

УДК 547.1'13

АГОСТИЧЕСКИЕ АТОМЫ ВОДОРОДА В КОМПЛЕКСАХ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гинзбург А. Г.

Рассмотрены пути образования, строение в кристалле и в растворах, свойства и реакции комплексов с мостиковым водородом и трехцентровыми связями $M \cdots H-C$, в которых электроны связей $C-H$ выполняют роль двухэлектронных лигандов у атома металла.

Библиография — 221 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2046
II. Ранние исследования	2047
III. Пути образования	2048
IV. Строение в кристалле по данным структурных методов	2054
V. Строение в растворах	2061
VI. Свойства и реакционная способность	2067

I. ВВЕДЕНИЕ

В химии гидридных комплексов переходных металлов до недавнего времени были известны следующие типы связывания водорода (см. обзоры [1—7]): 1) концевые гидридо-лиганды в комплексах L_nMH_x ($x=1-9$); 2) мостиковые μ^2 -H-лиганды в двухядерных и полиядерных комплексах $L_nM(\mu^2-H)_xML_n$ ($x=1-4$); 3) трехкратно мостиковые μ^3 -H-лиганды, где μ^3 -атом водорода расположен над треугольной гранью полиэдра (что характерно для химии кластеров). В анионе FeH_6^{4-} атом Fe находится в центре октаэдра из шести атомов H [8]. Получен целый ряд кластеров, где 1—3 атома H находятся внутри каркаса (остова) из атомов металла (так называемые «внутриполостные» или «encapsulated» («interstitial» гидридо-лиганды), как например в анионах $HCo_6(CO)_{15}^-$, $H_2Ni_{12}(CO)_{21}^{2-}$ и др. (см. обзоры [6, 7]).

Алифатические связи $C-H$, в молекулах CH_4 и других алканов традиционно считали химически инертными и неспособными к взаимодействию с металлическим центром металлоорганических комплексов. Однако за последние 8—10 лет найдено много примеров активации связей $C-H$ и их окислительного присоединения к низковалентным комплексам Rh и Ir; обнаружены многочисленные случаи координации алифатических и ароматических $C-H$ -связей с переходными металлами, получены комплексы с молекулой H_2 в качестве η^2 -лиганда. Интерес к соединениям, где $C-H$ -связь координирована с металлом, неразрывно связан с проблемой поиска новых эффективных катализаторов для активации $C-H$ -связей и органического синтеза на основе алканов. Эта проблема привлекает большое внимание и очень интенсивно изучается (см. обзоры [9—11]). Исследования в этом направлении стимулируются успехами в области как стехиометрического металлоорганического синтеза, так и металлокомплексного катализа. В данном обзоре рассмотрены такие комплексы, где водород является мостиковым между металлом и углеродом с образованием двухэлектронных, трехцентровых (2e, 3c) связей $M \cdots H-C$ (КМВ). В комплексах этого типа представлен новый тип связывания водорода с переходными металлами. В настоящее время получены и охарактеризованы структурными методами в твердой фазе, или

методами ЯМР-спектроскопии в растворах КМВ практически для всех переходных металлов III—VIII групп, кроме V и Ni¹. Образование КМВ оказалось характерным не только для электронодефицитных комплексов элементов начала периодов (Sc, Y; Ti, Zr, Hf; Nb, Ta), но также для лантанидов (Nd, Sm, Yb) и для элементов середины периодов (Cr, Mo, W; Mn; Fe, Ru, Os; Co, Rh, Ir). Таким образом, способность к стабилизации электронодефицитного центра путем внутримолекулярной координации со связями С—Н, приводящей к образованию мостиковых фрагментов М...Н—С, представляет собой общее свойство, характерное для большинства переходных металлов. По-видимому это явление носит более общий характер, чем предполагали ранее. Известны КМВ, образованные с участием алифатических, олефиновых, алкилиденовых (карбеновых) и ароматических связей С—Н.

Все известные сегодня КМВ являются электронодефицитными комплексами, металлический центр в них формально имеет 12—16 электронов. Большинство КМВ — катионные комплексы или нейтральные молекулы. «Движущей силой» и причиной координации С—Н-связей с металлом является тенденция к дополнению электронного окружения металла за счет пары электронов связи С—Н до 18 электронов, либо к уменьшению дефицита электронов на 2e, от 12 до 14 или от 14 до 16. Наличие электронодефицитного центра является необходимым, но недостаточным условием образования КМВ. Кроме дефицита электронов, нужно еще, чтобы наиболее низкая вакантная МО (НВМО) комплекса, за счет которой происходит координация с С—Н-связью, имела соответствующую ориентацию в пространстве. В случае 16-электронного комплекса ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$)Ti(Dmpc)CH₂CH₃² по данным рентгеноструктурного анализа (РСА), связи Ti...H—С с водородом CH₃-группы этила не образуются [12]. Квантовохимический расчет показал, что в этом случае НВМО состоит в основном из *d*₂-орбитали титана и ориентирована вдоль оси *z*; из-за неблагоприятного пространственного расположения эта орбиталь не способна к эффективному перекрыванию с α - или β -СН-связями этила, и мостиковая связь не образуется несмотря на наличие электронодефицитного центра. Существует единственный краткий обзор, посвященный трехцентровым связям М...Н—С [13], авторы которого предложили для таких связей и атомов Н новый термин — «агостиковые» или «агостические» («agostic») С—Н-связи или атомы водорода. Этот термин часто используется в зарубежной литературе.

II. РАННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

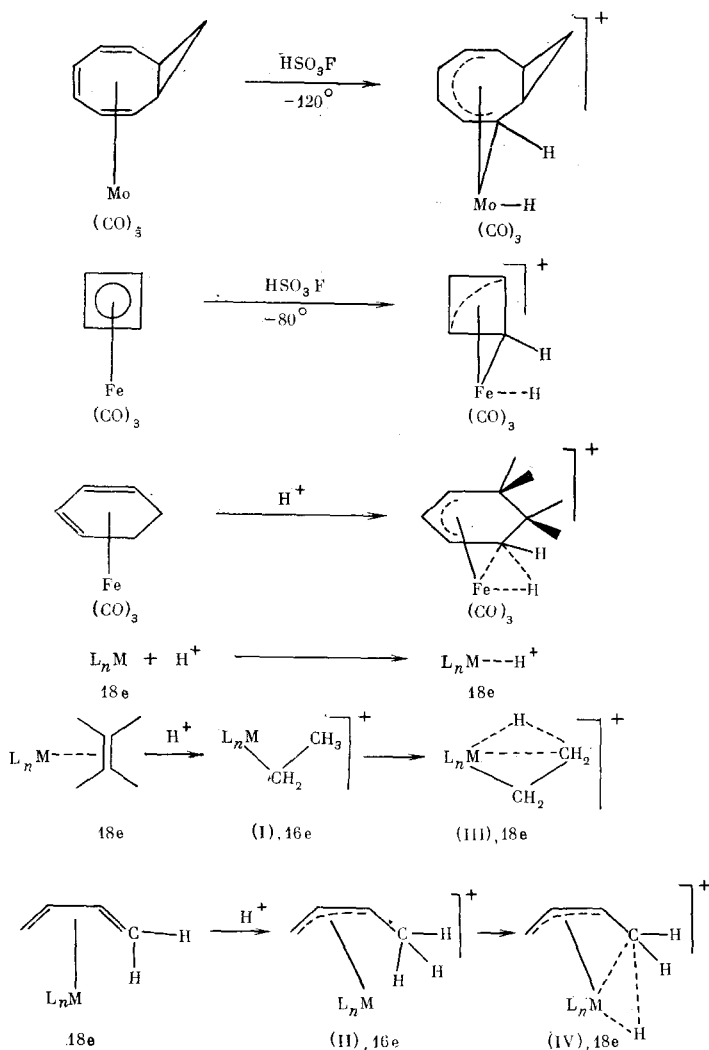
Первые сведения о возможности координации связей С—Н с переходными металлами появились в 1968—1975 гг. В ряде случаев сигналы от протонов CH₂ и CH₃ в спектрах ПМР комплексов наблюдали в области сильных магнитных полей (δ от 0 до —12 и более м. д.), что, как известно, характерно для гидридов металлов (см. обзор [1]). Было показано на основании данных РСА, что в ряде случаев в комплексах Ru, Pd и Pt имеется слабое взаимодействие между металлом и водородом в *орто*-положении арилфосфиновых лигандов. В то время из-за недостаточной точности метода РСА положение атомов водорода как правило не удавалось локализовать прямыми методами. Выводы о наличии взаимодействия С—Н-связи с металлом были сделаны исходя из наличия коротких внутримолекулярных контактов М...Н, существенно меньших, чем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов М и Н. Взаимодействия такого типа были описаны для следующих комплексов: Ru(PPh₃)₃Cl₂ (расстояние Ru...H 2,59 Å) [14]; *транс*-Pd(PPhMe₂)₂I₂ (Pd...H 2,8 Å) [15]; Rh(PPh₃)₃+ClO₄⁻ (Rh...H 2,56 Å) [16]; Pd(PPh₃)₂(Br) (CR=CR=CH₂), где R=COOMe (Pd...H 2,3 Å) [17]; Ni[Et₂B(пиразолил)₂]₂ [18]; Mo[Et₂B(пиразолил)₂]($\eta^3\text{-CH}_2\text{CHPhCH}_2$)(CO)₂ (Mo...H 2,27 Å, $\delta(\text{Mo—H})$ —2,4 м. д.) [19].

¹ По сведениям в литературе, включая декабрь 1987 г., использованы также отдельные работы 1988 г.

² Dmpc — Me₂PCH₂CH₂PM₂.

Более 10 лет назад появилась серия работ [20—24], в которых для протонированных форм η -комплексов только на основании данных спектров ПМР и ЯМР ^{13}C были предложены π, σ -структуры с протонированием по металлу и одновременным образованием σ -связей $\text{M}—\text{C}$ (схема 1). Позднее эти результаты были пересмотрены и был сделан вывод, что σ -связь $\text{M}—\text{C}$ в этих случаях не возникает. Образование $2e, 3e$ -связи $\text{Fe}\cdots\text{H}—\text{C}$ впервые было постулировано для протонированной формы комплекса $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$ [25].

Схема 1



За последние 8—10 лет накоплен большой экспериментальный материал по синтезу и исследованию свойств КМВ как в кристалле (структурные методы), так и в растворах, который систематизирован ниже.

III. ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ

Для комплексов рассматриваемого типа характерно исключительное разнообразие структур. Общим свойством этих комплексов является то, что атом металла в них является электронодефицитным центром. В присутствии донорных лигандов или растворителей (L) электронодефицитные комплексы обычно стабилизируются за счет присоединения L по вакантному координационному месту. Однако если в системе нет донорных лигандов, то одним из возможных путей полного или частичного погашения электронного дефицита и создания устойчивой 18-электрон-

ной оболочки является внутримолекулярная координация вакантной орбитали металла (НВМО) с парой электронов С—Н-связи с образованием 2е, 3с-связи $M \cdots H-C$. В этом случае связь С—Н выполняет роль своеобразного двухэлектронного «лиганда». В зависимости от геометрии фрагмента $M \cdots H-C$ такие связи можно условно разделить на «открытые» (угол $M-H-C$ 120—130° и более), и «закрытые» (угол 70—90°). Четкой границы между обоими типами нет.

Очевидно, что образования КМВ следует прежде всего ожидать среди электронодефицитных комплексов элементов начала периодов (Sc, Ti, V и их аналоги), для которых известно значительное число отклонений от правила 18 электронов. Действительно среди 12—16-электронных комплексов Y, Ti, Zr и Ta найдены многочисленные примеры образования мостиковых связей $M \cdots H-C$. Образование таких связей оказалось характерным для большой группы 14- и 16-электронных алкилиденовых комплексов Ta (а также Nb и W), типичными представителями которых являются структурно охарактеризованные комплексы $Ta(=CH-CMe_3)(\eta-Me_5C_5)(C_2H_4)(PMe_3)$, $[Ta(=CH-CMe_3)(PMe_3)Cl_3]_2$ и $W(=CH-CMe_3)(CO)(PMe_3)_2Cl_2$. В связи с тем, что идентификация мостиковых связей $M \cdots H-C$ в кристалле основана исключительно на данных структурных методов исследования, а в растворах — в основном на данных спектроскопии ЯМР, свойства и характеристики мостиковых связей в твердой фазе и в растворах более подробно будут рассмотрены ниже, в гл. IV и V.

Для соединений элементов середины периода (VI—VIII группы) известно несколько реакций, в которых возможно образование КМВ. Наиболее подробно исследованы реакции протонирования и декарбонилирования.

1. Протонирование

Хорошо известно, что η -комплексы и низковалентные карбонильные комплексы переходных металлов представляют собой новый класс оснований — полифункциональные металлоорганические основания Льюиса. Они легко взаимодействуют с различными электрофилами (Э) — в том числе с протонными и апротонными кислотами, причем атака Э как правило направлена на центр с наиболее высокой основностью. В комплексах типа L_nM возможно присоединение Э как по атому металла, так и по лигандам (L). Соотношение между основностями различных центров и направление атаки Э зависит от строения комплекса, природы металла, характера и типа лигандного окружения и от природы Э (см. обзоры [26—28]). Если 18-электронный комплекс L_nM протонируется по атому металла, то образуется катион $[L_nM-H]^+$, где металл сохраняет 18-электронное окружение, и нет оснований ожидать образования КМВ. Однако если протон присоединяется к углероду связи $C \equiv C$ в координированном олефиновом или диеновом лиганде, то число электронов, предоставляемых лигандом для связывания с металлом, уменьшается на единицу. η^2 -Олефины или η^4 -диены (доноры 2-х или 4-х электронов) превращаются при этом соответственно в η^1 -алкильные или η^3 -аллильные лиганды (доноры 1-го и 3-х электронов). С учетом положительного заряда формальное электронное окружение металла в монокатионных комплексах уменьшается на 2, от 18 до 16 электронов (схема 1). 16-Электронные комплексы (I) и (II), возникающие при протонировании, могут стабилизироваться за счет координации вакантной орбитали металла с электронами соответствующим образом направленной связи С—Н с переходом в катионные либо нейтральные (если протонировали анионный комплекс) КМВ (III) и (IV). Случаи образования КМВ при протонировании 18-электронных предшественников систематизированы в табл. 1.

Близкую аналогию с протонированием при действии кислот (HF_4 , HPF_6 , CF_3SO_3H и др.) представляет реакция внутримолекулярной изомеризации гидридных комплексов, известная на примере катионных диенгидридных комплексов рутения [44]. Изомеризацию диенгидридных

Таблица 1

Образование комплексов с мостиковым водородом при протонировании или внутримолекулярной изомеризации

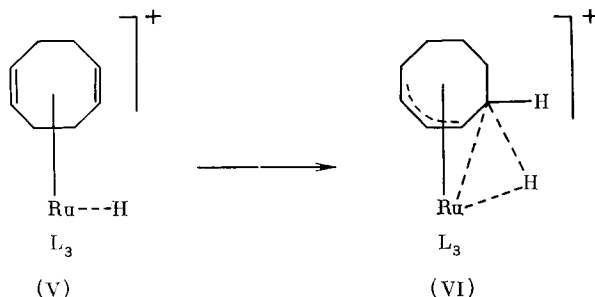
Предшественник	Протонированная форма с мостиковым атомом водорода	Кислота	Ссылки
Mo ₂ (η-C ₈ Me ₈)(η-Cp) ₂ Mo(η ⁵ -C ₉ H ₇)(η-C ₁₂ H ₁₃) Mo(η ⁴ -C ₄ H ₆) ₂ (PMe ₃) ₂ ReW(μ-CHC ₆ H ₄ Me)(μ-Dppm)(CO) ₇ * [Mn(η ⁴ -C ₆ H ₈)(CO) ₃] ⁻ [Mn(η ⁴ -C ₆ H ₇ R)(CO) ₃] ⁻ Fe ₂ (η-Cp) ₂ (CO) ₂ (μ-CO)(μ-CH ₂) Fe(η ⁴ -Dien)(P(OMe) ₃) ₃ Dien=1,3-циклооктадиен	[Mo ₂ (η-C ₈ Me ₈ -μ-H)(η-Cp) ₂] ⁺ [Mo(η ⁵ -C ₉ H ₇)(η-C ₁₂ H ₁₃ -μ-H)] ⁺ [Mo(η ⁴ -C ₄ H ₆)(η ³ -C ₄ H ₅ -μ-H)(PMe ₃) ₂] ⁺ [ReW(μ-CH ₂ C ₆ H ₄ Me)(μ-Dppm)(CO) ₇] ⁺ Mn(η ³ -C ₆ H ₈ -μ-H)(CO) ₃ Mn(η ³ -C ₆ H ₇ R-μ-H)(CO) ₃ [Fe ₂ (η-Cp) ₂ (CO) ₂ (μ-CO)(μCH ₂ -μ-H)] ⁺ [Fe(η ³ -Еnyl-μ-H)(P(OMe) ₃) ₃] ⁺ Еnyl — циклооктенил	HBF ₄ ·Et ₂ O, CF ₃ SO ₃ H CF ₃ SO ₃ H HBF ₄ /MeOH HBF ₄ ·Et ₂ O H ₂ O H ₂ O CF ₃ SO ₃ H, HBF ₄ HBF ₄ /MeOH, CF ₃ COOH/ /MeOH	[29, 30] [341] [32] [33] [34] [35—38] [39] [40, 41] [40, 41]
бутадиен 2-метилбутадиен 2,3-диметилбутадиен 1,3-циклогексадиен 1,3-циклогептадиен Fe ₂ (η-Cp) ₂ (μ-CO)(μ-CH ₂)(μ-Dppm) [HF ₆ C(CO) ₁₄] ⁻ [Ru(η ⁴ -C ₈ H ₁₂)(H)(L) ₃] ⁺ L=P(OMe) ₃ Ph, P(OMe)Ph ₂ , PMe ₃ PMePh ₂ ; L ₃ =MeC(CH ₃)PPh ₂ ₃ Ru(η ⁶ -Me ₆ C ₆)(η ⁴ -C ₁₀ H ₁₂)	бутенил 2-метилбутенил 2,3-диметилбутенил 1,3-циклогексенил 1,3-циклогептенил [Fe ₂ (η-Cp) ₂ (μ-CO)(μ-CH ₂ -μ-H)(μ-Dppm)] ⁺ HF ₆ (C-μ-H)(CO) ₁₂ [Ru(η ³ -C ₈ H ₁₂ -μ-H)(L) ₃] ⁺ [Ru(η ⁶ -Me ₆ C ₆)(η ³ -C ₁₀ H ₁₂ -μ-H)] ⁺	» » » » » HPF ₆ HCl —	[40, 41] [40, 41] [40, 41] [40, 41] [40, 41] [42] [43] [44]
		HPF ₆	[45]

