УДК 545.96;547.778.3

# ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС РУТЕНИЯ С 3,3',5,5'-ТЕТРАМЕТИЛ-1,1'-БИФЕНИЛ-4,4'-БИПИРАЗОЛОМ И 2,2'-ДИКАРБОКСИБИПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. М. А. Лаврова<sup>1, \*</sup>, А. М. Лунев<sup>1</sup>, В. Е. Гончаренко<sup>1, 2</sup>, И. В. Тайдаков<sup>2</sup>, В. Д. Долженко<sup>1</sup>, Ю. А. Белоусов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия <sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия \*e-mail: mariia.lavrova@chemistry.msu.ru Поступила в редакцию 11.10.2021 г. После доработки 19.11.2021 г. Принята к публикации 22.11.2021 г.

Новый комплекс [RuL(Dmdcbp)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (I) получен последовательным взаимодействием [Ru-*p*-cymene]<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> с 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-бифенил-4,4'-бипиразолом (L) и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином в среде метанол—хлороформ. Состав комплекса I подтвержден методами ЯМР и элементным анализом, изучены оптические и люминесцентные свойства комплекса. Лиганд L впервые охарактеризован методом PCA (CIF file CCDC № 2118676). Для интерпретации спектров поглощения и испускания проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности. Комплекс I перспективен для применения в качестве фотосенсибилизатора.

*Ключевые слова:* циклометаллирование, рутений, ячейки Гретцеля, бипиразол **DOI:** 10.31857/S0132344X22060032

Циклометалированные комплексы (ЦМК) рутения(II) находят применение в качестве противораковых препаратов [1], в материалах для фотокаталитического восстановления CO<sub>2</sub> [2], восстановления [3] и окисления [4] воды, а также в качестве красителей [5, 6] в ячейках Гретцеля (**DSSC**).

В состав комплексов для DSSC должны входить "якорный" лиганд с кислотными группами, способными ковалентно связываться с поверхностью диоксида титана, используемого в фотоанодах ячеек Гретцеля, и "донорный" лиганд, отвечающий за эффективное поглощение солнечного света [5, 6]. Наиболее изученными комплексами для DSSC являются тиоцианатные комплексы рутения(II) [7]. В их состав входят монодентатные лиганды, что приводит к лабильности комплексов. Для повышения термодинамической и кинетической стабильности комплексов предложено вводить в них вместо монодентатных лигандов бидентатный циклометаллированный лиганд, что приводит к образованию ковалентной связи металл-углерод [8]. Однако при использовании комплексов с циклометаллированым фрагментом уменьшается эффективность работы солнечных элементов по сравнению с элементами на основе тиоцианатных комплексов.

Ранее мы исследовали комплексы рутения(II) на основе 2-арилбензимидазолов. С помощью модификации арильного фрагмента различными донорными и акцепторными заместителями мы исследовали влияние природы заместителя на фотофизические и электрохимические свойства комплексов, а также на эффективность их работы в ячейке [9].

Фенилпиразольные лиганды схожи с бензимидазольными, однако гораздо хуже исследованы [10–19]. ЦМК рутения на основе производных 1-фенил- и 3-фенил-пиразолов были исследованы в качестве противоопухолевых препаратов [13, 16, 17], катализаторов С–С алкилирования [10], циклотримеризации [14] и восстановления кетонов [12], фотокатализаторов восстановления муравьиной кислоты [11].

С высокими выходами 1-фенилпиразолы получаются конденсацией β-дикетонов с фенилгидразином [20, 21]. Вариации заместителей возможны как при введении заместителя в исходный дикетон [21, 22], так и в исходный гидразин [23]. Несмотря на синтетическую доступность [24], среди бипиразольных лигандов хорошо исследованы только незамещенные бипиразолы, тогда как для N-фенилзамещенных бипиразолов комплексы не получены за более чем 40 лет с публикации методики синтеза лиганда [25].

