

УДК 546.271:546.492:539.26

СИНТЕЗ С-МЕРКУРОПРОИЗВОДНЫХ ОРТО-КАРБОРАНА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИС(2-ФЕНИЛ-ОРТО-КАРБОРАН-1-ИЛ)РТУТИ¹

©2024 г. С. А. Ануфриев^a, С. В. Тимофеев^a, Д. И. Насырова^{b, c}, И. Б. Сиваев^{a, d, *},
В. И. Брегадзе^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

^bИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119017 Россия

^cМосковский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 117303 Россия

^dРоссийский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Стремянный пер., 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: sivaev@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 08.11.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2024 г.

Многие производные карборанов, впервые синтезированные во времена бурного развития этой области химии в 60-х годах XX в., остались совершенно неохарактеризованными современными спектральными и структурными методами. В настоящей работе заново синтезирован и охарактеризован методом ЯМР спектроскопии ряд С-меркуропроизводных орто-карборана 1-PhHg-2-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₀ и (2-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀)₂Hg (R = H, Me, Ph). Молекулярная кристаллическая структура бис(2-фенил-орто-карборан-1-ил)ртути установлена методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: орто-карборан, меркуропроизводные, синтез, ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X24050014, EDN: YFNMFI

ВВЕДЕНИЕ

Химия карборанов уже имеет 60-летнюю историю, однако она совсем не напоминает человека, собирающегося уходить на пенсию [1]. Несмотря на то, что многие направления использования карборанов, такие как медицинская химия [2–5] и синтез люминесцентных материалов [6–9], основаны на использовании классических методов функционализации карборанов, в настоящее время бурно развиваются такие направления химии карборанов, как активация малых молекул [10–13], направляемая функциональными группами катализируемая переходными металлами В–Н активация [14–18], карборансодержащие суперкислоты Льюиса [19–23]. Вместе с тем в химии карборанов имеются значительные лакуны, обусловленные тем, что многие производные, синтезированные в 60–70-х и даже 80-х годах XX в., были охарактеризованы крайне

скудно (главным образом, элементным анализом и температурой плавления). Ряд таких производных, включая галоген- [24–29] и гидроксигалоген- [30, 31] производные карборана, были недавно получены заново и исчерпывающе охарактеризованы. К разряду слабоохарактеризованных относятся меркуропроизводные карборанов, большая часть которых была синтезирована в конце 60-х–начале 70-х гг. прошлого века [32].

Цель работы — синтез и характеристика С-меркуропроизводных орто-карборана CarbHgPh и Carb₂Hg типов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Метил-орто-карборан 1-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₁ [33], 1-фенил-орто-карборан 1-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₁ [34] и фенилртуть хлорид PhHgCl [35] были получены в соответствии с литературными методиками. Диэтиловый эфир и тетрагидрофуран перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона [36]. Ход реакций контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Kieselgel 60 F245 (Merck), в качестве проявителя использовали

¹ Посвящается 125-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова и 70-летию основания Института элементоорганических соединений Российской академии наук.

0.5% раствор хлорида палладия(II) в 1%-ном солянокислом водном метаноле (1 : 10). Спектры 400 МГц (^1H) и 128 МГц (^{11}B) регистрировали на спектрометре Varian Inova 400. Химические сдвиги приведены относительно Me_4Si (для спектров ЯМР ^1H) и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (для спектров ЯМР ^{11}B).

Фенил(2-фенил-орто-карборан-1-ил)ртуть (1).