Таблица I (окончание)

Примечание	Протонырованная форма с мостиковым атомом водорода	Кислота	Ссылки
<p> $Ru(\eta^6-Me_6C_6)(\eta^4-C_6H_8)Ru(L_2)(L)(\eta-Me_6C_6(=CH_2)_2)P(CH_2CH_2PPh_2)_2$, $L=PMe_2Ph$ $Ru(L_2)(L)(\eta-Me_6C_6(=CH_2)_2)P(CH_2CH_2PPh_2)_2$ $Ru(\eta^6-Me_6C_6)(\eta^4-C_6H_8)Ru(\mu-H)_3(\mu-CEt)(CO)_3$ $Ru(\eta^6-Me_6C_6H_7)(\eta^4-C_{10}H_{12})Os(\mu-H)_3(\mu-MeC)(CO)_3$ $Os(\eta^6-Me_6C_6H_7)(\eta^4-C_{10}H_{12})Os(\mu-H)_3(\mu-MeC)(CO)_3$ $Co(\eta^5-C_5Me_5R)(\eta^2-C_5H_4)_3$, $R=Me, Et$ $Co(\eta^5-C_5Me_5R)(\eta^2-C_5H_4)P(C_6H_4Me)_3$ $Co(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^2-C_5H_4)P(OMe)_3$, $R=Me, Et$ $Rn(\eta^5-C_5R_5)(\eta^4-C_{10}H_{12})$, $R=H, Me$ $Rh(\eta^4-C_7H_8)(\eta^5-Me_2C_2B_9H_9)^-$ $Rh(\eta^5-C_5H_5)(\eta^4-C_4H_6)$ $Ir(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^4-C_{10}H_{12})$ </p>	<p> $[Ru(\eta^6-Me_6C_6)(\eta^3-C_6H_8-\mu-H)]^+$ $[Ru(L_2)(L)(\eta-Me_6C_6(CH_3)(CH_2\mu-H))]^+$ $[Ru(\mu-H)_3(\mu-EtC-\mu-H)(CO)_3]^+$ $[Os(\eta^6-Me_6C_6H_7)(\eta^3-C_{10}H_{12}-\mu-H)]^+$ $[Os(\mu-H)_3(\mu-MeC-\mu-H)(CO)_3]^+$ $[Co(\eta^5-C_5Me_5R)(\eta^2-C_5H_4)(\sigma-C_5H_4-\mu-H)]^+$ $[Co(\eta^5-C_5Me_5)(\sigma-C_5H_4-\mu-H)P(C_6H_4Me)_3]^+$ $[Co(\eta^5-C_5Me_5)(\sigma-C_5H_4R-\mu-H)P(OMe)_3]$ $[Rh(\eta^5-C_5R_5)(\eta^3-C_{10}H_{12}-\mu-H)]^+$ $Rh(\eta^8-C_7H_8-\mu-H)(\eta^5-Me_2C_2B_9H_9)$ $[Rh(\eta^5-C_5H_5)(\eta^3-C_4H_6-\mu-H)]^+$ $[Ir(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^3-C_{10}H_{12}-\mu-H)]^+$ </p>	<p> HBF_4, HBF_6 CF_3SO_3H CF_3SO_3H, FSO_3H CF_3SO_3H HBF_4, HBF_6 HBF_4 HBF_4 CF_3SO_3H HBF_4 HBF_4 CF_3COOH HBF_4 HPF_6 </p>	<p> [46] [47] [48] [45] [48] [49] [50, 52] [51] [45] [53] [54] [45] </p>

* Dppm= $Ph_2PCH_2PPh_2$

комплексов в КМВ можно рассматривать как «внутримолекулярное протонирование»:



Катионные η^4 -диенгидридные комплексы Ru(V) выделены и охарактеризованы; в растворах они устойчивы лишь при температуре ниже -10°C , а при $0-60^\circ\text{C}$ (в зависимости от размера L и типа донорного атома) (V) самопроизвольно и необратимо изомеризуются в η^3 -аллильные комплексы (VI) с мостиковым H в результате внутримолекулярного переноса протона от металла к циклооктадиеновому лиганду [44]. Из этого следует, что в данном случае η^3 -аллильные КМВ типа (VI) термодинамически более выгодны, чем их η^4 -диенгидридные предшественники. Скорость изомеризации $V \rightarrow VI$ зависит от размера L и падает в ряду L: $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3 > \text{P}(\text{OMe})\text{Ph}_2 \sim \text{PMePh}_2 > \text{PMe}_2\text{Ph} > \text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3 > \text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph} > \text{PMe}_3 \sim \text{AsMePh}_2$. В случае $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$, AsMe_3 , AsMe_2Ph изомеризация не происходит [44].

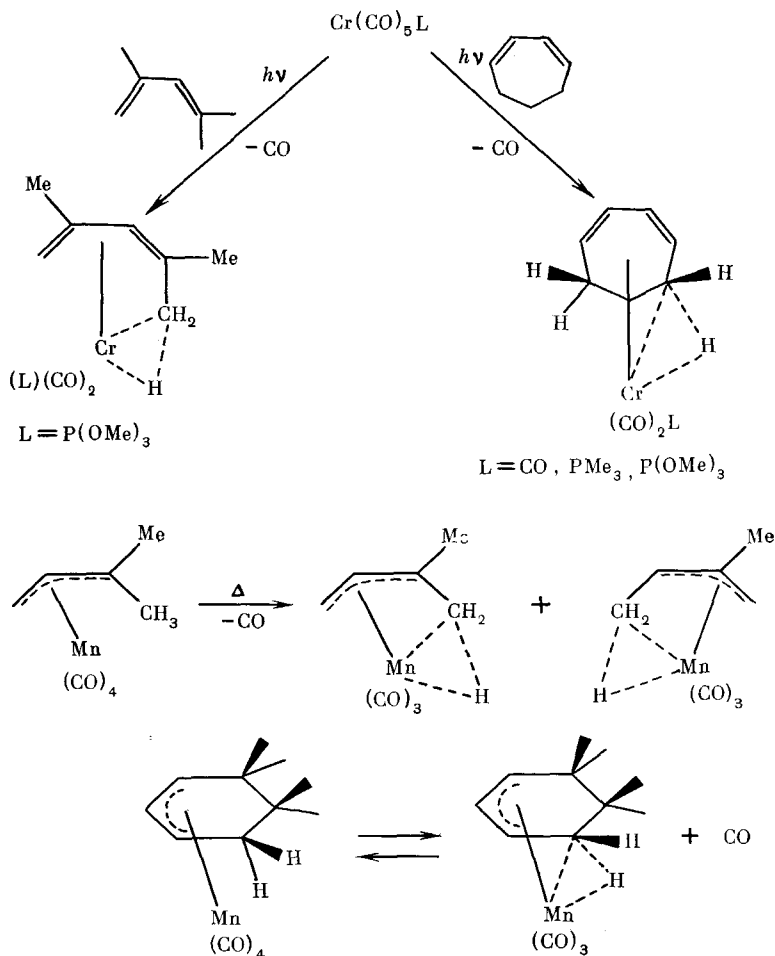
Возможно, что в реакциях протонирования η -комплексов сильными кислотами вначале в результате кинетически контролируемой быстрой атаки H^+ по атому металла образуются неустойчивые олефин- или диенгидридные интермедиаты, которые вследствие последующей миграции водорода от металла к углероду олефинового или диенового лиганда превращаются в термодинамически более выгодные катионные КМВ. Диенгидридные комплексы Ru с общей формулой $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{RuL}_3\text{H}]^+$ оказались достаточно устойчивыми, чтобы их можно было выделить и охарактеризовать, но в случае других металлов они могут быть кинетически или термодинамически неустойчивы. В реакции катионного дигидридного комплекса $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Me}_2\text{CO})_2]^+$ с 2,3-диметилбутадиеном в качестве конечного продукта выделен η^3 -аллильный КМВ $[\text{Ir}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCMeCH}_2\text{-}\mu\text{-H})]^+$ (VII). По-видимому, сначала происходит замещение двух молекул ацетона на диеновый лиганд с образованием термодинамически неустойчивого диенгидридного комплекса $[\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^4\text{-CH}_2=\text{CMeCMe}=\text{CH}_2)]^+$, который затем в результате быстрого внутримолекулярного перехода протона от Ir к диену дает (VII) [55].

Протонирование сильными кислотами наиболее характерно для комплексов металлов середины периодов (Mo, Mn, Fe, Co). Для элементов начала и конца периодов такие реакции неизвестны.

2. Декарбонилирование

Второй тип процессов, приводящих к образованию КМВ — фотохимическое или термическое декарбонилирование карбонильных комплексов. При облучении УФ-светом или при нагревании в результате отрыва одной или нескольких групп CO возникают электронно- и координационно ненасыщенные интермедиаты, которые в присутствии диеновых лигандов могут давать КМВ, как показано на схеме 2 для комплексов Mn и Cr.

Схема 2



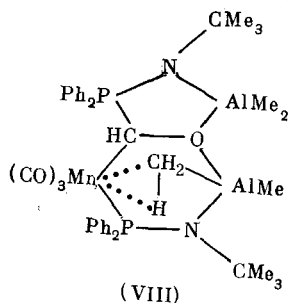
При УФ-облучении $\text{Cr(CO)}_5\text{L}$ ($\text{L} = \text{P(OMe)}_3$) в пентане при 203 К в присутствии 2,4-диметилпента-1,3-диена не получен ожидаемый комплекс $\text{Cr(CO)}_3(\text{L})(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_{12})$, как в случае реакций с другими диенами [56]. Вместо этого в результате отщепления трех групп CO и координации фрагмента $\text{Cr(CO)}_2(\text{L})$ с диеном выделен КМВ строения $\text{Cr(CO)}_2(\text{L})(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_{11}-\mu\text{-H})$, в котором диеновый лиганд связан с Cr через две связи C=C и через мостиковый водород [57]. Аналогично идет фотохимическое декарбонилирование $\text{Cr(CO)}_5\text{L}$, где $\text{L} = \text{CO}$, PMe_3 , или P(OMe)_3 , в присутствии циклогепта-1,3-диена, приводящее к комплексам $\text{Cr(CO)}_2(\text{L})(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_9-\mu\text{-H})$ [58]. В обоих случаях выделенные КМВ охарактеризованы структурно. Термолиз η^3 -аллильного комплекса $\text{Mn(CO)}_4(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCMe}_2)$ в толуоле при 110°С приводит к отрыву CO с образованием смеси изомерных комплексов с мостиковым водородом $\text{Mn(CO)}_3(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCMe}_2-\mu\text{-H})$ [59]. Аналогично идет термическое декарбонилирование епильного комплекса $\text{Mn}(\eta^3\text{-циклогексенил})(\text{CO})_3\text{L}$, где L — фосфин или фосфит [59] (схема 2).

3. Замещение лигандов

Известен ряд примеров образования КМВ в результате замещения лигандов. Один из них, вытеснение двух молекул ацетона 2,3-диметилбутадиеном в комплексе иридия, уже упоминался выше. При взаимодействии солей плоскочадратного катиона $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]^+\text{A}^-$ ($\text{A} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{SbF}_6$) с газообразным H_2 в присутствии 8-метилхинолина

(в CH_2Cl_2 при 0°C) в результате окислительного присоединения H_2 с одновременным вытеснением циклооктадиена получены катионные комплексы Ir^{3+} состава $[\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)(\mu\text{-H}-\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_8\text{N})]^+\text{A}^-$, в которых 8-метилхинолин связан с иридием через азот и один мостиковый атом Н в метильной группе [60].

При взаимодействии $\text{Mo}(\text{Cl})(\text{CO})(\eta^2\text{-C}_2\text{O-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ с диметилдитиокарбаматом натрия в результате замещения одного из лигандов $\text{L}=\text{PMe}_3$ и отрыва NaCl образуется комплекс $\text{Mo}(\text{CO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{L})_2-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H}$, где ацетильная группа связана с Мо через σ -связь $\text{Mo}-\text{C}$ и мостиковый атом Н [61]. Упомянутые выше катионные диенгидридные комплексы $[\text{Ru}(\text{H})(\text{L})_3(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})]^+$ или продукты их внутримолекулярной изомеризации — катионные КМВ с циклооктенильным фрагментом $[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{-}\mu\text{-H})\text{L}_3]^+$ в реакциях с 1,3-диенами (1,3-циклогептадиен, 1,3-циклогексадиен, бутadiен) в результате вытеснения 1,3-циклооктадиена переходят в соответствующие катионные КМВ типа $[\text{Ru}(\text{L})_3(\eta^3\text{-Enyl-}\mu\text{-H})]^+$ $\text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}$, PMe_3 , $\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}$, $\text{P}(\text{OMe})\text{Ph}_2$ [62]. Получены и структурно охарактеризованы КМВ, образующиеся в следующих превращениях: соконденсация паров хрома с 1,3- или 1,5-циклооктадиеном в присутствии PF_3 приводит к образованию комплекса $\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{-}\mu\text{-H})(\text{PF}_3)_3$ [63]; в реакции $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ с двумя молями лиганда $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CMe}_3)\text{AlMe}_2$ образуется бициклический комплекс (VIII) [64, 65]:

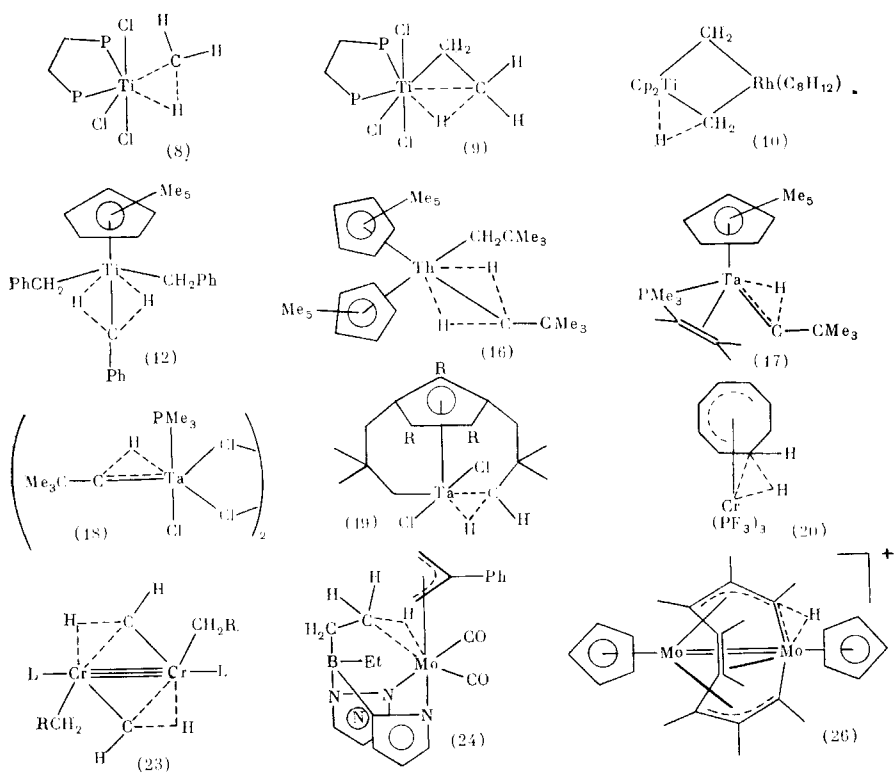


Предполагается, что образующиеся при одноэлектронном электрохимическом окислении 18-электронных комплексов $(\eta\text{-Cr})_2\text{W}(\text{R})(\text{R}')$, где R и R' — алкил или арил, 17-электронные катион-радикалы могут стабилизироваться путем образования трехцентровых трехэлектронных связей $\text{W}\cdots\text{H}-\text{C}$ с α - или β -атомом водорода остатка R [66]. Образование катионных или нейтральных КМВ в реакциях протонирования суммировано в табл. 1. Известна и обратная реакция — депротонирование нейтрального кластера с образованием анионного КМВ. Показано, что нейтральный тетраэдрический кластер $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu^3\text{-HC})$, не содержащий агостических атомов Н, в растворах находится в равновесии еще с двумя изомерными ему кластерами $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu^3\text{-HC-}\mu\text{-H})$ (изомер (А)) и $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-HC-}\mu\text{-H}_2)$ (изомер (Б), агостические атомы Н выделены курсивом). В изомерах (А) и (Б) имеются соответственно одна и две 2e, 3c-связи $\text{Fe}\cdots\text{H}-\text{C}$. При депротонировании $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\cdot(\mu\text{-H})_3(\mu^3\text{-HC})$ действием избытка $(\text{PPh}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ образуется анионный КМВ $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-HC-}\mu\text{-H})^-$ [67].

