

Строение комплексов метана по данным экспериментальных и теоретических исследований

В.Д.Махаев

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской области, факс (096) 576–4009*

Рассмотрены и обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований строения комплексов метана с нейтральными атомами металлов, катионами M^+ и молекулярными фрагментами ML_n . Проанализировано влияние заряда и электронной конфигурации центральных атомов, природы стабилизирующих лигандов L на тип координации метана в комплексах. Проведено сопоставление расчетных данных о строении комплексов метана с результатами структурных исследований некоторых классов модельных соединений — борановых комплексов $M(CO)_5 \cdot BH_3L$ ($M = Cr, Mo, W$) и тетрагидроборатных комплексов $ML_n(BH_4)_m$. Выявлены некоторые закономерности, определяющие тип координации метана в комплексах, и высказаны предположения о зависимости типа координации метана от электронной конфигурации центрального атома.

Библиография — 173 ссылки.

Оглавление

I. Введение	287
II. Комплексы метана с нейтральными атомами металла	288
III. Комплексы метана с нестабилизированными ионами металлов	289
IV. Комплексы метана с молекулярными фрагментами ML_n	296
V. Некоторые закономерности строения комплексов метана	305
VI. Приложение	308

I. Введение

Создание методов мягкой селективной каталитической функционализации предельных углеводородов (алканов) — одна из наиболее важных и перспективных задач металлоорганической химии. По образному выражению Д.Бартона,¹ решение этой задачи — заветная мечта химиков последних десятилетий, столь же желанная и недостижимая, как чаша Святого Грааля для средневековых рыцарей. Ключевой стадией в реакциях функционализации алканов является стадия активации химически инертных C—H- или C—C-связей металлокомплексами. Результаты экспериментальных исследований взаимодействия комплексов металлов с углеводородами подробно рассмотрены в ряде обзоров и монографий (см., например, работы^{2–12}).

Большое количество спектральных и кинетических данных указывает на то, что в реакциях присоединения металлокомплексов к C—H-связям насыщенных углеводородов, как и в обратных им реакциях элиминирования алканов, в качестве промежуточных соединений образуются алкановые комплексы соответствующих металлов, содержащие одну или несколько молекул алкана.^{13–15} В настоящее время

существование таких комплексов не вызывает сомнений. Образование некоторых из них было обнаружено спектральными методами (например, комплексов $M(CO)_5(\text{alkane})$, где $M = Cr, Mo, W$).³ Недавно методом фемтосекундной ИК-спектроскопии удалось зарегистрировать промежуточное образование алкановых комплексов непосредственно в процессах активации C—H-связей алканов в низкотемпературных матрицах¹⁶ и в растворах при обычных температурах.¹⁷ Описан первый пример прямого наблюдения с помощью метода спектроскопии ЯМР образования в растворе при -80°C алканового комплекса переходного металла $CpRe(CO)_2(C_5H_{10}\text{-cyclo})$.¹⁸ Соответствующие комплексы метана в растворе наблюдать экспериментально пока не удалось.⁵

Экспериментальные исследования строения алкановых комплексов металлов связаны с большими трудностями, поскольку до настоящего времени их не удалось выделить в индивидуальном состоянии. Имеющиеся представления об их строении получены в основном из результатов квантово-химических расчетов.

Комплексы метана привлекают особое внимание исследователей в связи с тем, что метан является наиболее распространенным в природе углеводородом, находит широкое практическое применение как энергоноситель и перспективен как дешевое легкодоступное потенциальное сырье для химической промышленности. Каталитическая конверсия метана в метанол недавно была названа в числе десяти наиболее важных задач катализа.¹⁹ В то же время метан обладает наименьшей реакционной способностью из всех углеводородов, и его функционализация сопряжена с особыми трудностями.

В.Д.Махаев. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии окислителей и гидридов ИПХФ РАН. E-mail: vim@icp.ac.ru
Область научных интересов: синтез, строение и реакционная способность координационных соединений.

Дата поступления 19 декабря 2002 г.

Большой теоретический интерес представляют вопросы, касающиеся типов координации метана в металлокомплексах и факторов, определяющих предпочтительность того или иного типа координации. К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных строению комплексов метана с нейтральными атомами металлов, катионами M^+ и молекулярными фрагментами ML_n . Результаты квантово-химических расчетов указывают на разнообразие возможных типов координации метана в комплексах, а также на малую разницу в энергиях отвечающих им структур, что характерно для структурно нежестких соединений. Вследствие этого определение наиболее стабильной структуры неоднозначно и зависит от исследуемой системы (комплекса), метода расчета и используемого базисного набора функций. Такая неоднозначность наблюдается при расчетах всех трех типов комплексов метана — с нейтральными атомами металла, катионами и молекулярными фрагментами. Неоднозначность результатов расчетов затрудняет выявление закономерностей строения комплексов метана. В этой связи появляется необходимость сопоставления расчетных данных для комплексов метана с экспериментальными данными, полученными для комплексов каких-либо близких по строению и изоэлектронных метану систем.

В данном обзоре рассмотрены результаты экспериментальных и теоретических исследований строения комплексов метана с нейтральными атомами металлов, катионами M^+ и молекулярными фрагментами ML_n . Проанализировано влияние заряда и электронной конфигурации центральных атомов, а также природы стабилизирующих лигандов L на тип координации метана в комплексах. Проведено сопоставление расчетных данных о строении комплексов метана с результатами структурных исследований некоторых классов модельных соединений — борановых комплексов $M(CO)_5 \cdot BH_3L$ ($M = Cr, Mo, W$) и тетрагидроборатных комплексов $ML_n(BH_4)_m$, содержащих в качестве лигандов изоэлектронные метану и близкие к нему по геометрическому строению анионы BH_4^- . Выявлены некоторые закономерности, определяющие тип координации метана в комплексах, и высказаны предположения о зависимости типа координации метана от электронной конфигурации центрального атома. В обзоре рассмотрены работы, опубликованные до 2001 г. включительно, и некоторые публикации 2002 г.

Использованы следующие обозначения типов координации метана в комплексах. Соединения, в которых метан связан с центральным атомом металла посредством одного водородного мостика ($MHCH_3$ (**A**), угол $M-H_b-C$ равен $\sim 180^\circ$, тетраэдр CH_4 координирован по вершине), обозначены как η^1 -комплексы (рис. 1). Соединения, в которых

метан связан с центральным атомом двумя (MH_2CH_2 (**B**), тетраэдр CH_4 координирован по ребру) или тремя (MH_3CH (**C**), угол $M-C-H_t$ равен $\sim 180^\circ$, тетраэдр CH_4 координирован по грани) водородными мостиками, обозначены как η^2 - и η^3 -комплексы соответственно. Соединения с одним изогнутым водородным мостиком ($MHCH_3$ (**D** и **E**), угол $M-H_b-C$ значительно меньше 180°) — как η_2^1 - и η_3^1 -комплексы. Для комплексов **D** и **E** в литературе часто используют обозначение η^2-C, H , однако такое обозначение не позволяет точно описать их строение, поскольку данные комплексы могут образовываться путем искажения как η^2 -, так и η^3 -структуры. Поэтому для более точного описания их строения в данном обзоре использованы обозначения η_2^1 и η_3^1 .

Принятые обозначения методов квантово-химических расчетов и названий программных продуктов приведены в Приложении.

II. Комплексы метана с нейтральными атомами металла

Данных о строении комплексов метана с нейтральными атомами металла сравнительно мало. Образование комплекса $Co(CH_4)$ удалось наблюдать экспериментально методом ИК-спектроскопии при облучении комплекса CH_3CoH светом с длиной волны $\lambda > 400$ нм в низкотемпературной аргонной матрице. Данная реакция обратима, и при действии УФ-облучения комплекс $Co(CH_4)$ вновь превращается в CH_3CoH . Было обнаружено, что при образовании комплекса $Co(CH_4)$ трижды вырожденная полоса поглощения метана $\nu_4(f_2)$ при 1305.3 cm^{-1} расщепляется на два пика. Это позволило авторам предположить, что указанный комплекс имеет S_3 -симметрию. Наиболее вероятной координацией метана в данном комплексе является тридентатная — $Co(\eta^3-CH_4)$.²⁰

Аналогичные комплексы были получены и для атомов железа в метановой матрице.²¹ Расчеты методом молекулярных орбиталей с использованием эффективного гамильтониана, предложенного Андерсоном (см. работу²² и ссылки в ней), показали, что атомы Fe в основном состоянии ($5d, 3d^6 4s^2$) способны образовывать комплексы с метаном. Наиболее энергетически выгодной является тридентатная координация метана в этих комплексах. Энергия связи $Fe-C$ составляет 11 $kcal \cdot mol^{-1}$, а расстояние $Fe-C$ равно 3.4 Å. Окислительное присоединение метана к атому железа затруднено из-за взаимного отталкивания замкнутых электронных оболочек $C-H$ -связей метана и $4s$ -электронов атома железа.²²

Экспериментальные исследования показали, что ни один из нейтральных атомов 3d-металлов в основном состоянии не реагирует с алканами при 300 К в газовой фазе, а из всех атомов 4d-металлов только атом палладия в основном состоянии ($1S, 4d^{10}$) образует комплексы с высшими алканами с энергией связи не менее 8 $kcal \cdot mol^{-1}$ (см. работу²³). Однако комплекс палладия с метаном в этих условиях не образуется, что указывает на меньшую величину энергии связи $Pd-C$. Полученные ранее, до проведения экспериментальных исследований, результаты расчетов неэмпирическим методом самосогласованного поля (ССП, SCF)²⁴ в минимальном базисе сгруппированных гауссовских орбиталей (LCGO) взаимодействия атома палладия с метаном не соответствуют экспериментальным данным²³. Согласно расчетам²⁴, атом палладия образует с метаном комплекс с монодентатной координацией метанового лиганда $Pd(\eta^1-CH_4)$ и энергией связи $7-8$ $kcal \cdot mol^{-1}$.

Бломберг и соавт. в серии работ²⁵⁻³⁰ теоретически изучили активацию $C-H$ -связей метана атомами 3d-, 4d- и

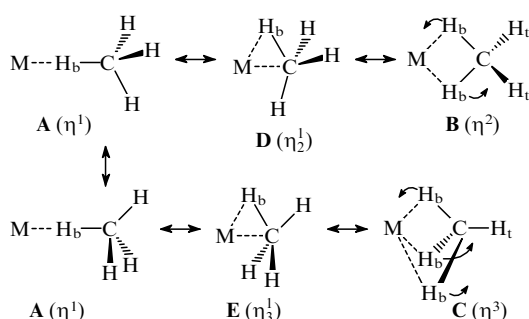


Рис. 1. Типы координации метана в комплексах.

η^1 — моно-; η^2 — би-; η^3 — тридентатная координация метана; η_2^1 и η_3^1 — промежуточные типы координации метана; H_b и H_t — мостиковые и концевые атомы водорода соответственно.