К раствору 300 мг (1.36 ммоль) 1-фенил-орто-карборана в 10 мл тетрагидрофурана при -78°C добавили 0.6 мл (1.50 ммоль) 2.5 М раствора *n*-BuLi в гексане и перемешивали в течение 1 ч. Затем к реакционной смеси добавили 420 мг (1.24 ммоль) фенилртуть хлорида, позволили нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь вылили в воду (50 мл), органическую фракцию отделили, а водную промыли 2×20 мл диэтилового эфира. Органические фракции объединили и высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. Полученный остаток подвергли хроматографической очистке на колонке с силикагелем (элюент — петролейный эфир, затем толуол), получив 510 мг (выход 75%) 1-PhHg-2-Ph-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (**1**) в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 8.01 (2H, д, $J = 6.7$ Гц, CH_{Ph}), 7.59 (3H, м, CH_{Ph}), 7.21 (2H, т, $J = 7.3$ Гц, CH_{Ph}), 7.12 (1H, т, $J = 7.3$ Гц, CH_{Ph}), 6.97 (2H, д, $J = 7.1$ Гц, CH_{Ph}), 3.9—1.4 (10H, уш. м, $\text{BH}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.4 (1B, д, $J = 148$ Гц), -3.9 (1B, д, $J = 143$ Гц), -7.5 (2B, д, $J = 144$ Гц), -9.2 (4B, д, $J = 166$ Гц), -10.3 (2B, д, $J = 158$ Гц).

Бис(орто-карборан-1-ил)ртуть (2). К раствору 325 мг (2.25 ммоль) орто-карборана в 50 мл диэтилового эфира при 0°C добавили 1.0 мл (2.25 ммоль) 2.25 М раствора *n*-BuLi в гексане и перемешивали в течение 1 ч. Затем к реакционной смеси добавили 272 мг (1.00 ммоль) хлорида ртути(II), позволили нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6% раствора соляной кислоты, органическую фракцию отделили, а водную промыли 3×20 мл диэтилового эфира. Органические фракции объединили и высушили над безводным сульфатом натрия и упарили. Полученный остаток подвергли хроматографической очистке на колонке с силикагелем с хлороформом в качестве элюента. Вторая борсодержащая фракция дала 274 мг (выход 56%) бис(орто-карборан-1-ил)ртути в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.4 (2B, д, $J = 171$ Гц), -1.3 (2B, д, $J = 156$ Гц), -7.4 (4B, д, $J = 151$ Гц), -11.4 (4B, д, $J = 157$ Гц), -11.9 (4B, д, $J = 159$ Гц), -13.5 (4B, д, $J = 168$ Гц).

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 3.62 (2H, уш. с, $\text{CH}_{\text{карб}}$), 3.1—1.1 (20H, уш. м, $\text{BH}_{\text{карб}}$).

Бис(2-метил-орто-карборан-1-ил)ртуть (3). К раствору 317 мг (2.00 ммоль) 1-метил-орто-карборана в 50 мл диэтилового эфира при 0°C добавили 1.0 мл (2.25 ммоль) 2.25 М раствора *n*-BuLi в гексане и перемешивали в течение 1 часа. Затем к реакционной смеси добавили 272 мг (1.00 ммоль) хлорида ртути(II), позволили нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6% раствора соляной кислоты, органическую фракцию отделили, а водную промыли 3×20 мл диэтилового эфира. Органические фракции объединили и высушили над безводным сульфатом натрия, фильтровали и упарили. Полученный остаток подвергли хроматографической очистке колонке с силикагелем с диэтиловым эфиром в качестве элюента. Третья борсодержащая фракция дала 368 мг (71%) бис(2-метил-орто-карборан-1-ил)ртути в виде белого порошка. Спектральные данные: ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.8 (2B, д, $J = 134$ Гц), -6.2 (2B, д, $J = 152$ Гц), -6.8 (4B, д, $J = 149$ Гц), -9.4 (8B, д, $J = 138$ Гц), -10.3 (4B, д, $J = 158$ Гц). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 2.07 (6H, с, CH_3), 3.2—1.0 (20H, уш. м, $\text{BH}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 95.3 ($\text{HgC}_{\text{карб}}$), 74.5 ($\text{MeC}_{\text{карб}}$), 29.6 (CH_3).

Бис(2-фенил-орто-карборан-1-ил)ртуть (4).

К раствору 441 мг (2.00 ммоль) 1-фенил-орто-карборана в 50 мл диэтилового эфира при 0°C добавили 1.0 мл (2.25 ммоль) 2.25 М раствора *n*-BuLi в гексане и перемешивали в течение 1 ч. Затем к реакционной смеси добавили 272 мг (1.00 ммоль) хлорида ртути(II), позволили нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь обработали 50 мл 6% раствора соляной кислоты, органическую фракцию отделили, а водную промыли 3×20 мл диэтилового эфира. Органические фракции объединили, высушили над безводным сульфатом натрия и упарили.