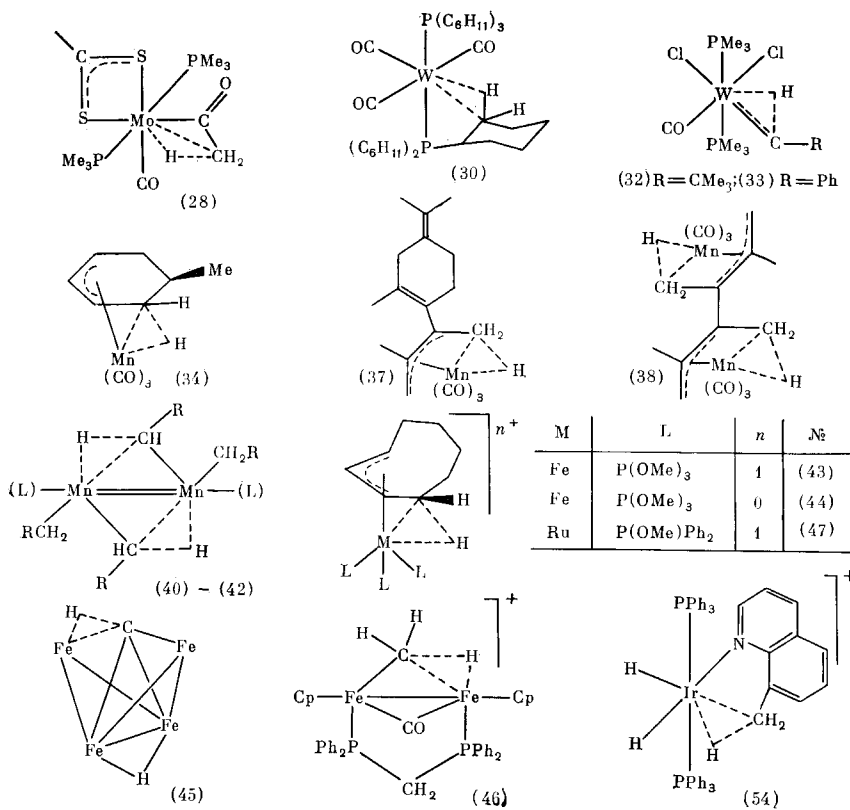
IV. СТРОЕНИЕ В КРИСТАЛЛЕ ПО ДАННЫМ СТРУКТУРНЫХ МЕТОДОВ

Идентификация мостиковых 2e, 3c-связей $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ в кристалле основана исключительно на данных структурных методов исследования — рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов (ДН). На схеме 3 приведены формулы ряда структурно охарактеризованных КМВ, а в табл. 2 суммированы некоторые кристаллохимические данные мостиковых фрагментов $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$: расстояния $\text{M}\cdots\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{M}-\text{C}$, угол $\text{M}-\text{H}-\text{C}$. Понимание тонких особенностей строения КМВ как целого класса комплексов с новым типом координации водорода связи $\text{C}-\text{H}$

Схема 3



Нумерация соединений совпадает с табл. 2



№ п/п	Соединение	Метод	Расстояние, Å			Угол M...H—C, град	r _A [60]	Ссылки
			M...H	M—C	C—H			
1	Y (C ₆ Me ₅) ₂ N(SiMe ₃) (SiMe ₃ CH ₂ -μ-H)	PCA	2,45; 3,00	2,970	1,00; 1,06	110,4; 101,6	—	[68]
2	Y (C ₆ Me ₅) ₂ C-μ-H (SiMe ₃) (SiMe ₃ CH ₂ -μ-H ₂)	PCA	2,53 (C-μ-H)	2,468	—	84	—	[68]
			2,45; 3,00 (SiCH ₃ -μ-H)	2,878	—	—	—	[68]
3	Nd (η ⁵ , η ⁵ -C ₅ Me ₅ SiMe ₃ C ₅ Me ₄) C-μ-H (SiMe ₃) ₂	PCA	—	2,862	—	—	—	[69]
4	Sm (C ₅ Me ₅) ₂ (o, μ-HC ₆ H ₄ N=NC ₆ H ₅ -o, μ-H) Sm (C ₅ Me ₅) ₂	PCA	2,29	—	—	—	—	[70]
5	Yb (C ₅ Me ₅) ₂ [(μ-H)-C≡CH ₂] Pt (PPh ₃) ₂	PCA	2,58; 2,64	2,770; 2,793	—	—	—	[71]
6	Yb (Dmpe) [N (SiMe ₃) ₂] ₂	PCA	2,77; 2,86	3,04	—	—	—	[72]
7	Cl ₂ (CH ₃) Ti (μ-Cl) ₂ Ti (CH ₂ -μ-H) Cl ₂	PCA	1,92	2,068	1,19	78	—	[73]
8	Ti (CH ₂ -μ-H) (Dmpe) Cl ₃	PCA	2,03	2,149	1,00	80	0,69	[74]
		ДН	2,447	2,122	1,095	93,5	—	[75]
9	Ti (CH ₂ CH ₂ -μ-H) (Dmpe) Cl ₃	PCA	2,22	2,524	1,04	88	0,98	[75, 76]
10	Ti (Cp) ₂ (CH ₂ -μ-H) (μ-CH ₂) Rh (C ₈ H ₁₂)	PCA	2,024	2,294	0,98	61	—	[77]
11	TiMe _{1,3} Cl _{0,7} (Dmpe) ₂	PCA	—	2,351	—	—	—	[78]
12	Ti (η-C ₅ Me ₅) (CH ₂ Ph) ₃	PCA	2,32; 2,37	2,081	—	—	—	[79]
13	Zr (Cp) ₂ (Cl) (μ-MeCH) Zr (Cl) (C ₅ H ₄ Me) ₂	PCA	2,211	2,585	1,018	99,7	—	[80]
14	Zr (Dmpe) (CH ₂ SiMe ₃) ₄	PCA	2,48	2,215	—	—	—	[81]
15	[Hf (η-C ₅ Me ₅) Cl—μ-(CHCH ₂ CMe=CMeCH ₂) ₂]	PCA	2,21	2,134	—	—	—	[82]
16	Th (η-C ₅ Me ₅) ₂ (CH ₂ CMe ₃) ₂	ДН	2,597; 2,648	2,456	1,114; 1,122	—	—	[83]
17	Ta (η-C ₅ Me ₅) (CHCMe ₃) (η-C ₂ H ₄) (PMe ₃)	ДН	2,042	1,946	1,135	—	0,61	[84, 85]
18	[Ta (CHCMe ₃) (PMe ₃) Cl ₃] ₂	ДН	2,119	1,898	1,131	—	0,68	[84, 85]
19	Ta (η-C ₅ R ₃) (CH ₂ CMe ₃ CH ₂) ₂ Cl ₂	PCA	2,30	2,176	1,102	—	—	[86]
20	Cr (η-C ₈ H ₁₀ -μ-H) (PF ₃) ₃	PCA	1,8	2,352	—	—	—	[63]
21	Cr (η ⁴ -C ₇ H ₁₁ -μ-H) (CO) ₂ P (OMe) ₃	PCA	1,94	2,399	—	101,1	—	[57]
22	Cr (η ⁴ -1,3-цикло-C ₇ H ₉ -μ-H) (CO) ₂ PMe ₃	PCA	1,85	2,355	1,16	100,4	—	[58]
23	Cr ₂ (CH ₂ SiMe ₃) ₄ (PMe ₃) ₂	PCA	2,236; 2,262	2,266 cp	0,910; 1,018	—	—	[87]
24	Mo [B (Pir) ₂ (Et) (CH ₂ CH ₂ -μ-H)] (CO) ₂ (η ³ -C ₃ H ₄ Ph)	PCA	2,27	3,055	0,97	136	1,12	[19]
25	Mo (Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ (CO)	PCA	2,98	—	—	—	—	[88]
26	[Mo ₂ (η-C ₈ Me ₈ -μ-H) (Cp) ₂] ⁺	PCA	1,88	2,196	0,89	99	0,61	[29, 30]
27	[Mo (η-C ₉ H ₇) (η, σ-C ₁₂ H ₁₃ -μ-H)] ⁺	PCA	1,80	2,391	1,08	110	—	[31]
28	Mo (COCH ₂ -μ-H) (S ₂ CNMe ₃) (CO) (PMe ₃) ₂	PCA	2,06	2,60	1,00	111	0,84	[61]
29	WRe (μ-H-CHC ₆ H ₄ Me) (Me ₂ PCH ₂ PMe ₂) (CO) ₇	PCA	2,08	2,541	0,86	113	—	[33]

Расстояния М...Н и С—Н в комплексах с мостиковым водородом по данным метода дифракции нейтронов

Соединение	Расстояние М...Н, Å	r_M , Å	$r_M + r_H$, Å	Расстояние С—Н, Å	Ссылки
Ti(CH ₂ -μ-H) (Dmpc)Cl ₃	2,447 (3)	1,56	1,93	1,095 (3)	[75]
Ta(η-C ₅ Me ₅)(CHCMe ₃)(C ₃ H ₄)PMe ₃	2,042 (5)	1,66	2,03	1,135 (5)	[84, 85]
Th(η-C ₅ Me ₅) ₂ (CH ₂ CMe ₃) ₂	2,597 (9); 2,648 (9)	1,73	2,10	1,114 (9); 1,122 (8)	[83]
[Ta(CHCMe ₃)(PMe ₃)Cl ₃] ₂	2,119 (4)	1,66	2,03	1,131 (3)	[84, 85]
Mn(η ³ -MeC ₆ H ₇ -μ-H)(CO) ₃	1,84 (1)	1,38	1,75	1,19 (1)	[95]
[Fe(η ³ -C ₈ H ₁₂ -μ-H)(P(OMe) ₃) ₃] ⁺	1,874 (3)	1,34	1,71	1,164 (3)	[100, 101]
Fe ₂ (μ-CH)(H)(CO) ₁₂	1,753 (4)	1,34	1,71	1,191 (4)	[104]

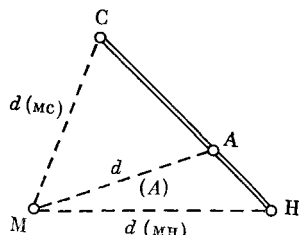
Примечание: Средняя оценка ковалентного радиуса r_{Th} , исходя из значений длин связей Th—C 2,543 (4) и 2,456 (4) Å и радиуса $r_C=0,77$ Å

с металлом стало возможным лишь после 1979—1981 гг. в связи с значительным повышением точности метода РСА и появлением ряда пионерских работ, в которых установлена структура КМВ, содержащих Та [84, 85], Mn [35, 95] и Fe [100, 101].

Можно выделить следующие характерные особенности мостиковых фрагментов М...Н—С. Расстояния М...Н для мостиковых атомов водорода фрагмента СН_п ($n=2, 3$) увеличены в среднем на 10—20% по сравнению с обычными интервалами значений М—Н для концевых гидридо-лигандов (по данным обзора [7]). Известно, что расстояния С—Н, определенные из данных РСА, всегда занижены на 0,1—0,15 Å в силу особенностей самого метода. Поэтому можно сравнивать лишь расстояния С—Н, полученные методом ДН, из которых следует, что связи С—Н, координированные с металлом, растянуты (разрыхлены). Расстояния С—Н в КМВ по данным ДН равны 1,10—1,19 Å, что ~на 5—10% больше, чем среднее значение расстояния С—Н для sp^3 -углерода (1,08—1,09 Å).

В табл. 3 расстояния М...Н, полученные методом ДН, сопоставлены с суммами ковалентных радиусов М (по данным [118, 119]) и Н (0,37 Å), а также приведены длины связей С—Н из данных ДН. Кроме комплексов металлов IV группы (Ti, Th) расстояния М...Н менее, чем на 10% превышают сумму ковалентных радиусов М и Н. По-видимому на этом основании можно сделать вывод, что мостиковые связи М...Н, по крайней мере в приведенных случаях, хотя и несколько растянуты, но не очень сильно отличаются от концевых связей М—Н в гидридных комплексах металлов.

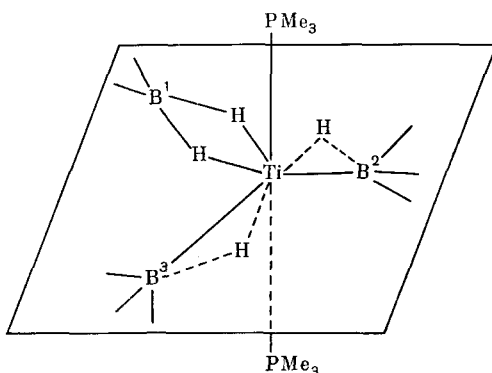
В работе [60] предложен способ оценки силы взаимодействия С—Н-связи с металлом и прочности образующейся связи. Из экспериментально найденных расстояний $d(MH)$, $d(MC)$ и $d(CH)$ и безразмерной константы $a=0,28$ (отношение ковалентного радиуса Н к длине «обычной» sp^3 -связи С—Н) вычисляют расстояние (d_A) между атомом металла и точкой А, где, по предположению авторов, находится центр пары электронов связи С—Н, за счет которой происходит координация с вакантной орбиталью металла.



Чтобы иметь возможность сравнивать комплексы разных металлов, за критерий оценки принята разность $r_A = d_A - r_M$, где r_M — ковалентный

радиус металла. Величину r_A предложено рассматривать в качестве некоего «ковалентного радиуса» связывающей пары электронов. Чем больше r_A , тем слабее взаимодействие $M \cdots H-C$. Значения r_A приведены в табл. 2. Условно можно выделить три группы соединений. Наиболее прочными в рамках данного подхода являются мостиковые связи для $Fe_4(\mu-CH)(H)(CO)_{12}$, $[Mo_2(\eta-C_8Me_8-\mu-H)(Cr)_2]^+$, $[Ta(CH_3CMe_3)(L)Cl_3]_2$ и $Ti(CH_2-\mu-H)Cl_3(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)$ (значения r_A 0,59—0,69). Менее сильным является мостиковое взаимодействие в $Mn(\eta^3-MeC_6H_7-\mu-H) \cdot (CO)_3$, $[Fe(\eta^3-C_8H_{12}-\mu-H)(P(OMe)_3)_3]^+$, $Mo(COCH_2-\mu-H)(S_2CNMe_2) \cdot (CO)(PMe_3)_2$, $[Ir(PPh_3)_2(H)_2(N,C-8\text{-метилхинолин})]^+$ и $Ti(CH_2CH_2-\mu-H)Cl_3(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)$ (значения r_A 0,75—1,0). Наименее прочными являются мостиковые связи в комплексах $Mo[BEt_2(\text{пиразолил})_2](CO)_2 \cdot (\eta^3-C_5H_5Ph)$, $Pd(PhCH=NMe)_2Cl_2$ и $[M(PPh_2CMe_3)_2]_2$ ($M=Pd, Pt$), где $r_A=1,0-1,6$.

В 1975—1982 гг. Широком и соавт. получено значительное число электронодефицитных комплексов Nb, Ta и W с алкилиденовыми (карбеновыми) лигандами $:CH-CMe_3$, $:CH-Ph$ и др.; структурно охарактеризованные 14е- и 16е-комплексы этого типа приведены в табл. 4, куда для сравнения включены также данные для ряда 18е-комплексов. Выявлены следующие особенности координации алкилиденовых лигандов с электронодефицитным центром. Характер координации (расстояния, углы) очень сильно зависит от того, является ли комплекс 16- или 18-электронным. Алкилиденовые лиганды содержат атом C в sp^2 -гибридизации, идеальной для которой является тригонально-плоская конфигурация с валентными углами, близкими к 120° . Как в 16е-, так и в 18е-комплексах имеют место отклонения от идеальной геометрии с увеличением углов $M-C_\alpha-C_\beta$. Однако для 18е-комплексов величины этих углов не превышают $135-150^\circ$, тогда как в 16е-комплексах искажение существенно выше, и углы $M-C_\alpha-C_\beta$ составляют $160-170^\circ$. Расстояния $M-C_\alpha$ в 18е-комплексах равны $2,03-2,07 \text{ \AA}$, в 16е-комплексах они существенно короче и составляют $1,86-1,96 \text{ \AA}$. В тех случаях, когда локализованы атомы водорода и обнаружены мостиковые фрагменты $M \cdots H-C$ (карбеновый), углы $M-C_\alpha-H$ резко уменьшены, от $90-110^\circ$ до острых углов $70-80^\circ$.



