, **5b**. Смесь продуктов светло-желтой фракции разделяли повторно на колонке с силикагелем в бензоле, смывая последовательно **7a**, **7b** и **6**. Продукты из двух красных фракций также хроматографировали на колонке с силикагелем, используя в качестве элюента смесь CH_2Cl_2/n -гексан (2:1); из первой красной фракции получили оранжевое вещество **5a** и красное вещество **4a**, из второй красной фракции - оранжевый продукт **5b** и красный продукт **4b**. Окончательную очистку комплексов проводили посредством перекристаллизации из смеси растворителей CH_2Cl_2/n -гексан.

1-Ph-2-[5,9-экзо-RuClPPh₃(μ,η^6 -C₆H₅PPh₂)]-5,9-(μ -H)₂-клозо-2,1-RuCB₈H₅(OMe) (4a). Выход 64 мг, 6%. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 2546 (B-H). ЯМР 1H (400.13 МГц, CD_2Cl_2): 7.83, 7.60-7.18, 6.84 30H+1H (H_{Ph}); 5.91 т., 1H, $J_T = 6$ (η -Ph); 5.53 т., 1H, $J_T = 6$, (η -Ph); 5.05 т., 1H, $J_T = 6$ (η -Ph); 4.16 т., 1H, $J_T = 6$, 1H (η -Ph); 3.88 с., 3H (OMe); -3.34 уш. м., 1H (H-5); -16.34 уш. м., 1H, (H-9). ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (161.98 МГц, CD_2Cl_2): 64.1 д., 1P, $^2J_{AB} = 32$; 59.2 д., 1P, $^2J_{AB} = 32$. ЯМР ^{11}B (128.33 МГц, CD_2Cl_2): 42.5 с., 1B; 16.6 д., 1B, $^1J(B, H) = 137$; 10.9 д., 2B, $^1J(B, H) = 145$; 8.6 д., 1B, $^1J(B, H) = 137$; -6.5 д., 1B, $^1J(B, H) = 143$; -20.2 д., 2B, $^1J(B, H) = 131$. Для $C_{44}H_{45}B_8ClOP_2Ru_2$ вычислено (%): C, 54.16; H, 4.65; B, 8.86; P, 6.35. Найдено (%): C, 54.05; H, 4.52; B, 8.97; P, 6.28.

1-Ph-2-[5,9-экзо-RuClPPh₃(μ,η^6 -C₆H₅PPh₂)]-5,9-(μ -H)₂-клозо-2,1-RuCB₈H₄(OMe)₂ (4b). Выход 54 мг, 5%. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 2541 (B-H). ЯМР 1H (400.13 МГц, CD_2Cl_2): 7.83-7.15, 6.94 м., 30H + 1H (H_{Ph}); 5.76 т., 1H, $J_T = 6$ (η -Ph); 5.44 т., 1H, $J_T = 6$ (η -Ph); 4.88 т., 1H, $J_T = 6$ (η -Ph); 3.98 т., 1H, $J_T = 6$ (η -Ph); 3.86 с., 3H (OMe); 3.46 с., 3H (OMe); -3.30 уш. м., 1H (H-5); -15.83 уш. м., 1H (H-9). ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (161.98 МГц, CD_2Cl_2): 63.1 д., 1P, $^2J_{AB} = 32$; 58.3 д., 1P, $^2J_{AB} = 32$. ЯМР ^{11}B (128.33 МГц, CD_2Cl_2):

38.0 уш. с., 1В; 27.5 уш. с. 1В; 4.8 уш. с., 2В; -12.4 уш. с. 1В; -22.6 уш. с., 2В; -31.4 уш. с., 1В. Для $C_{45}H_{47}B_8ClO_2P_2Ru_2$ вычислено (%): С, 53.73; Н, 4.71; В, 8.60; Р, 6.16. Найдено (%): С, 53.30; Н, 4.32; В, 7.70; Р, 5.26.