Полученный остаток подвергли хроматографической очистке на колонке с силикагелем (элюент — смесь петролейного эфира и хлороформа 1 : 1). Вторая борсодержащая фракция дала 446 мг (выход 70%) бис(2-фенил-орто-карборан-1-ил)ртути в виде белого кристаллического порошка. Спектральные данные: ЯМР ^{11}B (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.9 (2B, д, $J = 141$ Гц), -3.8 (2B, д, $J = 145$ Гц), -7.2 (4B, д, $J = 149$ Гц), -9.5 (12B, м). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.53 (6H, м, *o*-/*n*- CH_{Ph}), 7.41 (4H, т, $J = 7.3$ Гц, *m*- CH_{Ph}), 3.2—0.6 (20H, уш. м, $\text{BH}_{\text{карб}}$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 135.7

(*unco*-C_{Ph}), 131.1 (*n*-CH_{Ph}), 129.9 (*m*-CH_{Ph}), 129.2 (*o*-CH_{Ph}), 98.4 (HgC_{карб}), 81.3 (PhC_{карб}).

Кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа были получены медленным упариванием раствора бис(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути в смеси петролейного эфира и хлороформа. Экспериментальные данные собирали при 100 К на четырехкружном монокристаллическом дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащенного детектором HyPix6000HE (каппа-геометрия, беззатворная техника ω -сканирования), с использованием монохроматизированного графитом Mo K α -излучения. Данные интенсивности были интегрированы и скорректированы на поглощение и затухание с помощью программы CrysAlisPro [37]. Структура расшифрована прямыми методами с помощью SHELXT [38] и уточнена по F^2 с помощью SHELXL-2018 [39] в программе OLEX2 [40]. Все неводородные атомы уточнены с индивидуальными параметрами анизотропного смещения. Положение атомов водорода *BH*-групп найдено по карте разности электронной плотности; эти атомы водорода были уточнены с индивидуальными параметрами изотропного смещения. Все остальные атомы водорода были помещены в идеальные расчетные положения и уточнены в модели наездника с параметрами относительного изотропного смещения. Струк-

тура зарегистрирована в Кембриджском Центре Кристаллографических Данных (CCDC № 2312972).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химия С-меркуропроизводных *орто*-карборана достигла расцвета в конце прошлого века с синтезом анти-краунов — карборанилртутных макроциклов [(Hg-*ortho*-C₂B₁₀H₁₀)₃] и [(Hg-*ortho*-C₂B₁₀H₁₀)₄] [41–43]. В то же время лишь единицы из многочисленных меркуропроизводных карборанов, синтезированных в 60-х гг., были надежно охарактеризованы современными спектральными методами [44, 45].

Фенил(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртуть 1-PhHg-2-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₀ была получена ранее реакцией фенилртуть хлорида PhHgCl с литиевым или магниевым производными 1-фенил-*орто*-карборана [46,47]. В настоящей работе заново синтезировали 1-PhHg-2-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**1**) взаимодействием PhHgCl с литиевым производным 1-фенил-*орто*-карборана 1-Li-2-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (схема 1).

Синтез симметричной бис(*орто*-карборан-1-ил)ртути и ее С-замещенных производных взаимодействием литиевых производных соответствующих карборанов с хлоридом ртути(II) был описан в 60-х гг. прошлого века [48], однако только незамещенная бис(*орто*-карборан-1-ил)ртуть была позже повторно синтезирована и охарактеризована [44].