5d-металлов.[†] Исследование методом модифицированного функционала связанных пар (Modified Coupled Pair Functional, MCPF) взаимодействия метана с 4d-металлами от итрия до палладия показало,²⁷ что в основном состоянии только палладий ($^1S, 4d^{10}$) способен образовывать с метаном комплекс типа $Pd(\eta^2-CH_4)$. Энергия стабилизации такого комплекса относительно исходных реагентов составляет 4 ккал·моль⁻¹. Рутений и родий образуют комплексы с метаном только в низкоспиновом возбужденном состоянии ($^3F, 4d^7 5s^1$ и $^2D, 4d^9$ соответственно), причем энергия стабилизации таких комплексов относительно возбужденных атомов металлов составляет 12 и 9 ккал·моль⁻¹ соответственно. Авторы отмечают,²⁷ что и для остальных атомов 4d-металлов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) могут присутствовать минимумы, отвечающие комплексам этих металлов с метаном, однако расстояния металл...углерод в этих комплексах очень большие (энергии стабилизации таких комплексов не превышают 2 ккал·моль⁻¹). Изучение методом MCPF взаимодействия атомов родия и ниобия с метаном показало, что атом родия в возбужденном низкоспиновом состоянии ($^2D, 4d^9$) почти безбарьерно внедряется в C—H-связь метана с образованием комплекса $HRhCH_3$.³¹ В качестве промежуточного соединения образуется комплекс $Rh(\eta^2-CH_4)$. В отличие от родия, ниобий не реагирует с метаном.²⁶

Экспериментальное и теоретическое исследование взаимодействия алканов с атомами переходных металлов в основном электронном состоянии показало, что из всех 4d-металлов только родий и палладий[‡] способны взаимодействовать с этаном и высшими алканами при 300 К.²⁸

По данным экспериментальных исследований из всех переходных 5d-металлов в основном электронном состоянии только нейтральные атомы платины способны активировать метан при 300 К в газовой фазе.²⁹ Результаты теоретического изучения (методом функционала плотности (DFT) с использованием обменного функционала Бекке в комбинации с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра (B3LYP) с учетом параметризованного конфигурационного взаимодействия (Parametrised Configuration Interaction, PCI-80) и методом *ab initio*)³⁰ активации C—H-связей метана атомами переходных 3d-, 4d- и 5d-металлов соответствуют экспериментальным данным. Расчеты показали, что только атомы платины и родия способны активировать C—H-связи метана, но только платина может участвовать в дальнейшей реакции образования карбена $Pt=CH_2$, что необходимо для экспериментального наблюдения реакции.²⁹

Экспериментальное и теоретическое (метод MCPF) исследование взаимодействия атомов иридия и платины с *n*-алканами C_nH_{2n+2} ($n = 3, 4$) в газовой фазе показало, что потенциальный барьер реакции атома платины с пропаном и бутаном не превышает 1–2 ккал·моль⁻¹, а атомы иридия инертны по отношению к этим алканам.²⁹ Таким образом, химическое поведение атомарного иридия в газовой фазе значительно отличается от поведения комплексов иридия в растворе, многие из которых способны взаимодействовать с алканами.⁵

Расчеты методом функционала плотности в приближении PCI-80 показали,³⁰ что инертность атома иридия связана с большой величиной энергии промотирования между химически инертным основным состоянием $5d^7 6s^2$ и возбужденным состоянием $5d^8 6s^1$. В возбужденном состоянии атом

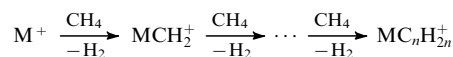
иридия образует с метаном молекулярный аддукт с энергией связи 2 ккал·моль⁻¹. Рассчитать геометрические параметры комплекса атома иридия с метаном неэмпирическими методами ССП в приближении MCPF и теории возмущений второго порядка Мёллера–Плессета (MP2) не удалось.

Атом платины в основном состоянии ($^3D, 5d^9 6s^1$) образует с метаном слабо связанный комплекс (расстояние Pt—C равно 3.61 Å, энергия связи — 2.1 ккал·моль⁻¹).³⁰ Тип координации метана в этом комплексе не указан. Для возбужденного низкоспинового состояния атома платины ($^1S, 5d^{10}$) расчеты на уровне MP2 указывают на образование η^2 -комплекса с расстоянием Pt—C 2.38 Å и энергией связи 19.1 ккал·моль⁻¹. Однако при оптимизации геометрии синглетного комплекса $Pt(\eta^2-CH_4)$ более эффективными методами на его ППЭ не было обнаружено минимума.³⁰

Методами *ab initio* с использованием релятивистских эффективных потенциалов остова (Relativistic Effective Core Potentials, RECP) и с учетом корреляции электронов изучена активация метана атомами 5d-металлов (Re, Os, Ir и Pt).³² Найдено, что по сравнению с другими переходными 5d-металлами атомы рения в основном состоянии ($^6S, 5d^5 6s^2$) необычайно инертны по отношению к метану, что связано с наличием у них наполовину заполненной 5d-оболочки. Осмий в основном состоянии ($^5D, 5d^6 6s^2$) также инертен к метану, однако величина энергетического барьера реакции для него значительно ниже, чем для рения. Атомы иридия в возбужденном состоянии (2P), как и атомы платины в основном ($^3D, 5d^9 6s^1$) и низкоспиновом ($^1S, 5d^{10}$) состояниях внедряются в C—H-связь метана с образованием комплексов $HMCH_3$.

III. Комплексы метана с нестабилизированными ионами металлов

В 1979 г. было обнаружено, что катионы переходных металлов (Ti^+ , Fe^+ , Co^+ , Ni^+) в газовой фазе способны взаимодействовать с алканами (бутаном и изобутаном).³³ Это открытие послужило началом интенсивных исследований газозафазных реакций катионов переходных металлов M^+ с алканами и карбеновых комплексов MCH_2^+ с водородом, продолжающихся и в настоящее время. Целью этих исследований является установление механизма активации связей H—H, C—H и C—C катионами металлов. Полученные результаты показали, что ионы металлов значительно активнее взаимодействуют с алканами, чем нейтральные атомы. Обычной газозафазной реакцией ионов металлов, не стабилизированных лигандами, является дегидрирование алканов C_nH_{2n+2} ($n \geq 2$). Значительно менее изучены реакции дегидрирования метана. Ни один из ионов переходных 3d-металлов в основном состоянии не способен экзотермически дегидрировать метан, а из всех ионов 4d-металлов в основном состоянии способность к дегидрированию метана проявляет только Zr^+ . Что касается ионов 5d-металлов, то быстрая последовательная реакция



наблюдалась для Ta^+ , W^+ , Os^+ , Ir^+ , Pt^+ (наиболее активны в этой реакции ионы иридия и платины), в то время как ионы La^+ , Hf^+ , Re^+ и Au^+ в аналогичных условиях не дегидрировали метан.³⁴ Реакционная способность этих ионов зависит как от электронной конфигурации, так и от спинового состояния.

В то же время многие ионы как переходных, так и непериодических металлов способны образовывать с метаном ион-молекулярные комплексы $M(CH_4)_n^+$. Свойства таких комплексов, получающихся в результате ассоциации катионов металлов с одной или более молекулами CH_4 , экспериментально изучались различными методами — электронного удара, фотоионизации, спектроскопии фотоэлект-

[†] Следует отметить, что для всех металлов расчеты энергии связи M—C проводились только с использованием геометрических параметров, оптимизированных для комплекса родия $Rh(\eta^2-CH_4)$, т.е. влияние электронной конфигурации центрального атома на тип координации метанового лиганда здесь не учитывалось.

[‡] Палладий уникален тем, что может образовывать η^2 -комплексы с линейными алканами (за исключением метана), а родий — тем, что дегидрирует высшие алканы (но не метан).

ронно-фотоионизационных совпадений, стандартной или квадрупольной масс-спектрометрии и т.д. Экспериментально удалось наблюдать комплексы $\text{Mg}(\text{CH}_4)^+$, $\text{V}(\text{CH}_4)^+$, $\text{Fe}(\text{CH}_4)_n^+$, $\text{Co}(\text{CH}_4)_n^+$ ($n = 1-4$) и $\text{Pt}(\text{CH}_4)_n^+$ ($n = 1, 2$). В мультиколлизсионных условиях при 300 К и давлении гелия 0.75 мм рт. ст. ионы 3d-металлов образуют с метаном комплексы состава $\text{M}(\text{CH}_4)_n^+$ ($\text{M} = \text{Sc}^+$ ($n = 1-3$), Ti^+ ($n = 1-5$), V^+ ($n = 1-4$), Cr^+ ($n = 1, 2$), Fe^+ ($n = 1-3$), Co^+ ($n = 1-3$), Ni^+ ($n = 1, 2$), Cu^+ ($n = 1, 2$), Zn^+ ($n = 1$)), строение которых не было определено.³⁵ Согласно экспериментальным данным,³⁵ энергия связи метана в таких комплексах превышает 10 ккал·моль⁻¹. Исключением является ион марганца, который в этих условиях не образует комплексов с метаном.

Алкановые комплексы катионов щелочных металлов (натрия и калия), близких по размерам к ионам переходных металлов, экспериментально не наблюдались, что указывает на важную роль d-орбиталей в стабилизации алкановых комплексов ионов переходных металлов. Квантово-химическими методами были рассчитаны геометрические параметры и энергии связи комплексов метана с ионами лития, натрия, магния, скандия, титана, ванадия, хрома, железа, кобальта, меди, 4d-металлов, тантала, иридия и платины. Ниже рассмотрены некоторые результаты экспериментальных и теоретических исследований ион-молекулярных комплексов $\text{M}(\text{CH}_4)^+$.

1. Ионы непереходных металлов

В работах³⁶⁻³⁸ теоретически изучено взаимодействие метана с катионом лития. Ограниченным методом Хартри–Фока (RHF) с использованием эффективного потенциала остова SKBJ (релятивистский компактный эффективный потенциал и базисный набор Стивенса, Баша, Крауса и Ясеня) проведена оптимизация геометрии комплекса $\text{Li}(\text{CH}_4)^+$. Найдено, что минимуму на ППЭ отвечает комплекс $\text{Li}(\eta^3\text{-CH}_4)^+$ C_{3v} -симметрии. Предполагается, что взаимодействие ион–лиганд в комплексе носит в основном ион-дипольный характер.³⁶

В рамках неэмпирического метода Хартри–Фока изучена поверхность потенциальной энергии комплекса $\text{Li}(\text{CH}_4)^+$ (см.³⁷). Найдено, что наиболее энергетически выгодной является тридентатная координация метана в комплексе $\text{Li}(\eta^3\text{-CH}_4)^+$ с энергией связи 8.2 ккал·моль⁻¹. По мнению авторов³⁷ такая величина энергии связи достаточна для существования этого иона в изолированном состоянии в молекулярных пучках или инертных матрицах. Высота потенциального барьера перехода от η^3 - к η^2 -комплексу мала (0.5 ккал·моль⁻¹), что указывает на структурную нежесткость комплекса $\text{Li}(\text{CH}_4)^+$. Анализ заселенностей по Малликену показал, что катион Li^+ слабо возмущает электронную плотность лиганда CH_4 . Электронная плотность (в долях заряда электрона) на атомах водорода при координации уменьшается на 0.06 (H_b) и 0.13 е (H_t), а на атоме С увеличивается на 0.17 е. Заселенности перекрывания $Q(\text{Li} - \text{H}_b)$ и $Q(\text{Li} - \text{C})$ весьма малы и составляют 0.03 и 0.16 е соответственно, что указывает на слабое ковалентное взаимодействие иона Li^+ с лигандом. Следует отметить, что расчеты в работе³⁷ были выполнены в приближении жесткого тетраэдрического остова CH_4 с фиксированным расстоянием $\text{C} - \text{H}$ (1.096 Å).

