

Новый пинцетный комплекс рутения на основе рутиноцена, содержащего $C_5Me_4CF_3$ -лиганд

С. В. Сафронов,^{a*} А. А. Коридзе^b

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28.

Факс: (499) 135 5085. E-mail: sergiosfr-hcc@mail.ru

^bИнститут металлоорганической химии,

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили,

Грузия, 0128 Тбилиси, просп. Чавчавадзе, 3.

Факс: (995 32) 22 5107

Циклометаллированием бисфосфинового лиганда $\{1,3-(Bu^t_2PCH_2)_2C_5H_2\}Ru(C_5Me_4CF_3)$ действием $RuCl_2(DMSO)_4$ в 2-метоксиэтанол в присутствии NEt_3 получен первый пинцетный комплекс рутения на основе (трифторметил)тетраметилрутиноцена — $RuCl(CO)[\{2,5-(Bu^t_2PCH_2)_2C_5H_2\}Ru(C_5Me_4CF_3)]$, полностью охарактеризованный данными ИК-спектроскопии и ЯМР 1H , ^{19}F , $^{31}P\{^1H\}$, $^{13}C\{^1H\}$.

Ключевые слова: рутений, (трифторметил)тетраметилрутиноцен, рутиноцен, металлоцен, диол, бисфосфиновый лиганд, пинцетный комплекс.

Интерес к пинцетным комплексам рутения на основе ароматических и неароматических органических систем обусловлен их способностью катализировать практически важные органические реакции, связанные с процессами гидрирования^{1–6} и дегидрирования^{7–12}. Ранее нами были синтезированы хлоркарбонильные Р,С,Р-пинцетные комплексы рутения на основе ферроцена¹³, рутиноцена и пентаметилрутиноцена¹⁴; изучена реакционная способность¹⁵ этих комплексов в реакциях с СО и H_2 , в результате чего получена серия новых диводородных катионных пинцетных комплексов рутения и предложены механизмы образования таких комплексов. Настоящая работа посвящена получению нового хлоркарбонильного пинцетного комплекса рутения на основе (трифторметил)тетраметилрутиноцена $RuCl(CO)-[\{2,5-(Bu^t_2PCH_2)_2C_5H_2\}Ru(Cp^F)]$ ($Cp^F = C_5Me_4CF_3$). Ранее, сравнивая строение пинцетных комплексов рутения¹⁴ и палладия¹⁶ на основе рутиноцена и пентаметилрутиноцена, мы отмечали, что введение пяти метильных групп в незамещенное циклопентадиенильное кольцо металлоценового пинцетного комплекса существенно увеличивает донорную способность этого лиганда по отношению к центральному атому металлоцена и вместе с тем уменьшает пространственную доступность этого атома, а также атома металла, хелатированного фосфиновыми лигандами. Наш интерес к металлоценовым пинцетным комплексам с Cp^F -лигандом обусловлен тем, что этот лиганд по электронным свойствам очень похож на Cp -лиганд ($Cp = C_5H_5$), а по стерическим — на лиганд Cp^* ($Cp^* = C_5Me_5$). Схожие электронные свойства лигандов Cp и Cp^F были продемонстрированы при

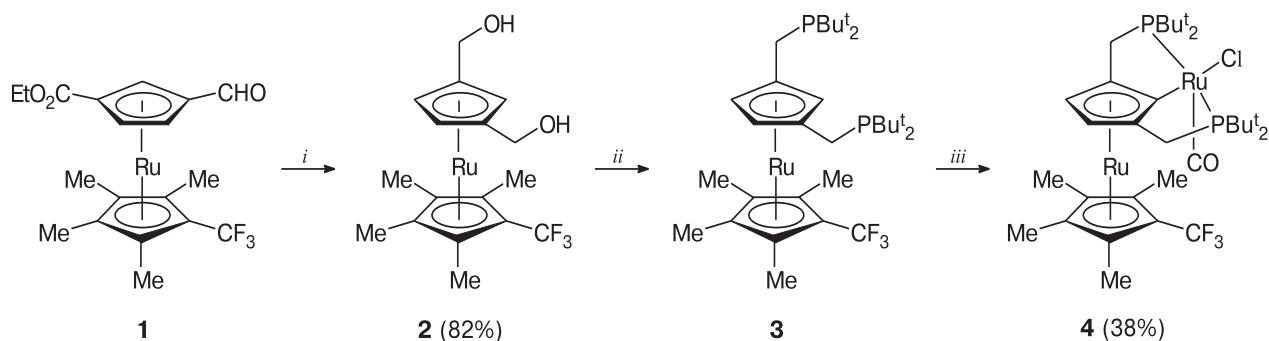
сравнительном изучении редокс-свойств металлоценов¹⁷ и катионных ареновых комплексов¹⁸.