Строение комплекса $(PMe_3)_2Ti(BH_4)_3$ [14]

Все отмеченные выше искажения геометрии в электронодефицитных алкилиденовых комплексах имеют одну причину и вызваны взаимодействием α -атома водорода и электронов связи $C-H$ с металлом. Еще один параметр, который в случае карбеновых лигандов $:C(H)R$ сильно зависит от того, является ли водород связи $C-H$ мостиковым — это величина константы спин-спинового взаимодействия $^1J(^{13}C-H)$ в спектрах ЯМР ^{13}C . Для sp^3 -связей $C-H$ константы обычно равны $120-125 \text{ Гц}$, а для электронодефицитных КМВ характерны аномально низкие величины констант J , равные $50-110 \text{ Гц}$ (см. ниже). Это указывает на ослабление (разрыхление) связи $C-H$ при ее координации с металлом. Перечисленные выше свойства в их совокупности являются характерными признаками наличия мостиковых 2е, 3с-связей $M \cdots H-C$.

Для электронодефицитных комплексов $Mn_2(C_6H_{11})_4(Me_2PCH_2CH_2 \cdot PMe_2)$ [129], $(\eta-C_5Me_5)_2ScCH_2CH_3$ [130], $(\eta^5-C_5Me_5)_2YCH_3 \cdot C_4H_8O$ [131], а также $(\eta^5-C_5Me_5)_2ThCH_2 \cdot (\eta^1:\eta^5-C_5R_2H_5)M(\eta^5-C_5R_2H_5)Me$, (где $M=Zr$, или Ni) [132] выполнен РСА, но из-за структурной неупорядоченности в кристалле не удалось сделать четкие выводы о наличии или отсутствии агостического атома H. Для комплекса $Co(\eta-C_5H_5)(\eta-Et_4C_2B_2CHMe)$ по

Таблица 4

Некоторые структурные параметры карбеновых лигандов :C(H)—CMe₃
и :C(H)—Ph в 14-, 16- и 18-электронных комплексах Ta и W

Соединение	Углы, град.		Расстояние M—C _α , Å	J(¹³ C—H), Гц	Ссылки
	M—C _α —C _β	M—C—H			
Формально 14- и 16-электронные комплексы					
Ta(η-C ₅ Me ₅)(CHCMe ₃)(C ₂ H ₅)PMe ₃	170,0	78,1	1,946	74	[85]
Ta(CHCMe ₃) ₂ (η-C ₆ Me ₃ H ₂)(PMe ₃) ₂	168,9	*	1,932	91	[120]
	154,0		1,955	104	
Ta(η-C ₅ Me ₅)(CHPh)(CH ₂ Ph) ₂	166,0	*	1,883	82	[121]
[Ta(CHCMe ₃)(PMe ₃)Cl ₃] ₂	161,2	84,8	1,898	101	[85]
[Ta(CHCMe ₃)(CH ₂ CMe ₃)(PMe ₃) ₂] ₂ (N ₂)	160,3	*	1,937	91 [123]	[122]
	158,5		1,932		
W(CHCMe ₃)(CO)(PMe ₃) ₂ Cl ₂	168,7	72,2	1,859	73	[91, 92]
W(CMe ₃)(CHCMe ₃)(CH ₂ CMe ₃)(Dmpe)	150,4	*	1,942	90 [125]	[124]
W(CHPh)(CO)(PMe ₃) ₂ Cl ₂	164,6	74,6	1,860	82	[93]
18-электронные комплексы					
Ta(η-C ₅ H ₅) ₂ (CHCMe ₃)Cl	150,4	111	2,030	121	[126]
Ta(η-C ₅ H ₅) ₂ (CHPh)(CH ₂ Ph)	135,2	*	2,070	127	[127]
Ta(η-C ₅ H ₅) ₂ (CH ₂)(CH ₃)	—	*	2,026	132	[128]
W(CHPh)(PhC≡CPh)(PMe ₃) ₂ Cl ₂	138	92,1	2,05	126	[93, 94]

* Атомы водорода не локализованы

Таблица 5

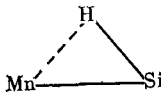
Структурные данные комплексов с двумя мостиковыми атомами водорода

Параметр	Метод	Мостиковая CH ₂	Немостиковые CH ₃
Ti (η-C ₅ Me ₅) (CH ₂ Ph) ₃ [79]			
Расстояние Ti—C _α , Å	PCA	2,081 (10)	2,156(10); 2,140 (10)
Расстояние Ti—H, Å	»	,32 и 2,37	2,57—2,66
Угол Ti—C _α —C _β , град.	»	139,0 (7)	114,0; 113,9
Th (η-C ₅ Me ₅) ₂ (CH ₂ CMe ₃) ₂ [83]			
Расстояние Th—C _α , Å	ДН	2,456 (4)	2,543 (4)
Расстояния Th—H, Å	»	2,597 (9); 2,648 (9)	2,996 (9); 2,956 (9)
Расстояния C _α —H	»	1,114 (9); 1,122 (8)	1,079 (11); 1,095 (8)
Угол Th—C _α —C _β , град.	»	158,2 (3)	132,1 (3)
Угол Th—C _α —H, град.	»	84,1 (5); 87,1 (5)	104,2 (6); 101,1 (5)

той же причине не удалось однозначно установить, образуется ли мостиковая связь Co...H—C или Co...H—B [133].

В комплексах Ti(η-C₅Me₅)(CH₂Ph)₃ [79] и Th(η-C₅Me₅)₂(CH₂CMe₃)₂ [83] показана возможность одновременной координации с одним и тем же атомом металла сразу двух мостиковых атомов водорода фрагмента M—CH₂. В этих случаях в молекуле имеются одновременно мостиковые и немостиковые фрагменты CH₂, параметры которых резко различаются. Расстояния M—C и C—H существенно короче именно для группы CH₂, участвующей в мостиковом взаимодействии, по сравнению с немостиковыми CH₂ (табл. 5).

Образование 2e-, 3s-связей M...H—Э в комплексах переходных металлов не ограничено только связями с углеродом. Получен и структурно охарактеризован целый ряд циклопентадиенильных производных Mn типа Mn(η-C₅H₅)(CO)₂(SiR₃)H, в которых имеется мостиковый водород

и фрагмент  (табл. 6). При переходе от SiCl₃ к Si(Me)₃

Структурные данные силегидридных комплексов металлов с трехцентровыми связями $M \cdots H-Si$

Соединение	Метод	Расстояния, Å			Угол $M-H-Si$, град.	Ссылки
		$M-H$	$M-Si$	$Si-H$		
$Mn(\eta-MeC_5H_4)(CO)_3(SiCl_3)(\mu-H)$	PCA	1,47 (3)	2,254 (1)	1,79 (4)	—	[134]
$Mn(\eta-C_5H_5)(CO)_3(SiCl_3Ph)(\mu-H)$	PCA	1,49 (6)	2,310 (2)	1,79 (6)	—	[136]
$Mn(\eta-C_5H_4Me)(CO)_2(SiFPh_3)(\mu-H)$	ДН	1,569 (4)	2,352 (4)	1,802 (5)	88	[135], [136]
$Mn(\eta-C_5H_4Me)(CO)(L)(SiHPh_2)(\mu-H)$ ($L = PMe_3$)	PCA	1,49 (4)	2,327 (1)	1,78 (4)	91	[136]
$Mn(\eta-C_5Me_5)(CO)_2(SiHPh_2)(\mu-H)$	PCA	1,52 (3)	2,395 (1)	1,77 (3)	93	[136]
$Mn(\eta-C_5H_5)(CO)_2(SiPh_3)(\mu-H)$	PCA	1,55 (4)	2,424 (2)	1,76 (4)	—	[137]
$Mn(\eta-C_5H_4Me)Mn(CO)_2(SiR_3)(\mu-H)$ [$SiR_3 = Si(Me)(Ph)(\alpha\text{-нафтил})$]	PCA	—	2,461 (7)	—	—	[138]
$Mn(\eta-MeC_5H_4)(CO) \times$ $\times (Ph_2PCH_2CH_2SiMe_3-\mu-H)$	PCA	1,53 (4)	2,547 (2)	1,75 (4)	97	[139]
$Cr(\eta-C_6Me_6)(CO)_2(SiPh_2H)(\mu-H)$	PCA	1,61 (4)	2,456 (1)	1,61 (4)	—	[140]

(нафтил)Ph и $SiPh_3$ расстояния $M-H$ и $M-Si$ несколько возрастают, а расстояния $Si-H$ практически не изменяются. Недавно получены комплексы $Ti(BH_4)_3(PR_3)_2$, где $R=Me$ или Et . По данным PCA комплекс с PMe_3 содержит две 2e, 3s-связи $Ti \cdots H \cdots BH_3$ [141]. Молекула этого комплекса имеет строение тригональной бипирамиды с двумя лигандами PMe_3 в апикальных положениях (рисунок). Из трех групп BH_4 в экваториальной плоскости одна координирована обычным способом, через два мостиковых атома H (расстояния $Ti-H$ 1,90(7) Å; $B(1)-H$ 1,03(7) Å; несвязывающее расстояние $Ti \cdots B(1)$ 2,40(1) Å). Две другие группы BH_4 связаны с Ti двумя трехцентровыми связями $Ti \cdots H-B(2,3)$ с участием только одного атома H от каждой группы BH_4 : расстояния $Ti-B(2,3)$ 2,27(1) Å; $Ti \cdots H$ 1,73(7) Å — на 0,17 Å короче, чем при связывании по типу $Ti(\mu-H)_2B$. Расстояния от Ti до двух других атомов H в BH_3 равны 2,25(7) и 2,68(7) Å, что на $\sim 0,5$ и $0,9$ Å превышает расстояние до мостикового атома H. Мостиковые связи $M \cdots H-B$ (где $M=Mo, W, Fe, Ru, Rh$) имеются в ряде комплексов переходных металлов с карборанильными лигандами различного типа, охарактеризованных структурными методами [142—146].

V. СТРОЕНИЕ В РАСТВОРАХ

Для идентификации и исследования КМВ в растворах основное значение имеют методы спектроскопии ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{31}P , и в некоторых случаях — ИК-спектроскопии в области частот $\nu(C-H)$.

Атомы H фрагментов CH_3 , CH_2 и CH , участвующих в мостиковом взаимодействии с металлом, дают в спектрах ПМР сигналы в области сильных полей (δ от 0 до -15 м. д.), т. е. в той же области, где находятся сигналы от концевых гидридо-лигандов. Поэтому по спектрам ПМР различить оба типа атомов H нельзя. Для комплексов Ti, Ta и Nb, где атом металла имеет малое число d -электронов, смещение в сильное поле сигналов от протонов и ядер ^{13}C фрагментов $M \cdots H-SiH_n$ обычно выражено слабее, или вообще не наблюдается. Для групп $M \cdots H-SiH$ характерны аномально низкие константы $^1J(^{13}C-H)$ в спектрах ЯМР ^{13}C , равные 50—110 Гц, что, вероятно, указывает на меньшую прочность мостиковых $C-H$ -связей по сравнению с обычными.

Из данных PCA (табл. 2) следует, что в КМВ координированные с металлом связи $C-H$ растянуты, а водород приближен к металлу. Растяжение связи $C-H$ приводит к ее ослаблению и уменьшению силовой постоянной валентного колебания $C-H$. Частоты $\nu(C-H)$ для мостикового водорода в КМВ равны 2200—2700 cm^{-1} , что на 100—600 cm^{-1}

Константы $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ и частоты $\nu(\text{C}-\text{H})$ в комплексах с мостиковыми связями $\text{M} \cdots \text{H}-\text{C}$

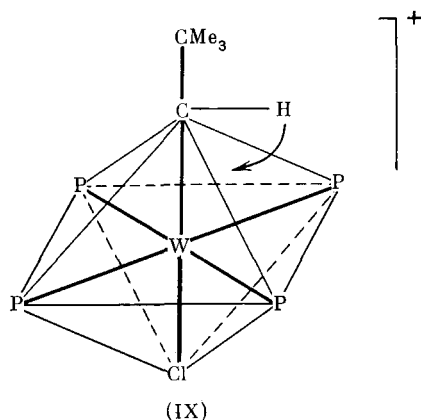
Соединение	$J(^{13}\text{C}-\text{H}),$ Гц	$\nu(\text{C}-\text{H}), \text{см}^{-1}$	Ссылки
$\text{Y}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H})$	116	—	[68]*
$\text{Y}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{C-}\mu\text{-H}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H})$	84	—	[68]*
$\text{Y}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	108	2770	[131]*
$\text{Sc}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{R}$			
$\text{R}=\text{Me}$	111	—	[130]*
$\text{R}=\text{Et}$	122	2593, 2503, 2440	[130]*
$\text{R}=\text{Pr}$	117	—	[130]
$\text{Nd}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{C-}\mu\text{-H}(\text{SiMe}_3)_2$	90	—	[147]*
$\text{TiMe}_{1,3}\text{Cl}_{0,7}(\text{Dmpe})_2$	—	2750	[78]*
$\text{TiCp}_2(\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_2)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})$	88	2460	[77]*
$[\text{Hf}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}-\mu\text{-}(\text{CHCH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2)]_2$	94	—	[82]*
$\text{Hf}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{R}$			
$\text{R}=\text{Me}$	112	—	[148]
$\text{R}=\text{Et}$	121	2600, 2500, 2440	[148]
$\text{R}=\text{CH}_2\text{CMe}_3$	104	—	[148]
$\text{Th}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}$	104	—	[83]
$\text{Th}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	99	—	[83]
$\text{Th}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$	97	—	[83]*
$\text{Th}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{CH}_2\text{-(}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$			
$\text{M}=\text{Zr}$	89	—	[132]
$\text{M}=\text{Hf}$	84	—	[132]*
$\text{Ta}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)(=\text{CHCMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$	74	2605	[84, 85]*
$[\text{Ta}(=\text{CHCMe}_3)(\text{PMe}_3)\text{Cl}_3]_2$	101	2520	[84, 85]*
$\text{Ta}(=\text{CHCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$	90	—	[149]
$\text{Nb}(=\text{CHCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$	101	—	[149]
$\text{Ta}(=\text{CHCMe}_3)_2(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{PMe}_3)_2$	98 и 96	—	[150]
$\text{Ta}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(=\text{CHCMe}_3)_2(\text{PMe}_3)$	97 и 90	—	[150]
$\text{Ta}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(=\text{CHCMe}_3)(\text{X})(\text{Y})$	76—84	2420—2525	[151]
$\text{X, Y} = \text{Cl, Br, Me, CH}_2\text{CMe}_3$			
$\text{M}(=\text{CHR})\text{L}_2\text{X}_3, \text{M} = \text{Nb, Ta, R} = \text{алкил, Ph; L} = \text{фосфин; X} = \text{Cl, Br}$	70—100	2400—2700	[152]
$\text{Ta}(=\text{CHCMe}_3)(\text{PMe}_3)_3(\text{Cl})(\text{H})$	72	2440	[153]
$\text{Ta}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)(=\text{CHCMe}_3)(\text{PMe}_3)(\text{Cl})\text{H}$	72	2525	[153]
$\text{Ta}(=\text{CHCMe}_3)(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}$	69	2200	[153]
$\text{Ta}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(=\text{CHPh})(\text{X})(\text{Y})$	82—91	—	[121]
$\text{X, Y} = \text{Cl или CH}_2\text{Ph}$			
$\text{Ta}(=\text{CHCMe}_3)(\text{Dmpe})_2\text{Cl}$	57	2200	[154]
$\text{Ta}(=\text{CHCMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$	80	—	[155]
$\text{W}(=\text{CCMe}_3)(=\text{CHCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{Dmpe})$	90	—	[125]*
$\text{W}(=\text{CHCMe}_3)(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}_3(\text{H})$	84	2395	[91]
$\text{W}(=\text{CHCMe}_3)(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$	73	—	[91, 92]*
$\text{W}(=\text{CHCMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$	70	—	[91]
$\text{W}(=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2$	83	—	[93, 94]*
$\text{W}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	—	2552	[90]*
$\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_3(=\text{CH}_2)$	110	—	[156]
$\text{Mn}_2(\text{CH}_2\text{R})_4\text{L}_2$	—	2700—2772	[99]*
$\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{CMe}_3, \text{Ph; L} = \text{PMe}_3, \text{PMePh}_2$			
$\text{Fe}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_9\text{-}\mu^3\text{-(CH-}\mu\text{-H)}$	89	—	[67]
$\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\text{-}\mu^3\text{-(CH-}\mu\text{-H}_2)$	98	—	[67]
$[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\text{-}\mu^3\text{-(CH-}\mu\text{-H)}]^-$	60	—	[67]
$[\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_7\text{-}\mu\text{-H})(\text{Me}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}]^+$	118	2300—2360	[166]

* Строение установлено структурными методами.

ниже, чем обычно (2800—3000 см^{-1}). Низкие константы $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ и резкое понижение частот $\nu(\text{C}-\text{H})$ достаточно надежно указывают на уменьшение порядка связей $\text{C}-\text{H}$ при координации с металлом. Оба эти эффекта четко выражены в ЯМР- и ИК-спектрах 14-е и 16е-алкилиденовых комплексов Nb, Ta и W с лигандами $:\text{CH}-\text{CMe}_3$ и $:\text{CH}-\text{Ph}$, а также

родственных угловых сэндвичей Ti и Th (табл. 7). Несколько алкилиденовых комплексов Ta и W охарактеризованы структурно (см. табл. 4), и в них обнаружены мостиковые атомы Н. На основании близких значений констант $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ и частот $\nu(\text{C}-\text{H})$ можно предположить, что и в других комплексах, приведенных в табл. 7, также искажается геометрия с наклоном α -атома Н к металлу и образованием мостиковых связей $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$.