Чаркин с соавт.³⁸ с помощью неэмпирических методов QCISD(T)/6-31G**//MP2/6-31G* + ZPE(MP2/6-31G*)[§] про-

вел расчеты фрагментов поверхностей потенциальных энергий ион-молекулярных комплексов $\text{Li}(\text{CH}_4)^+$ и $\text{Na}(\text{CH}_4)^+$ в окрестностях образования моно-, би- и тридентатных структур. Найдено, что глобальным минимумом на ППЭ комплексов $\text{M}(\text{CH}_4)^+$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) отвечает тридентатная структура, тогда как бидентатной структуре соответствует максимум на потенциальной кривой, связывающей два ближайших минимума. Рассчитанные энергии отрыва катиона от комплексов $\text{M}(\text{CH}_4)^+$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) не превышают 10–12 ккал·моль⁻¹. Однако они достаточно велики, чтобы обеспечить возможность существования этих комплексов в изолированном состоянии и в инертных матрицах. Комплексы $\text{Li}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$ и $\text{Li}(\eta^1\text{-CH}_4)^+$ на 1.6 и 6.5 ккал·моль⁻¹ менее устойчивы по сравнению с $\text{Li}(\eta^3\text{-CH}_4)^+$, а соответствующие комплексы $\text{Na}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$ и $\text{Na}(\eta^1\text{-CH}_4)^+$ на 0.6 и 3.4 ккал·моль⁻¹ менее устойчивы по сравнению с $\text{Na}(\eta^3\text{-CH}_4)^+$.

Для комплекса $\text{Mg}(\text{CH}_4)^+$ теоретически рассчитаны геометрические параметры и энергия связи иона Mg^+ в основном и возбужденных электронных состояниях с метановым лигандом. Найдено, что для иона Mg^+ в основном электронном состоянии ($^2\text{S}, 3s^1$) наиболее энергетически выгодна тридентатная координация метана $\text{Mg}(\eta^3\text{-CH}_4)^+$, причем именно эта геометрическая конфигурация соответствует минимуму на ППЭ системы. Энергия связи $\text{Mg}-\text{CH}_4$ в таком комплексе составляет 4.0–7.6 ккал·моль⁻¹ (см.³⁹). Частицы Mg^+ и CH_4 в комплексе слабо связаны за счет электростатического взаимодействия. По геометрическим параметрам метановый лиганд слабо отличается от некоординированного метана: углы $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ изменяются примерно на 0.5°, а расстояния $\text{C}-\text{H}$ — менее, чем на 0.01 Å. Анализ показал, что в случае иона Mg^+ η^3 -координация метана предпочтительнее, чем η^2 - или η^1 -координация, вследствие меньшего отталкивания между $3s^1$ -электроном иона магния и электронами $\text{C}-\text{H}$ -связи в молекуле метана. Это приводит к более короткой связи $\text{M}-\text{C}$ и, следовательно, к более сильному электростатическому взаимодействию частиц. При переходе s-электрона Mg^+ на рσ-орбиталь комплекса метановый лиганд в $\text{Mg}(\text{CH}_4)^+$ сохраняет η^3 -координацию, а при переходе s-электрона на рπ-орбитали координация метанового лиганда изменяется на бидентатную. С помощью фотоэлектронной спектроскопии с использованием рефлекторного время-пролетного масс-спектрометра экспериментально изучено строение комплекса $\text{Mg}(\text{CH}_4)^+$ (см.⁴⁰). Результаты расчета³⁹ хорошо согласуются с экспериментальными данными.

2. Ионы переходных металлов

Масс-спектрометрические исследования взаимодействия иона Sc^+ с алканами в газовой фазе показали, что этот ион обладает уникальными свойствами по сравнению с другими ионами 3d-металлов. С бутаном и высшими алканами он образует комплексы общей формулы $\text{Sc}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})_m^+$ (предположительно ионы диалкилскандия), которые не наблюдаются в реакциях других ионов 3d-металлов.⁴¹ Взаимодействие катиона Sc^+ с метаном теоретически изучено в работах^{42,43}. Реакции $\text{Sc}^+ + \text{CH}_4$ и $\text{ScCH}_2^+ + \text{H}_2$ были изучены методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (Complete Active Space Self-Consistent Field, CASSCF) и многодетерминантным вариантом этого метода с учетом одно- и двукратно возбужденных конфигураций (MR-SDCI-CASSCF).⁴² Ион Sc^+ в основном состоянии ($^3\text{D}, 3d^14s^1$) образует с метаном комплекс $\text{Sc}(\eta^3\text{-CH}_4)^+$ с тридентатной координацией метана и энергией связи $\text{Sc}-\text{CH}_4$ 15.1 ккал·моль⁻¹. После образования этого комплекса реакция прекращается вследствие высокого энергетического барьера превращения его в другие изомерные комплексы. Для иона Sc^+ в первом возбужденном состоянии ($^1\text{D}, 3d^14s^1$)

§ Здесь QCISD(T) — метод квадратичного конфигурационного взаимодействия с одно- и двукратно возбужденными конфигурациями с учетом вклада от трехкратно возбужденных конфигураций; 6-31G** — расширенный d- и p-поляризованными функциями базис Поппа, в котором 1s-АО аппроксимируется шестью, а 2s, 2p-АО — четырьмя функциями гауссовского типа, сгруппированными в виде (3,1); ZPE — энергия нулевых колебаний.

более выгодна бидентатная координация метана с энергией стабилизации $13.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ относительно исходных реагентов (энергия стабилизации относительно основного состояния иона Sc^+ составляет $5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).⁴² Взаимодействие метана с катионом Sc^+ было изучено также методом функционала плотности в приближении B3LYP.⁴³ Найдено, что катион Sc^+ и в основном ($^3\text{D}, 3\text{d}^1 4\text{s}^1$), и в первом возбужденном состоянии ($^1\text{D}, 3\text{d}^1 4\text{s}^1$) образует с метаном тридентатные комплексы $\text{Sc}(\eta^3\text{-CH}_4)^+$ за счет ион-дипольного взаимодействия. Энергия связи $\text{Sc}-\text{CH}_4$ в таких комплексах составляет 15.7 и $8.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно (относительно исходных реагентов).

Масс-спектрометрическое исследование⁴⁴ взаимодействия ионов титана с избытком метана в газовой фазе при 300 K показало, что в этих условиях ион Ti^+ в основном состоянии ($^4\text{F}, 3\text{d}^2 4\text{s}^1$) способен присоединять до трех молекул метана. Энергия связи первых двух молекул метана составляет $\sim 17 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, третьей молекулы — $6.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁴⁴). После присоединения двух молекул метана с реакцией присоединения начинает конкурировать реакция активации $\text{C}-\text{H}$ -связей, при этом в газовой фазе одновременно присутствуют ионы $\text{Ti}(\text{CH}_4)_3^+$, $(\text{CH}_4)_2\text{Ti}(\text{H})(\text{CH}_3)^+$ и $(\text{CH}_4)_2\text{Ti}^+=\text{CH}_2$. По мнению авторов⁴⁴ движущей силой процесса активации в этом случае является возрастание энергии связи метана в продуктах внедрения по сравнению с его энергией связи в соответствующих комплексах $\text{Ti}(\text{CH}_4)_n^+$. Авторы назвали обнаруженный ими механизм взаимодействия «ассистированной кластером активацией σ -связи».

Взаимодействие возбужденного иона титана $\text{Ti}^+(^2\text{F}, 3\text{d}^2 4\text{s}^1)$ с CH_4 было изучено методом MP2/6-31G** с учетом электронной корреляции и с использованием эффективных потенциалов остова Хей–Вадта.⁴⁵ Установлено, что на первой стадии происходит образование промежуточного комплекса $\text{Ti}(\text{CH}_4)^+$, за которым следует процесс миграции водорода от метана к Ti^+ с образованием продукта внедрения HTiCH_3^+ . Расчеты показали, что для иона $\text{Ti}^+(^2\text{F}, 3\text{d}^2 4\text{s}^1)$ наиболее выгодна тридентатная (η^3 , C_{3v}) координация метана с энергией связи $73.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Комплексу $\text{Ti}(\eta^3\text{-CH}_4)^+$ отвечает глубокий энергетический минимум на ППЭ относительно исходных реагентов и переходного состояния реакции окислительного присоединения.⁴⁵

Более поздние расчеты⁴⁶ методом функционала плотности в приближении B3LYP также подтверждают предпочтительность тридентатной координации метана с возбужденным ионом $\text{Ti}^+(^2\text{F}, 3\text{d}^2 4\text{s}^1)$, однако энергия связи метана с ионом титана, по данным авторов этой работы, составляет лишь $21.81 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ относительно исходных реагентов ($8.89 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ относительно основного состояния иона Ti^+). При взаимодействии метана с ионом Ti^+ в основном состоянии ($^4\text{F}, 3\text{d}^2 4\text{s}^1$) также образуется комплекс $\text{Ti}(\eta^3\text{-CH}_4)^+$ (см.⁴⁶), причем величина энергии связи $\text{Ti}-\text{CH}_4$ ($22.21 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) практически не отличается от таковой в аналогичном комплексе с возбужденным $\text{Ti}^+(^2\text{F}, 3\text{d}^2 4\text{s}^1)$. Эти данные лучше согласуются с результатами экспериментальных исследований⁴⁴, чем данные⁴⁵.