Обсуждение полученных результатов

С использованием последовательности реакций, представленных на схеме 1, нами был получен пинцетный комплекс рутения на основе (трифторметил)тетраметилрутиноцена $RuCl(CO)[\{2,5-(Bu^t_2PCH_2)_2C_5H_2\}Ru(C_5Me_4CF_3)]$ (4).

В качестве исходного соединения был использован 1,3-дизамещенный металлоцен **1**, синтезированный недавно нашей группой¹⁹. Его восстановление удобнее всего проводить с помощью $LiAlH_4$ в растворе диэтилового эфира. Реакция легко протекает при 10–20 °С. Диол **2** получается при этом с выходом 82% и может быть легко очищен от примесей с помощью перекристаллизации. Он представляет собой устойчивый на воздухе при комнатной температуре мелкокристаллический порошок белого цвета. Однако при нагревании металлоцен **2** начинает полимеризоваться с отщеплением воды и образованием смеси трудно идентифицируемых продуктов. Его строение и чистота надежно подтверждены данными спектроскопии ЯМР 1H , ^{19}F и элементным анализом соответственно. Полученное 1,3-бисгидроксиметильное производное **2** далее было использовано в синтезе соответствующего пинцетного комплекса рутения с металлоценовым остовом. Практически количественное фосфинирование диола **2** достигается действием ди(*трет*-бутил)фосфина в среде уксусной кислоты при 70–80 °С в течение 3 ч. Образующийся металлоцено-

Схема 1



i. LiAlH₄, Et₂O; *ii.* HNPBu₂, AcOH; *iii.* RuCl₂(DMSO)₄, Et₃N, MeOCH₂CH₂OH

вый дифосфин **3** представляет собой желтоватый порошок, очень легко окисляющийся в растворе в присутствии следов воздуха. Он охарактеризован только данными спектроскопии ЯМР ¹H, ¹⁹F, ³¹P{¹H}. В спектрах ЯМР ¹H, ¹⁹F, ³¹P{¹H} соединения **3** наблюдаются небольшие следы примесей, обусловленные наличием фосфиноксидов. Попытки перекристаллизации дифосфина **3** из смеси дихлорметан—метанол не дают чистое вещество, пригодное для элементного анализа, однако приводят к существенному снижению выхода продукта, что очень нежелательно, учитывая многостадийный синтез этого соединения. Поэтому соединение **3** дополнительно не очищали, а сразу использовали в синтезе пинцетного комплекса рутения после тщательного высушивания в вакууме.

Взаимодействие лиганда **3** с *cis*-RuCl₂(DMSO)₄ при 115–120 °С в 2-метоксиэтаноле в присутствии двух эквивалентов триэтиламина, выступающего в роли основания, приводит к образованию P,C,P-пинцетного хлорокарбонильного комплекса рутения(II) RuCl(CO)[{2,5-(Bu^t₂PCH₂)₂C₅H₂}RuCr^F] (**4**) с выходом 38% в пересчете на диол **2**. В отсутствие основания продукт **4** образуется лишь в следовых количествах. Источником СО-лиганда является растворитель. Хорошо известна способность комплексов платиновых металлов расщеплять первичные спирты с образованием продуктов реакций, содержащих связи М—СО. Это свойство часто используется при получении пинцетных карбонильных комплексов рутения^{13,14,20,21}. Комплекс **4** представляет собой устойчивый на воздухе мелкокристаллический порошок темно-красного цвета. Он охарактеризован данными ИК-спектров, а также спектров ЯМР ¹H, ¹⁹F, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H}, а его чистота подтверждена данными элементного анализа.

