

УДК 539.26+542.957+541.64

## КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ НА ОСНОВЕ 5-МЕС<sub>2</sub>В<sub>9</sub>-КАРБОРАНОВОГО ЛИГАНДА: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2021 г. А. М. Зими́на<sup>1</sup>, С. А. Ануфриев<sup>2</sup>, М. А. Дерендяева<sup>1</sup>, Н. А. Князева<sup>1</sup>, Н. В. Сомов<sup>1</sup>, Ю. Б. Мальшева<sup>1</sup>, И. Б. Сиваев<sup>2</sup>, И. Д. Гришин<sup>1,\*</sup>

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 05.03.2021 г.

Поступило 05.02.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принято к публикации 16.03.2021 г.

На основе *нидо*-карборанового лиганда [5-Ме-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>]<sup>−</sup>, содержащего метильный заместитель в нижнем поясе корзинки, синтезирован новый комплекс рутения 3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Н-3-Сl-9-Ме-*клозо*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>10</sub> (**1**) и его производные 3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Сl-9-Ме-*клозо*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>10</sub> (**2**), 3,3,8-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh-μ-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o)-3-Сl-9-Ме-*клозо*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>9</sub> (**3**) и 3,3,4,8-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P-μ-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o)<sub>2</sub>-3-Сl-9-Ме-*клозо*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>8</sub> (**4**). Полученные замещенные рутенакарбораны, сохраняя характерную для незамещенных аналогов геометрию и стерическую конфигурацию атома металла, характеризуются меньшими значениями потенциалов перехода Ru(II)–Ru(III). Показана высокая эффективность применения полученных производных в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата.

**Ключевые слова:** *нидо*-карборан, рутенакарбораны, контролируемая радикальная полимеризация, ATRP, циклическая вольтамперометрия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S2686953521030110

Открытие методов контролируемой радикальной полимеризации (КРП) на рубеже XX–XXI веков позволило существенно расширить спектр полимерных материалов, применяемых в высокотехнологичных отраслях промышленности и обеспечить активное развитие последних. В настоящее время полимеры, получаемые в контролируемом режиме, активно применяются в качестве дисперсантов, адгезивов, присадок к техническим жидкостям, агентов доставки лекарственных препаратов и других важных областях [1–4]. Среди трех основных методов КРП наиболее широко исследованным и востребованным в плане практического применения является контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома, известная в зарубежной литературе как *Atom*

*Transfer Radical Polymerization* (ATRP) [5–7]. В основе данного метода лежит процесс переноса атома галогена (Hal) между полимерной цепью (~P<sub>n</sub>) и комплексом переходного металла (M<sup>n</sup>L<sub>x</sub>), выступающего в качестве катализатора (схема 1).

Результаты многочисленных исследований, проведенных в области ATRP, позволяют сделать вывод о том, что наличие лигандов с высокой донирующей способностью в структуре комплекса переходного металла позволяет увеличить активность катализатора, снизить его концентрацию при сохранении должной степени контроля над молекулярно-массовым распределением [8, 9]. Среди предложенных к настоящему времени ка-

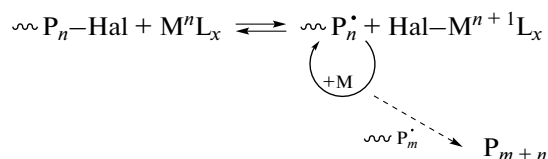


Схема 1. Общая схема полимеризации по механизму ATRP. М – атом переходного металла в степени окисления *n*, L – лиганды.

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

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

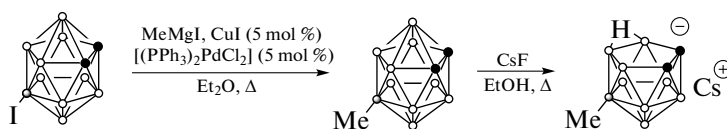
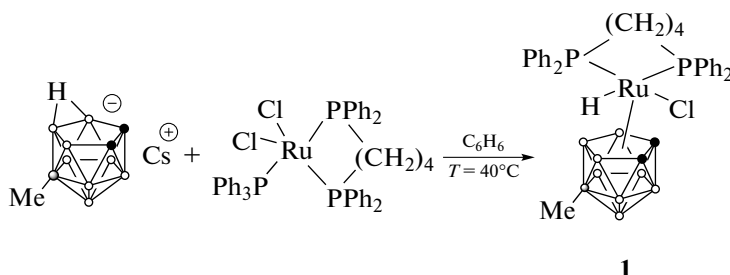
Схема 2. Схема синтеза 5-МеС<sub>2</sub>В<sub>9</sub>-карборанового лиганда.

Схема 3. Схема синтеза соединения 1.