При протонировании ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ или CF_3COOH) 18е-карбиновый комплекс $\text{L}_4(\text{Cl})\text{W}\equiv\text{CCMe}_3$ переходит в катионный 16е-карбеновый комплекс $[\text{L}_4(\text{Cl})\text{W}=\text{CH}-\text{CMe}_3]^+$ (IX) (везде $\text{L}=\text{PMe}_3$), в котором α -атом Н карбенового лиганда взаимодействует с одной из граней $\text{C}-\text{P}-\text{P}$ октаэдра и с атомом W [157]:



Спектральные данные для (IX) и изоэлектронного с ним нейтрального комплекса $\text{L}_4(\text{Cl})\text{Ta}=\text{CH}-\text{CMe}_3$ (X) [153] близки:

Соединение	$\delta(\text{CH})$ при 295 К, м. д.	$J(\text{H}-^{31}\text{P})$, Гц	$J(^{13}\text{C}-\text{H})$, Гц	Ссылки
$[\text{L}_4(\text{Cl})\text{W}=\text{CH}-\text{CMe}_3]^+$	—8,4 (квинтет)	9	45	[157]
$\text{L}_4(\text{Cl})\text{Ta}=\text{CH}-\text{CMe}_3$	—7,4 (квинтет)	6	69	[153]

Комплексы (IX) и (X) — стереохимически нежесткие соединения, но при 295 К быстрая в шкале времени ЯМР миграция Н между четырьмя гранями $\text{C}-\text{P}-\text{P}$ приводит к кажущейся эквивалентности четырех атомов Р.

В 16е-катионах $[\text{L}_4(\text{X})\text{W}=\text{CH}_2]^+$, где $\text{X}=\text{Cl}$ [157] или I [158], образующихся при протонировании карбиновых комплексов $\text{L}_4(\text{X})\text{W}\equiv\text{CH}$, при 298 К оба атома Н метиленового лиганда из-за быстрого обмена дают один усредненный сигнал (δ —0,16 и —0,80 м. д.), расщепленный в квинтет. При охлаждении до 165 или 153 К оба атома Н становятся неэквивалентными и дают два различных сигнала: для атомов Н, взаимодействующих с гранью $\text{C}-\text{P}-\text{P}$ и атомом W химические сдвиги δ —7,67 и —9,00 м. д. соответственно; для соединения с $\text{X}=\text{Cl}$ атом Н, не взаимодействующий с W, дает сигнал при δ 7,05 м. д., а в случае $\text{X}=\text{I}$ сигнал этого атома Н замаскирован сигналом от растворителя. Для комплекса с $\text{X}=\text{I}$ выполнен РСА, но атомы Н не локализованы [159].

Большинство КМВ содержат группы CH_3 или CH_2 и являются стереохимически нежесткими комплексами (см. ниже), в спектрах ЯМР которых имеются обратимые температурные зависимости (ТЗ). В условиях быстрого обмена два или три протона групп CH_2 или CH_3 эквивалентны и дают один усредненный сигнал в области δ 0÷—3 млн. д., а ядро С в спектрах ЯМР ^{13}C проявляется биномальным 1:2:1-триплетом или 1:3:3:1-квадруплетом с усредненной константой J 120—130 Гц. При медленном обмене два протона группы CH^aH^b неэквивалентны, образуют систему АВ (или АХ) и дают два дублета с геминальной константой $J(\text{H}, \text{H})$ 15—30 Гц. Три неэквивалентных протона $\text{CH}^a\text{H}^b\text{H}^c$ образуют трехспиновую систему АВС и дают три мультиплета, причем сигнал от

Данные спектров ПМР и ЯМР ^{13}C для комплексов с мостиковыми атомами водорода

Таблица 8

Соединение	Группа	Спектры ПМР					Спектры ЯМР ^{13}C				Ссылки
		Быстрый обмен		Медленный обмен			$T, ^\circ\text{C}$	$\delta(^{13}\text{C}), \text{ м. д.,}$ мультиплет- ность*	$J(^{13}\text{C}-\text{H}), \text{ Гц}$		
		$T, ^\circ\text{C}$	$\delta(\text{H}),$ м. д.	$T, ^\circ\text{C}$	$\delta(\text{H}^a),$ м. д.	$\delta(\text{H}^b \text{ и } \text{H}^c),$ м. д.			(H ^a)	(H ^b и H ^c)	
$\text{Ti}(\text{CH}_2-\mu-\text{H})(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{Cl}_3$	CH_3	-90	2,29	—	—	—	-90	87,5 (к)	129,5		[75]
$\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{CH}_2-\mu-\text{H})(\mu-\text{CH}_2)\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})$	CH_3	25	-3,13	-90	-12,15	1,28	-90	51,1 (дт)	88	127	[77]
$\text{Ta}(\eta^5-\text{C}_6\text{R}_3(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)_2)\text{Cl}_2$	CH_2	—	—	-70	0,33	4,03	—	—	—	—	[86]
$\text{Cr}(\eta^5-\text{C}_8\text{H}_{10}-\mu-\text{H})(\text{PF}_3)_3$	CH_2	—	—	-50	-12,58	-0,09	-80	1,9 (дл)	88	144	[63]
$\text{Cr}(\eta^4-\text{C}_7\text{H}_{11}-\mu-\text{H})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$	CH_3	-33	-3,75	-148	-10,03	0,12 и -1,58	—	—	—	—	[57]
$\text{Cr}(\eta^4-1,3\text{-цикло-}\text{C}_7\text{H}_9-\mu-\text{H})(\text{CO})_3$	CH_2	-33	-4,27	-143	-10,10	1,88	-33	26,43 (дл)	110	134	[58]
$\text{Cr}(\eta^4-1,3\text{-цикло-}\text{C}_7\text{H}_9-\mu-\text{H})(\text{CO})_2\text{PMe}_3$	CH_2	-33	-5,67	-148	-10,66	1,70	-33	25,51 (дл)	107	133	[58]
$\text{Cr}(\eta^4-1,3\text{-цикло-}\text{C}_7\text{H}_9-\mu-\text{H})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3^{**}$	CH_2	-33	-5,04	-148	-11,06	1,84	-33	25,63 (дл)	104	132	[58]
		-33	-3,48		-10,86	1,64	-33	27,68	108	132	[58]
$[\text{Mo}(\eta^3-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2-\mu-\text{H})(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{PMe}_3)_2]^+$	CH_3	23	-3,05	-90	-9,16	0,8 и -0,8	-90	-3,9 (дт)	84	144	[32]
$\text{Mo}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{CHMeCH}_2-\mu-\text{H})$	CH_3	-50	-2,90	-120	-8,43	0,5 и -0,9	-60	7,3 (к)	122		[160]
							-115	7,3 (дт)	88	138	
$\text{WRe}(\mu-\text{CHR}-\mu-\text{H})(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)(\text{CO})_7$	CH_2	—	—	-20	-3,69	3,25	-20	18,2 (дл)	81	131	[33]
$\text{Mn}(\eta^3-\text{C}_6\text{H}_8-\mu-\text{H})(\text{CO})_3$	CH_2	-9	-5,7	-99	-12,8	1,6	-100	14,0 (дл)	85	146	[35]
$\text{Mn}(\eta^3-\text{CH}_2\text{CHCMeCH}_2-\mu-\text{H})(\text{CO})_3^{***}$	CH_3	25	-4,4	-100	-12,0	0,4 и -1,4	-90	-4,7 (дт)	89	139	[59]
	CH_3	25	-4,2	-100	-11,8	— и -1,3	-90	0,5	—	—	[59]
$\text{Mn}(\eta-\text{C}_{15}\text{H}_{23})(\text{CO})_3$	CH_3	25	-4,27	-80	-11,82	0,19 и -1,37	—	—	—	—	[97]
$\text{Mn}_2(\mu, \eta-\text{C}_{10}\text{H}_{16})(\text{CO})_6$	CH_3	25	-4,42	-80	-12,42	-0,9 и -2,2	—	—	—	—	[97]
$[\text{Mn}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_7-\mu-\text{H})(\text{Me}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}]^+$	CH_3	-30	-6,23	-130	-15,31	-0,3 и -3,0	-30	35,9 (к)	118		[166]
$[\text{Fe}(\eta^3-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2-\mu-\text{H})(\text{CO})_3]^+$	CH_3	-19	-4,7	-80	-14,6	1,0 и -1,0	-80	-3,0 (дт)	74	146	[21, 25]
$[\text{Fe}(\eta^3-\text{C}_6\text{H}_8-\mu-\text{H})(\text{CO})_3]^+$	CH_2	-15	-6,5	-86	-15,0	2,0	25	24,6 (дл)	78—88	130—140	[25]

Таблица 8 (продолжение)

Соединение	Группа	Спектры ПМР					Спектры ЯМР ^{13}C				Ссылки
		Быстрый обмен		Медленный обмен			$T, ^\circ\text{C}$	$\delta(^{13}\text{C}), \text{ м. д.,}$ мультиплет- ность	$J(^{13}\text{C}-\text{H}), \text{ Гц}$		
		$T, ^\circ\text{C}$	$\delta(\text{H}),$ м. д.	$T, ^\circ\text{C}$	$\delta(\text{H}^a),$ м. д.	$\delta \text{H}^b \text{ и } \text{H}^c),$ м. д.			(H^a)	$(\text{H}^b \text{ и } \text{H}^c)$	
$[\text{Fe}(\eta\text{-CH}_2\text{CHCHCH-}\mu\text{-H})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]^+$	CH_3	22	—5,92	—95	—15,2	—2,0 и —2,4	35 —120	—5,4 (т) —3,9 (дд)	100 129 140	[41]	
$[\text{Fe}(\eta^3\text{-цикло-C}_7\text{H}_{10}\text{-}\mu\text{-H})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]^+$	CH_2	22	—7,14	—80	—15,77	1,2	35 —80	5,0 (т) 7,9 (дд)	80 130 140	[41]	
$[\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_4\text{-}\mu\text{-H})(\text{CO})_3]^+$	CH_2	—	—	—85	—11,16	3,45	—90	9,0 (дд)	81 191	[24]	
$[\text{Fe}_2(\mu\text{-CH}_2\text{-}\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]^+$	CH_3	0	—1,88	—	—	—	0	23,4	120	[39]	
$[\text{Fe}_3(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-CH-}\mu\text{-H})(\text{CO})_9]^-$	CH_2	—	—	—60	—10,1	6,6	—80	118,5 (дд)	67 155	[67]	
$[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{-}\mu\text{-H})(\text{P}(\text{OMe})\text{Ph}_2)_3]^+$	CH_2	34	—1,89	—80	—5,15	0,15	30	27,4	— —	[44]	
$[\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_{10}\text{-}\mu\text{-H})(\text{P}(\text{OMe})\text{Ph}_2)_3]^+$	CH_2	—	—	—90	—8,2	1,5	—20	18,1	— —	[62]	
$[\text{Ru}(\eta\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta\text{-C}_{10}\text{H}_{12}\text{-}\mu\text{-H})]^+$	CH_2	—	—	—80	—10,13	—0,09	—80	2,52 (дд)	78 159	[45]	
$[\text{Os}(\eta\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\eta\text{-C}_{10}\text{H}_{12}\text{-}\mu\text{-H})]^+$	CH_2	—	—	—80	—10,08	0,10	—80	—3,30 (дд)	66 160	[45]	
$[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\eta\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H})]^+$	CH_3	—	—	—80	—12,1	1,48 и 0,46	—90	26,6	67 155	[49]	
$[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3]^+$	CH_3	—20	—4,94	—80	—12,67	—0,5 и —1,8	—80	—5,92	66 146	[50]	
$[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{CHR-}\mu\text{-H})\text{P}(\text{OMe})_3]^+$	CH_3	—	—	—70	—12,1	—0,1 и —0,2	—90	—5,8	61 152	[51]	
$[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H})\text{PPhMe}_2]^+$	CH_3	25	—4,32	—85	—12,4	—0,13 и —0,55	—	—	— —	[52]	
$[\text{Rh}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta\text{-C}_{10}\text{H}_{12}\text{-}\mu\text{-H})]^+$	CH_2	—	—	—80	—7,63	0,65	—80	2,20 (дд)	81 159	[45]	
$[\text{Rh}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta\text{-C}_{10}\text{H}_{12}\text{-}\mu\text{-H})]^+$	CH_2	—	—	—80	—6,83	0,41	—80	6,10 (дд)	83 152	[45]	
$[\text{Ir}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta\text{-C}_{10}\text{H}_{12}\text{-}\mu\text{-H})]^+$	CH_2	—	—	—80	—9,53	0,22	—80	9,02 (дд)	50 165	[45]	
$[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{H})_2(\text{N}, \text{C-8-метилхинолин})]^+$	CH_3	—43	1,1	—	—	—	—	—8,15	— —	[60]	

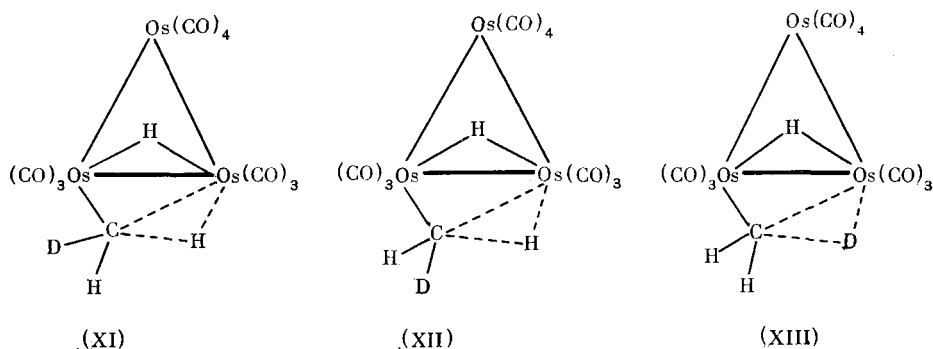
* Здесь к — квадруплет; дд — дублет дублетов; дт — дублет триплетов.

** Комплекс хирален и существует в виде смеси двух диастереоизомеров.

*** Два изомера с разным положением мостикового атома Н.

мостикового протона (H^a) обычно имеет δ —10÷—15 м. д. Резонансный сигнал от ядра С при медленном обмене расщепляется соответственно в дублет дублетов (для CH^aH^b), либо в дублет триплетов (CH^aH^b,c) с разными константами: для мостикового атома H^a $J(^{13}C-H^a)$ 50—110 Гц, для немостиковых H^b и H^c J 130—150 Гц. Сводка данных по спектрам ПМР и ЯМР ^{13}C для КМВ в условиях как быстрого, так и медленного обмена дана в табл. 8.

При замещении Н на D в группах $M\cdots H-CH_n$ ($n=1, 2$) в спектрах ПМР, а также ЯМР 2H наблюдаются дополнительные эффекты. Дейтерирование приводит к необычно большому сдвигу в сильное поле резонансных сигналов от групп CH_2D , CHD_2 и CHD по сравнению с CH_3 и CH_2 ($\Delta\delta$ 0,3—1,2 м. д.), хотя для обычных соединений геминальное замещение Н на D в CH_3 или CH_2 сопровождается лишь очень слабым смещением сигналов ($\Delta\delta$ 0,01—0,03 м. д.). Отмечено заметное влияние замещения Н/D и на константы $J(^{13}C-H)$. Сильная зависимость δ и $\Delta\delta$ от изотопного замещения впервые была обнаружена на примере кластерного комплекса $HOs_3(CO)_{10}(CH_2-\mu-H)$ и получила название «эффекта изотопного возмущения» или изотопного эффекта химического сдвига [161]. Для этого кластера возможны три ротамера, в которых мостиковое положение занято либо Н (ротамеры (XI) и (XII)), либо D (XIII):



В растворе существует равновесие $(XI) \rightleftharpoons (XII) \rightleftharpoons (XIII)$, положение которого зависит от температуры; вклады отдельных ротамеров неодинаковы и распределение отличается от статистического из-за различия в свойствах между Н и D (изотопный эффект). На основании того, что мостиковые связи С—Н или С—D растянуты по сравнению с немостиковыми, а также учитывая различие в нулевых энергиях связей С—Н и С—D, можно заключить, что мостиковое положение будет более предпочтительно для легкого атома Н по сравнению с более тяжелым D. Поэтому каждая из Н-мостиковых форм будет давать больший вклад, чем D-мостиковая форма.

Поскольку связанный с двумя атомами М мостиковый атом Н должен давать сигнал в более сильном поле, чем немостиковый, при неравном количестве отдельных ротамеров сигнал от водородов CH_2D будет расположен в более сильном поле, чем сигнал от CH_3 . Со сдвигом равновесия между ротамерами связана наблюдаемая сильная зависимость δ и $\Delta\delta$ от температуры. Данные по зависимости химических сдвигов от изотопного замещения в КМВ приведены в табл. 9.