Мы полагаем, что строение комплекса **4** сходно со строением описанных ранее^{13,14} пинцетных комплексов рутения на основе рутеноцена RuCl(CO)[{2,5-(Bu^t₂PCH₂)₂C₅H₂}RuCr] (**5**), пентаметилрутеноцена RuCl(CO)[{2,5-(Bu^t₂PCH₂)₂C₅H₂}RuCr*] (**6**) и ферроцена RuCl(CO)[{2,5-(Bu^t₂PCH₂)₂C₅H₂}FeCr] (**7**). Данные рентгеноструктурных исследований^{13,14} серии монокристаллов комплексов **5**–**7** свидетельствуют о том, что атом хлора расположен в плоскости хелат-

ного цикла в *транс*-позиции по отношению к атому углерода C(1) пятичленного кольца. При этом лиганд СО занимает *эндо*-положение по отношению к центральному атому металлоцена. Это обусловлено тем, что *эндо*-положение является существенно менее стерически затрудненным по сравнению с *экзо*-положением¹³. Учитывая размеры лигандов Cr^F, Cr и Cr* в комплексах **4**–**6**, мы склонны считать, что по своим геометрическим параметрам комплекс **4** должен быть больше похож на комплекс **6**, чем на комплекс **5**.

Сходство лигандного окружения у хелатированного атома рутения в соединениях **4** и **6** подтверждается путем сравнения спектральных данных ЯМР ¹H, ³¹P{¹H}, ¹³C{¹H} для групп атомов, входящих в хелатный цикл. Так, в спектре ЯМР ³¹P{¹H} комплексов RuCl(CO)[{2,5-(Bu^t₂PCH₂)₂C₅H₂}RuCr^F] (**4**) и RuCl(CO)[{2,5-(Bu^t₂PCH₂)₂C₅H₂}RuCr*] (**6**) содержится одиночный синглетный сигнал от двух эквивалентных ядер фосфора при δ 79.17 и 79.38 м.д. соответственно. В случае комплекса **5** аналогичный сигнал смещается в область более слабых полей и наблюдается при δ 83.14 м.д. В спектре ЯМР ¹H комплексов **4** и **6** геминальные протоны СН₂-групп не эквивалентны и проявляются в виде двух перекрывающихся дублетов виртуальных триплетов при δ 2.76 м.д. (*J*_{H,H} = 16.5, *J*_{H,P}^{вирт} = 8.9 Гц), 2.79 м.д. (*J*_{H,H} = 16.5, *J*_{H,P}^{вирт} = 7.3 Гц) и при δ 2.74 м.д. (*J*_{H,H} = 16.3, *J*_{H,P}^{вирт} = 8.8 Гц), 2.77 м.д. (*J*_{H,H} = 16.3, *J*_{H,P}^{вирт} = 7.2 Гц) соответственно. Протоны геминальных *трет*-бутильных групп при атомах фосфора также не эквивалентны. Они наблюдаются в виде двух виртуальных триплетов при δ 1.16 (*J*_{H,P}^{вирт} = 12.4 Гц) и 1.44 м.д. (*J*_{H,P}^{вирт} = 14.0 Гц) в комплексе **4**, а в комплексе **6** — при δ 1.16 (*J*_{H,P}^{вирт} = 12.4 Гц) и 1.45 м.д. (*J*_{H,P}^{вирт} = 13.8 Гц). Отметим, что в спектрах ЯМР ¹³C{¹H} комплексов **4** и **6** также наблюдается четко выраженное сходство в химических сдвигах и константах спин-спинового взаимодействия ядер углерода СН₂-групп и неэквивалентных псевдоаксиальных и псевдоэкваториальных Bu^t-групп (как для C(CN)₃, так и для C(CN)₃). В настоящей работе мы также приводим данные спектров ЯМР ¹³C{¹H} ранее описанных¹⁴ комплексов **5** и **6**, поскольку они еще не были опубликованы.