тализаторов процесса ATRP следует выделить карборановые комплексы рутения, характеризующиеся высокой эффективностью и стабильностью в условиях полимеризации [10–12]. Уникальное электронное строение борных кластеров, обусловленное образованием неклассических многоцентровых связей, делает их крайне востребованными в катализе широкого спектра процессов, в биомедицинской и других высокотехнологичных областях [13–15]. В рамках данной работы предложен новый подход к повышению каталитической активности металакарборанов за счет введения заместителей в нижний пояс карборанового лиганда.

Цезиевую соль 5-метил-нидо-карборана получили на основе 9-иод-орто-карборана в две стадии [16] (схема 2).

Сначала согласно методике [17] реакцией кросс-сочетания 9-И-орто-С<sub>2</sub>В<sub>10</sub>Н<sub>11</sub> с MeMgI в присутствии [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] и CuI был получен 9-метил-орто-карборан 9-Ме-орто-С<sub>2</sub>В<sub>10</sub>Н<sub>11</sub>. Его спектр <sup>1</sup>H ЯМР в CDCl<sub>3</sub> содержит два уширенных сигнала СН-групп карборанового остова при 3.49 и 3.38 м. д. и сигнал метильного заместителя при 0.24 м. д., а спектр <sup>11</sup>B ЯМР содержит сигналы при 7.5 (с, 1В), –1.5 (д, 1В), –8.3 (д, 2В), –13.3 (д, 2В), –14.3 (д, 2В) и –15.5 (д, 2В) м. д.

Затем кипячением 9-метил-орто-карборана с CsF в этаноле получена цезиевая соль карборанового лиганда Cs[5-Ме-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>], спектр <sup>1</sup>H ЯМР которого в ацетоне-*d*<sub>6</sub> содержит два уширенных сигнала СН-групп карборанового остова при 1.71 и 1.45 м. д., уширенный сигнал метильного заместителя при –0.05 м. д. и характерный сигнал ВНВ-мостика при –2.79 м. д., а спектр <sup>11</sup>B ЯМР – сигналы 9 неэквивалентных атомов бора при

–4.8 (с), –8.6 (д), –12.4 (д), –18.0 (д), –18.6 (д), –20.8 (д), –22.8 (д), –30.9 (дд) и –36.1 (д) м. д., что хорошо согласуется с литературными данными [18]. Синтез металакарборанов проводили в атмосфере аргона по методикам [10–12], аналогичным для синтеза их незамещенных аналогов.

Традиционный метод получения рутенакарборанов *κ*-строения включает стадию образования *экзо-нидо*-комплекса, в котором атом металла связан с карборановой корзиной посредством трех агостических связей [10, 12]. Наличие метильного заместителя в положении 5 борного остова делает образование подобных комплексов невозможным, вследствие чего целевой *κ*-комплекс 3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Н-3-Сl-9-Ме-*κ*-3,1,2-*κ*-RuC<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>10</sub> (1) образуется в одну стадию при взаимодействии соли *нидо*-карборана с фосфиновым комплексом рутения [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(dppb)] (схема 3).

Примечательно, что образование соединения 1 протекает с более высокой скоростью, чем синтез аналогичного незамещенного рутенакарборана, что, по-видимому, связано с невозможностью образования в качестве промежуточного соединения комплекса *экзо-нидо*-строения, перегруппировка которого в *κ*-продукт является лимитирующей стадией.

Строение соединения 1 было предположено на основании данных спектроскопии ЯМР и элементного анализа и впоследствии подтверждено рентгеноструктурным анализом. Спектр <sup>31</sup>P ЯМР комплекса 1 в CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> содержит два триплета от двух неэквивалентных атомов фосфора при 38.0 и 36.3 м. д. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР имеет характерный для металакарборанов *κ*-строения вид и содержит сигналы ароматических колец дифосфино-