Высказано предположение о возможности координации металлического центра с молекулой CH_4 , которая изoeлектронна с анионом BH_4^- , а также с другими алканами [141]. При изучении фотохимических превращений комплексов $(\eta-C_5R_5)M(CO)_2$ (где $R=H$ или Me ; $M=Co, Rh, Ir$) в матрицах при 12 К методами ИК- и УФ-спектроскопии отмечено образование продуктов окислительного присоединения CH_4 , и кроме того образование еще одного типа соединений, для которых предложено строение комплексов с агостическим атомом водорода, $(\eta-C_5R_5)(CO)M\cdots H-CH_3$ [162]. В ряде работ на основании данных по ЯМР-, ИК-,

Зависимость химических сдвигов (δ) в спектрах ПМР от изотопного замещения

Соединение	Группа	δ , м. д.			Ссылки
		CH_3	CH_2D	CHD_2	
$\text{TiCl}_3(\text{Dmpc})(\text{CH}_2-\mu-\text{H})$	CH_3	2,29	1,89	—	[75]
$[\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)(\eta-\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2-\mu-\text{H})(\text{PMe}_3)_2]^+$	CH_3	—3,05	—3,66	—	[32]
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu-\text{CO})(\mu-\text{CH}_2-\mu-\text{H})(\eta-\text{Cp})_2]^+$	CH_3	—1,88	—2,62	—	[39]
$[\text{Fe}_2(\mu-\text{CO})(\mu-\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2-\mu-\text{H})\text{Cp}_2]^+$	CH_3	—2,90	—3,47	—	[42]
$[\text{Ir}(\eta-\text{CH}_2\text{CMeCMeCH}_2-\mu-\text{H})(\text{PPh}_3)_2(\text{H})]^+$	CH_3	—2,23	—2,54	—2,91	[55]
$[\text{Ir}(\text{N}, \text{C}-\mu-\text{H}-8\text{-метилхиолин})(\text{PPh}_3)_2\text{N}_2]^+$	CH_3	1,10	0,96	0,82	[60]
$\text{Os}(\text{H})(\text{CO})_{10}(\text{CH}_2-\mu-\text{H})$	CH_3	—3,67	—4,02	—4,41	[161]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu-\text{H})(\mu^3-\text{HC}-\mu-\text{H}_2)$	CH_3	—8,49	—8,78	—9,05	[67]
$[\text{W}(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_4(=\text{CH}-\text{H})]^+$	CH_2	CH_3 —0,16	CHD —1,40		[157]
$\text{Mn}(\eta-\text{C}_6\text{H}_5-\mu-\text{H})(\text{CO})_3$	CH_2	—5,8	—7,0		[35]
$[\text{Fe}(\eta-\text{C}_8\text{H}_{12}-\mu-\text{H})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]^+$	CH_2	—6,5	—7,6		[41]

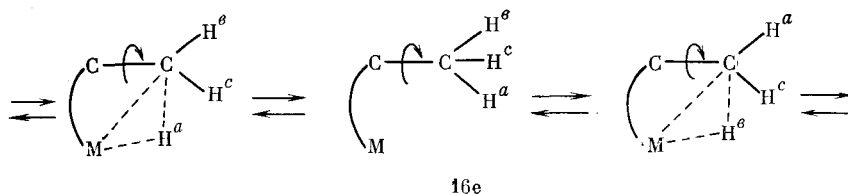
УФ-спектрам и кинетических данных обнаружено или предполагается образование в растворах КМВ различного строения, содержащих Ta [163], W [164], Fe [165], Mn [166], Ru [167, 168] и Co [169].

VI. СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

1. Стереохимическая нежесткость

Большинство КМВ — стереохимически нежесткие комплексы, для которых характерны различные внутримолекулярные перегруппировки (ВП), связанные с миграцией H и/или фрагментов ML_n относительно углеродного остова η -лиганда. Эти перегруппировки могут быть вырожденными (ВВП) или невырожденными. Одновременно могут происходить несколько (до трех) различных ВП, при этом в спектрах ПМР и ЯМР ^{13}C , ^{31}P имеют место обратимые ТЗ. Типичными для КМВ являются следующие типы перегруппировок с участием групп CH_3 , CH_2 , CH и фрагментов ML_n .

1. Обмен положениями между мостиковым H^a и немостиковыми атомами (H^b , H^c) в группе CH_3 (вращение вокруг связи $\text{C}-\text{CH}_2-\mu-\text{H}$) через 16е-интермедиат — перегруппировка типа «А».



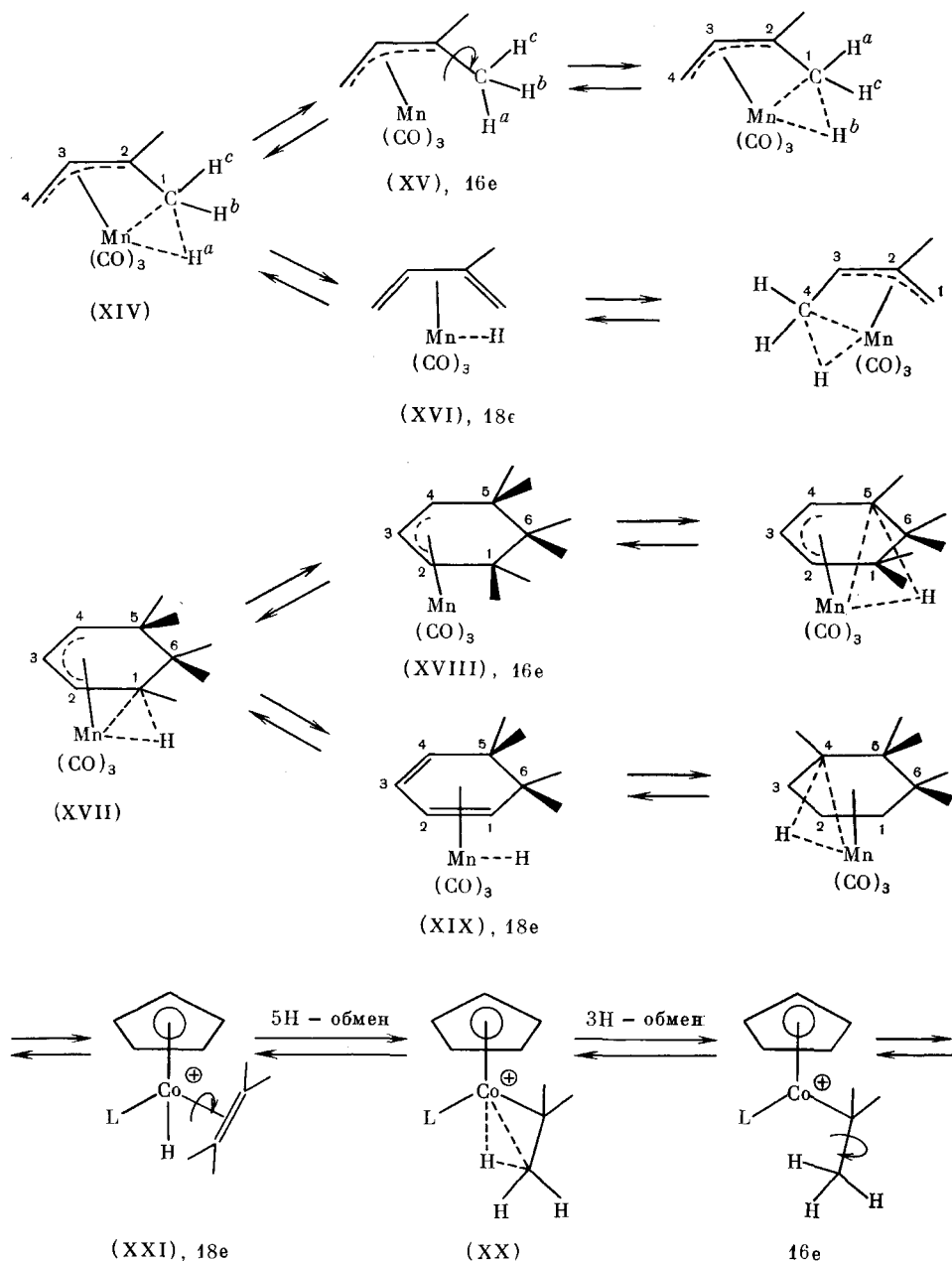
16e

При этом положение атомов C не изменяется.

2. Для η^3 -аллильных КМВ возможны два типа перегруппировок, показанных на примере соединений Mn [35, 59] (схема 4).

После разрыва мостика атом $\mu-\text{H}$ может переходить либо к углероду с образованием 16е-интермедиатов (XV) и (XVIII), либо к металлу с образованием 18е-дисигидридных интермедиатов (XVI) и (XIX). Для нециклического КМВ (XIV) перегруппировка через 16е-интермедиат (XV) относится к типу «А» и приводит к обмену трех протонов H^a , H^b и H^c . Перегруппировка через 18е-интермедиат (XVI) является невырожденной из-за наличия метила у C(2) и приводит к обмену мостикового водорода между атомами C(1) и C(4) в одном и том же лиганде (перегруппировки типа «Б»).

Схема 4



Для циклического КМВ (XVII) вращение вокруг С—С-связи невозможно, и после образования 16е- (XVIII) происходит обмен мостикового атома Н между С(1) и С(5) без изменения углеродного остова (ВВП типа «Б»). Перегруппировка (XVII) через 18е-интермедиат (XIX) также приводит к перемещению мостика, но, в отличие от перегруппировки через 16е-интермедиат, сопровождается 1,2-миграцией $\text{Mn}(\text{CO})_3$ относительно углеродного остова η -лиганда. В более общем смысле к этому типу можно отнести все ВВП, связанные с миграцией ML_3 относительно углеродного остова лиганда (перегруппировки типа «В»).

В (XVI) (XIX) и аналогичных интермедиатах протон М—Н является «кислым» и легко вступает в обмен с кислотой из растворителя. Если КМВ генерируются действием дейтерокислот (табл. 1), то при этом дейтерий внедряется в положения 1,4 для нециклической и 1,5 для циклической системы [41].

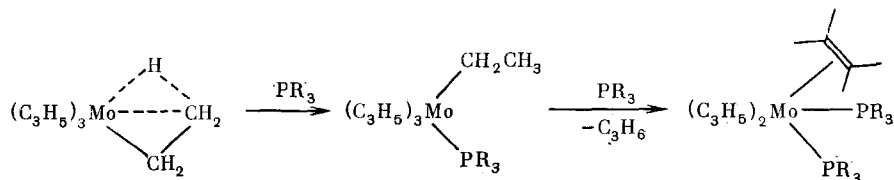
3. Комплексы Co с η^2 -этиленовыми лигандами $(\eta\text{-Cp})\text{Co}(\text{L})(\eta\text{-CH}_2=\text{CHR})$, где L — фосфин, фосфит или $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, при протонировании образуют КМВ $[(\eta\text{-Cp})\text{Co}(\text{L})(\text{CH}_2\text{CHR}-\mu\text{-H})]^+$ (XX), где R=H или алкил [49—52]. В этом случае происходят перегруппировки типа «А» (обмен трех протонов $\text{CH}_2-\mu\text{-H}$), а также ВВП с обменом пяти протонов $\text{CH}_2\text{CH}_2-\mu\text{-H}$ через интермедиат (XXI) (схема 4) и вращением вокруг связи кобальт—этилен (перегруппировка типа «Г»).

4. В КМВ с группами $\text{ML}_3=\text{Mn}(\text{CO})_3, \text{Fe}(\text{CO})_3, \text{Fe}(\text{P})_3, \text{Ru}(\text{P})_3$ и др., где (P) — фосфит или фосфин, происходят перегруппировки, связанные с обменом положениями между L в «треножнике» ML_3 (ВВП типа «Д»).

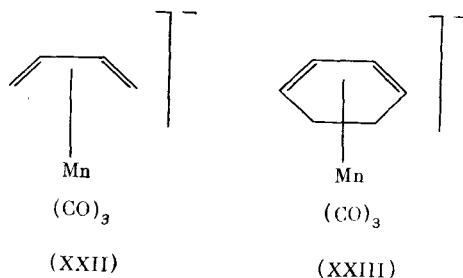
5. В КМВ, имеющих два или более одинаковых структурных элемента (атомы M, лиганды C_2H_4 или C_4H_6 и др.), происходят перегруппировки с миграцией мостика между ними (ВВП типа «Е»). Примерами являются миграция $\mu\text{-CH}$ между двумя из четырех атомов Fe в $\text{HFe}_4(\text{CO})_{12}(\text{CH})$ [43, 104], а также поочередное участие каждого из четырех углеродов $\text{CH}_2=$ протонированной формы $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2)_2\text{H}]^+$ в образовании связи $\text{Mo}\cdots\text{H}-\text{C}$ через 18е-металл-гидридный интермедиат [32]. К ВВП типа «Е» можно отнести и миграцию α -атома H алкилиденевого лиганда между четырьмя гранями $\text{C}-\text{P}-\text{P}$ в октаэдрических катионных комплексах $[\text{W}(\text{PMe}_3)_4(\text{X})\cdot(\text{=CH}-\text{R})]^+$, где R= CMe_3 или H [157]. В комплексе с R=H кроме указанной, происходит также перегруппировка с обменом положениями между двумя H лиганда CH_2 (тип «Б»).

Известные для КМВ перегруппировки и величины барьеров ΔG^\ddagger , полученные из данных ЯМР, приведены в табл. 10.

Химические свойства КМВ малоизучены. Характерной для них общей реакцией является легкий разрыв мостиковой связи. Взаимодействие $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ является сравнительно слабым: при действии нуклеофилов — 2е-лигандов $\text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3, \text{CO}, \text{CNR}$ и др. эти связи легко расщепляются с замещением H на L, как показано ниже на примере *трис*- η^3 -аллильных комплексов Mo [160]:



В зависимости от типа комплекса и природы M разрыв мостиковой связи может идти с разной легкостью. Так, $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_8\text{H}_{12}-\mu\text{-H})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]^+$ реагирует с разрывом связи $\text{Fe}\cdots\text{H}-\text{C}$ с CO и CNCMe_3 , но не с $\text{P}(\text{OMe})_3$; при этом связь $\text{Fe}-\text{C}_8\text{H}_{12}$ сохраняется [41]. Напротив, комплексы $[\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{12}-\mu\text{-H})\text{L}_3]^+$, где L — третичный фосфин или арсин, легко реагируют с L с разрывом связей $\text{Ru}\cdots\text{H}-\text{C}$ и $\text{Ru}-\text{C}_8\text{H}_{12}$ и образованием катионов RuHL_5^+ [44]. Комплексы (XIV) и (XVII) (схема 4) легко реагируют с CO с разрывом связи $\text{Mn}\cdots\text{H}-\text{C}$ и переходом в комплексы $(\eta^3\text{-аллил})\text{Mn}(\text{CO})_4$ [35, 59]. (XIV) и (XVII) легко депротонируются при действии KN с выделением H_2 и образованием анионов (XXII) и (XXIII), которые при алкилировании MeI присоединяют метил к диеновым лигандам, а не по атому Mn [35, 59]:



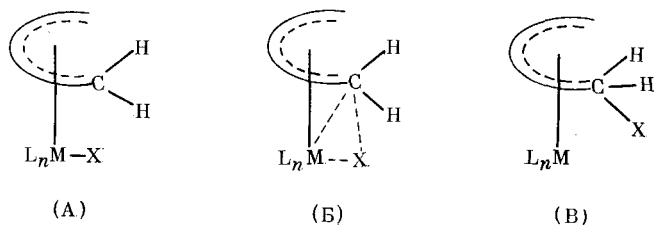
Внутримолекулярные перегруппировки в комплексах с трехцентровыми связями
M...H—C

Соединение	Тип пере- группи- ровки	ΔT , К	ΔG^\ddagger , кДж/моль	Ссылки
$Ti(Cp)_2(CH_2)(CH_2-\mu-H)Rh(\eta-C_8H_{12})$	A	233 (T_c)	40,9	[77]
$Cr(\eta^4-C_7H_{11}-\mu-H)(CO)_3P(OMe)_3$	A	124—240	28,6 (200 К)	[57]
	B	240—390	68,1 (300 К)	[57]
$Cr(\eta-цикло-C_7H_{10}-\mu-H)(CO)_2(L)$ L = CO	B	125—240	27,9 (165 К)	[58]
	B	240—380	67,2 (350 К)	[58]
L = PMe_3	B	125—240	28,6 (165 К)	[58]
	B	240—380	64,1 (350 К)	[58]
L = $P(OMe)_3$	B	125—240	28,4 (165 К)	[58]
	B	240—380	61,4 (350 К)	[58]
$Cr(\eta-C_8H_{10}-\mu-H)(PF_3)_3$	B	193—293	—	[63]
$[Mo(\eta-C_4H_6)(\eta-C_3H_4CH_2-\mu-H)(PMe_3)_2]^+$	A	183—298	37,2	[32]
	E	183—298	77,2 и 81,0	[32]
$Mo(\eta^3-C_3H_5)_3CH(Me)CH_2-\mu-H$	A	153—243	—	[160]
$[W(PMe_3)_4(Cl)=CHCMe_3]^+$	E	153—295	41,8	[157]
$[W(PMe_3)_4(Cl)=CH_2]^+$	E	165—298	—	[157]
$Mn(\eta^3-цикло-C_6H_8-\mu-H)(CO)_3$ (XVII)	B	174—264	34,6	[35]
	D	233—313	54,9	[35]
	E	281—392	65,0	[35]
$Mn(\eta-CH_2CHCMeCH_2-\mu-H)(CO)_3$ (XIV)	A	173—273	37,2	[59]
	B	323—384	72,2	[59]
$Mn(\eta-C_{15}H_{23})(CO)_3$	A	195—298	43,5	[97]
$Mn_2(\eta-C_{10}H_{18})(CO)_6$	A	195—298	41,7	[97]
$[Mn(\eta^5-C_5H_7-\mu-H)(Me_3PCH_2)_3CMe]^+$	A	143—243	39,6	[166]
	B	243—303	69,0	[166]
	D	203—293	47,5	[166]
$[Fe(\eta-Enyl)(P(OMe)_3)_3]^+$ Enyl = циклогексенил	B	183—308	41,8	[41]
	D	183—308	66,5	[41]
циклогептенил	B	183—308	44,0	[41]
	D	183—308	70,0	[41]
Enyl-циклооктенил	B	123—273	21	[41]
	D	183—308	59,9	[41]
$[Ru(\eta^3-Enyl)(P)_3]^+$ Enyl = бутенил	A	183—298	—	[62]
Enyl = циклогексенил, циклогептенил	B, B, D	183—298	—	[62]
$[Co(\eta^5-C_5H_4R)(\eta^2-C_2H_4)(CH_2CH_2-\mu-H)]^+$	A	183—298	43,0	[49]
	Г	183—298	51,1	[49]
$[Co(\eta^5-C_5Me_5)(P(C_6H_4Me)_3)(CH_2CHR-\mu-H)]^+$	A	193—298	38,4	[51, 52]
	Г	193—298	56,0	[51, 52]
$[Ir(PPh_3)_2(\eta^3-CH_2CMeCMeCH_2-\mu-H)N]^+$	A, B	153—298	—	[55]