Исследование взаимодействия ионов ванадия с метаном в газовой фазе методом масс-спектрометрии⁴⁷ показало, что ионы V^+ в основном квинтетном состоянии ($^5\text{D}, 3\text{d}^4$) не реагируют с метаном. Переход иона V^+ в возбужденное триплетное состояние ($^3\text{F}, 3\text{d}^3 4\text{s}^1$) приводит к значительному возрастанию его реакционной способности. Получить слабо связанный комплекс $\text{V}(\text{CH}_4)^+$ удалось методом сверхзвукового расширения генерированной лазерным излучением плазмы ионов ванадия с использованием в качестве газа-носителя гелия, содержащего 1% метана. Изолированный ион $\text{V}(\text{CH}_4)^+$ был исследован методом резонансной однофотонной фотодиссоциационной спектроскопии.⁴⁸ При этом

наблюдался электронный переход $3\text{d}^4 \rightarrow 3\text{d}^3 4\text{s}^1$, соответствующий возбуждению центрального атома металла в электростатически связанном комплексе $\text{V}(\text{CH}_4)^+$. Найдено, что энергия связи иона V^+ в основном состоянии ($^5\text{D}, 3\text{d}^4$) с метаном равна $\sim 15 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эта величина близка к рассчитанному значению энергии связи $\text{Nb}-\text{C}$ ($11.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) в комплексе $\text{Nb}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$ (см.⁴⁹). Однако авторы отмечают, что до завершения анализа вращательного спектра нельзя с уверенностью приписывать комплексу $\text{V}(\text{CH}_4)^+$ в основном состоянии симметрию C_{2v} . Энергия связи возбужденного иона $\text{V}^+(3\text{d}^3 4\text{s}^1)$ с метаном составляет $8.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Уменьшение энергии связи V^+-CH_4 при переходе ванадия из основного в возбужденное состояние вызвано, по мнению авторов работы⁴⁸, взаимным отталкиванием электрона на 4s -оболочке возбужденного иона и электронов, принадлежащих метановому лиганду.

Результаты расчетов методом функционала плотности в приближении B3LYP комплекса $\text{V}(\text{CH}_4)^+$ согласуются с предположением о бидентатной координации метана ионом V^+ в основном состоянии ($^5\text{D}, 3\text{d}^4$). Рассчитанная величина энергии связи метана с V^+ для этого комплекса ($15.09 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) хорошо совпадает с экспериментальным значением ($\sim 15 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Возбужденный ион ванадия $\text{V}^+(^3\text{F}, 3\text{d}^3 4\text{s}^1)$, согласно данным⁴⁶, образует комплекс с тридентатной координацией метанового лиганда.

Квантово-химические расчеты *ab initio* с учетом электронной корреляции (метод MCPF) реакции внедрения в $\text{C}-\text{H}$ -связь метана однозарядных ионов 4d -металлов показали,⁴⁹ что все эти ионы способны образовывать комплексы с метаном, причем энергия связи ион–лиганд меньше для ионов с внешней s -оболочкой или с d^5 -оболочкой, чем для d^4 -, d^7 -, d^8 - и d^9 -ионов.⁴⁹ Следует отметить, что расчеты проводились для фиксированной η^2 -геометрии комплексов метана, т.е. влияние электронной конфигурации ионов на геометрическое строение комплексов не учитывалось.⁴⁹ Экспериментальные данные, касающиеся величины энергии связи комплексов метана с ионами 4d -металлов, по-видимому, отсутствуют.

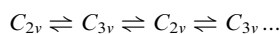
Реакция активации $\text{C}-\text{H}$ -связей метана катионом Ta^+ , наблюдавшаяся экспериментально в газовой фазе,^{2, 50, 51} изучена методом функционала плотности в приближении B3LYP.⁵² Найдено, что этот процесс состоит из нескольких стадий. На первой стадии образуется электростатически связанный комплекс $\text{Ta}(\text{CH}_4)^+$, за ней следует стадия внедрения Ta^+ в $\text{C}-\text{H}$ -связь с образованием дигирида $\text{H}_2\text{TaCH}_2^+$. Для иона Ta^+ в основном состоянии ($^5\text{F}, 5\text{d}^3 6\text{s}^1$) наиболее выгодна слегка искаженная η^3 -координация метана с энергией связи Ta^+-CH_4 $12 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Взаимодействие Ta^+ с метаном носит в основном электростатический характер. Метановый лиганд практически сохраняет геометрию изолированной молекулы (длина одной из мостиковых связей $\text{C}-\text{H}_\text{б}$ увеличена на $0.003 \text{ \AA}$). Ион Ta^+ не находится на оси $\text{C}-\text{H}_\text{т}$, а слегка сдвинут к одному из атомов $\text{H}_\text{б}$ (угол $\text{Ta}-\text{C}-\text{H}_\text{б}$ равен 73.02°).⁵²

Недавно опубликованные результаты расчетов методом функционала плотности в приближении B3LYP взаимодействия метана с ионом хрома Cr^+ в основном ($^6\text{S}, 3\text{d}^5$) и возбужденном ($^4\text{D}, 3\text{d}^4 4\text{s}^1$) состояниях указывают на тридентатную координацию метана в образующихся комплексах.⁴⁶ Энергии связи метана с ионами хрома в основном и возбужденном состояниях составляют 13.1 и $29.31 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно относительно исходных реагентов.

Более детально изучено взаимодействие метана с ионом железа Fe^+ (в газовой фазе).^{53–56} Энергия связи ион–лиганд для комплекса $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$ определена экспериментально и рассчитана теоретически. Методом масс-спектрометрии изучена коллизионно-индуцированная диссоциация (CID) ионов $\text{Fe}(\text{CH}_4)_n^+$ ($n = 1-4$).⁵³ Для энергии диссоциации комплекса $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$ найдено значение $13.7 \pm 0.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полу-

ченные данные позволили авторам сделать вывод, что ион Fe^+ в $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$ имеет секстетное основное состояние (${}^6\text{D}, 3\text{d}^6 4\text{s}^1$).⁵³ При масс-спектрометрическом исследовании⁵⁴ реакций $\text{FeCH}_2^+ + \text{D}_2$ и $\text{Fe}^+({}^6\text{D}, {}^4\text{F}) + \text{CD}_4$ было найдено значение энергии диссоциации связи $D_0(\text{Fe}^+ - \text{CH}_4) = 13.62 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, которое соответствует значению $D_e(\text{Fe}^+ - \text{CH}_4) = 13 \pm 1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, полученному в результате расчета методом MCPF.⁵⁴

Методами CASSCF и MR-SDCI-CASSCF изучена ППЭ реакции $\text{FeCH}_2^+ + \text{H}_2$ и установлено образование ион-молекулярного комплекса $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$ (см.⁵⁵). Комплекс $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$ с энергией связи $\sim 16 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ стабилен относительно диссоциации на $\text{Fe}^+({}^6\text{D}, 3\text{d}^6 4\text{s}^1)$ и CH_4 . Обратная реакция $\text{Fe}^+ + \text{CH}_4$ при умеренных температурах дает только один продукт $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$. Расчеты показали, что для комплекса $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$ структуры с симметрией C_{2v} (η^2) и C_{3v} (η^3) почти вырождены (разница в энергиях этих двух комплексов составляет $0.05 - 0.17 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Можно заключить, что $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$ — структурно нежесткая система, в которой ион Fe^+ почти свободно перемещается вокруг молекулы CH_4 с образованием структур с симметрией



Основными силами, стабилизирующими комплекс $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$, являются дисперсионное взаимодействие и взаимодействие ион-индуцированный диполь. Изучение обратной реакции $\text{Fe}^+ + \text{CH}_4$ показало, что Fe^+ в основном состоянии (${}^6\text{D}, 3\text{d}^6 4\text{s}^1$) образует с CH_4 ион-молекулярный комплекс $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$ в секстетном состоянии (${}^6\text{A}_2$) с энергией связи $15.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, который не участвует в дальнейших превращениях.

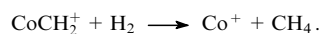
Структура, в которой метан координирован с Fe^+ только одним атомом водорода (η^1), энергетически менее выгодна, чем структуры η^2 и η^3 (см.⁵⁵). Более поздние расчеты⁵⁶ методом функционала плотности в приближении V3LYP указывают на η^2 -координацию метана в комплексе $\text{Fe}(\text{CH}_4)^+$, однако полученные в этой работе величины энергии связи $\text{Fe}^+ - \text{CH}_4$ не соответствуют экспериментальным.

Из всех исследованных в газовой фазе систем метан — нестабилизированный ион металла наиболее детально исследована система $\text{CH}_4 - \text{Co}^+$ (см.^{57–62}). Методом масс-спектрометрии были изучены температурно-зависимые равновесия газозависимых реакций и определены величины энергии связи ион-лиганд в комплексах $\text{Co}(\text{CH}_4)_n^+$ ($n = 1 - 4$). Для $\text{Co}(\text{CH}_4)^+$ энергия диссоциации составляет $22.9 \pm 0.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁵⁷).

Методом MCPF с учетом электронной корреляции⁵⁸ было найдено, что метан координирует ион Co^+ посредством двух или трех атомов водорода, причем комплекс с η^2 -координацией метана на $1.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ стабильнее комплекса с η^3 -координацией. По данным этих расчетов энергия диссоциации комплекса $\text{Co}(\eta^2 - \text{CH}_4)^+$ составляет $21.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Ион Co^+ в таком комплексе имеет d^8 -электронную конфигурацию. Авторы отмечают заметное изменение геометрии метана в η^2 -комплексе по сравнению со свободным метаном: возрастают длины связей $\text{C} - \text{H}_b$ (на $0.016 \text{ \AA}$) и угол $\text{Co} - \text{H}_b - \text{C}$ (на 10.3°). Длины связей $\text{C} - \text{H}_i$ меняются слабо. Такое изменение геометрии метана приводит к понижению энергии комплекса на $2.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. В η^3 -комплексе геометрия метана изменяется меньше, в результате прочность связи возрастает только на $1.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁵⁸). По мнению авторов⁵⁸ прочность связи $\text{Co}^+ - \text{CH}_4$ определяется в основном индуцированной зарядом поляризацией. Однако с учетом вклада только этого эффекта η^3 -конформация должна быть несколько стабильнее, чем η^2 -конформация (18.2 и $17.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно). Учет других факторов,

таких как отталкивание электронов в соответствии с принципом Паули, перенос заряда от метана к Co^+ и поляризация несвязывающих орбиталей металла, ведет к обращению порядка стабильности для этих двух конформаций.⁵⁸

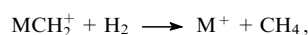
Методами CASSCF и MR-SDCI-CASSCF изучен^{59, 60} механизм реакции



Установлено, что сначала происходит расщепление связи $\text{H} - \text{H}$, а затем образование ион-молекулярного комплекса $\text{Co}(\text{CH}_4)^+$ с энергией стабилизации $19 - 22 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Обратная реакция $\text{Co}^+ + \text{CH}_4$ при умеренных температурах дает только один продукт — $\text{Co}(\text{CH}_4)^+$. Авторы рассчитали энергию связи металл — лиганд в комплексах $\text{Co}(\text{CH}_4)^+$ с C_{2v} - и C_{3v} -симметрией. Длины связей $\text{C} - \text{H}_b$ и $\text{C} - \text{H}_i$ примерно одинаковы в комплексах обеих симметрий, тогда как связь $\text{Co} - \text{H}_b$ значительно длиннее в C_{3v} -, чем в C_{2v} -структуре. Расчеты с использованием эффективного потенциала Хей-Вадта показали, что обе структуры почти вырожденные, и трудно сказать, какая из них предпочтительнее. Однако расчеты указанными выше методами в приближении SKBJ показали, что C_{2v} -структура значительно выгоднее (на $6.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), чем C_{3v} . η^1 -Структура, в которой Co^+ координирован с одним атомом водорода, на $15 - 16 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ менее выгодна, чем η^2 - и η^3 -структуры.^{59, 60}