Химические сдвиги магнитно активных ядер металлоценового фрагмента пинцетных комплексов **4–6** в спектрах ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ не имеют заметного схождения. Так, в спектре ЯМР ^1H комплексов **4**, **5** и **6** сигналы двух протонов металлизированного циклопентадиенильного кольца наблюдаются в виде синглета при δ 4.41, 4.73 и 4.11 м.д. соответственно. В комплексе **4** сигналы шести протонов двух метильных групп, находящихся в положениях 2 и 5 лиганда Cp^{F} , проявляются в виде квартета при δ 1.94 м.д., а сигналы протонов двух других метильных групп этого же лиганда — в виде синглета при δ 1.78 м.д. Спектр ^{19}F комплекса **4** содержит синглетный сигнал при -52.56 м.д., соответствующий трем эквивалентным ядрам фтора. В ИК-спектре (CDCl_3) пинцетного комплекса **4** присутствует интенсивная полоса $\nu(\text{CO})$ при 1923 см^{-1} , свидетельствующая о наличии карбонильного лиганда. Частоты колебаний карбонильного лиганда (в CDCl_3) в комплексах $\text{RuCl}(\text{CO})\{[2,5-(\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_2]\text{RuCp}\}$ (**5**) и $\text{RuCl}(\text{CO})\{[2,5-(\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_2]\text{RuCp}^*\}$ (**6**) наблюдаются при 1923 и 1921 см^{-1} соответственно¹⁴.

Экспериментальная часть

Реакции проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. Растворители абсолютировали по стандартным методикам с последующей перегонкой в токе аргона. Операции, связанные с выделением продуктов реакций, осуществляли на воздухе (если не оговорено иначе). Исходные соединения $1,3-(\text{CO}_2\text{Et})(\text{CHO})(\text{C}_5\text{H}_3)\text{-RuCp}^{\text{F}}$ (**1**)¹⁹ и $\text{cis-RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ ^{22,23} получали по известным методикам. Комплексы **5** и **6** получены нами ранее¹⁴. Коммерчески доступные реагенты применяли без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ регистрировали на спектрометре «Bruker Avance-400» при 400.13, 376.50 и 161.98 МГц соответственно при комнатной температуре. Отнесения основных сигналов в спектре $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ проведены с привлечением корреляционной двумерной спектроскопии ЯМР ^1H — ^{13}C НМВС. Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (при 150.93 МГц) и двумерный спектр ^1H — ^{13}C НМВС регистрировали на спектрометре «Bruker Avance-600» при комнатной температуре. Химические сдвиги ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ приведены в δ -шкале, в качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы дейтерированного растворителя (CDCl_3 или C_6D_6).

Спектры ЯМР ^{19}F и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ приведены в δ -шкале, химические сдвиги измерены относительно внешних стандартов CFCl_3 и 85%-ной H_3PO_4 соответственно. ИК-спектры получены с использованием спектрометра «Nicolet Magna-IR750». Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа ИХЭОС РАН.

η^5 -[1,3-Бис(гидроксиметил)циклопентадиенил]- η^5 -[1-(трифторметил)-2',3',4',5'-(тетраметил)циклопентадиенил]-рутений(II), {1,3-(CH_2OH) $_2\text{C}_5\text{H}_3$ } $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CF}_3)$ (**2**). К перемешиваемой суспензии LiAlH_4 (250 мг, 6.58 ммоль) в 25 мл абсолютированного диэтилового эфира при 10°C в течение 10 мин добавляли по каплям раствор металлоцена **1** (600 мг, 1.32 ммоль) в 60 мл диэтилового эфира. Затем реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, далее разлагали избыток восстановителя, прибавляя по каплям дистиллированную воду до разделения слоев. Верхний органический слой декантировали, водный слой