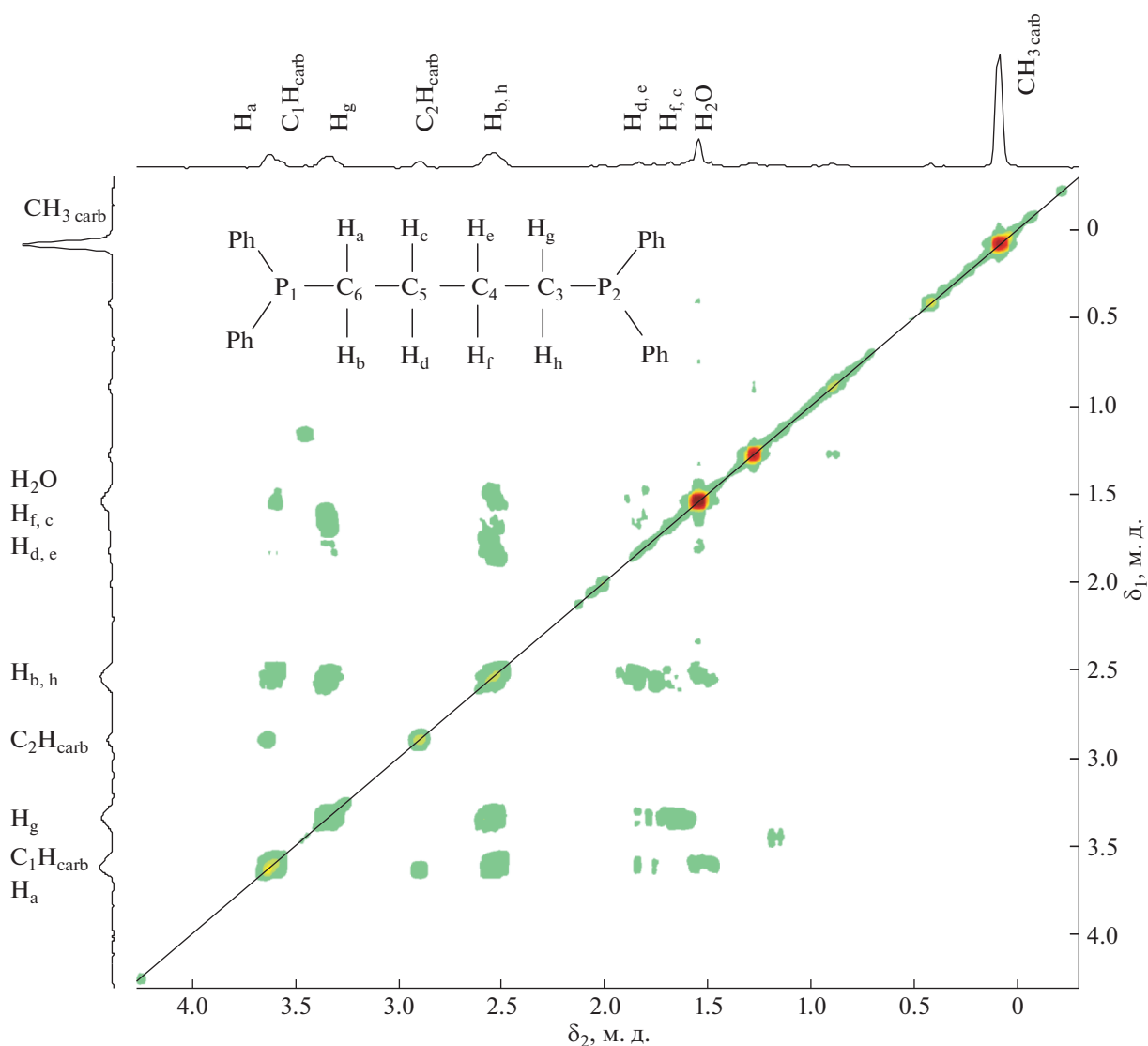


Рис. 1. Фрагмент двумерного  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY ЯМР-спектра соединения **1**.

вого лиганда в области 7.3–8.0 м. д., тетраметилевого мостика в виде ряда мультиплетов в диапазоне 1.2–3.8 м. д., двух уширенных синглетов СН-групп карборанового лиганда при 3.62 и 2.88 м. д., а также синглета метильного заместителя в карборановом лиганде при 0.07 м. д. Сигнал атома водорода, связанного с рутением, проявляется при  $-8.35$  м. д., что подтверждает образование соединения с предложенной структурой.

Появление метильного заместителя в структуре карборанового лиганда приводит к потере молекулой плоскости симметрии, что отражается в неэквивалентности атомов фосфора, атомов углерода карборановой корзины и мостиковых групп дифосфиновых лигандов, а также атомов бора. Это, в свою очередь, приводит к увеличению числа сигналов в соответствующих ЯМР-спектрах. На основании детального анализа дву-

мерных  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY и  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC ЯМР-спектров, приведенных на рис. 1 и 2 соответственно, было проведено соотнесение наблюдаемых в спектре сигналов протонов тетраметилевого мостика.

В  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY спектре четко видны корреляции между магнитно-неэквивалентными геминальными протонами и протонами соседних  $\text{CH}_2$ -групп. В свою очередь, спектр  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC однозначно показывает неэквивалентность всех четырех атомов углерода тетраметилевого мостика, а также атомов углерода карборанового остова, обусловленную введением заместителя в его структуру.