В работе⁶¹ экспериментально и теоретически определены последовательные энергии диссоциации лигандов в комплексах $\text{Co}(\text{CH}_4)_n^+$ ($n = 1 - 4$). Исследование коллизионно-индуцированной диссоциации комплексов $\text{Co}(\text{CH}_4)_n^+$ дало близкое к найденному ранее⁵⁷ значение энергии диссоциации связи $\text{Co} - \text{CH}_4$: $D_0(\text{Co} - \text{CH}_4)^+ = 21.45 \pm 1.38 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Эти данные хорошо согласуются с результатами расчетов *ab initio* (метод MCPF), которые дали значение $D_e(\text{Co} - \text{CH}_4)^+ = 21.45 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Расчеты⁶¹ показали, что в комплексах $\text{Co}(\eta^2 - \text{CH}_4)_n^+$ ($n = 1 - 4$) метановые лиганды электростатически связаны с ионом Co^+ в основном состоянии (${}^3\text{F}, 3\text{d}^8$). Структуры с η^3 -координацией метанового лиганда энергетически несколько менее выгодны.⁶¹

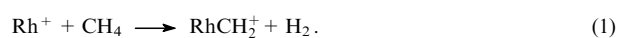
При изучении реакций



$\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$

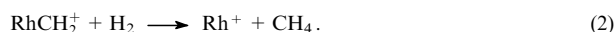
методом функционала плотности с использованием обменного потенциала Бекке и корреляционного потенциала Пердю (B3P86),⁶² был сделан вывод, что для реакции $\text{CoCH}_2^+ + \text{H}_2$ характерен четырехцентровый механизм в триплетном состоянии. В образовавшемся после присоединения водорода комплексе метан бидентатно координирован с ионом кобальта. По результатам этих расчетов комплексу $\text{Co}(\eta^2 - \text{CH}_4)^+$ отвечает абсолютный минимум на ППЭ, а его диссоциация на Co^+ и CH_4 требует затраты энергии $22.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Реакция $\text{Rh}^+ + \text{CH}_4$ была изучена масс-спектрометрически (методом Guided-Ion Beams Mass Spectrometry, GIBMS).⁶³ Обнаружено, что в эндотермической реакции $\text{Rh}^+ + \text{CH}_4$ образуются ионные продукты RhH^+ и RhCH_x^+ ($x = 0 - 3$). При низких энергиях реагентов доминирующим процессом является дегидрирование метана



Однако прямые экспериментальные данные о механизме реакции $\text{Rh}^+ + \text{CH}_4$ отсутствуют, поскольку использованный метод не может раскрыть детали механизма. Поэтому значительное внимание было уделено квантово-химическим исследованиям активации метана ионом Rh^+

(см.^{49, 60, 62, 64, 65}). Методами CASSCF и MR-SDCI-CASSCF^{60, 64} изучена ППЭ реакции

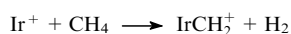


Найдено, что на первой стадии происходит образование ион-молекулярного комплекса $(\text{H}_2)\text{RhCH}_2^+$, который после разрыва связи $\text{H}-\text{H}$ превращается в комплекс HRhCH_2^+ . Последний, вероятно, безбарьерно перегруппировывается в комплекс $\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$. Этот комплекс на 16.8 ккал·моль⁻¹ стабильнее продуктов его диссоциации: $\text{Rh}^+(\text{}^3\text{F})$ и CH_4 . Структуры с η^2 - и η^3 -координацией метана в комплексе $\text{Rh}(\text{CH}_4)^+$ энергетически весьма близки друг другу, однако C_{2v} -структура более стабильна. Длины связей $\text{C}-\text{H}_\text{B}$ в комплексе $\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$ на 0.01–0.02 Å больше, чем $\text{C}-\text{H}_\text{I}$.^{60, 64} Расчеты⁴⁹ методом MCPF также показали, что η^2 -координация метана в комплексе $\text{Rh}(\text{CH}_4)^+$ наиболее предпочтительна (энергия связи $\text{Rh}-\text{CH}_4$ равна ~13 ккал·моль⁻¹).⁴⁹

В работе⁶² методом функционала плотности в приближении B3P86 была изучена ППЭ реакции (2). Катион Rh^+ имеет основное состояние $^3\text{F}, 4\text{d}^8$ и первоначальные стадии реакции $\text{RhCH}_2^+ + \text{H}_2$ протекают на триплетной потенциальной поверхности. Найдено, что образующийся в результате этой реакции интермедиат HRhCH_2^+ нестабилен и безбарьерно перегруппировывается в $\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$. Последнему комплексу отвечает абсолютный минимум на ППЭ по отношению ко всем другим критическим точкам на ППЭ как триплетного, так и синглетного состояний иона Rh^+ . Диссоциация комплекса $\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$ на Rh^+ и CH_4 требует затраты 13.9 ккал·моль⁻¹ (см.⁶²). Авторы⁶² отмечают, что полученные ими результаты расчетов ППЭ указанной реакции хорошо согласуются с экспериментальными данными в отличие от результатов, полученных в работе⁶⁴.

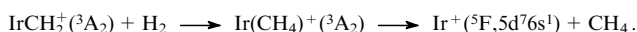
Поверхность потенциальной энергии эндотермической реакции (1) была изучена методом функционала плотности в приближении B3LYP с использованием эффективного потенциала Хей–Вадта, а также методом MCPF в приближении PCI-80.⁶⁵ Первой стадией реакции является образование электростатически связанного комплекса $\text{Rh}(\text{CH}_4)^+$. Триплетное состояние этого комплекса стабильнее основного состояния реагентов на 14.2 (PCI-80) и 11.5 ккал·моль⁻¹ (B3LYP). Рассчитанные в работе⁶⁵ значения энергии связи $\text{Rh}-\text{CH}_4$ в комплексе $\text{Rh}(\text{CH}_4)^+$ согласуются с расчетными значениями, полученными другими авторами (см.^{62, 64}). Однако в работе⁶⁵ предполагается, что метан в молекулярном комплексе $\text{Rh}(\text{CH}_4)^+$ с C_s -симметрией имеет искаженную η^3 -координацию, которая на 0.9 ккал·моль⁻¹ выгоднее η^2 -координации, предложенной в работах^{62, 64} в качестве наиболее стабильной.

Выше отмечалось, что ион Ir^+ является наиболее эффективным среди всех ионов переходных металлов в реакции дегидрирования метана в газовой фазе.³⁴ Теоретическое исследование (метод Хартри–Фока с учетом вклада одно- и двукратно возбужденных конфигураций (HFSD))⁶⁶ реакционного профиля реакции



показало, что взаимодействие иона Ir^+ в основном состоянии ($^5\text{F}, 5\text{d}^7 6\text{s}^1$) с метаном первоначально ведет к образованию слабо связанного ион-молекулярного комплекса $\text{Ir}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$. Однако вследствие пересечения ППЭ для триплетного и квинтетного состояний происходит изменение спинового состояния иридия и образуется более прочно связанный триплетный ион-молекулярный комплекс $\text{Ir}(\eta^2\text{-CH}_4)^+ (^3\text{B}_2, \text{C}_{2v})$. Энергия стабилизации этого комплекса относительно основного состояния реагентов ($\text{Ir}^+ (^5\text{F}, 5\text{d}^7 6\text{s}^1) + \text{CH}_4$) составляет 20.4 ккал·моль⁻¹. Энергия триплетного η^3 -комплекса ($^3\text{E}, \text{C}_{3v}$) на 4 ккал·моль⁻¹ выше энергии η^2 -комплекса.⁶⁶

Методами CASSCF, MR-SDCI-CASSCF⁶⁰ изучена ППЭ реакции



В отличие от экзотермических реакций карбеновых комплексов кобальта и родия с водородом для иридия указанная реакция эндотермична. Комплекс $\text{Ir}(\text{CH}_4)^+ (^3\text{A}_2)$ на ~15.7 (26.4) ккал·моль⁻¹ стабильнее продуктов его диссоциации — $\text{Ir}^+ (^5\text{F}, 5\text{d}^7 6\text{s}^1)$ и CH_4 . Структуры с C_{2v} - и C_{3v} -симметрией для $\text{Ir}(\text{CH}_4)^+$ энергетически весьма близки. Обратная реакция $\text{Ir}^+ + \text{CH}_4$ приводит сначала к образованию комплекса $\text{Ir}(\text{CH}_4)^+$, а затем метилгидридного HIrCH_3^+ и бис(гидридо)карбенового $(\text{H})_2\text{IrCH}_2^+$ комплексов.⁶⁰

Катион Pt^+ ненамного уступает по эффективности Ir^+ в реакции дегидрирования метана.³⁴ Исследованию реакций метана с этим катионом посвящены работы^{67–70}. В работе⁶⁷ описано теоретическое и экспериментальное (Guided Ion Beam Tandem Mass Spectrometry, GIBTMS) исследование реакции активации метана ионом Pt^+ . Дегидрирование CH_4 термализованными катионами $\text{Pt}^+ (\text{Pt}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{PtCH}_2^+ + \text{H}_2)$ протекает на дублетной ППЭ основного состояния иона. Реакция обратима в условиях ион-циклотронной масс-спектрометрии (FTICR-MS). Внедрение катиона Pt^+ в основное состояние ($^2\text{D}, 5\text{d}^9$) по связи $\text{C}-\text{H}$ метана протекает через образование комплекса $\text{Pt}(\eta^3_1\text{-CH}_4)^+$, который с пренебрежимо малым активационным барьером (1.3 ккал·моль⁻¹) превращается в метилгидридный комплекс HPtCH_3^+ . Последнему отвечает глобальный энергетический минимум на ППЭ. Комплексы $\text{Pt}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$ и $\text{Pt}(\eta^3\text{-CH}_4)^+$ представляют собой переходные состояния, им соответствуют седловые точки на ППЭ реакции. Энергия связи ион–лиганд в комплексе $\text{Pt}(\eta^3_1\text{-CH}_4)^+$ по данным расчетов⁶⁷ составляет 28.3 ккал·моль⁻¹. По мнению авторов работы⁶⁷ подобная структура ранее не рассматривалась в теоретических исследованиях комплексов $\text{M}(\text{CH}_4)^+$.

Экспериментальное и теоретическое изучение реакции окисления метана кислородом в присутствии катиона Pt^+ в качестве катализатора проведено в работе⁶⁸. Первая стадия — образование электростатически связанного комплекса $\text{Pt}(\eta^3_1\text{-CH}_4)^+$ со структурой C_s -симметрии. Энергия связи ион–лиганд составляет 19.2 (B3LYP) и 25.4 ккал·моль⁻¹ (PCI-80). Расчеты⁶⁸ с более полным базисным набором по сравнению с использованным в работе⁶⁷ показали также наличие структуры с C_{2v} -симметрией, которая очень близка по энергии к C_s -структуре. К сожалению, энергетические и геометрические параметры комплекса $\text{Pt}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$ в работе⁶⁸ не приводятся.