многократно экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные органические вытяжки высушили над Na_2SO_4 , затем упарили в вакууме до минимального объема. Раствор охлаждали до -10°C , выпавшие кристаллы промывали небольшим количеством охлажденной смеси пентан—диэтиловый эфир (1 : 1). Продукт сушили в вакууме при комнатной температуре. Диол **2** представляет собой белый кристаллический порошок. Выход 450 мг (82%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.39 (уш.с, 2 H, 2 OH); 1.93 (с, 6 H, 3,4- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$); 2.00 (к, 6 H, 2,5- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$, $J_{\text{H,F}} = 1.2$); 4.12 (с, 4 H, 2 CH_2); 4.43 (д, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{H}$, $J_{\text{H,H}} = 1.2$); 4.53 (т, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{H}$, $J_{\text{H,H}} = 1.2$). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , δ , м.д.): -53.14 (с, 3 F, CF_3). Найдено (%): C, 49.24; H, 5.39; F, 13.55. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{O}_2\text{Ru}$. Вычислено (%): C, 49.14; H, 5.11; F, 13.72.

η^5 -[1,3-Бис(ди-*трет*-бутилфосфинометил)циклопентадиенил]- η^5 -[1-(трифторметил)-2',3',4',5'-(тетраметил)циклопентадиенил]рутений(II), {1,3-($\text{CH}_2\text{PBu}^t_2$) $_2\text{C}_5\text{H}_3$ } $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CF}_3)$ (**3**). К раствору диола **2** (40 мг, 0.096 ммоль) в CH_3COOH (1 мл) в токе аргона прибавили 0.038 мл (30 мг, 0.205 ммоль) Bu^t_2PH , после чего реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при 75°C . После охлаждения кислоту упарили, отвердевший остаток сушили в вакууме при 70°C в течение 7 ч. Масса остатка составила около 65 мг. Далее остаток растворили в минимальном количестве C_6D_6 и быстро в токе аргона перелили в ЯМР-ампулу. Образец помимо основного компонента содержит небольшие примеси фосфиноксидов. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.09 (д, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{H,H}} = 3.2$); 1.12 (д, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{H,H}} = 3.1$); 1.69 (с, 6 H, 3,4- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$); 1.99 (м, 6 H, 2,5- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$); 2.36 (д, 2 H, CH_AH_B , $J_{\text{H,H}} = 14.9$); 2.40 (д.д, 2 H, CH_AH_B , $J_{\text{H,P}} = 1.3$, $J_{\text{H,H}} = 14.9$); 4.41 (с, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{H}$); 4.65 (с, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_2\text{H}$). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , δ , м.д.): 34.61 (с, 2 P). Спектр ЯМР ^{19}F (C_6D_6 , δ , м.д.): -52.30 (с, 3 F, CF_3).

[2,5-Бис(ди-*трет*-бутилфосфинометил)-1'-(трифторметил)-2',3',4',5'-(тетраметил)рутеноецен-1-ил]хлорокарбонилрутений(IV), $\text{RuCl}(\text{CO})\{[2,5-(\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_2]\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CF}_3)\}$. К раствору диола **2** (270 мг, 0.65 ммоль) в перегнанной CH_3COOH (7 мл) в токе аргона добавили 0.25 мл (195 мг, 1.34 ммоль) Bu^t_2PH , после чего смесь нагревали при перемешивании 3 ч до 75°C . После охлаждения кислоту упарили, остаток сушили в вакууме 7 ч. при нагревании при 70°C . После этого к отвердевшему дифосфину добавили 10 мл 2-метоксиэтанола, далее 0.19 мл (140 мг, 1.39 ммоль) триэтиламина и затем 315 мг (0.65 ммоль) $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$. Реакционную смесь нагревали при перемешивании при 115°C в течение 4 ч. Далее растворитель удалили в вакууме, а красный остаток хроматографировали на колонке длиной 10 см с силикагелем (60—100 мкм). Малиново-красную фракцию элюировали смесью гексан— CH_2Cl_2 (2 : 1), растворитель удалили в вакууме, а остаток перекристаллизовали дважды из смеси гексан— CH_2Cl_2 (1 : 1). Выход 205 мг (38% в пересчете на диол **2**). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.16 (вирт.т, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{H,P}}^{\text{вирт}} = 12.4$); 1.44 (вирт.т, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{H,P}}^{\text{вирт}} = 14.0$); 1.78 (с, 6 H, 3,4- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$); 1.94 (к, 6 H, 2,5- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$, $J_{\text{H,F}} = 1.3$); 2.76 (д.вирт.т, 2 H, $\text{CH}_A\text{H}_B\text{P}$, $J_{\text{H,H}} = 16.5$, $J_{\text{H,P}}^{\text{вирт}} = 8.9$); 2.79 (д.вирт.т, 2 H, $\text{CH}_A\text{H}_B\text{P}$, $J_{\text{H,H}} = 16.5$, $J_{\text{H,P}}^{\text{вирт}} = 7.3$); 4.41 (с, 2 H, C_5H_2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ , м.д.): 79.17 (с, 2 P). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): -52.56 (с, 3 F, CF_3). Спектр $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 11.27 (с, 2 C, 3,4- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$); 11.91 (к, 2 C, 2,5- $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{CF}_3$, $J_{\text{C,F}} = 2.4$); 23.41 (вирт.т, 2 C, CH_2 , $J_{\text{C,P}}^{\text{вирт}} = 20.5$); 29.96 (вирт.т, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{C,P}}^{\text{вирт}} = 5.0$); 30.09 (вирт.т, 6 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{C,P}}^{\text{вирт}} = 5.5$);