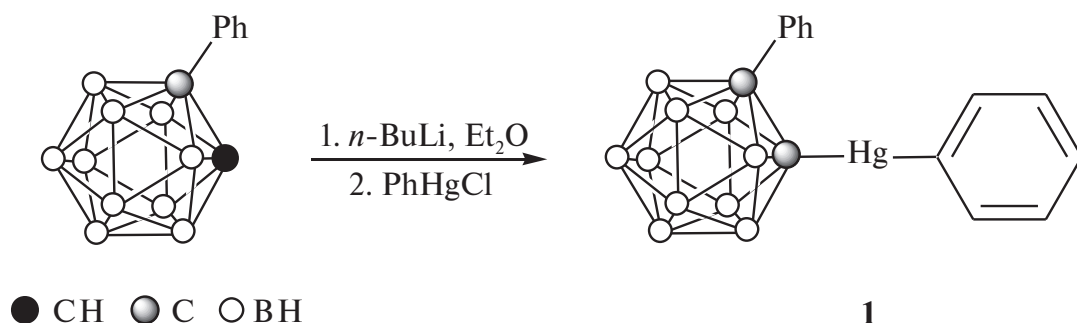


Схема 1. Синтез фенил(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути 1-PhHg-2-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₀.

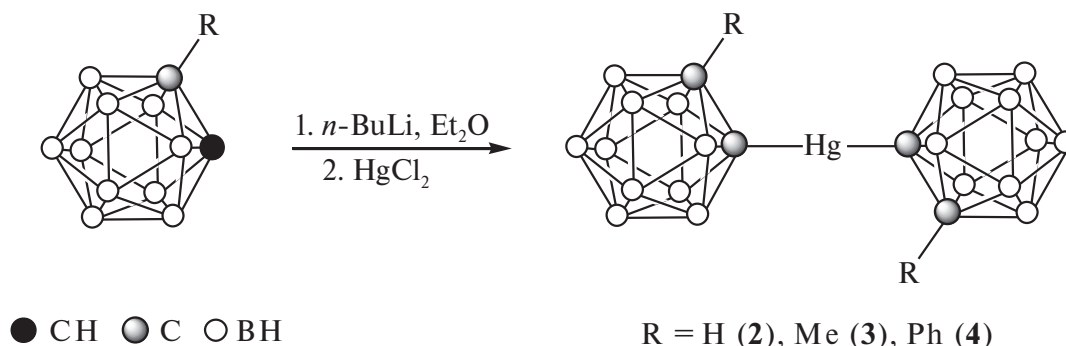


Схема 2. Синтез симметричных С-меркуропроизводных *орто*-карборана (2-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀)₂Hg.

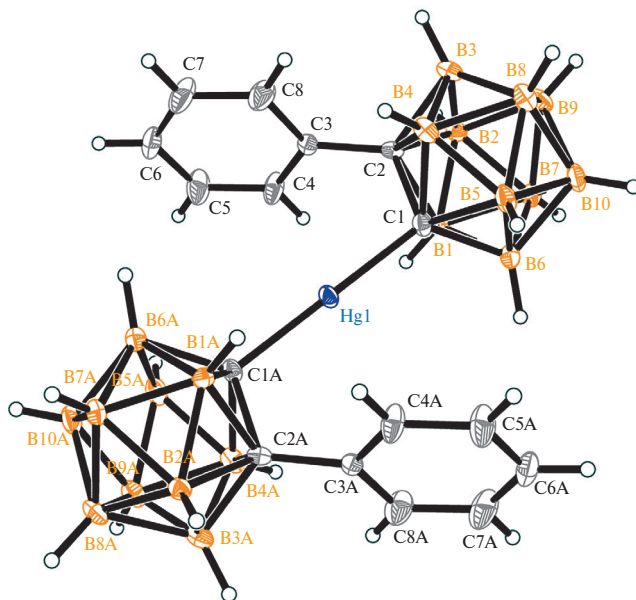
Таблица 1. Кристаллические данные и уточнение структуры (2-Ph-1,2- $C_{2}B_{10}H_{10}$) $_2$ Hg (**4**)