Взаимодействие аргоновых комплексов ионов платины $\text{PtAr}_m^+ (m = 1–6)$ с CH_4 и CD_4 исследовано экспериментально методом FTICR-MS и теоретически методом функционала плотности в приближении B3LYP.⁶⁹ Для комплексов $\text{PtAr}_m^+ (m = 2–6)$ наблюдаются реакции обмена лигандов, в которых до четырех атомов аргона могут быть замещены на молекулы метана. Напротив, нестабилизированный ион Pt^+ и комплекс PtAr^+ взаимодействуют с метаном с образованием PtCH_2^+ . О том, что реакции $\text{Pt}^+ + \text{CH}_4$ и $\text{PtAr}^+ + \text{CH}_4$ протекают через стадию образования комплексов $\text{Pt}(\text{CH}_4)^+$, свидетельствуют экспериментально наблюдаемые в масс-спектрах пики этих комплексов. Авторы⁶⁹ отмечают сильную зависимость результатов расчетов геометрических и энергетических параметров комплексов $\text{Pt}(\text{CH}_4)^+$, в которых преобладает взаимодействие ион–индуцированный диполь, от используемого базисного набора. Как и следовало ожидать, геометрические параметры таких комплексов, рассчитанные с использованием поляризационных функций и без таковых, существенно различаются.⁶⁹

Результаты комбинированного экспериментального (GIBMS) и теоретического (DFT/B3LYP) исследования реак-

ций $\text{Pt}^+ + \text{CH}_4$, $\text{PtCH}_2^+ + \text{H}_2$ и коллизионно-индуцированной диссоциации $\text{Pt}(\text{CH}_4)^+$ при взаимодействии с ксеноном приведены в работе ⁷⁰. Для системы $\text{Pt}^+ + \text{CH}_4$ найдено, что единственным процессом, наблюдаемым при низких температурах, является экзотермическая эффективная реакция дегидрирования метана с образованием $\text{PtCH}_2^+ + \text{H}_2$. Реакция начинается с формирования комплекса $\text{Pt}(\text{CH}_4)^+$ за счет взаимодействия ион-индуцированный диполь. Глубина потенциальной ямы для аддукта $\text{Pt}(\text{CH}_4)^+$ относительно исходных реагентов составляет ~ 20 ккал·моль⁻¹ (0.9 эВ). Геометрические параметры комплекса $\text{Pt}(\text{CH}_4)^+$ не приведены.

В работах ^{71–74} теоретически исследовано строение аддукта метана с катионом Cu^+ , имеющим заполненную d-электронную оболочку. Этот аддукт интересен тем, что в нем наблюдается взаимодействие двух частиц с заполненными электронными оболочками, а именно, формально имеющего d¹⁰-конфигурацию иона меди Cu^+ и полностью насыщенного углеводорода CH_4 . В работе ⁷¹ неэмпирическим методом ССП с использованием различных базисных наборов выполнены расчеты геометрии и относительных энергетических характеристик различных структур комплекса $\text{Cu}(\text{CH}_4)^+$. Показано, что этот комплекс стабилен к мономолекулярному распаду. Высказано предположение, что он может существовать в изолированном состоянии в инертных матрицах. На использованном уровне теории было показано, что для иона $\text{Cu}(\text{CH}_4)^+$ наиболее выгодной является тридентатная координация молекулы CH_4 с энергией связи $\text{Cu}-\text{CH}_4$, равной 9.8 ккал·моль⁻¹. Энергии связи в комплексах с би- и монодентатной координацией метана на 3.8 и 5 ккал·моль⁻¹ соответственно превышают энергии связи в комплексе η^3 . При умеренно высоких температурах катион Cu^+ может квазисвободно мигрировать вокруг молекулы метана.⁷¹

Электронная структура и геометрические параметры аддукта $\text{Cu}(\text{CH}_4)^+$ были рассчитаны также методом ССП в приближении линейной комбинации гауссовских орбиталей (LCGO-SCF) и методом MP2.⁷² Найдено, что комплекс $\text{Cu}(\text{CH}_4)^+$ является стабильным относительно исходных реагентов. Связь металл-лиганд в нем осуществляется в основном за счет электростатического взаимодействия. Процесс оптимизации геометрии комплекса $\text{Cu}(\text{CH}_4)^+$ при-

вел к структуре C_{3v} , имеющей ось вращения. В комплексе $\text{Cu}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$ атомы Cu, C и H₁ находятся на оси вращения, а три оставшиеся атома водорода располагаются в виде «зонтика» в направлении к иону меди. Энергия диссоциации комплекса составляет 9.3 ккал·моль⁻¹ (ССП) и 16.6 ккал·моль⁻¹ (MP2).⁷²

Полная оптимизация геометрии комплекса на уровне ССП с использованием аналитических методов для вычисления первой и второй производных (метод GRADSCF) также привела к η^3 -структуре.⁷³ Авторы отмечают, что связывание металл-лиганд в комплексе $\text{Cu}(\text{CH}_4)^+$ имеет в основном электростатическую природу, поэтому неудивительно, что геометрическое строение метанового лиганда слабо отличается от строения свободного метана. Длины связей C—H метана при комплексообразовании изменяются в пределах 0.01 Å. Другие геометрические параметры комплекса не приведены. Энергия связи $\text{Cu}-\text{CH}_4$ для этой структуры, рассчитанная методом MCPF, составила 14.8 ккал·моль⁻¹. Авторы ⁷³ предположили, что это значение занижено на ~ 5 ккал·моль⁻¹ вследствие ограниченного базисного набора и неполного учета корреляционного взаимодействия.

В работе ⁷⁴ при оптимизации геометрии $\text{Cu}(\text{CH}_4)^+$ методом MP2 с использованием более полных базисных наборов было найдено, что наиболее стабильной является структура с бидентатно координированным метаном, которая на 0.3–1.2 ккал·моль⁻¹ стабильнее, чем η^3 -структура. Сравнивая полученные в работе ⁷⁴ данные с результатами предыдущих расчетов ^{71–73}, можно сделать вывод, что расширение базисного набора и более полный учет электронной корреляции в случае иона Cu^+ (d¹⁰) приведет к η^2 -координации метана с ионом Cu^+ как наиболее предпочтительной. Авторы предполагают, что для иона Cu^+ электростатическое взаимодействие способствует образованию η^3 -структуры, тогда как дативное взаимодействие — образованию η^2 -комплекса.⁷⁴

Результаты экспериментального определения значений энергии диссоциации комплексов $\text{M}(\text{CH}_4)^+$ и расчетов их геометрических параметров и энергии связи $\text{M}-\text{CH}_4$ приведены в табл. 1. Зависимость типов координации CH_4 -лигандов от природы металла-комплексообразователя в комплексах $\text{M}(\text{CH}_4)^0$ и $\text{M}(\text{CH}_4)^+$ приведена на рис. 2.

Таблица 1. Результаты экспериментальных и теоретических исследований комплексов $\text{M}(\text{CH}_4)^+$.

Комплекс	Электронное состояние и терм иона	Симметрия	Длины связей, Å			Угол M—C—H _b , град	$E_{\text{св}}$, ^a ккал·моль ⁻¹	Методы расчетов (программы); методы исследований	Ссылки
			M...C	M—H _b	C—H _b (C—H _a)				
$\text{Li}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$	¹ S, 1s ²	C_{3v}	2.25	—	—	—	—	RHF/SKBJ (GAMESS)	36
$\text{Li}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$	¹ S, 1s ²	C_{3v}	2.33	[2.27]	1.096	—	8.2	<i>Ab initio</i> метод Хартри-Фока	37
$\text{Li}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$	¹ S, 1s ²	C_{3v}	2.195	2.165	1.098	—	< 10–12	QCISD(T)/MP2 (GAUSSIAN92, 94) Фотозлектронная спектроскопия; SCF, MP2 (GAUSSIAN90); MCPF (MOLECULE-SWEDEN) CASSCF (GAMESS, MOLPRO), MR-SDCI-CASSCF (MOLPRO) DFT/B3LYP (GAUSSIAN94/DFT) MP2/6-31G** (GAUSSIAN92W) DFT/B3LYP (GAUSSIAN94/DFT)	38
$\text{Na}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$	¹ S, 2p ⁶	C_{3v}	2.631	2.541	1.095	—	< 10–12		39
$\text{Mg}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$ (см. ^b)	² S, 3s ¹	C_{3v}	2.65	—	—	—	4.0 (SCF)		40
			2.54	—	—	—	7.6 (MP2)		
$\text{Sc}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$	³ D, 3d ¹ 4s ¹	C_{3v}	2.785	[2.691]	1.087	73.72	15.1	DFT/B3LYP (GAUSSIAN94/DFT) MP2/6-31G** (GAUSSIAN92W) DFT/B3LYP (GAUSSIAN94/DFT)	42
$\text{Sc}(\eta^2-\text{CH}_4)^+$	¹ D, 3d ¹ 4s ¹	C_{2v}	4.281	[3.776]	1.085	55.59	13.1		
$\text{Sc}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$	³ D, 3d ¹ 4s ¹	C_{3v}	2.025	—	—	—	15.7	MP2/6-31G** (GAUSSIAN92W) DFT/B3LYP (GAUSSIAN94/DFT)	43
$\text{Sc}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$	¹ D, 3d ¹ 4s ¹	C_{3v}	2.411	—	—	—	8.4 (3.8 отн. ³ D)		45
$\text{Ti}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$	² F, 3d ² 4s ¹	C_{3v}	2.751	[2.526]	1.093	74.1	73.1		
$\text{Ti}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$	² F, 3d ² 4s ¹	C_{3v}	2.354	—	—	75.0	21.81	DFT/B3LYP (GAUSSIAN94/DFT)	46
$\text{Ti}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$	⁴ F, 3d ² 4s ¹	C_{3v}	2.350	—	—	74.0	22.21		

Таблица 1 (продолжение).