Значительное внимание привлекли проблемы теоретического анализа строения и реакционной способности КМВ. Имеется ряд квантовомеханических расчетов КМВ, выполненных как расширенным методом Хюккеля (РМХ), так и неэмпирическими методами. Анализ особенностей строения и необычной геометрии алкилиденных лигандов в комплексах Та, а также особенностей активации C—H-связи и реакций α -элиминирования водорода проведен в работе [170]. В других работах Хоффмана рассмотрено квантовомеханическое описание активации связей C—H и H—H комплексами металлов с конфигурацией d^n ($n > 0$) и d^0 , а также на поверхности металла [171, 172]. Методом РМХ выполнен расчет модельных комплексов $MeTiH_3$ и $Me_2TiH_5^{2-}$ и обсуждается влияние различных факторов и характера лигандов на стабилизацию 2e, 3s-взаимодей-

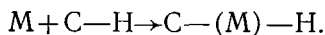
ствий в метильных комплексах [173]. Электронное строение комплексов $[\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{-}\mu\text{-H})(\text{CO})_3]^+$, $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{-}\mu\text{-H})(\text{PH}_3)_3]^+$, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_8\text{-}\mu\text{-H})\cdot(\text{CO})_3]^+$, $\text{Mn}(\eta\text{-C}_8\text{H}_8\text{-}\mu\text{-H})(\text{CO})_3$ и $\text{Cr}(\eta\text{-C}_8\text{H}_{10}\text{-}\mu\text{-H})(\text{PF}_3)_3$, рассчитано [174] на основе геометрии, полученной из данных РСА [35, 41, 63]. Проведен расчет энергетического профиля реакции превращения $[\text{CrCo}(\text{PH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$ в $[\text{CrCo}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}]^+$ и сделан вывод, что интермедиат с 2е, 3с-связью $\text{Co}\cdots\text{H}-\text{C}$ более устойчив, чем этиленгидридный комплекс [175]. В расчетах *ab initio* оптимизирована геометрия модельных комплексов $\text{Pd}(\text{Et})(\text{H})(\text{PH}_3)$ и $\text{Pd}(\text{H})_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PH}_3)$ и переходного состояния между ними, включающего 2е, 3с-связывание $\text{Pd}\cdots\text{H}-\text{C}$, а также комплексов $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CHF}_2)(\text{H})(\text{PH}_3)$ и $\text{Ni}(\text{Et})(\text{H})(\text{PH}_3)$ и, рассмотрена роль трехцентровых взаимодействий в реакциях α -элиминирования [176]. Оптимизация геометрии для комплекса $\text{Ti}(\text{Et})(\text{PH}_3)_2(\text{Cl}_2)\cdot\text{H}$ (расчет *ab initio*) дала значения расстояния $\text{Ti}-\text{H}$ 2,23 Å и угла $\text{Ti}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ 89° [177], что хорошо согласуется с данными РСА для $\text{Ti}(\text{Et})(\text{Dmpre})\text{Cl}_3$ (2,29 Å и 86° [75]). Аналогично выполнен расчет наиболее выгодной структуры для комплексов $\text{Ti}(\text{Me})(\text{PH}_3)_2(\text{X})_2(\text{Y})$, который при $\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$ дал значения расстояния $\text{Ti}-\text{H}$ и угла $\text{Ti}-\text{C}-\text{H}$ 2,51 Å и 100° [178], что хорошо совпадает с экспериментом для $\text{Ti}(\text{Me})(\text{Dmpre})\text{Cl}_3$ (2,45 Å и 99° [75]). Расчеты методом РМХ сделаны для комплексов, содержащих Мо [30] и Со [52].

Обзор строения и свойств КМВ показывает, что уже получено и охарактеризовано как в кристалле (свыше 60 структур), так и в растворах значительное число комплексов с 2е, 3с-связями $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ (Б) $\text{X}=\text{H}$, которые термодинамически более устойчивы, чем соответствующие им алкеновые, диеновые или полиенильные металл-гидридные комплексы (А), $\text{X}=\text{H}$. В растворах существует равновесие $(\text{A})\rightleftharpoons(\text{B})\rightleftharpoons(\text{B})$, приводящее к миграции водорода между атомом металла и лигандом:



Предположено, что между комплексами (Б), $\text{X}=\text{H}$ и (Б), $\text{X}=\text{алкил}$, существует аналогия в структуре, свойствах и динамике миграции X , и что в (Б) $\text{X}=\text{алкил}$, возможна легкая миграция алкила (Me , Et) от металла к лиганду [51]. Для полимеризации олефинов на катализаторах Циглера—Натта принят механизм, где ключевыми являются стадии миграции алкила (R) от атома металла к олефиновому лиганду и роста цепи путем внедрения R по связям $\text{C}-\text{H}$ [179]. Если в комплексах (Б), $\text{X}=\text{алкил}$, такая миграция возможна, то можно ожидать, что они будут проявлять каталитические свойства. Показано, что комплексы $[(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{L})(\text{CH}_2\text{CHNR}-\mu\text{-H})]^+$ действительно катализируют полимеризацию этилена в мягких условиях [51].

В связи с интенсивным изучением активации $\text{C}-\text{H}$ - и $\text{C}-\text{C}$ -связей в алканах [10, 11] недавно получены новые данные о механизме реакций окислительного присоединения (ОП) связей $\text{C}-\text{H}$ в алканах (RH) к низковалентным комплексам Rh , Ir и Re с образованием $\text{R}-(\text{ML}_n)-\text{H}$ [182—184]. В реакциях RH с соединениями Rh , по-видимому, сначала образуются интермедиаты типа КМВ с η^2 -координацией $\text{C}-\text{H}$ -связи, которые быстро внутримолекулярно изомеризуются в гидridoалкильные комплексы [184]. Для реакций ОП предложено трехцентровое переходное состояние с участием атомов M , C и H , предшествующее разрыву связи $\text{C}-\text{H}$ [185]. Анализ траектории взаимодействия ядер M , C и H в ходе реакции дан также в работе [60]:



Из рассмотренного в данном обзоре материала можно сделать вывод, что устойчивые КМВ с трехцентровыми связями $M \cdots H-C$, по-видимому, являются хорошими моделями переходных состояний реакций ОП алканов.

Важно подчеркнуть, что КМВ могут быть интермедиатами в различных реакциях металлоорганических комплексов с участием кислот. В 1962—1973 гг. подробно исследованы реакции H/D — обмена η -ароматических лигандов в ферроцене, $(\eta-C_5H_5)M(CO)_{3-n}(P)_n$ ($M=Mn, Re$, P — фосфин, $n=0-2$), $(\eta-C_6H_6)Cr(CO)_2(L)$ ($L=CO$ или фосфины), см. обзоры [180, 181]. Для этих реакций предложена схема с протонированием по металлу и перемещением H в η -лиганд [181]. Известно, что комплекс $(\eta-C_4H_4)Fe(CO)_3$ (XXIV) легко протонируется [24] и быстро обменивает H на D с CF_3COOD [186]. В работе [24] сделан вывод, что протонирование идет по атому Fe ; однако на основании совокупности данных о спектрах ПМР и ЯМР ^{13}C , приведенной выше в гл. V, ясно, что вид этих спектров для протонированной формы (XXIV) (величины δ , константы $J(^{13}C-H)$) согласуется только с образованием трехцентровой связи $Fe \cdots H-C$ и агостического атома H . Внедрение дейтерия в η -лиганды при протонировании комплексов $(\eta-Dien)Fe(P)_3$ дейтерокислотами уже отмечено выше [41]; в случае, когда $\eta-Dien=\eta^4-C_8H_{12}$, образующийся КМВ со связью $Fe \cdots H-C$ выделен и его строение доказано структурными методами [100, 101]. Исходя из сказанного, логично предположить, что H/D — обмен с кислотами в циклических лигандах ферроцена и η -комплексов Mn, Re и Cr также может идти через интермедиаты с мостиковым водородом.

За время подготовки к печати опубликованы следующие работы, в которых получены комплексы с агостическими атомами водорода, или предполагается их образование в качестве интермедиатов. В обзоре [187] рассмотрена активация связей $C-H$ в алканах комплексными гидридами и металлоорганическими соединениями, реакции и превращения алканов в координационной сфере металла. Методом электронографии установлено строение $TiMeCl_3$ в газовой фазе [188]. Следующие комплексы со связями $M \cdots H-C$ охарактеризованы методом РСА: $Ru(SC_6H_5-2,4,6-изоPr_3)_4$ [189]; циклопалладированные комплексы

$C_6H_5CHMe-NMe(Pr-изо)-Pd(L, L')$, где $L, L'=(PPh_3)Cl$ [190] или ацетилацетонато [191]. Методом РСА обнаружена агостическая связь

$Fe \cdots H-B$ в комплексе $(PMe_3)_2(CO)FeCH(SR)S-BH_3$ [192]. Структурно охарактеризовано несколько полипиразоллибборатных комплексов со связями $M \cdots H-B$, в том числе $[(Pir)_2BH-\mu-H]Zr(Cp)Cl_2$ [193] $[(3,5-Me_2Pir)BH-\mu-H]Ru(\eta^4-C_8H_{12})H$ [194] и содержащий одновременно три агостических связи $Y \cdots H-B$ комплекс $[(Pir)_2BH-\mu-H]_3Y$ [195].

В приведенных ниже работах выводы о наличии агостических атомов водорода сделаны на основании спектров ПМР и ЯМР ^{13}C . Образование связей $Li \cdots H-C$ и $Y \cdots H-C$ предположено для комплексов $Me_3CSC_6H_4Li(Thf)_2$ [196] и $(C_5Me_5)_2YCH_2C_6H_3Me_2$ [197]. При протонировании анионных ($n=-1$) или нейтральных ($n=0$) η^4 -диеновых комплексов с ациклическими и циклическими диенами типа $[(\eta^4-Dien)ML_x]^n$ образуются нейтральные или катионные η^3 -аллильные комплексы с агостическим водородом $[(\eta^3-Allyl-\mu-H)ML_x]^{n+1}$. Так идет протонирование анионных комплексов марганца [198], нейтральных комплексов железа [199, 200] кобальта, родия и иридия [201] (предварительное сообщение, см. [54]). Агостические связи $Ru \cdots H-C$ обнаружены в комплексах $[Ru(\eta-C_5Me_5)(\eta^5-C_8H_{11}-\mu-H)]^+$ [202] и $Ru(\eta^3-C_7H_{11}-\mu-H)(PPh_3)_2Cl$ [203]. В работах [204, 205] описаны синтез и реакции катионных двудерных производных бис-циклопентадиенилрутения, где один из атомов водорода мостиковой CH_3 -группы координирован с Ru . Замещение агостического атома водорода в биядерном комплексе, содержащем Mo и Mn , на изоLOBALЬНЫЙ фрагмент $Au(PMe_2Ph)$ проведено в работе [206]. Предположено, что в реакции дегидрирования алканов в алкены в присутствии $IgH_2(O_2CCF_3)[P(C_6H_4F)_3]_2$ образуется каталитически активный

интермедиат со связью $\text{Ir}\cdots\text{H}-\text{C}$ [207]. В работе [208] обсуждаются пути перераспределения водорода в протонированной форме комплекса $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{цис-Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPh}_2)_2$ и предположено, что этот процесс не обязательно проходит через 16е- σ -этильный интермедиат.

В ряде работ зафиксировано образование агостических связей в кластерах. В ариновом комплексе $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu^2:\eta^4-\text{C}_6\text{H}_4)$ происходит быстрый обмен протона между кольцом и металлом, по-видимому через интермедиат с агостическим водородом [209]; аналогичные интермедиаты предложены для реакций замещения и элиминирования водорода в $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu-\text{H})_3(\mu-\text{CCH}_3)_3$ [210]. Методами ПМР и ЯМР ^{13}C показано, что при протонировании гетерометаллических анионных карбидо-кластеров с остовом «бабочки» $\text{MFe}_3(\text{CO})_{13}\text{C}^{2-}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$), $\text{MnFe}_3(\text{CO})_{13}\text{C}^-$ и $\text{RhFe}_3(\text{CO})_{12}\text{C}$ образуются агостические связи $\text{Fe}\cdots\text{H}-\text{C}$ между водородом мстилидинового фрагмента и атомом железа [211].

Методом ИК-спектроскопии в матрицах при 12–16 К изучено взаимодействие CH_4 и CD_4 с металлоорганическими комплексами. В случае Cr_2Ni , $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ni}$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}$, а также $(\text{Aren})\text{M}(\text{CO})_3$ предположено образование малоустойчивых соединений типа $\text{L}_n\text{M}\cdots\text{H}-\text{CH}_3$ [212]. Квантовохимические аспекты электронного строения, проблемы относительной устойчивости интермедиатных систем со связями $\text{M}-\text{H}$, $\text{M}-\text{C}$, координация метана и взаимодействие связей $\text{C}-\text{H}$ с металлокомплексным центром рассмотрены в монографии [213] и цитированной там литературе. В ряде работ приведены результаты теоретических расчетов электронного строения, устойчивости и реакционной способности комплексов со связями $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ [214–218], $\text{Fe}\cdots\text{H}-\text{E}$ ($\text{E}=\text{В}$ или С) [219] и $\text{Ti}-\text{Si}-\text{C}$ [220]. Квантовохимические расчеты соединений со связями $\text{Mn}-\text{H}-\text{Si}$ выполнены в работе [221]. Очевидно, что как экспериментальная, так и теоретическая химия комплексов с агостическими атомами водорода продолжает развиваться очень интенсивно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaesz H. D., Saillant R. B. // Chem. Revs. 1972. V. 72. P. 231.
2. Bau R., Koetzi T. F. // Pure and Appl. Chem. 1978. V. 50. P. 55.
3. Bau R. // Accounts Chem. Res. 1979. V. 12. P. 176.
4. Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 507.
5. Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М. // Там же. 1983. Т. 52. С. 72.
6. Moore D. S., Robinson S. D. // Chem. Soc. Revs. 1983. V. 12. P. 415.
7. Teller R. G., Bau R. // Structure and Bonding. 1981. V. 44. P. 1.
8. Bau R., Ho D. M., Gibbins S. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4960.
9. Muettterties E. L. // Chem. Soc. Revs. 1982. V. 11. P. 283.
10. Crabtree R. H. // Chem. Revs. 1985. V. 85. P. 245.
11. Halpern J. // Inorg. chim. acta. 1985. V. 100. P. 41.
12. Green M. L. H., Hazel N., Grebenik P. D. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 356.
13. Brookhart M., Green M. L. H. // J. Organometal. Chem. 1983. V. 250. P. 395.
14. La Placa S. J., Ibers J. A. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 778.
15. Bailey N. A., Jenkins J. M., Mason R., Shaw J. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 2594.
16. Yared Y. W., Miles S. L., Bau R., Reed C. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 1076.
17. Roe D. M., Bailey P. M., Moseley K., Maitlis P. M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. P. 1273.
18. Trofimenko S. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 6288.
19. Colton F. A., La Cour T., Stanislawsky A. G. // Ibid. 1974. V. 96. P. 754.
20. Brookhart M., Harris D. L., Damman R. C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973. P. 187.
21. Brookhart M., Harris D. L. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1540.
22. Olah G. A., Yu S. H., Liang G. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 2383.
23. Olah G. A., Liang G., Yu S. H. // Ibid. 1976. V. 41. P. 2227.
24. Olah G. A., Liang G. // Ibid. 1976. V. 41. P. 2659.
25. Brookhart M., Whiteside T. H., Crockett J. M. // Inorg. Chem. 1976. V. 15. P. 1550.
26. Локшин Б. В., Гинзбург А. Г., Назарова Е. Б. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 223.
27. Werner H. // Pure und Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 177.
28. Werner H. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1983. V. 22. P. 927.
29. Green M., Norman N. C., Orpen A. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1269.
30. Green M., Norman N. C., Orpen A. G., Schaverian C. P. // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1984. P. 2455.
31. Bournier D. G., Brammer L., Green M. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1409.