Формула	$C_{16}H_{30}B_{20}Hg$
Молекулярная масса	639.19
Температура, К	100.00(10)
Длина волны Å	0.71073
Сингония	Орторомбическая
Пространственная группа	<i>Pbca</i>
Параметры кристаллической ячейки, Å	$a = 9.57819(11)$ $b = 13.7753(2)$ $c = 19.7474(3)$
Объем, Å ³	2605.52(6)
<i>Z</i>	4
Плотность (расч.), г/см ³	1.629
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	5.916
<i>F</i> (000)	1224
Размер кристалла, мм ³	0.5 × 0.3 × 0.2
θ-диапазон для сбора данных, град	от 2.788 до 25.255
Диапазоны индексов	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 23$
Общее число отражений	26026
Число независимых отражений	2360 [$R_{int} = 0.0207$]
Данные/ограничения/параметры	2360/0/ 209
GOF	1.158
<i>R</i> индексы (все данные)	$R1 = 0.0235,$ $wR2 = 0.0432$
Конечные <i>R</i> индексы [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0188,$ $wR2 = 0.0414$

В этой работе ряд симметричных *C*-меркуропроизводных *орто*-карборана (2-*R*-1,2- $C_{2}B_{10}H_{10}$) $_2$ Hg (*R* = H (**2**), Me (**3**), Ph (**4**)) получен взаимодействием литиевых производных соответствующих *орто*-карборанов 1-Li-2-*R*-1,2- $C_{2}B_{10}H_{10}$ (*R* = H, Me, Ph) с HgCl₂ (схема 2).

Полученные *C*-меркуропроизводные *орто*-карборана охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР ¹¹B, ¹H и ¹³C.

Молекулярная кристаллическая структура бис(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути установлена методом рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Молекула (2-Ph-1,2- $C_{2}B_{10}H_{10}$) $_2$ Hg имеет centrosymmetric строение с углом C—Hg—C 180.0° (рис. 1).

**Рис. 1.** Общий вид молекулы бис(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути (2-Ph-1,2- $C_{2}B_{10}H_{10}$) $_2$ Hg в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью.

Длина связи Hg—C в **4** 2.077(2) Å, что чуть меньше, чем в (1,2- $C_{2}B_{10}H_{10}$) $_2$ Hg (2.095–2.097 Å) [36] и (2-Me₂NCH₂-1,2- $C_{2}B_{10}H_{10}$) $_2$ Hg (2.092 Å) [45]. Согласно требованиям симметрии *орто*-карборанильные группы в **4** повернуты друг относительно друга на 180°. Ориентация фенильных групп определяется наличием внутримолекулярных водородных связей B—H[⋯]HC (2.093 и 2.226 Å) между соседними с атомами углерода *BH*-группами *орто*-карборанового остова и *орто*-CH-группами ароматического кольца. Образование таких связей характерно для *C*-фенилпроизводных *орто*-карборана [49], в особенности для производных, содержащих заместитель при втором атоме углерода [50–54].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе заново синтезирован и охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии ряд *C*-меркуропроизводных *орто*-карборана 1-PhHg-2-Ph-1,2- $C_{2}B_{10}H_{10}$ и (2-*R*-1,2- $C_{2}B_{10}H_{10}$) $_2$ Hg (*R* = H, Me, Ph). Молекулярная кристаллическая структура бис(2-фенил-*орто*-карборан-1-ил)ртути установлена методом рентгеноструктурного анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00345). ЯМР-спектральные исследования