Комплекс	Электронное состояние и терм иона	Симметрия	Длины связей, Å			Угол М—С—Н _b , град	$E_{св.}^a$, ккал·моль ⁻¹	Методы расчетов (программы); методы исследований	Ссылки
			М...С	М—Н _b	С—Н _b (C—H _i)				
V(CH ₄) ⁺	⁵ D, 3d ⁴ ⁵ P ₂ , 3d ³ 4s ¹	— —	— —	— —	— —	— —	(15.0)(для ⁵ D, 3d ⁴) (8.3)(для ⁵ P ₂ , 3d ³ 4s ¹)	Резонансная однофотонная фотодиссоциационная спектроскопия	48
V(η ² -CH ₄) ⁺	⁵ D, 3d ⁴	C _{2v}	2.485	—	—	59.0	15.09		
V(η ³ -CH ₄) ⁺	³ F, 3d ³ 4s ¹	C _{3v}	2.259	—	—	88.6	16.68	DFT/B3LYP (GAUSSIAN94/DFT)	46
Nb(η ² -CH ₄) ⁺ (см. b)	⁵ D, 4d ⁴	C _{2v}	2.65	—	—	—	11.8	SCF/MCP (GAMESS)	49
Ta(η ³ -CH ₄) ⁺ (см. b)	⁵ F, 5d ³ 6s ¹	C _s	3.199	[2.924]	1.096 (1.093)	73.02	12	DFT/B3LYP (GAUSSIAN94)	52
Cr(η ³ -CH ₄) ⁺	⁶ S, 3d ⁵	C _{3v}	2.361	—	—	75.8	13.1	DFT/B3LYP (GAUSSIAN94/DFT)	46
Cr(η ³ -CH ₄) ⁺	⁴ D, 3d ⁴ 4s ¹	C _{3v}	2.296	—	—	75.5	29.31		
Fe(CH ₄) ⁺ , Fe(CH ₄) _n ⁺ (n = 1–4)	⁶ D, 3d ⁶ 4s ¹	—	—	—	—	—	(13.7 ± 0.8)	Масс-спектрометрия	53
Fe(CH ₄) ⁺	—	—	—	—	—	—	(13.6 ± 0.9)	Масс-спектрометрия	54
Fe(η ² -CH ₄) ⁺	⁶ D, 3d ⁶ 4s ¹	C _{2v}	3.433	[2.871]	1.088 (1.080)	56.4	15.5	CASSCF (GAMESS), MR-SDCI-CASSCF (MOLPRO)	55
Fe(η ³ -CH ₄) ⁺	⁶ D, 3d ⁶ 4s ¹	C _{3v}	3.12	[2.88]	1.086 (1.081)	74.72 {180 (Fe—C—H _i)}	~15.5		
Fe(η ² -CH ₄) ⁺	⁴ F, 3d ⁷	C _{2v}	2.373	—	—	58	[24.5]	DFT/B3LYP (GAUSSIAN94)	56
Co(CH ₄) ⁺ , Co(CH ₄) _n ⁺ (n = 1–3)	⁶ D, 3d ⁶ 4s ¹	C _{2v}	2.780	—	—	58	[5.9]	Масс-спектрометрия	57
Co(η ² -CH ₄) ⁺	—	—	—	—	—	—	(22.9 ± 0.7)		
Co(η ² -CH ₄) ⁺	³ F, 3d ⁸	C _{2v}	2.24	1.94	[1.109]	[~60]	21.4	MCP (GVB, MOLECULE-SWEDEN)	58
Co(η ³ -CH ₄) ⁺	³ F, 3d ⁸	C _{3v}	2.11	2.11	—	—	20.1	CASSCF (GAMESS),	59, 60
Co(η ² -CH ₄) ⁺	³ F, 3d ⁸	C _{2v}	2.608	2.229	1.093 (1.078)	57.9	19–22		
Co(η ³ -CH ₄) ⁺	³ F, 3d ⁸	C _{3v}	2.370	2.313	1.092 (1.078)	73.6	15.5–22.3	MR-SDCI-CASSCF (MOLPRO)	
Co(η ² -CH ₄) ⁺ (см. b)	³ F, 3d ⁸	C _{2v}	2.24	—	—	—	(21.4 ± 1.4) 17.3	Масс-спектрометрия, MCP (GVB, MOLECULE-SWEDEN)	61
Co(η ² -CH ₄) ⁺	³ F, 3d ⁸	C _{2v}	2.034	1.810	1.152 (1.101)	62.1	22.4	DFT/B3P86 (Dgauss)	62
Rh(η ² -CH ₄) ⁺	³ F, 4d ⁸	C _{2v}	2.829	2.427	1.092 (1.078)	57.65	16.8	CASSCF (GAMESS), MR-SDCI-CASSCF (MOLPRO)	60, 64
Rh(η ³ -CH ₄) ⁺	³ F, 4d ⁸	C _{3v}	2.515	2.440	1.085 (1.076)	73.52	13.8–13.9		
Rh(η ² -CH ₄) ⁺	³ F, 4d ⁸	C _{2v}	2.65	—	—	—	13	SCF/MCP (GAMESS); GRADSCF,	49
Rh(η ² -CH ₄) ⁺	³ F, 4d ⁸	C _{2v}	2.347	2.083	1.132 (1.101)	62.6	13.9	DFT/B3P86 (Dgauss)	62
Rh(η ₃ ¹ -CH ₄) ⁺	—	C _s	2.536	[< 2.33]	1.132 (1.098)	—	11.5 (B3LYP) 14.2 (MCP)	DFT/B3LYP, MCP (STOCKHOLM)	65
Ir(η ² -CH ₄) ⁺	См. текст	C _{2v}	2.47	[2.016]	—	59.15 {112.3 (H _i —C—H _i)}	20.4	HFSD, MCP (GVB, MOLECULE-SWEDEN)	66
Ir(η ² -CH ₄) ⁺	См. текст	C _{2v}	2.754	2.370	1.095 (1.079)	58.33	6.0; 18.2	CASSCF (GAMESS), MR-SDCI-CASSCF (MOLPRO)	60
Ir(η ³ -CH ₄) ⁺	См. текст	C _{3v}	2.794	2.705	1.087 (1.084)	74.44	—		
Pt(η ₃ ¹ -CH ₄) ⁺	² D, 5d ⁹	C _s	2.258	1.700	1.229	[53.25]	28.3	DFT/B3LYP (GAUSSIAN92)	67
Pt(η ₃ ¹ -CH ₄) ⁺	—	C _s	2.36	1.83	1.19	[53.24]	25.4 (PCI-80) 19.2 (B3LYP)	Масс-спектрометрия, MCP (STOCKHOLM), DFT/B3LYP (GAUSSIAN94)	68
Pt(η ² -CH ₄) ⁺	—	C _{2v}	—	—	—	—	—		

Таблица 1 (окончание).

Комплекс	Электронное состояние и терм иона	Симметрия	Длины связей, Å			Угол М—С—Н _b , град	E _{св.} ^a , ккал·моль ⁻¹	Методы расчетов (программы); методы исследований	Ссылки
			М...С	М—Н _b	С—Н _b (С—Н _i)				
Pt(η ¹ -CH ₄) ⁺	—	—	2.28	1.71	1.22	[52.71]	30.12	Масс-спектрометрия, DFT/B3LYP (GAUSSIAN94)	69
Pt(CH ₄) ⁺	—	—	—	—	—	—	(19.67–21.06)	Масс-спектрометрия, DFT/B3LYP (GAUSSIAN98)	70
Cu(η ³ -CH ₄) ⁺ (см. ^b)	¹ S,3d ¹⁰	C _{3v}	2.44	[2.37]	1.10 (1.09)	73.5	9.8	SCF (GAUSSIAN80)	71
Cu(η ³ -CH ₄) ⁺ (см. ^b)	¹ S,3d ¹⁰	C _{3v}	4.489	[4.186]	1.077 (1.065)	74.36	9.3 (SCF) } 16.6 (MP2) }	SCF-CI, MP2	72
Cu(η ³ -CH ₄) ⁺ (см. ^b)	¹ S,3d ¹⁰	C _{3v}	—	—	—	—	14.8 (MCPF)	MCPF, GRADSCF (MOLECULE-SWEDEN)	73
Cu(η ² -CH ₄) ⁺	¹ S,3d ¹⁰	C _{2v}	[2.41]	1.944	1.108	58.9	16.8–21.43	MP2, CCSD(T) (GAUSSIAN90)	74

Примечание. В квадратных скобках приведены значения расстояний и углов, рассчитанные автором обзора из данных цитируемых работ. ^a Энергия связи метан — катион в комплексе. В круглых скобках приведены экспериментальные данные. ^b Комплекс образуется за счет слабых электростатических взаимодействий. Лиганд CH₄ слабо искажен по сравнению с некоординированным метаном.

Li — η ³	Be											B
Na — η ³	Mg — η ³											Al
K	Ca	Sc — η ³	Ti — η ³	V — η ² , η ³	Cr — η ³	Mn	Fe η ³ (Fe ⁰ d ⁶ s ²) η ² ~ η ³	Co η ³ (Co ⁰ d ⁷ s ²) η ²	Ni	Cu — η ²	Zn	Ga
Rb	Sr	Y	Zr	Nb — η ²	Mo	Tc	Ru	Rh η ² (Rh ⁰ d ⁹) η ² , η ¹ ₃	Pd η ² (Pd ⁰ d ¹⁰) η ²	Ag	Cd	In
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta — η ³	W	Re	Os	Ir — η ²	Pt η ² (Pt ⁰ d ¹⁰) η ¹ ₃ ~ η ²	Au	Hg	Tl

Рис. 2. Зависимость типов координации лигандов CH₄ в комплексах M⁰(CH₄) и M⁺(CH₄) от природы металла-комплексобразователя (в верхней строке приведены данные для комплексов нейтральных атомов, в нижней — для катионных комплексов).

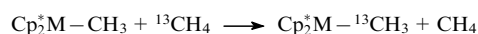
IV. Комплексы метана с молекулярными фрагментами ML_n

Комплексы многих переходных металлов в растворах в определенных условиях способны вступать в реакции с насыщенными углеводородами, активируя связи С—Н. Реакции активации алканов могут протекать по различным механизмам. Для комплексов металлов в высоких степенях окисления с d⁰-электронной конфигурацией характерны реакции циклоприсоединения алкана по одинарной (метатезис σ-связей) или кратной связи металл — лиганд (1,2-присоединение). Для комплексов переходных металлов с dⁿ-электронной конфигурацией характерны реакции электрофильного замещения и окислительного присоединения алканов к центральному атому комплекса.^{2–12} Наиболее подробно изучена активация алканов комплексами металлов платиновой группы, особенно родия и иридия. Предполагается, что в качестве промежуточных соединений в этих реакциях обра-

зуются комплексы с молекулами алканов в качестве лигандов.^{13–18} Наряду с экспериментальными исследованиями большое внимание уделялось теоретическому изучению механизмов указанных реакций, в частности, квантово-химическими методами.

1. Комплексы с d⁰-электронной конфигурацией иона-комплексобразователя

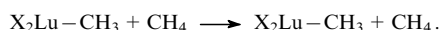
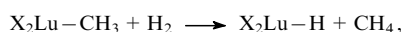
Экспериментально было обнаружено, что металлоорганические соединения ранних переходных металлов (РЗЭ, актинидов) в высших степенях окисления способны активировать С—Н-связи алканов по механизму метатезиса σ-связей. Первый пример реакций такого типа был описан Патрицией Уотсон в 1983 г.⁷⁵



M = Y, Lu; Cr* = η⁵-C₅Me₅.

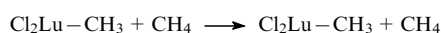
Впоследствии были найдены и детально изучены другие подобные системы.^{11, 76–79} Реакции метатезиса σ -связей характеризуются чрезвычайно высокой селективностью по отношению к стерически наименее затрудненным C–H-связям у первичного атома углерода. Селективность настолько высока, что в качестве инертного растворителя для исследования таких реакций может быть использован циклогексан.^{5, 7}

Работы^{80–82} посвящены квантово-химическим исследованиям механизма реакций метатезиса σ -связей. Приближенным методом функционала плотности с использованием различных потенциалов изучена⁸⁰ активация связей H–H и C–H в системах $X_2LuCH_3 + H_2$ и $X_2LuCH_3 + CH_4$.