Лиганд 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-бифенил-4,4'бипиразол (L) потенциально может образовывать как моноядерные, так и биядерные комплексы благодаря наличию двух координационных сайтов. Моноядерные комплексы с данным лигандом должны эффективно поглощать солнечное излучение ввиду наличия большого числа электрон-донорных групп. К недостаткам моноядерных комплексов металлов можно отнести возможность обратного переноса электрона из зоны проводимости TiO<sub>2</sub>, а также локализация процессов переноса электрона и восстановления.

Использование биядерных комплексов в DSSC позволяет пространственно разделить эти процессы, что снизит нежелательные переходы [25]. В биядерных комплексах возможен перенос электрона, причем это осуществляется под действием длинноволнового света с высокими коэффициентами экстинкции. Этот процесс будет конкурировать с обратным переносом, снижая его влияние. Кроме того, восстановление будет происходить на атоме металла, расположенном на большем расстоянии от поверхности  $TiO_2$ , что препятствует рекомбинации заряда [25].

Цель настоящей работы — синтез и исследование фотофизических свойств ЦМК комплекса рутения(II) на основе лигандов L и **Dmdcbp**.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе коммерчески доступные реагенты и растворители:  $[Ru(p-cymene)Cl_2]_2, I_2$ (х. ч.), KPF<sub>6</sub> (х. ч.), NaOH (ос. ч.), ацетилацетон, фенилгидразин, диметиловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина (Dmdcbp).

ЭСП измеряли в CH<sub>3</sub>CN с помощью прибора СФ-2000 в кварцевых кюветах длиной 1 см (в диапазоне 400-900 нм). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) растворов измеряли с помощью люминесцентного спектрометра Shimazu RF-1501. Измерения проводили в кварцевых кюветах диаметром 1 см при комнатной температуре. Спектры ЯМР регистрировали при 25°С на приборе Bruker Avance 400, химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) относительно сигналов растворителя. Масс-спектры высокого разрешения (**HRMS**) регистрировали на приборе Bruker maXis Q-TOF (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany).

Синтез ацетилацетоната натрия (NaAcac). 3.7 г NaOH растворяли в 5 мл воды и добавляли 18 мл этанола и полученный раствор добавляли (скорость 1 мл/мин) к 9.16 г ацетилацетона при перемешивании в конической колбе на 100 мл. Образовался желтоватый осадок, который охлаждали, затем отфильтровывали при пониженным давлением на стеклянном фильтре и промывали малым количеством ледяного метанола. Выход 11.67 г Na(Acac)  $\cdot$  2H<sub>2</sub>O (81%).

Синтез 3,4-диацетилгексан-2,5-диона [26]. Раствор 9.14 г иода в 40 мл ДМФА добавляли (скорость 3 мл/мин) к раствору 11.67 г Na(Acac) · 2H<sub>2</sub>O в 58 мл ДМФА при интенсивном перемешивании. Полученный красно-коричневый раствор вылили в 400 мл ледяной воды, смесь перемешивали в течение 15 мин, выпавший белый осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре и промывали водой. Выход 4.66 г (65%).

ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 2.01 (с., 12 Н). ЯМР <sup>13</sup>С (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 23 (с.), 108 (с.), 192 (с.).

Синтез 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-бифенил-4,4'бипиразола (L) [27]. Раствор 1.26 г ( $\rho = 1.01$  г/мл – 1.15 мл) фенилгидразина и 1.15 г диацетилацетона в 11.5 мл этанола кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. При кипячении раствор стал прозрачным и оранжевым. Раствор упаривали досуха, сухой остаток перекристаллизовывали из циклогексана, при охлаждении выпадали бесцветные кристаллы. Полученный осадок промывали 1 мл циклогексана и высушивали. Выход 1.85 г (93%).

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 2.21 (с., 6 H), 2.21 (с., 6 H), 7.33–7.39 (м, 2 H), 7.45–7.55 (м., 8 H). ЯМР <sup>13</sup>С (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>; δ, м.д.): 11 (с.), 12 (с.), 112 (с.), 124 (с.), 127 (с.), 129 (с.), 137 (с.), 139 (с.), 148 (с.).