проводились с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений Российской академии наук, функционирующего при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Определение кристаллической структуры выполнено в Отделе структурных исследований Института органической химии Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grimes R.N.* Carboranes. London: Academic Press, 2016. 1058 p.
<https://doi.org/10.1016/C2014-0-01334-2>
2. *Valliant J.F., Guenther K.J., King A.S. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 232. № 1–2. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00087-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00087-5)
3. *Scholz M., Hey-Hawkins E.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. № 11. P. 7035.
<https://doi.org/10.1021/cr200038x>
4. *Zargham E.O., Mason C.A., Lee M.W.* // *Int. J. Cancer Clin. Res.* 2019. V. 6. № 2. P. 110.
<http://doi.org/10.23937/2378-3419/1410110>
5. *Chen Y., Du F., Tang, L. et al.* // *Mol. Ther. Oncolytics.* 2022. V. 24. P. 400.
<https://doi.org/10.1016/j.omto.2022.01.005>
6. *Mukherjee S., Thilagar P.* // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 6. P. 1070.
<https://doi.org/10.1039/C5CC08213G>
7. *Li X., Yan H., Zhao Q.* // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 6. P. 1888.
<https://doi.org/10.1002/chem.201503456>
8. *Ochi J., Tanaka K., Chujo Y.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 25. P. 9841.
<https://doi.org/10.1002/anie.201916666>
9. *Tanaka K., Gon M., Ito S. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 472. P. 214779.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214779>
10. *Zhang X., Yan H.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 378. P. 466.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.006>
11. *Hu J.R., Wang J.H., Jin K.G., Zhu C.P.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 6. P. 437.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420060019>
12. *Hu J.R., Wang J.H.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. № 10. P. 1551. <https://doi.org/10.1134/S0022476622100018>
13. *Hu J.R., Wang J.H.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 11. P. 1329.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600654>
14. *Yu W.-B., Cui P.-F., Gao W.-X., Jin G.-X.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 350. P. 300.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.006>
15. *Quan Y., Xie Z.* // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. № 13. P. 3660. <https://doi.org/10.1039/C9CS00169G>
16. *Суваев И.Б.* // *Журн. неорг. химии.* 2021. Т. 66. № 9. С. 1192.
17. *Wang Q., Liu B., Feng K., Hashmi, A.S.K.* // *Adv. Synth. Catal.* 2022, V. 364. № 24. P. 4174.
<https://doi.org/10.1002/adsc.202201183>
18. *Zhang J., Xie Z.* // *Org. Chem. Front.* 2023. V. 10. № 12. P. 3074.
<https://doi.org/10.1039/D3QO00621B>
19. *Sivaev I.B.* // *Chemistry.* 2023. V. 5. № 2. P. 834.
<https://doi.org/10.3390/chemistry5020059>
20. *Akram M.O., Tidwell J.R., Dutton J.L., Martin, C.D.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. № 34. P. e202307040.
<https://doi.org/10.1002/anie.202307040>
21. *Vashisth K., Dutta S., Akram M.O., Martin C.D.* // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. № 28. P. 9639.
<https://doi.org/10.1039/D3DT01557B>
22. *Diab M., Jaiswal K., Bawari D., Dobrovetsky R.* // *Israel J. Chem.* 2023. V. 63. № 78. P. e202300010.
<https://doi.org/10.1002/ijch.202300010>
23. *Xiang L., Wang J., Krummenacher I. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2023. V. 29. № 42. P. e202301270.
<https://doi.org/10.1002/chem.202301270>
24. *Shermyukov A.V., Salnikov G.E., Rudakov D.A., Genaev A.M.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 5. P. 3106.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03392>
25. *Anufriev S.A., Timofeev S.V., Zhidkova O.B. et al.* // *Crystals.* 2022. V. 12. № 9. P. 1251.
<https://doi.org/10.3390/cryst12091251>
26. *Zhidkova O.B., Druzina A.A., Anufriev S.A. et al.* // *Molbank.* 2022. V. 2022. № 1. P. M1347.
<https://doi.org/10.3390/M1347>
27. *Guo W., Guo C., Ma Y.-N., Chen X.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 13. P. 5326.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00074>
28. *Lu W., Wu Y., Ma Y.-N. et al.* // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. № 2. P. 885.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03694>
29. *Suponitsky K.Yu., Anufriev S.A., Sivaev I.B.* // *Molecules.* 2023. V. 28. № 2. P. 875.
<https://doi.org/10.3390/molecules28020875>
30. *Рудаков Д.А., Генаев А.М., Гатилов Ю.В. и др.* // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2020. № 2. С. 320.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2763-1>
31. *Ma Y.-N., Ren H., Wu Y. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. № 13. P. 7331.
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c13570>
32. *Суваев И.Б., Стогний М.Ю.* // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2019. № 2. С. 217.
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2379-5>