Спектр  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР содержит сигналы 9 атомов бора при  $-19.2$  (2В),  $-17.2$  (1В),  $-5.4$  (3В),  $-3.5$  (1В),  $4.8$  (1В) и  $8.7$  (1В) м. д. Присутствие ме-

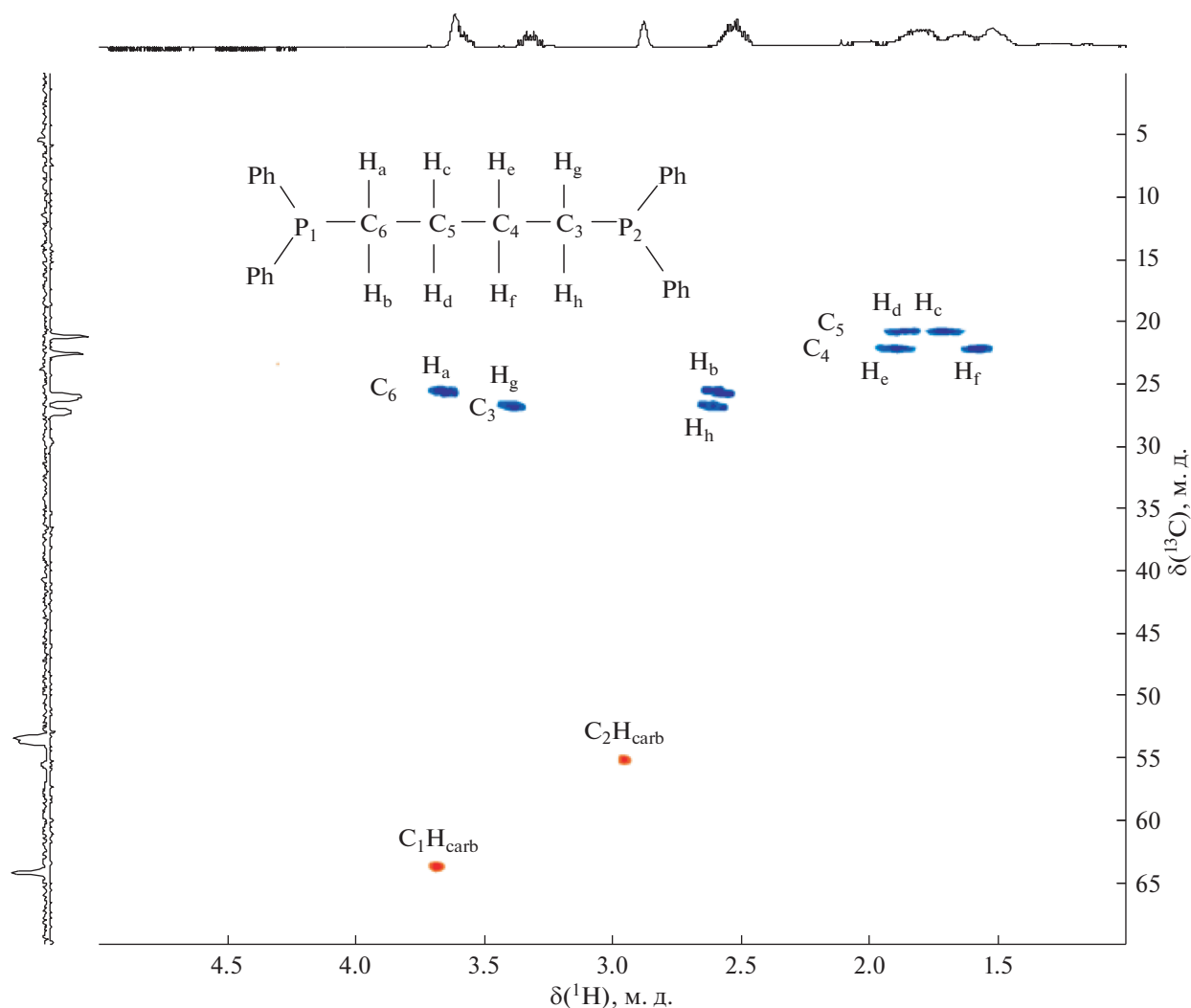
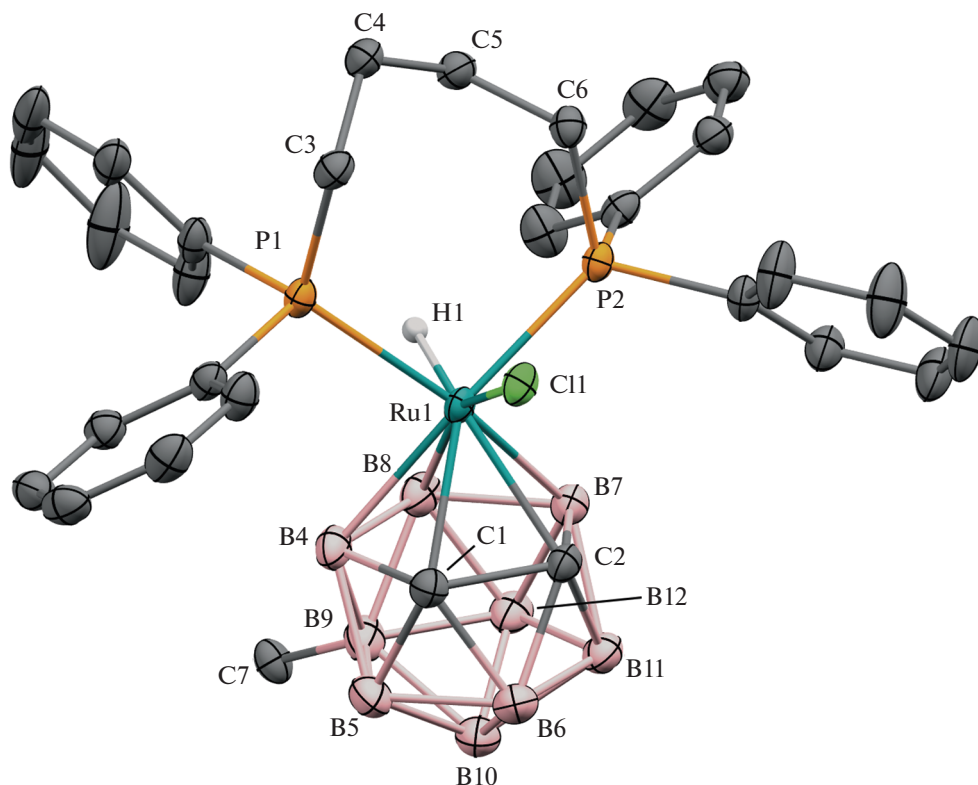


Рис. 2. Фрагмент двумерного  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HSQC ЯМР-спектра соединения **1**.

тильного заместителя карборанового лиганда приводит к неэквивалентности положений 9 и 12, 5 и 11, 7 и 4, что обуславливает более сложную структуру спектра  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР комплекса **1** по сравнению со спектром его незамещенного аналога [12].

Предполагаемое строение комплекса **1** подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 3). Кристаллографические данные для  $\text{C}_{31}\text{H}_{40.5}\text{B}_9\text{ClP}_2\text{Ru}$ : моноклинная сингония, пространственная группа  $P2_1/c$  (№ 14); параметры элементарной ячейки при  $T = 100(2)$  К:  $a = 16.8387(2)$  Å,  $b = 20.26530(10)$  Å,  $c = 20.8907(2)$  Å,  $\beta = 107.8700(10)^\circ$ ,  $V = 6784.84(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d = 1.388$  г см<sup>-3</sup>. Данные РСА депонированы в Кембриджский банк структурных данных (номер CCDC 2058775). Атом рутения координирован открытой  $\text{C}_2\text{B}_3$ -плоскостью карборанового лиганда и связан с двумя атомами фосфора дифос-

финового лиганда, атомами хлора и водорода. Значения длин связей и валентных углов аналогичны таковым для его незамещенного аналога [10], что говорит о том, что наличие заместителя в нижнем поясе карборанового лиганда не оказывает влияния на пространственную конфигурацию атома металла. Согласно результатам анализа, в кристаллической структуре присутствуют два типа независимых молекул, незначительно отличающихся длинами связей и валентных углов. При этом для каждого типа молекул наблюдается разупорядоченность метильных заместителей по двум симметричным положениям (9 и 12), что свидетельствует об образовании в ходе реакции двух энантиомеров. Согласно данным РСА метильный заместитель также может присутствовать в положении 10 карборанового остова. Заселенность данного положения составляет порядка 12%, причем характерна только для одного из двух обнаруженных в кристалле положений моле-



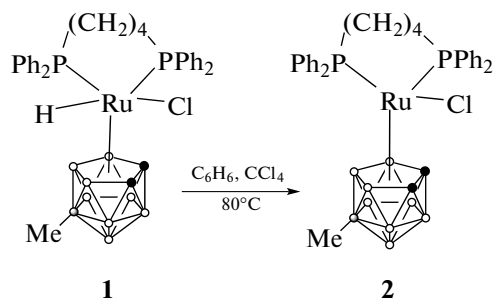
**Рис. 3.** Структура комплекса **1**. Приведена одна из двух независимых молекул. Разупорядоченность метильного заместителя C7 по положениям B9, B10 и B12 не показана. Избранные длины связей Ru1–Cl1 2.4384(5) и 2.4311(6) Å (для двух независимых молекул), Ru1–H1 1.52(3) и 1.49(4) Å, Ru1–P1/P2 2.3382(6)–2.3701(6) Å, Ru1–C1/C2 2.198(2)–2.274(2) Å и Ru1–B4/B7/B8 2.225(2)–2.298(2) Å; валентные углы P1–Ru1–P2 102.28(2) и 102.13(2)°, H1–Ru1–Cl1 138(1) и 136(1)° и P1–Ru1–Cl1 81.46(2) и 82.78(2)°.