Синтез [RuL(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub>. В пробирку с плотно закручивающейся пробкой помещали 0.165 г (0.48 ммоль) L, 0.0094 г (0.24 ммоль) NaOH и 0.089 г (0.48 ммоль) КРF<sub>6</sub>, смесь растворяли в 5 мл предварительно аргонированного ацетонитрила при нагревании и пропускании аргона. 0.0735 г (0.12 ммоль) [Ru(*p*-cymene)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> растворяли в 2 мл хлористого метилена и полученный раствор добавляли к реакционной смеси. Образовался темнокрасный раствор. Пробирку термостатировали 72 ч при 45°С. Полученный темно-коричневый раствор упаривали досуха и остаток растворяли в метилене. Провели очистку колоночной хроматографией (силикагель, элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>CN (10:1)). Собрали желтую фракцию. Осадок высаливали гексаном и упаривали досуха. Выход 0.15 г (83% в рассчете на  $[Ru(p-cymene)_2Cl_2]_2$ .

Синтез [RuL(Dmdcbp)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (I). 0.15 г (0.2 ммоль) [RuL(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> и 0.109 г (0.4 ммоль) Dmdcbp в смеси 5 мл MeOH и 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в темноте в течение 24 ч. Образовавшийся черный раствор упаривали досуха. Полученное вещество очищали колоночной хроматографией (силикагель, элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>CN (85:1)). Для хорошего разде-

### ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС РУТЕНИЯ

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры L

Параметр	Структура
Брутто-формула	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>
M	342.43
Температура съемки, К	293(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	P21
<i>a</i> , Å	10.258(2)
b, Å	7.8910(16)
<i>c</i> , Å	11.334(2)
β, град	99.02(3)
$V, Å^3$	906.1(3)
Ζ	2
ρ(выч.), г/см <sup>3</sup>	1.255
$\mu(MoK_{\alpha}),$ мм <sup>-1</sup>	0.076
<i>F</i> (000)	364
$\theta_{\text{мин}} - \theta_{\text{макс}}$ , град	2.491-29.999
Всего отражений	6872
Число независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	5087 (0.0253)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4568
Число параметров	240
$R$ -факторы (по отражениям с $I \ge 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0500,$
	$wR_2 = 0.1118$
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0580,$
	$wR_2 = 0.1151$
GOOF	1.058
$\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}, e/Å^3$	0.342/-0.336

ления элюирование проводили медленно. Собирали окрашенную фракцию. Далее проводили перекристаллизацию: вещество растворяли в 10 мл смеси метилен—гексан (3:2 по объему) и оставляли в холодильнике на 24 ч. Из раствора выпадали черные кристаллы, которые отделяли на стеклянном пористом фильтре, промывали гексаном и высушивали в вакууме. Выход 0.206 г (91%).

ЯМР <sup>1</sup>Н (400 МГц; CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ , м.д.): 1.96 (с., 3 H), 2.18 (м, 6 H), 2.65 (с., 3 H), 4.03 (м., 12 H), 6.80 (т., J = = 6.85 Гц, 1 H) 7.00 (уш.с., 1 H) 7.37–7.50 (м., 5 H), 7.56–7.60 (м., 1 H), 7.71–7.75 (м., 1 H), 7.75–7.91 (м., 3 H), 7.95–7.99 (м., 1 H), 8.03–8.10 (м., 1 H), 8.26 (д., J = 7.89 Гц, 1 H), 8.28–8.38 (м., 1 H), 8.78 (т., J = 10.12 Гц, 2 H), 8.89–8.97 (м., 2 H). HRMS, m/z: найдено 987.2393, рассчитано для C<sub>50</sub>H<sub>45</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Ru<sup>+</sup> 987.2412, изотопное распределение пиков совпадает с расчетным.

**РСА** монокристалла L проведен на дифрактометра Bruker D8 Quest с детектором Photon III (Мо $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\omega$ -сканирование)

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 6 2022

при температуре 293(2) К. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным анизотропным МНК по  $F^2$  с использованием программных пакетов SHELXTL и Olex2 [28–30]. Атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием модели наездника. Лиганд L кристаллизуется в хиральной пространственной группе, однако абсолютная конфигурация структуры не была определена из-за слабого аномального рассеяния рентгеновских лучей, вызванного отсутствием в структуре тяжелых атомов. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1.

Координаты атомов, длины связей, валентные углы и параметры теплового смещения депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2118676; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Квантово-химические расчеты проводили в программном пакете FireFly [31] с использовани-

ем функционала B3LYP. Для атома рутения использовали базис Stuttgart RSC 1997 с псевдопотенциалом. Для всех остальных атомов (C, N, H и О) использовали базисный набор 6-311G(d,p). Эта комбинация базисных наборов и функционала дает хорошую корреляцию с экспериментом [32]. Начальные координаты молекулы лиганда L основаны на его кристаллической структуре, а расположение молекул диметилового эфира дикарбоксибипиридина взяты из структуры комплекса с другим С<sup>^</sup>N-донорным лигандом [9]. Для оценки длины волны испускания оптимизирована геометрия триплетного состояния, а также рассчитана энергия синглетного состояния в данной геометрии. Затем оптимизирована геометрия синглетного состояния для проведения одноточечного расчета TD-DFT, чтобы получить энергии возбуждения для моделирования спектра поглощения комплекса. Для оптимальных геометрий рассчитаны частоты колебаний, мнимых частот не обнаружено (малые мнимые частоты до  $-10 \text{ см}^{-1}$ , вызванные неточностями в сетке интегрирования, игнорировали). Визуализацию выполнялали с помощью программы ChemCraft v. 1.8.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура лиганда представлена на рис. 1. Кристаллы получены охлаждением раствора лиганда в горячем ДМСО, однако они не содержат в своем составе молекул растворителя. Примечательно, что в полученной структуре все ароматические фрагменты лежат в разных плоскостях, а значит, не сопряжены друг с другом. Значения торсионных углов между плоскостями пиразольного фрагмента и фенильного заместителя составляют: N(1)-N(2)-C(6)-C(5) 128.5(2)° И N(4)-N(3)-C(17)-C(18) 142.1(2)°, а между пиразольными фрагментами – C(10)–C(9)–C(12)–C(15) 48.8(4)°. При рассмотрении упаковки молекул в ячейке не обнаруживается каких-либо π-стекингвзаимолействий.





Синтез комплекса  $[RuL(Dmdcbp)_2]PF_6(I)$  протекает в две стадии (схема 1). На первой стадии проводили циклометаллирование, на второй вводили диметиловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина (Dmdcbp). В результате первой стадии образуется продукт, который легко окисляется на воздухе, поэтому его использовали во второй стадии без промежуточной характеризации. По данным литературы [5], образуется комплекс с четырьмя молекулами ацетонитрила, поэтому мы предполагаем аналогичный состав.



**Рис. 1.** Молекулярная структура L. Атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды представлены с вероятностью 50%.



Рис. 2. Ароматическая часть спектра ЯМР комплекса І.

Полученный на второй стадии синтеза комплекс I моноядерный, т.е. бипиразольный лиганд координирован к металлу только одной своей половиной, что подтверждается количеством и соотношением сигналов в его спектре ЯМР. Сигналы в области 6.5–7.0 м.д. указывают на наличие ковалентной связи рутений—углерод (рис. 2). Наиболее интенсивный сигнал в масс-спектре отвечает катиону [RuL(Dmdcbp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, что подтверждается данными изотопного распределения (рис. 3).

Для комплекса I определены молярные коэффициенты поглощения. Полученный спектр разложили на гауссовы составляющие с помощью МНК (рис. 4). Согласно данным расчетов TDDFT (Time-dependent density functional theory, времязависимая теория функционала электронной плотности), электронные переходы в видимой области соответствуют переходам MLCT (metal-to-ligand charge-transfer, перенос заряда с металла на лиганд).

Комплекс эффективно поглощает в видимой области — длинноволновая полоса с максимумом поглощения 735 нм, характеризуется достаточно высоким значением экстинкции ( $\varepsilon = 1800 \text{ л моль}^{-1}$  см<sup>-1</sup>), что превышает значение в данной области для классических красителей N3 и black dye [5].



**Рис. 3.** HRMS-спектр комплекса I. Во врезке увеличенный фрагмент, отвечающий пику при m/z = 987.23932 и расчетные данные для катиона [RuL(Dmdcbp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Спектры ФЛ комплекса I измеряли для разбавленного раствора в ацетонитриле (рис. 5). Из положения полосы испускания оценили энергию возбужденного состояния, она составляет 11 500 см<sup>-1</sup>.

Электронное строение комплекса изучали с помощью метода DFT. Основной вклад в верхние занятые орбитали комплекса (**B3MO**) вносят *d*-орбитали металла и  $\pi$ -орбитали С^N-донорного лиганда (табл. 2). В рассмотренном комплексе симметричный лиганд L, способный выполнять мостиковую функцию, координирован только через один координационный сайт. Интересно, что орбиталь **H** локализована на лиганде L, а орбитали (H-1, H-2, H-3) на металле (рис. 6). Низколежащие свободные орбитали (HCMO) локализованы на дикарбоксибипиридиновых лигандах с участием *d*-орбиталей металла.

Для моделирования ЭСП методом TDDFT рассчитаны характеристики 25 возбужденных состояний. На рис. 3 во врезке представлены положения, интенсивности переходов и огибающая при фиксированной ширине линия поглощения отдельных переходов.

Длину волны испускания ( $\lambda_{0-0}$ ), оценивали по разности энергии триплетного и синглетного состояния для оптимизированной геометрии в три-



**Рис. 4.** Спектр поглощения комплекса I в ацетонитриле с разложением на гауссовы составляющие (а); результаты расчета вертикальных переходов методом TDDFT (б).



**Рис. 5.** Спектры возбуждения ( $\lambda_{B036} = 890$  нм) и испускания ( $\lambda_{ucn} = 550$  нм) раствора [RuL(Dmdcbp)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> в CH<sub>3</sub>CN.

плетном состоянии (ΔSCF). Рассчитанное значение 930 нм смещено в длинноволновую область относительно эксперимента, что согласуется с данными литературы [33]. ВЗМО триплетного состояния локализована на якорных лигандах, содержащих карбоксильные группы (рис. 7)

Таким образом можно заключить, что комплекс  $[RuL(Dmdcbp)_2]PF_6$  соответствует основным требо-

Сила Состояние λ, нм Основные вклады от переходов МО осциллятора  $S^2$ 725 0.012 взмо  $\rightarrow$ HCMO + 173.7% 0.13 S<sup>5</sup> 553 **B3MO-3** 13.4%  $\rightarrow$ HCMO **B3MO-2** 22.9%  $\rightarrow$ **HCMO B3MO-2** 15.5%  $\rightarrow$ HCMO + 1**B3MO-1** НСМО 32.1%  $\rightarrow$ **S**<sup>6</sup> 516 0.035 **B3MO-2** 36.4% HCMO + 1 $\rightarrow$ **B3MO-1** 11.3% **HCMO**  $\rightarrow$ **B3MO-1** 13.0% HCMO + 1 $\rightarrow$ взмо HCMO + 312.4%  $\rightarrow$ 487 0.028 **B3MO-3 S**<sup>8</sup> НСМО 35.6%  $\rightarrow$ взмо 39.1% HCMO + 2 $\rightarrow$ S<sup>12</sup> 447 0.064 **B3MO-3** 33.5%  $\rightarrow$ HCMO + 1взмо 13.1%  $\rightarrow$ HCMO + 3HCMO + 422.3% взмо  $\rightarrow$ 

**Таблица 2.** Некоторые расчетные спектральные характеристики комплекса  $[RuL(Dmdcbp)_2]^+$ : возбужденные состояния, длины волн ( $\lambda$ , нм), силы осцилляторов и отнесение электронных переходов с вкладами соответствующей конфигурации



**Рис. 6.** Схема МО комплекса  $[RuL(Dmdcbp)_2]^+$  и изображения граничных орбиталей.



**Рис.** 7. Изображение B3MO основного синглетного и нижнего триплетного состояний комплекса  $[RuL(Dmdcbp)_2]^+$  по данным DFT расчета.

ваниям [5], предъявляемым к фотосенсибилизаторам для DSSC: обладает высоким поглощением в видимой области, B3MO-орбитали локализованы на донорном лиганде L и металле, а HCMO – на акцепторном якорном лиганде Dmdcbp.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского форда фундаметальных исследований (проект № 20-33-90285).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Huang H., Zhang P., Chen H. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 715.
- Ono T., Qu S., Gimbert-Surinach C. et al. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 5932.
- Yuan Y.J., Yu Z.T., Chen D.Q. //Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 603.
- 4. *Tseng H., Zong R., Muckerman J.T., Thummel R. //* Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 11763.
- 5. Aghazada S., Nazeeruddin M.K. // Inorganics. 2018. V. 6. P. 52.
- Mauri L., Colombo A., Dragonetti C. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 7638.
- 7. Zakeeruddin S., Nazeeruddin M., Humphry-Baker R., Grätzel M. // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 296. P. 250.
- 8. *Bomben P.G.* Cycloruthenated Chromophores for the Dye-Sensitized Solar Cells. Calgary, 2012.
- 9. Lavrova M.A., Mishurinskiy S.A., Smirnov D.E. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 16935.
- Korvorapun K., Moselage M., Struwe J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 18795.
- 11. Nakahara Y., Toda T., Matsunami A. et al. // Chem. Asian J. 2018. V. 13. P. 73.
- Toda T., Saitoh K., Yoshinari A. et al. // Organometallics. 2017. V. 36. P. 1188.
- 13. *Novohradsky V., Yellol J., Stuchlikova O. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 15294.
- 14. Grigg R., Kilner C., Senthilnanthanan M. et al. // Arkivoc. 2007. V. 2007. P. 145.
- Alharis R.A., McMullin C.L., Davies D.L. et al. // Faraday Discuss. 2019. V. 220. P. 386.

350

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 48 № 6 2022

- 16. Ballester F.J., Ortega E., Porto V. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 1140.
- 17. Kamatchi T.S., Kalaivani P., Fronczek F.R. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 46531.
- 18. Boutadla Y., Davies D.L., Jones R., Singh K. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. P. 3438.
- 19. *Toda T., Suzuki S., Kuwata S. //* Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 1028.
- 20. *Reddy C.S., Kumar G.R., Devi M.V., Nagaraj A.* // Acta Chim. Slov. 2011. V. 58. P. 576.
- Svistunova I.V., Shapkin N.P., Nikolaeva O.V., Apanasenko O.A. //Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. P. 756.
- 22. Chambers D., Denny W.A., Buckleton J.S., Clark G.R. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 4736.
- 23. Texier-Boullet F., Klein B., Hamelim J. // Synthesis. 1986. V. 1986. P. 409.
- 24. Mosby W.L. // J. Chem. Soc. 1957. P. 3997.

- 25. *Anon I.* // Bulletin de la Societe Chimique de France. 1975. P. 1371.
- 26. Ponomarova V.V., Komarchuk V.V., Boldog I. et al. // CrystEngComm. 2013. V. 15. P. 8280.
- 27. Imai Y., Nakajima T., Ueda M. // J. Polym. Sci. 1981. V. 19. P. 1421.
- 28. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 29. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- 30. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
- 31. *Alex A.* Granovsky, Firefly version 8. http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
- 32. Derrat H.S., Robertson C.C., Meijer A.J.H.M., Thomas J.A. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 12300.
- 33. Soupart A., Dixon I.M., Alary F., Heully J.L. // Theor. Chem. Acc. 2018. P. 137.