1,3-(PPh₃)₂-1-Н-1-Cl-2-Ph-4-ОМе-изоклозо-1,2-RuCB₈H₆ (5a). Выход 35 мг, 4%. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 2531 (В-Н); 1989 (Ru-Н). ЯМР ¹H (400.13 МГц, CD₂Cl₂): 7.92-7.06 м., 6.03 т., 28Н+2Н (H_{ph}); 3.64 уш. с., 1Н (ВН); 3.44 уш. с., 1Н (ВН); 3.16 уш. с., 1Н (ВН); 2.99 с., 3Н (ОМе); 2.85 уш. с., 1Н (ВН); 2.69 уш. с., 1Н (ВН); 0.00 уш. с., 1Н (ВН); -5.44 д. д., 1Н, ²J(P,H) = 16, ²J(P,H) = 63 (H_{Ru}). ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): 50.1 с., 1P (Ru-PPh₃); 8.4 кв., 1P, ¹J(P,B) = 160 (B-PPh₃). ЯМР ¹¹B (128.33 МГц, CD₂Cl₂): 82.9 с., 1В (В-4); 64.5 д., 1В, ¹J(B,P) = 160 (В-3); 14.1 д., 1В, ¹J(B,H) = 141 (В-9); 12.5 д., 1В, ¹J(B,H) = 137 (В-10); 1.7 д., 1В, ¹J(B,H) = 146 (В-8); -6.9 д., 1В, ¹J(B,H) = 118 (В-7); -9.8 д., 1В, ¹J(B,H) = 128 (В-5); -21.8 д., 1В, ¹J(B,H) = 131 (В-6). ¹³C{¹H} (100.51 МГц, CD₂Cl₂): 169.8 уш. с. (C_{карб}); 147.5, 136.0-126.6, 123.5, 122.9 (C_{ph}); 57.8 с. (ОМе). Для $C_{44}H_{45}B_8ClO_2P_2Ru$ (874.79) вычислено (%): С, 60.41; Н, 5.18; В, 9.89; Р, 7.08. Найдено (%): С, 60.35; Н, 5.51; В, 10.40; Р, 6.76.

1-PPh₃-1-Н-1-Cl-2-Ph-4-ОМе-изоклозо-1,2-RuCB₈H₅(ОМе)(PPh₃) (5b). Выход 24 мг, 3%. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 2536 (В-Н); 1999 (Ru-Н). ЯМР ¹H (400.13 МГц, CD₂Cl₂): 7.53-7.23 м., 35Н (H_{ph}); 4.15 с., 3Н (ОМе); 3.71 с., 3Н (ОМе); -3.11 уш. д., 1Н, ²J(H,P) = 43 (H_{Ru}). ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): 45.9 с., 1P (Ru-P); 5.3 уш. кв., 1P (В-Р). ЯМР ¹¹B (128.33 МГц, CD₂Cl₂): 79.4 с., 1В (В-4); 73.5 д., 1В, ¹J(B,H) = 96 (В-3); 16.6 д., 1В, ¹J(B,H) = 122 [В-8 (9 или 10)]; 13.4 с., 1В [В-5 (6 или 7)]; 8.41 д., 2В, ¹J(B,H) = 112 [В-9,10 (8,10 или 8,9)]; -26.7 д., 1В, ¹J(B,H) = 151 [В-6 (7 или 5)]; -29.8 д., 1В, ¹J(B,P) = 138 [В-7 (5 или 6)]. Для $C_{45}H_{47}B_8ClO_2P_2Ru$ вычислено: М = 904.8. Найдено: m/z 903.1 [M]⁺.

6-[(η⁶-C₆H₅)RuH(PPh₃)₂]-нидо-СВ₉H₁₁ (6). Выход 14 мг, 2%. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 2534 (В-Н); 1985 (Ru-Н). ЯМР ¹H (400.13 МГц, CD₂Cl₂): 7.34-7.16 м., 30Н (PPh₃); 6.13 т., 1Н, ³J(H,H) = 5.5 (H_{пара}, η-Ph); 5.05 д., ³J(H,H) = 6.5, 2Н (H_{орто}, η-Ph); 4.85, т., ³J(H,H) = 6, 2Н (H_{мета}, η-Ph); -3.17 уш. с., 2Н (μ-Н); -8.95 т., 1Н, ²J(H,P) = 38 (H_{Ru}). ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): 53.8 с., 2P (PPh₃). ЯМР ¹¹B (128.33 МГц, CD₂Cl₂): 4.0 д., 2В, ¹J(B,H) = 142; 2.1 д., 1В, ¹J(B,H) = 80; -3.2 д., 2В, ¹J(B,H) = 141; -11.5 д., 2В, ¹J(B,H) = 115; -25.7 д., 1В, ¹J(B,H) = 158; -35.6 д., 1В, ¹J(B,H) = 143.

1-Ph-2,2-(PPh₃)₂-2-Н-3,8-(ОМе)₂-нилео-2,1-

RuCB₆H₄ (7a). Выход 24 мг, 3%. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 2522 (В-Н); 2050 (Ru-Н). ЯМР ¹H (400.13 МГц, CD₂Cl₂): 7.30-6.97 м., 35Н (H_{ph}); 4.24 с., 3Н (ОМе); 2.96 с., 3Н (ОМе); -9.84 уш. т., 1Н, ²J(H,P) = 24 (H_{Ru}). ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): 46.2 д., 1P, ²J_{AB} = 10; 46.0 д., 1P, ²J_{AB} = 10. ЯМР ¹¹B (160.46 МГц, CD₂Cl₂): 67.5 с., 1В (В-8); 33.7 с., 1В (В-3); 24.1 уш. с., 1В [В-6 (7)]; 14.0 д., 1В, ¹J(B,H) = 147 [В-7 (6)]; -26.3 д., 1В, ¹J(B,H) = 149 [В-4 (5)]; -30.1 д., ¹J(B,H) = 147, 1В [В-5 (4)]. Для $C_{45}H_{46}B_6O_2P_2Ru$ вычислено: М = 846.7. Найдено: m/z 847.3 [M]⁺.

1-Ph-2,2-(PPh₃)₂-2-Н-3,6,8-(ОМе)₃-нилео-2,1-RuCB₆H₃ (7b). Выход 10 мг, 1%. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 2517 (В-Н); 2043 (Ru-Н). ЯМР ¹H (400.13 МГц, CD₂Cl₂): 7.24-6.96 м., 6.48 д., 35Н (H_{ph}); 4.27 с., 3Н (ОМе); 2.80 с., 6Н (ОМе); -10.43 уш. т., 1Н, ²J(H,P) = 24 (H_{Ru}). ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): 48.3 с., 2P. ЯМР ¹¹B{¹H} (128.33 МГц, CD₂Cl₂): 70.1 с., 1В (В-8); 32.8 с., 2В (В-3,6); 14.1 с., 1В (В-7); -32.4 с., 2В (В-4,5). Для $C_{46}H_{48}B_6O_3P_2Ru$ вычислено: М = 876.7. Найдено: m/z 876.4 [M]⁺.

Взаимодействие RuCl₂(PPh₃)₃ (1) с арашно-6-карбадекаборатом тетраэтиламмония (3)

К перемешиваемому раствору арашно-карборана **3** (0.16 г, 0.63 ммоль) в 15 мл абсолютного метанола в атмосфере аргона добавили **1** (0.5 г, 0.52 ммоль). Смесь кипятили при перемешивании в течение 14 ч. Постепенно осадок из коричневого становился желтым. Реакционную смесь охладил и после удаления растворителя образовавшийся маслообразный остаток хроматографировали через колонку с силикагелем (63-210 мкм) в смеси растворителей CH₂Cl₂/н-гексан (2:1). После кристаллизации из смеси растворителей CH₂Cl₂/н-гексан получили желтые кристаллы комплекса **8**.

1,1-(PPh₃)₂-1-Н-3-ОМе-изоклозо-1,2-RuCB₈H₇ (8). Выход 0.11 г, 26%. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 2538 (В-Н); 1990 (Ru-Н). ЯМР ¹H (400.13 МГц, CD₂Cl₂): 7.83 уш. д., 1Н, ³J(H,P) = 10 (CH_{карб}); 7.40-7.16 м., 30Н (Ph); 4.03 с., 3Н (ОМе); -5.30 уш. д. д., 1Н, ²J(P^a,H) = 22, ²J(P^b,H) = 46 (H_{Ru}). ЯМР ³¹P{¹H} (161.98 МГц, CD₂Cl₂): 49.2 уш. с., 1P; 35.9 д., 1P, ²J_{AB} = 15. ЯМР ¹¹B (128.33 МГц, CD₂Cl₂): 83.1 уш. с., 2В (В-3,4); 16.6 д., 1В, ¹J(B,H) = 137 [В-8 (9 или 10)]; 10.9 д., 1В, ¹J(B,H) = 145 [В-9 (10 или 8)]; 8.6 д., 1В, ¹J(B,H) = 137 [В-10 (8 или 9)]; -6.5 д., 1В, ¹J(B,H) = 143 [В-5 (6 или 7)]; -20.2 д., 2В, ¹J(B,H) = 131 [В-6,7 (5,7 или 5,6)]. Для $C_{38}H_{42}B_8OP_2Ru \cdot 0.5CH_2Cl_2$ (806.72) вычислено (%): С, 57.32; Н, 5.37; В, 10.72. Найдено (%): С, 57.78; Н, 5.58; В, 11.50.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было показано, что взаимодействие арачно-карборана **3** с рутениевым комплексом **1** приводит к образованию только 10-вершинных 20-электронных кластеров, аналогично реакции с осмиевым комплексом. В то время как трансформация нидо-карборана происходит более сложно, и в качестве продуктов были выделены 8 и 10-вершинные кластеры классического типа, а также неклассические пилео- и изоклозо/гиперклозо-комплексы.

Авторы выражают искреннюю благодарность к.х.н., в.н.с. П.В. Петровскому (лаб. ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН) за регистрацию спектров ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konoplev V. E. Ten-vertex osmamonocarboranes via arachno and nido $\{CB_9\}$ monocarbaboranes. Polyhedral contraction promoted by $[OsCl_2(PPh_3)_3]$ in MeOH and the crystal and molecular structure of $[1-H-1,1-(PPh_3)_2-2-Ph-3-(OMe)-isocloso-1,2-OsCB_8H_7]$ / V. E. Konoplev [et al.] // Inorg. Chem. Commun. — 2003, — Vol. 6. — P. 1454-1458.
2. Коломникова Г. Д. Синтез, строение и изомерия «трехмостиковых» экзо-нидо-осмакарборановых кластеров / Г. Д. Коломникова [и др.] // Изв. АН, Сер. хим., — 2001, — Т.50, № 4, — С. 677-686.
3. Grimes R. N. Tetracarbon metallacarboranes. 9. New types of nido cage geometry. Crystal and molecular structures of $[(C_6H_5)_2PCH_2]_2Ni(CH_3)_4C_4B_8H_8$ (isomer 1) and $(\eta^5-C_5H_5)Co(CH_3)_4C_4B_7H_7$ (isomer 2) / R. N. Grimes, E. Sinn, J. R. Pipal // Inorg. Chem., 1980, Vol. 19, P. 2087-2095.
4. Ditzel E. J. An unusual direct conversion of metallaboranes to metallacarboranes and the isolation of a novel isoarachno twelve-vertex cluster compound / E. J. Ditzel [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun., — 1990, — P. 1741-1743.
5. Pisareva I. V. Synthesis and characterization of novel monocarbollide exo-closo-(π -arene)biruthenacarboranes $[(PPh_3)_mClRu(\eta^6-C_6H_5R)Ru'CB_{10}H_{11-n}(OMe)_n]$ (where $R = H, m = 2, n = 1; R = \mu-PPh_2, m = 1, n = 0, 1$) / I. V. Pisareva [et al.] // Inorg. Chem., — 2004, — Vol. 43, — P. 6228-6237.
6. Kennedy J. D. NMR in Inorganic and Organometallic Chemistry / J. D. Kennedy // Multinuclear NMR. Ed. Mason J. Plenum: London and New York. — 1987. — Chapter 8. — P. 221.
7. Chizhevsky I. T. Semi-sandwich platinum metals metallacarboranes derived from nido-C2B9H12-: Chemistry and structural studies / I. T. Chizhevsky, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov // J. Organomet. Chem., — 1997, — Vol. 51, — P. 51-63.
8. Pisareva I. V. The first 8-vertex monocarbon metallacarborane with an “isolated” boron-capped pentagonal bipyramidal cage. Synthesis and molecular structure of capped closo-2,2-(Ph_3P)₂-2-H-3,6,8-(MeO)₃-RuCB₆H₄ / I. V. Pisareva [et al.] // Inorg. Chem., — 2001, — Vol. 40, — P. 5318-5319.
9. Stephenson T. A. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands / T. A. Stephenson, G. J. Wilkinson // J. Inorg. Nucl. Chem., — 1966 — Vol. 28, — P. 945-956.

Коноплев Виталий Евгеньевич — к.х.н., доцент кафедры химии Российского государственного аграрного университета - МСХА имени К.А. Тимирязева; e-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

Тачаев Максим Владимирович — к.х.н., доцент кафедры химии Российского государственного аграрного университета - МСХА имени К.А. Тимирязева; e-mail: tatchaev@mail.ru

Konoplev Vitalii E. — the candidate of chemical sciences, docent of department of chemistry, Russian Timiryazev State Agrarian University; e-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

Tatchaev Maxim V. — the candidate of chemical sciences, docent of department of chemistry, Russian Timiryazev State Agrarian University; e-mail: tatchaev@mail.ru