кул. Эти данные говорят о том, что содержание данного изомера не превышает 6%. Столь малое его содержание и возможное перекрытие сигналов с сигналами от его изомера не позволяют обнаружить его присутствие в спектрах ЯМР.

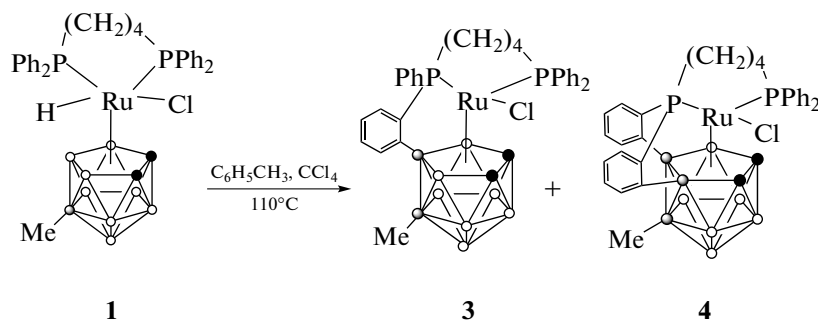
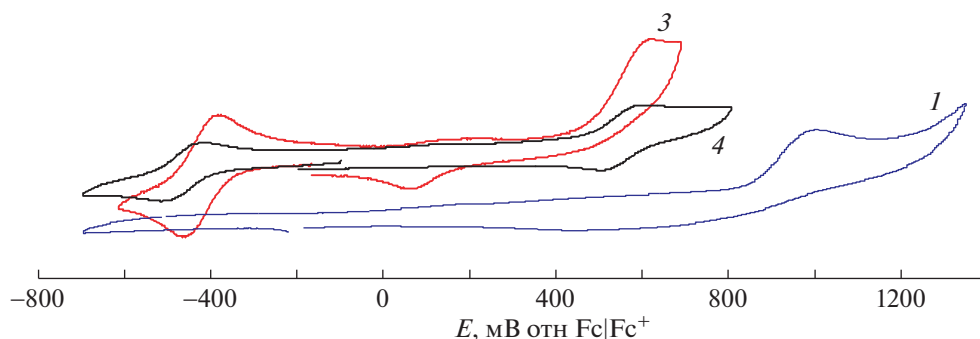
С целью изучения возможности применения комплекса **1** в роли катализатора полимеризации по механизму с переносом атома была исследована его реакционная способность по отношению к четыреххлористому углероду, традиционно используемому в качестве инициатора рассматриваемого процесса. Показано, что нагревание соединения **1** в бензоле в присутствии четыреххлористого углерода при температуре 80°C (схема 4) приводит к образованию 17-электронного парамагнитного комплекса [3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Cl-9-Me-κлозо-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] (**2**) с выходом 40%.

В МАЛДИ масс-спектре соединения **2**, зарегистрированного в отрицательном режиме, присутствует один типичный интенсивный сигнал в виде “конверта” с центром при 709 Да, отвечающий молекулярному аниону и полностью соответствующий теоретически рассчитанному распределению, что подтверждает предположенное для комплекса строение.

В результате термолитиза соединения **1** в толуоле при температуре 110°C в течение 5 ч (схема 5) в присутствии небольшого количества четыреххлористого углерода были выделены рутенакарбораны 3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-μ-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o)-3-Cl-9-Me-κлозо-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub> (**3**) и 3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P-μ-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o)<sub>2</sub>-3-Cl-9-Me-κлозо-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub> (**4**), содержащие в своей структуре *орто*-фениленцик-



**Схема 4.** Реакция соединения **1** с четыреххлористым углеродом.

Схема 5. Термолиз соединения **1** в толуоле.Рис. 4. Кривые ЦВА, зарегистрированные для рутенакарборанов **1**, **3** и **4** в 1,2-дихлорэтано ( $C = 3 \times 10^{-3}$  М). Фоновый электролит – *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.2 М). Скорость развертки потенциала 100 мВ с<sup>-1</sup>.

лоборированные фрагменты, в виде темно-красных кристаллов с выходами 27 и 14% соответственно.

Идентификацию соединений проводили на основании их масс-спектров и УФ-спектров, сравнивая их с таковыми для ранее полученных незамещенных рутенакарборанов. На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что реакции соединения **1** с четыреххлористым углеродом в бензоле и толуоле в целом аналогичны описанным ранее для его незамещенного аналога, что говорит о том, что наличие метильной группы в нижнем поясе карборанового лиганда не приводит к существенному изменению реакционной способности.

Исследование соединений **3** и **4** методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показало, что указанные соединения претерпевают обратимый переход Ru(III)–Ru(II) при величине потенциалов –423 и –464 мВ относительно ферроцена соответственно (рис. 4). Как видно, для комплекса **4** с двумя *орто*-фениленциклоборированными фрагментами характерно более низкое значение потенциала. Окисление комплекса **3** происходит необратимо и характеризуется максимумом тока при значении потенциала  $E_{pa} = -600$  мВ, тогда как комплекс **4** способен к обратимому окислению

при  $E_{1/2} = 555$  мВ. Несмотря на то что поведение соединений **3** и **4** в условиях электрохимического эксперимента в целом аналогично поведению их незамещенных аналогов, примечательно, что переходы Ru(II)–Ru(III) происходят при более низких значениях потенциала. Это свидетельствует о том, что метильный заместитель в структуре рутенакарборана следует рассматривать как донор электронной плотности, несмотря на то, что углерод является более электроотрицательным элементом по сравнению с бором. В отличие от соединений **3** и **4**, 18-электронный комплекс **1** не способен к обратимым электрохимическим превращениям. Его окисление происходит необратимо и характеризуется максимумом на кривой ЦВА при значении потенциала порядка 960 мВ относительно ферроцена.

Изучение полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии синтезированных комплексов **1**, **3** и **4** показало, что они способны выступать в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома даже при концентрации 0.01 мол. %. Как следует из данных табл. 1, наибольшая скорость процесса полимеризации наблюдалась в случае применения в катализе комплекса **1**, а проведение процесса в присутствии соединений **3** и **4** позволило добиться лучшего

**Таблица 1.** Результаты экспериментов по полимеризации метилметакрилата под действием синтезированных комплексов. Мольное соотношение компонентов  $[MMA] : [CCl_4] : [комплекс] : [i-PrNH_2] = 10\,000 : 25 : 1:40$ ;  $T = 80^\circ C$ 

| Комплекс | Время, ч | Степень конверсии, % | Среднечисловая молекулярная масса $M_n$ | Дисперсия $\bar{D}$ |
|----------|----------|----------------------|---|---------------------|
| <b>1</b> | 3        | 44                   | 25 300                                  | 1.71                |
|          | 5        | 68                   | 31 200                                  | 1.55                |
|          | 9        | 95                   | 39 800                                  | 1.45                |
|          | 11       | 99                   | 45 500                                  | 1.40                |
| <b>3</b> | 3        | 18                   | 11 200                                  | 1.66                |
|          | 6        | 35                   | 17 800                                  | 1.50                |
|          | 9        | 50                   | 23 500                                  | 1.42                |
|          | 19       | 83                   | 34 800                                  | 1.32                |
| <b>4</b> | 1        | 5                    | 4 700                                   | 1.50                |
|          | 6        | 29                   | 13 400                                  | 1.44                |
|          | 9        | 46                   | 19 100                                  | 1.36                |
|          | 13       | 80                   | 33 400                                  | 1.30                |

контроля над молекулярно-массовым распределением. Полученные образцы характеризуются унимодальным молекулярно-массовым распределением. Протекание полимеризации сопровождается ростом молекулярной массы и снижением дисперсии образцов с увеличением степени конверсии. Следует отметить, что наблюдаемые закономерности характерны для процессов, протекающих в контролируемом режиме. Применение в качестве катализаторов соединений **3** и **4** позволило получить образцы, характеризующиеся более узким молекулярно-массовым распределением, чем образцы, полученные в аналогичных условиях в присутствии их незамещенных аналогов или рутенакарборанов, содержащих метильные заместители при атомах углерода в верхнем поясе карборанового лиганда [11].

Выявленные закономерности хорошо коррелируют с ранее наблюдаемым эффектом увеличения каталитической активности циклопентадиенильных (Ср) комплексов рутения при переходе от незамещенного к пентаметилзамещенному (Ср\*) лиганду [19], а также при введении электронодонорных заместителей в структуру трис(2-пиридилметил)амин [20].

Таким образом, показано, что введение заместителей в нижний пояс карборанового лиганда карборановых кластеров переходных металлов дает возможность управлять их каталитической активностью. При этом, в отличие от известных методов модификации свойств металакарборанов за счет введения заместителей к атомам углерода или атому бора в положении 8 в верхнем поясе карборанового лиганда, предложенный подход оказывает влияние на распределение электронной плотности в рутенакарборановых

кластерах, не затрагивая пространственную конфигурацию атома металла.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Характеризация карборановых лигандов проводилась с помощью оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН, функционирующего при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Новые рутенакарборановые кластеры были охарактеризованы с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-73-10092).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Destarac M.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. № 40. P. 4947–4967. <https://doi.org/10.1039/C8PY00970H>
2. *Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.J., Matyjaszewski K., Boyer C.* // Progr. Polym. Sci. 2020. V. 111. Article No. 101311. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101311>
3. *Гришин Д.Ф., Гришин И.Д.* // Успехи химии. 2021. V. 90. № 2. P. 231–264. <https://doi.org/10.1070/RCR4964>
4. *Król P., Chmielarz P.* // Progr. Org. Coat. 2014. V. 77. № 5. P. 913–948. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.027>
5. *Fung A.K.K., Coote M.L.* // Polym. Int. 2020. <https://doi.org/10.1002/pi.6130>

6. Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 11. P. 4963–5050. <https://doi.org/10.1021/cr900234b>
7. Jones G.R., Anastasaki A., Whitfield R., Engelis N., Liarou E., Haddleton D.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 33. P. 10468–10482. <https://doi.org/10.1002/anie.201802091>
8. Ribelli T.G., Fantin M., Daran J.-C., Augustine K.F., Poli R., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 4. P. 1525–1534. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12180>
9. Lorandi F., Matyjaszewski K. // Isr. J. Chem. 2019. V. 60. № 1–2. P. 108–123. <https://doi.org/10.1002/ijch.201900079>
10. Grishin I.D., D'yachihin D.I., Piskunov A.V., Smol'yakov A.F., Il'in M.M., Davankov V.A., Chizhevsky I.T., Grishin D.F. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 16. P. 7574–7585. <https://doi.org/10.1021/ic200487w>
11. Гришин И.Д., Тюрмина Е.С., Дьячихин Д.И., Виноградов Д.С., Пискунов А.В., Смоляков А.Ф., Долгушин Ф.М., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // Изв. АН Сер. Хим. 2011. № 11. P. 2328–2336.
12. Чередилин Д.Н., Балагурова Е.В., Годовиков И.А., Солодовников С.П., Чижевский И.Т. // Изв. АН Сер. хим. 2005. № 11. P. 2455–2459.
13. Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Киселев М.Г., Коклин А.Е., Коневи́ч Ю.Н., Лажко А.Э., Лунин В.В., Любимов С.Е., Мартыанов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусаева Я.А., Ронова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шальгин А.С. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337–1427. <https://doi.org/10.1070/RCR4932>
14. Тевяшова А.Н., Чудинов М.В. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 4. С. 451–487. <https://doi.org/10.1070/RCR4977>
15. Сиваев И.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 7. P. 1117–1130.
16. Andrews J.S., Zayas J., Jones M. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 3715–3716. <https://doi.org/10.1021/ic00216a053>
17. Гальченко Г.Л., Тамм Н.Б., Павлович В.К., Ольшевская В.А., Захаркин Л.И. // Металлоорг. химия. 1990. V. 3. P. 414–418.
18. Захаркин Л.И., Ольшевская В.А., Петровский П.В. // Журн. общ. химии. 2000. V. 70. P. 728–732.
19. Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 5825–5829. <https://doi.org/10.1021/ma9921596>
20. Ribelli T.G., Fantin M., Daran J.-C., Augustine K.F., Poli R., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 1525–1534. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12180>

## RUTHENIUM COMPLEXES BASED ON 5-MeC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>-CARBORANE LIGAND: SYNTHESIS AND APPLICATION IN POLYMERIZATION CATALYSIS

A. M. Zimina<sup>a</sup>, S. A. Anufriev<sup>b</sup>, M. A. Derendyaeva<sup>a</sup>, N. V. Somov<sup>a</sup>, Yu. B. Malysheva<sup>a</sup>, I. B. Sivaev<sup>b</sup>, and I. D. Grishin<sup>a,#</sup>

<sup>a</sup> Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

<sup>b</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: grishin\_i@ichem.unn.ru

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov March 5, 2021

Novel ruthenacarborane 3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-H-3-Cl-9-Me-*closo*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub> (**1**) and its derivatives 3,3-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)-3-Cl-9-Me-*closo*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub> (**2**), 3,3,8-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh-μ-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o)-3-Cl-9-Me-*closo*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub> (**3**) and 3,3,4,8-(Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P-μ-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o)<sub>2</sub>-3-Cl-9-Me-*closo*-3,1,2-RuC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub> (**4**) were successfully obtained basing on a *nido*-carborane ligand bearing methyl substituent in lower bend of the cage [5-Me-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup>. The obtained ruthenacarboranes keep the geometries and steric configurations typical for its unsubstituted analogues but are characterized by lower values of Ru(II)–Ru(III) redox potentials. It was shown that the obtained derivatives are active catalysts of controlled radical polymerization of MMA *via* ATRP mechanism.

**Keywords:** *nido*-carborane, ruthenacarboranes, ATRP, reversible-deactivated radical polymerization, cyclic voltammetry, X-ray