36.57 (вирт.т, 2 C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 13.1$); 37.64 (вирт.т, 2 C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 12.1$); 72.14 (вирт.т, 2 C, 3,4- $\underline{C}_5\text{H}_2$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 10.5$); 76.10 (к, 1 C, $\underline{C}-\text{CF}_3$, $J_{\text{C,F}} = 35.3$); 82.76 (с, 2 C, $\underline{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CF}_3$); 88.10 (с, 2 C, $\underline{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{CF}_3$); 99.78 (вирт.т, 2 C, 2,5- $\underline{C}_5\text{H}_2$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 21.0$); 128.61 (к, 1 C, $\underline{C}\text{F}_3$, $J_{\text{C,F}} = 269.9$); 128.68 (т, 1 C, 1- $\underline{C}_5\text{H}_2$, $J_{\text{C,P}} = 2.8$); 207.77 (т, 1 C, $\underline{C}\text{O}$, $J_{\text{C,P}} = 12.5$). ИК-спектр (CDCl_3), ν/cm^{-1} : 1923 (C=O). Найдено (%): C, 49.06; H, 6.27; F, 6.67; P, 7.00. $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{F}_3\text{ClO}_2\text{Ru}_2$. Вычислено (%): C, 48.88; H, 6.53; F, 6.82; P, 7.41.

Комплекс $\text{RuCl}(\text{CO})[\{2,5-(\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_2\}\text{RuCr}]$ (5). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 25.20 (вирт.т, 2 C, $\underline{C}\text{H}_2$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 22.2$); 29.79 (вирт.т, 6 C, $\text{C}(\underline{C}\text{H}_3)_3$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 4.6$); 29.91 (вирт.т, 6 C, $\text{C}(\underline{C}\text{H}_3)_3$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 5.0$); 36.31 (вирт.т, 2 C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 13.0$); 37.37 (вирт.т, 2 C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 12.4$); 67.78 (вирт.т, 2 C, 3,4- $\underline{C}_5\text{H}_2$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 11.8$); 70.98 (с, 5 C, $\underline{C}_5\text{H}_5$); 99.30 (вирт.т, 2 C, 2,5- $\underline{C}_5\text{H}_2$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 21.0$); 121.12 (т, 1 C, 1- $\underline{C}_5\text{H}_2$, $J_{\text{C,P}} = 3.2$); 208.15 (т, 1 C, $\underline{C}\text{O}$, $J_{\text{C,P}} = 13.1$).