32. Brookhart M., Cox K., Cloke F. G. N. et al.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1985. P. 423.
33. Jeffery J. C., Orpen A. G., Robinson W. T. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 396.
34. Lamanna W., Brookhart M.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 989.
35. Brookhart M., Lamanna W., Hamprey M. B.//J. Ibid. 1982. V. 104. P. 2117.
36. Brookhart M., Lamanna W., Pinhas A. R.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 638.
37. Brookhart M., Lucas A.//Ibid. 1983. V. 2. P. 649.
38. Brookhart M., Lucas A.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 4161.
39. Casey C. P., Fagan P. J., Miles W. H.//Ibid. 1982. V. 104. P. 1134.
40. Ittel S. D., Van-Catledge F. A., Tolman C. A., Jesson J. P.//Ibid. 1978. V. 100. P. 1317.
41. Ittel S. D., Van-Catledge F. A., Jesson J. P.//Ibid. 1979. V. 101. P. 6905.
42. Dawkins G. M., Green M., Orpen A. G., Stone F. G. A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 41.
43. Tachikawa M., Muettterties E. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4541.
44. Ashworth T. V., Chalmers A. A., Meintjies E. et al.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 1485.
45. Bennett M. A., McMahon T. J., Pelling S. et al.//Ibid. 1985. V. 4. P. 754.
46. Bennett M. A., Matheson T. W.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 153. P. C25.
47. Bennett M. A., McMahon I. J., Turney T. W.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1982. V. 21. P. 379.
48. Keister J. B.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 312. P. C33.
49. Brookhart M., Green M. L. H., Pardy R. B. A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 691.
50. Cracknell R. B., Orpen A. G., Spencer J. L.//Ibid. 1984. P. 326.
51. Schmidt G. F., Brookhart M.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1443.
52. Cracknell R. B., Orpen A. G., Spencer J. L.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1005.
53. Speckman D. M., Knobler C. B., Hawthorne M. F.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1692.
54. Buchmann B., Salzer A.//XII Intern. Conf. on Organometallic Chemistry, Thesis. Wien, 1985. P. 196.
55. Howarth O. W., McAlteer C. H., Moore P., Morris G. E.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 506.
56. Kotzien M., Kreiter C. G., Michael G., Ozkar S.//Chem. Ber. 1983. B. 116. S. 3637.
57. Gunter M., Kaub J., Kreiter C. G.//Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 503.
58. Gunter M., Kaub J., Kreiter C. G.//Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 3944.
59. Timmers F., Brookhart M.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1365.
60. Crabtree R. H., Holt E. M., Lavin M., Morehouse S. A.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 1986.
61. Carmona E., Sanchez L., Marin J. M. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3214.
62. Ashworth T. V., Chalmers A. A., Meintjies E. et al.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 286. P. 237.
63. Blackborow R. J., Eady C. R., Grevels F. W. et al.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1981. P. 661.
64. Grimmitt D. L., Labinger J. A., Bonfiglio J. N. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6858.
65. Grimmitt D. L., Labinger J. A., Bonfiglio J. N. et al.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 1325.
66. Asaro M. E., Cooper S. R., Cooper N. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5187.
67. Dutta T. K., Vites J. C., Jacobsen S. B.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 842.
68. Haan K. H., Boer J. L., Teuben J. H. et al.//Ibid. 1986. V. 5. P. 1726.
69. Jeske J., Schock L. E., Swepston P. N. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 8103.
70. Ewans W. J., Drummond D. K., Bott S. G., Jeffery L. A.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 2389.
71. Burns C. J., Andersen R. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 915.
72. Tilley T. D., Anderson R. A., Zalkin A.//Ibid. 1982. V. 104. P. 3725.
73. Антипин М. Ю., Троянов С. И., Стручков Ю. Т., Бреслер Л. С.//Металлоорганизм. 1988. Т. 1. № 1. С. 111.
74. Dawodi Z., Green M. L. H., Mletwa V. S. B., Prout K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 1410.
75. Dawodi Z., Green M. L. H., Mletwa V. S. B. et al.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1986. P. 1629.
76. Dawodi Z., Green M. L. H., Mletwa V. S. B., Prout K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 802.
77. Park J. W., Mackenzie P. B., Shaefer W. P., Grubbs R. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6402.
78. Girolami G. S., Wilkinson G., Galas A. M. R. et al.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1985. P. 1339.
79. Mena M., Pellinghelli M. A., Royo P. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1118.
80. Erker G., Fromberg W., Angermund K. et al.//Ibid. 1986. P. 372.
81. Cayias J. Z., Babaian E. A., Harnar D. C. et al.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1986. P. 2743.

82. Hessen B., van Bolhuis F., Teuben J. H.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 1352.
83. Bruno J. W., Smith G. M., Marks T. J. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 40.
84. Schultz A. J., Williams J. M., Schrock R. R. et al.//Ibid. 1979. V. 101. P. 1593.
85. Schultz A. J., Brown R. K., Williams J. M., Schrock R. R.//Ibid. 1981. V. 103. P. 169.
86. Heijden H. V., Gal A. W., Pasman P., Orpen A. G.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1847.
87. Hursthouse M. B., Maitik K. M. A., Sales K. D.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. P. 1314.
88. Saio M., Tatsumi T., Kodama T. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 4447.
89. Wassermann H. J., Kubas R. J., Ryan R. R.//Ibid. 1986. V. 108. P. 2294.
90. Kubas G. J., Ryan R. R.//Polyhedron. 1986. V. 5. P. 473.
91. Wengrovius J. H., Schrouk R. R., Churchill M. R., Wassermann H. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 1739.
92. Churchill M. R., Wassermann H. J.//Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 1574.
93. Mayr A., Lee K. S., Kjelsberg M. A., Engen D. V.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6079.
94. Mayr A., Asaro M. F., Kjelsberg M. A. et al.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 432.
95. Schultz A. J., Teller R. G., Beno M. A. et al.//Science. 1983. V. 220. P. 197.
96. Norton A. D., Mays M. J., Railby P. R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 247.
97. Kreiter C. G., Leyendecker M., Scheldrick W. S.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 302. P. 217.
98. Davies J. I., Howard C. G., Skapski A. C., Wilkinson G.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 1077.
99. Howard C. G., Wilkinson G., Thornbon-Pett M., Hursthouse M. B.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 2025.
100. Williams J. M., Brown R. K., Schultz A. J. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 7407.
101. Brown R. K., Williams J. M., Schultz A. J. et al.//Ibid. 1980. V. 102. P. 981.
102. Harlow R. L., McKinney R. J., Ittel S. D.//Ibid. 1979. V. 101. P. 7496.
103. Beno M. A., Williams J. M., Tachikawa M., Muettterties E. L.//Ibid. 1980. V. 102. P. 4542.
104. Beno M. A., Williams G. M., Tachikawa M., Muettterties E. L.//Ibid. 1981. V. 103. P. 1485.
105. Ashwort T. V., Liles D. C., Singleton E.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 1851.
106. Itoh K., Oshima N., Jameson G. B. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3014.
107. Jonas K.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1985. V. 24. P. 307.
108. Natile G., Gasparatti F., Misiti D., Perego G.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 1747.
109. Sinn E., Flynn C. M., Martin R. B.//Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 2403.
110. Kuzmina L. G., Struchkov Yu. T.//Cryst. Structure Commun. 1979. V. 8. P. 715.
111. Pyschnograeva N. I., Batzanov A. S., Struchkov Yu. T., Ginzburg A. G.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 297. P. 69.
112. Otsuka S., Yoshida T., Matsumoto M., Nakatsu K.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 5850.
113. Albinati A., Are C., Pregosin P. S.//Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 508.
114. Heyden D., Roundhill D. M., Fultz W. C., Rheingold A. L.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 336.
115. Brammer L., Charchock J. M., Goggin P. L. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 443.
116. Pasqualli M., Floriani C., Gaetani-Manfredotti A., Chiesi-Villa A.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 4918.
117. Perevalova E. G., Bolesov I. G., Struchkov Yu. T. et al.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 286. P. 129.
118. Андрианов В. Г., Бирюков Б. И., Стручков Ю. Т.//Журн. структ. химии. 1969. Т. 10. С. 1129.
119. Churchill M. R.//Perspectives in structural chemistry. N. Y.—L., 1970. V. 3. P. 177.
120. Churchill M. R., Young W. J.//Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 1930.
121. Messerle L. W., Jennische P., Schrock R. R., Stucky G. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6744.
122. Churchill M. R., Wassermann H. J.//Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 2899.
123. Turner H. W., Fellmann J. D., Rocklade S. M., Schrock R. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7809.
124. Churchill M. R., Youngs W. J.//Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 2454.
125. Clark D. N., Schrock R. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 6774.
126. Churchill M. R., Hollander E. J.//Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 1957.
127. Schrock R. R., Messerle L. W., Wood C. D., Guggenberger L. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3793.
128. Guggenberger L. J., Schrock R. R.//Ibid. 1975. V. 97. P. 6578.
129. Girolami G. S., Howard C. G., Wilkinson G. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 921.
130. Thompson M. E., Baxter S. M., Bulls A. R. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 203.
131. Den Haan K., De Boer J. L., Teuben J. H. et al.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 327. P. 31.
132. Smith G. M., Sabat M., Marks T. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1854.

133. Edwin J., Bohm M. C., Chester N. et al.//Organometallics. 1983. V. 2. P. 1666.
134. Schubert U., Ackermann K., Worle B.//Z. Naturforsch. 1983. V. 38B. S. 1488.
135. Schubert U., Ackermann K., Worle B.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 7378.
136. Schubert U., Scholz G., Müller J. et al.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 306. P. 303.
137. Graham W. A. G., Bennett M. J.//Chem. Eng. News. 1970. V. 48. N 24. P. 75.
138. Carre F., Colomer E., Corriu R. J. P., Vioux A.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 1272.
139. Schubert U., Bahr K., Müller J.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 327. S. 357.
140. Schubert U., Müller J., Alt H. G.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 489.
141. Jensen J. A., Wilson S. R., Girolami G. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4977.
142. Green M., Howard J. A. K., James A. P. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1778.
143. Behnken P. E., Marder T. B., Baker T. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 932.
144. Shelly K., Reed C. A., Lee Y. J., Scheidt W. R.//Ibid. 1986. V. 108. P. 3117.
145. Green M., Howard J. A. K., James A. P. et al.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1987. P. 81.
146. Albers M. O., Crosby S. F. A., Liles D. C. et al.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 2014.
147. Jeske G., Lauke H., Mauermann H. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 8091.
148. Blenkins J., Hessen B., van Bolhuis F. et al.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 459.
149. Schrock R. R., Fellmann J. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3359.
150. Fellmann J. D., Rupprecht G. A., Wood C. D., Schrock R. R.//Ibid. 1978. V. 100. P. 5964.
151. Wood C. D., McLain S. J., Schrock R. R.//Ibid. 1979. V. 101. P. 3210.
152. Rupprecht G. A., Messerle L. W., Fellmann D. J., Schrock R. R.//Ibid. 1980. V. 102. P. 6236.
153. Fellman J. D., Turner H. W., Schrock R. R.//Ibid. 1980. V. 102. P. 6608.
154. Churchill M. R., Wassermann H. J., Turner H. W., Schrock R. R.//Ibid. 1982. V. 104. P. 1710.
155. Fellman J. D., Schrock R. R., Traficante D. D.//Organometallics. 1982. V. 1. P. 481.
156. Liu A. H., Murray R. C., Bewan J. C. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 4282.
157. Holmes S. J., Clark D. N., Turner H. W., Schrock R. R.//Ibid. 1982. V. 104. P. 6322.
158. Holmes S. J., Schrock R. R., Churchill M. R., Wassermann H. J.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 476.
159. Schultz A. J., Williams J. M., Schrock R. R., Holmes S. J.//Acta Crystallogr. 1984. V. C40. P. 590.
160. Benh R., Holle S., Jolly P. W. et al.//Angew. Chemie. 1986. B. 98. S. 555.
161. Calvert R. B., Shapley J. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 7726.
162. Rest A. J., Whitwell I., Graham W. A. G. et al.//J. Chem. Soc. Dalton. 1987. P. 1181.
163. Hovnanian N., Hubert-Pflazgraf L. C., Le Borgne G.//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 4647.
164. Kazlauskas R. J., Wrighton M. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 6005.
165. Green M. L. H., Wong L. L.//J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1987. P. 411.
166. Bleeke J. R., Kotuk J. J., Moore D. A., Rauscher D. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 417.
167. Mann B. E., Manning P. W., Spencer C. M.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 312. P. C64—C66.
168. Duggan T. P., Barnett D. J., Muscatella M. J., Keister J. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6076.
169. Kanamori K., Broderick W. E., Jordan R. F. et al.//Ibid. 1986. V. 108. P. 7122.
170. Goddard J. R., Hoffman R., Jemmis E. D.//Ibid. 1980. V. 102. P. 7667.
171. Saillard J.-Y., Hoffmann R.//Ibid. 1984. V. 106. P. 2006.
172. Robaa H., Saillard J. Y., Hoffmann R.//Ibid. 1986. V. 108. P. 4327.
173. Einstein O., Jean Y.//Ibid. 1985. V. 107. P. 1177.
174. Fitzpatrick N. J., McGinn M. A.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 1637.
175. Pavankumar P. N., Ashok B., Jemmis E. D.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 315. P. 361.
176. Koga N., Obara S., Kitamura K., Morokuma K.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7109.
177. Koga N., Obara S., Morokuma K.//Ibid. 1984. V. 106. P. 4625.
178. Obara S., Koga N., Morokuma K.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 270. P. C33.
179. Arlman E. G., Cossee P.//J. Catal. 1964. V. 3. P. 99.
180. Серкина Б. Н., Курсанов Д. Н.//Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 1729.
181. Setkina V. N., Baranetskaya N. K., Ginzburg A. G. et al.//J. Organometal. Chem. 1973. V. 61. P. 287.
182. Wenzel T. T., Bergman R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 4856.
183. McGhee W. C., Bergman R. G.//Ibid. 1986. V. 108. P. 5621.
184. Periana R. A., Bergman R. G.//Ibid. 1986. V. 108. P. 7332.
185. Buchanan J. M., Stryker J. M., Bergman R. G.//Ibid. 1986. V. 108. P. 1537.
186. Fitzpatrick J. D., Watts L., Emerson G. F., Pettit R.//Ibid. 1965. V. 87. P. 3254.
187. Соловейчик Г. Л.//Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. С. 277.
188. Berry A., Dawody Z., Green M. L. H. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 520.
189. Soong S. L., Hain H. J., Millar M. Koch S. A.//Organometallics. 1988. V. 7. P. 557.

190. Кузьмина Л. Г., Стручков Ю. Т., Залевская О. А., и др.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 2499.
191. Кузьмина Л. Г., Стручков Ю. Т., Дунина В. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1807.
192. Khasnis D. V., Toupet L., Dixneuf P. H.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 230.
193. Reger D. L., Mahtab R., Baxter J. C., Lebioda L.//Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 2046.
194. Albers M. O., Crossby S. F. A., Liles D. C., et al.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 2014.
195. Reger D. L., Mahtab R., Baxter J. C., Lebioda L.//Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 2046.
196. Bauer W., Klusener P. A., Harder S., et al.//Organometallics. 1988. V. 7. P. 552.
197. Den Haan K., Wielstra Y., Teuben J. H.//Ibid. 1987. V. 6. P. 2053.
198. Brookhart M., Noh S. K., Timmers F. J.//Ibid. 1987. V. 6. P. 1829.
199. Green M. L. H., O'Hare D., Wong L. L.//J. Chem. Soc. Dalton. 1987. P. 2031.
200. Howell A. S., Tirvengadam M. C., Walton G.//J. Organometal. Chem. 1988. V. 338. P. 217.
201. Buchmann B., Piantini U., von Philipsborn W., Salzer A.//Helv. Chim. Acta. 1987. V. 70. P. 1487.
202. Bouchir F., Chaudret A., Dahan F., Tkatchenko I.//Nouv. J. Chem. 1987. V. 11. P. 527.
203. Grassi M., Mann B. E., Manning P., Spencer C. M.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 307. P. C55.
204. Davies D. L., Gracey B. P., Guerschias V., et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 841.
205. Connelly N. G., Forrow N. J., Gracey B. P., et al.//Ibid. 1985. P. 14.
206. Horton A. D., Mays M. J., Mc. Partlin M.//Ibid. 1987. P. 424.
207. Burk M. J., Crabtree R. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 8025.
208. Green M. L. H., Wong L. L.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 677.
209. Kneuper H. J., Shapley J. R.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 2455.
210. Dutta T. K., Meng X., Vites J. C., Fehlner T. P.//Ibid. 1987. V. 6. P. 2191.
211. Hriljac J. A., Harris S., Shriver D. F.//Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 816.
212. Гринвальд И. И., Локишин Б. В., Рудневский Е. К., и др.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 366.
213. Багатурьянц А. А.//Квантовая химия металлокомплексного катализа. Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. Т. 14. М.: ВИНТИ. 1985. С. 66, 73.
214. Silvestre J., Calhorda M. J., Hoffmann R., et al.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 1841.
215. Bursten B. E., Cayton R. H.//Ibid. 1986. V. 5. P. 1051.
216. Calhorda M. J., Simoes J. A. M.//Ibid. 1987. V. 6. P. 1188.
217. Tatsumi K., Nakamura A.//Ibid. 1987. V. 6. P. 427.
218. Гринвальд И. И., Локишин Б. В., Абронин И. А., Корсунов В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 594.
219. Lynam M. M., Chipman D. M., Barreto R. D., Fehlner T. P.//Organometallics. 1987. V. 6. P. 2405.
220. Koga N., Morokuma K.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 108.
221. Rabaa H., Saillard J.-Y., Shubert U.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 330. P. 397.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва