



**12/4/2016**

**Научный семинар кафедры органической химии**

**№ 26**

**Преп. СХА**

**15-00**

## **Сtereoхимически Нежесткие Металлакарбораны и Металлакарборановые Кластеры с Нестандартной Дельтаэдрической Структурой в Химии и Катализе**

**Игорь Чижевский**

**Д.х.н., проф., зав. лаб. Металлакарборанов Переходных Металлов,  
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН  
<http://www.ineos.ac.ru/dep-organoelement/131-lmctm>**

Путем металлизации 11- и 10-вершинных ди- и моноуглеродных анионных *нидо*-карборанов [*нидо*-7,*n*-R,R'-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup> (R, R' = H, Alk, ArAlk; *n* = 8 и 9), [*нидо*-7-CB<sub>10</sub>H<sub>13</sub>]<sup>-</sup> и нейтрального [*нидо*-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>12</sub>] с участием диен-содержащих реагентов [M( $\eta^4$ -диен)Cl]<sub>2</sub> (M = Rh, Ir), 16-электронных комплексов [M(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] (M = Ru, Os) или галогенсодержащих солей переходных металлов (Cu, Co, Rh) получена и исследована методами РСА и ЯМР серия новых, стереохимически нежестких металлокарборанов, в том числе комплексов с нестандартной дельтаэдрической структурой. Исследованы процессы, связанные с внутримолекулярной динамикой комплексов, в частности: а) процессы миграции металлсодержащих группировок по карборановому остову в соединениях с 2-е, 3-ц В-Н...М связями (миграция *экзо*-RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> группы по треугольным граням моноуглеродного {CB<sub>10</sub>}-карборанового лиганда)<sup>1</sup>; б) миграция агостического водорода по системе металл-карбоциклический лиганд в комплексах с агостической С-Н...М связью и процессы структурной перегруппировки карбоциклических лигандов с участием агостического С-Н...М взаимодействия<sup>2</sup>; г) низкотемпературные полиэдрические перегруппировки, происходящие в металлокарборанах с изменением положения остовных углеродных атомов и заместителей в карборане относительно друг друга<sup>3</sup>; д) *экзо-нидо*→*клого* перегруппировка и Н/Н обмен терминальных OsH<sub>2</sub> и мостиковых {В-Н}<sub>2</sub>...Os атомов водорода в *экзо-нидо*-дигидридоосмакарборанах и других комплексах, производных {C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>}- и C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>-карборанов<sup>4</sup>;

В рамках совместных исследований изучены каталитические свойства ряда моноядерных (16÷18 электронных) *клого*-металлакарборанов рутения и родия в процессах радикальной "living" полимеризации виниловых мономеров,<sup>5</sup> циклопропанирования олефинов и диенов, энантиоселективного гидрирования функционализированных олефинов (енамидов),<sup>6</sup> региоселективной реакции гидроформилирования алкенов под действием син-газа в ск-СО<sub>2</sub>.<sup>7</sup>

1. I.V. Pisareva, V.E. Konoplev, P.V. Petrovskii, E.V. Vorontsov, F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, I.T. Chizhevsky, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6228.

2. A. V. Safronov, T. V. Zinevich, F. M. Dolgushin, O. L. Tok., E. V. Vorontsov, I. T. Chizhevsky, *Organometallics*, **2004**, 23, 4970.

3. A.V. Safronov, F.M. Dolgushin, P.V. Petrovskii, I.T. Chizhevsky, *Organometallics*, **2005**, 24, 2964. F.M. Dolgushin, A.Yu. Kostukovich, I.V. Pisareva, I.T. Chizhevsky, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 751, 493.

4. E.V. Balagurova, D.N. Cheredilin, G.D. Kolomnikova, O.L. Tok, F.M. Dolgushin, A.I. Yanovsky, I.T. Chizhevsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3745. E. V. Balagurova, I. V. Pisareva, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, I. A. Godovikov, I. T. Chizhevsky, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 798, 86.

5. Grishin, D.F.; Grishin, I.D.; Chizhevsky, I.T, ACS Symposium Series **2009**, 1023, Ch. 8, p. 115 and references therein.

6. L. S. Alekseev, S. E. Lyubimov, F.M. Dolgushin, V. V. Novikov, V. A. Davankov, I. T. Chizhevsky, *Organometallics*, **2011**, 30, 1942.

7. K.I. Galkin, S.E. Lubimov, I.A. Godovikov, F.M. Dolgushin, A.F. Smol'yakov, E.A. Sergeeva, V.A. Davankov, I.T. Chizhevsky, *Organometallics*, **2012**, 31, 6080.