Комплекс $\text{RuCl}(\text{CO})[\{2,5-(\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_2\}\text{RuCr}^*]$ (6). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 11.78 (с, 5 C, $\underline{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 23.13 (вирт.т, 2 C, $\underline{C}\text{H}_2$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 20.6$); 29.98 (вирт.т, 6 C, $\text{C}(\underline{C}\text{H}_3)_3$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 4.6$); 30.15 (м, 6 C, $\text{C}(\underline{C}\text{H}_3)_3$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 5.4$); 36.32 (вирт.т, 2 C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 13.0$); 37.49 (вирт.т, 2 C, $\underline{C}(\text{CH}_3)_3$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 11.9$); 72.10 (вирт.т, 2 C, 3,4- $\underline{C}_5\text{H}_2$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 10.4$); 84.16 (с, 5 C, $\underline{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 97.91 (вирт.т, 2 C, 2,5- $\underline{C}_5\text{H}_2$, $J_{\text{C,P,P}}^{\text{вирт}} = 10.3$); 125.50 (т, 1 C, 1- $\underline{C}_5\text{H}_2$, $J_{\text{C,P}} = 2.9$); 208.27 (т, 1 C, $\underline{C}\text{O}$, $J_{\text{C,P}} = 12.9$).

Строение полученных соединений изучено с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00361а).

Список литературы

1. S. Werkmeister, J. Neumann, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 12226.
2. J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2006, **45**, 1113.
3. E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16756.
4. Z. Han, L. Rong, J. Wu, L. Zhang, Z. Wang, K. Ding, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 13041.
5. J. Neumann, C. Bornschein, H. Jiao, K. Junge, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 5944.
6. J. Kothandaraman, A. Goepfert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 778.
7. C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science*, 2007, **317**, 790.
8. B. Gnanaprakasam, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1682.
9. M. Nielsen, A. Kammer, D. Cozzula, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 9593.

10. M. Nielsen, H. Junge, A. Kammer, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 5711.
11. M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature*, 2013, **495**, 85.
12. P. Hu, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 2649.
13. А. М. Шелоумов, Ф. М. Долгушин, М. В. Кондрашов, П. В. Петровский, Х. А. Барбакадзе, О. И. Лекашвили, А. А. Коридзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2007, 1695 [А. М. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. V. Kondrashov, P. V. Petrovskii, Kh. A. Barbakadze, O. I. Lekashvili, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2007, **56**, 1757].
14. С. В. Сафронов, А. М. Шелоумов, А. З. Крейндин, А. А. Камышова, Ф. М. Долгушин, А. Ф. Смольяков, П. В. Петровский, М. Г. Езерницкая, А. А. Коридзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2010, 1694 [S. V. Safronov, A. M. Sheloumov, A. Z. Kreindlin, A. A. Kamyshova, F. M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, P. V. Petrovskii, M. G. Ezernitskaya, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2010, **59**, 1740].
15. А. А. Коридзе, А. В. Polezhaev, S. V. Safronov, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, B. V. Lokshin, P. V. Petrovskii, A. S. Peregudov, *Organometallics*, 2010, **29**, 4360.
16. С. А. Куклин, Ф. М. Долгушин, П. В. Петровский, А. А. Коридзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2006, 1879 [S. A. Kuklin, F. M. Dolgushin, P. V. Petrovskii, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2006, **55**, 1950].
17. P. G. Gassman, J. R. Sowa, Jr., M. G. Hill, K. R. Mann, *Organometallics*, 1995, **14**, 4879.
18. O. V. Gusev, M. A. Ievlev, T. A. Peganova, M. G. Peterleitner, P. V. Petrovskii, Yu. F. Oprunenko, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **551**, 93.
19. С. В. Сафронов, А. А. Павлов, В. И. Соколов, А. А. Коридзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, 255 [S. V. Safronov, A. A. Pavlov, V. I. Sokolov, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2018, **67**, 255].
20. D. G. Gusev, M. Madott, F. M. Dolgushin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *Organometallics*, 2000, **19**, 1734.
21. Д. М. Иванов, С. А. Куклин, А. В. Полежаев, П. В. Петровский, А. Ф. Смольяков, Ф. М. Долгушин, М. Г. Езерницкая, А. С. Перегудов, А. А. Коридзе, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2009, 1650 [D. M. Ivanov, S. A. Kuklin, A. V. Polezhaev, P. V. Petrovskii, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, A. S. Peregudov, A. A. Koridze, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2009, **58**, 1701].
22. I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 204.
23. E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W. M. Attia, M. Calligaris, G. Sava, S. Zorzet, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 4099.

Поступила в редакцию 5 декабря 2017;
после доработки — 14 февраля 2018;
принята к публикации 19 марта 2018