33. Hawthorne M.F., Andrews T.D., Garrett P.M. et al. // Inorganic Syntheses / Ed. Earl L. Muetterties. NY, San Francisco: McGraw-Hill, 1967. V. 10. P. 91.
<https://doi.org/10.1002/9780470132418.ch17>
34. Brain P.T., Cowie J., Donohoe D.J. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 6. P. 1701.
<https://doi.org/10.1021/ic9511128>
35. Sharma R. // Lett. Org. Chem. 2022. V. 19. № 12. P. 1077.
<http://dx.doi.org/10.2174/1568026622666220516122705>
36. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Burlington, MA: Butterworth-Heinemann, 2009. 743 p.
37. CrysAlisPro. Version 1.171.41.106a. Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
38. Sheldrick G. M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<http://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
39. Sheldrick G. M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<http://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
40. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
<http://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
41. Wedge T.J., Hawthorne M.F. // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 240. № 1–2. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00259-X)
42. Dolgushin F.M., Eremenko I.L. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 12. P. 1493.
<https://doi.org/10.1070/rcr4998>
43. Супоницкий К.Ю., Ануфриев С.А., Шмалько А.В., Сиваев И.Б. // Коорд. химия. 2023. Т. 50. № 5. С. 344.
44. Morel P., Schaffer P., Britten J.F., Villiant J.F. // Acta Cryst. C. 2002. V. 58. № 12. P. m601.
<https://doi.org/10.1107/S0108270102020036>
45. Lee J.-D., Kim S.-J., Yoo D. et al. // Organometallics. 2000. V. 19. № 9. P. 1695.
<https://doi.org/10.1021/om990935s>
46. Zakharkin L.I., Bregadze V.I., Okhlobystin O.Yu. // J. Organomet. Chem. 1966. V. 6. № 3. P. 228.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88731-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88731-8)
47. Захаркин Л.И., Жигарева Г.Г., Казанцев А.В. // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. № 1. С. 89.
48. Zakharkin L.I., Bregadze V.I., Okhlobystin O.Yu. // J. Organomet. Chem. 1965. V. 4. № 3. P. 211.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)94161-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)94161-5)
49. Глухов И.В., Лысенко К.А., Корлюков А.А., Антипин М.Ю. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2005. № 3. С. 541
50. <https://doi.org/10.1107/S0108270194005809>
51. Lewis Z.G., Welch A.J. // Acta Cryst. C. 1993. V. 49. № 4. P. 705.
<https://doi.org/10.1107/S0108270192012125>
52. Robertson S., Ellis D., McGrath T.D. et al. // Polyhedron. 2003. V. 22. № 10. P. 1293.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00103-7)
53. Lee S., Shin J., Ko D.-H., Han, W.-S. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 84. P. 12741.
<https://doi.org/10.1039/D0CC04684A>
54. Fu M., Yuan S., Qu Q. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. № 47. P. 21714.
<https://doi.org/10.1039/D3NJ03491G>

SYNTHESIS OF C-MERCURO DERIVATIVES OF *ORTHO*-CARBORANE. CRYSTAL STRUCTURE OF BIS(2-PHENYL-*ORTHO*-CARBORAN-1-YL)MERCURY

S. A. Anufriev^a, S. V. Timofeev^a, D. I. Nasyrova^{b,c}, I. B. Sivaev^{a,d,*}, V. I. Bregadze^a

^aNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

^bZelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia

^cMoscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 117303 Russia

^dPlekhanov Russian University of Economics, Moscow, 117997 Russia

*e-mail: sivaev@ineos.ac.ru

Many carborane derivatives, first synthesized during the rapid development of this field of chemistry in the 60s of the last century, remained completely uncharacterized by modern spectral and structural methods. In this work, a series of C-mercuro derivatives of *ortho*-carborane 1-PhHg-2-Ph-1,2-C₂B₁₀H₁₀ and (2-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀)₂Hg (R = H, Me, Ph) were newly synthesized and characterized by NMR spectroscopy. The molecular crystal structure of bis(2-phenyl-*ortho*-carboran-1-yl)mercury was determined by single crystal X-ray diffraction.

Keywords: *ortho*-carborane, mercuro derivatives, synthesis, NMR spectroscopy, single crystal X-ray diffraction