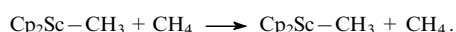
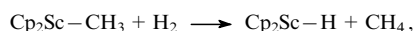
В этой работе в качестве модели фрагмента Cr_2^*Lu комплекса $Cr_2^*LuCH_3$, использованного в экспериментальных исследованиях, была взята частица Cl_2Lu . Найдено, что в обеих изученных реакциях процесс протекает через образование высокопорядоченного четырехцентрового переходного состояния с отрицательной энтропией активации. Промежуточным продуктом реакции гидрогенолиза является слабо связанный аддукт метана $Cl_2LuH(\eta_3^1-CH_4)$ с энергией связи $1.96 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ относительно конечных продуктов Cl_2LuH и CH_4 .

Реакция обмена



имеет высокий энергетический барьер и протекает через образование аддукта $Cl_2Lu(CH_3)(\eta_2^1-CH_4)$, который на $4.64 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ менее стабилен, чем исходные реагенты Cl_2LuCH_3 и CH_4 . Метановые фрагменты в η_3^1 - и η_2^1 -аддуктах лишь слабо искажены по сравнению со свободным метаном.

В работе⁸¹ методом функционала плотности в приближении ВЗР86 изучены энергетические профили реакций гидрогенолиза и обмена метильными группами комплекса Cr_2ScCH_3 .



Энергетический профиль реакции гидрогенолиза после первоначального образования аддукта Cr_2ScCH_3 с H_2 через переходное состояние приводит к аддукту $Cr_2ScH(\eta_3^1-CH_4)$. Метановый лиганд в этом комплексе имеет искаженную тридентатную координацию. Мостиковые связи C–H_b (1.14 и 1.11 Å) удлинены по сравнению со связями C–H в свободном метане. Энергия связи метана в комплексе $Cr_2ScH(\eta_3^1-CH_4)$ составляет $4.78 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ относительно продуктов (Cr_2ScH и CH_4). Реакция обмена метильными группами идет через образование аддукта $Cr_2Sc(CH_3)(\eta^2-CH_4)$ с энергией связи $5.97 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Сравнение процессов гидрогенолиза и обмена метильными группами с участием металлокомплексов скандия и лютеция показывает, что замена водорода в X_2M-Y ($M = Sc, Lu$; $X = Cr, Cl$; $Y = H, CH_3$) на более объемистую CH_3 -группу приводит к изменению типа координации метанового лиганда от тридентатной (или искаженной тридентатной) в комплексе $X_2MH(\eta_3^1-CH_4)$ к бидентатной в комплексе $X_2M(CH_3)(CH_4)$ и к увеличению длины связи $M-CH_4$, вероятно, вследствие влияния стерических факторов (геометрические параметры комплексов были оптимизированы без учета нелокальных коррекций).

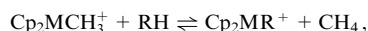
В работе⁸² методом функционала плотности с использованием гибридного функционала ВЗР91 были изучены реакции активации метана модельными соединениями Cl_2LnZ ($Z = H, CH_3$) для всей серии лантанидов. По мнению

авторов, эти соединения являются достаточно хорошими моделями бис(пентаметилциклопентадиенильных) комплексов Cr_2^*LnZ . Полученные результаты позволили авторам высказать сомнение по поводу возможности образования промежуточных комплексов $Cr_2^*LnZ(CH_4)$ в этих реакциях. Авторы считают, что процесс активации метана в этом случае может быть представлен как перенос протона между двумя анионными группами, координированными с атомами Ln.

Известно, что катализаторы Циглера–Натта и металлоценовые катализаторы полимеризации α -олефинов способны взаимодействовать с метаном, причем метан может использоваться как терминатор роста полимерных цепей для регулирования молекулярной массы полимеров.⁸³ Для выяснения механизма активации метана металлоценовыми катализаторами методом функционала плотности в неэмпирическом обобщенном градиентном приближении (GGA) с использованием функционала плотности Пердью, Бурке, Эрнцхофа (PBE) были детально изучены ППЭ модельных реакций метана с катионами $Cr_2M(CH_3)^+$ ($M = Ti, Zr$) (метатезис σ -связей).^{84, 85} Расчеты показали, что на первой стадии реакции происходит образование промежуточного σ -комплекса $Cr_2M(CH_3)(\eta^2-CH_4)^+$. Энергия комплексообразования для катиона циркония составляет $9.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а для титана — $4.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Авторы отмечают, что свободные энергии комплексообразования (ΔG_{298}) при комнатной температуре имеют положительные значения по отношению к исходным компонентам вследствие большого энтропийного вклада и равны $1.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для циркония и $8.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для титана.

Взаимодействие катионов $Cr_2MCH_3^+$ с H_2 приводит непосредственно к образованию σ -комплексов $Cr_2MH(\eta^2-CH_4)^+$ без активационного барьера. Обратная реакция $Cr_2MH^+ + CH_4$ также включает стадию образования промежуточного соединения $Cr_2MH(\eta^2-CH_4)^+$, в котором в связывании молекулы CH_4 с центральным атомом металла участвуют электроны двух мостиковых связей C–H_b.

Исследование модельной реакции



$M = Ti(IV), Zr(IV)$; $R = Me, Et, Pr^n, Pr^i$

методом функционала плотности в приближении PBE показало, что взаимодействие комплекса $Cr_2MCH_3^+$ с алканами протекает через стадию образования комплексов $Cr_2M(RH)(CH_3)^+$ с последующей их изомеризацией в $Cr_2MR(CH_4)^+$ (см.⁸⁶). Энергия связи $M-CH_4$ в комплексах $Cr_2MR(CH_4)^+$ уменьшается при переходе от $R = Me$ к $R = Et, Pr^n$ и Pr^i . Авторы объясняют такой порядок изменения энергии связи влиянием стерических факторов. В случае изопропильных лигандов на соответствующих ППЭ не удалось локализовать минимумы, отвечающие комплексам $Cr_2MP^i(CH_4)^+$ ($M = Ti, Zr$), вследствие безбарьерной диссоциации последних на метан и $Cr_2M(Pr^i)^+$. Метан в комплексах циркония связан по η^2 -типу, а в комплексах меньшего по размерам иона титана — по η_2^1 -типу ($R = Pr^n, Pr^i$), что, вероятно, также связано с влиянием стерических факторов. Геометрические параметры метановых лигандов в изученных комплексах не приведены.⁸⁶

Другим типом комплексов высоковалентных переходных металлов, способных активировать C–H-связи алканов, являются соединения с кратными связями металл–лиганд. Экспериментально обнаружено, что имидокомплексы $L_nM=NR$ переходных d^0 -металлов ($M = Ti, Zr, Ta, V, W$) способны активировать различные углеводороды, включая метан.^{87–94} В результате реакции происходит присоединение алкана ($R'H$) по сильно поляризованной двойной связи $M^{\delta+}=N^{\delta-}$ комплекса с образованием $L_nM(R')(NHR)$. Для

рассматриваемых реакций присоединения алканов по кратным связям $M^{\delta+} = N^{\delta-}$, как и для реакций метатезиса σ -связей, характерна высокая степень селективности по отношению к первичным связям C—H. Было высказано предположение, что высокая полярность связи металл—имидный лиганд играет важную роль в этой реакции, способствуя последующему расщеплению активируемой C—H-связи алкана.⁸⁷ Данные изотопных исследований согласуются с предположением о промежуточном образовании алкановых комплексов в этих реакциях.^{91, 93, 94}

Теоретическому исследованию механизма присоединения метана по кратным связям $M=NR$ посвящен цикл работ^{36, 95–100}.

Методами *ab initio* (RHF, MP2) исследована активация метана имидакомплексами $H_2M=NH$ ($M = Ti, Zr, Hf$).⁹⁵ Метан координирует металл по η^3 -типу с образованием комплекса $H_2M(=NH)(\eta^3-CH_4)$ с переносом заряда. Атомы водорода, участвующие в координации с металлом, находятся в заслоненной конформации к комплексу $H_2M=NH$. Активируемая связь C—H в этом комплексе лежит в одной плоскости со связью $M=N$. Геометрические параметры фрагментов в комплексах $H_2M(=NH)(\eta^3-CH_4)$ практически идентичны рассчитанным для свободных реагентов. Результаты расчетов согласуются с гипотезой о важной роли высокополярной связи $M=N$ в этой реакции и показывают, что образование алканового комплекса ведет к увеличению поляризации связи $C^{\delta-}-H^{\delta+}$. В свободной молекуле метана заряд на атоме углерода составляет -0.24 е, а на атомах водорода — $+0.06$ е. При комплексообразовании поляризация связей C—H возрастает, и заряд на атоме углерода становится равным -0.48 ± 0.02 е, а на атомах водорода $+0.15 \pm 0.01$ е. В результате реакции отрицательно заряженная метильная группа переносится к центральному атому металла, а положительно заряженный атом водорода — к несущему отрицательный заряд имидному атому азота. Таким образом, суммарный процесс можно рассматривать как перенос протона между двумя анионными центрами. Рассчитанные энергетические барьеры элиминирования метана из комплексов $H_2M(CH_3)(NH_2)$ ($M = Ti, Zr, Hf$) хорошо согласуются с найденными в эксперименте как по абсолютной величине, так и по зависимости изменения этой величины от природы центрального атома.

Строение комплексов метана с моноимидами металлов IV группы, бисимидами металлов V группы и трисимидами металлов VI группы с d^0 -электронной конфигурацией и энергия связи $M-CH_4$ в этих соединениях определены методами RHF и MP2.⁹⁶ Найденно, что аддукты метана с пирамидальными бисимидами $(NH_2)M(=NH)_2$ ($M = Nb, Ta$) и трисимидами $M(=NH)_3$ ($M = Mo, W$) обладают довольно высокими величинами энтальпии связи ($11–16$ ккал·моль⁻¹), сравнимыми с таковыми для комплексов диводорода (комплексы Кубаса), в то время как энтальпия связи метанового лиганда с моноимидами металлов IV группы значительно ниже. При координации метана происходит перенос $0.1–0.3$ е от метана к центральному атому металла, что приводит к удлинению связи $C^{\delta-}-H^{\delta+}$ и возрастанию ее поляризации. Все эти данные указывают на важную роль метанового аддукта в последующей стадии расщепления связи C—H.

В работе⁹⁶ для исходных имидакомплексов были рассчитаны заряды на центральных атомах металла (Z). Расчеты показали, что энтальпия связи $M-CH_4$ в имидакомплексах металлов IV–VI групп изменяется пропорционально изменению отношения Z/r^2 , где r — расстояние $M-C$ (табл. 2). По нашему мнению, такая зависимость указывает на преобладающий вклад электростатического взаимодействия в образование связи метан—имидакомплекс. Для имидакомплексов металлов с d^2 -электронной конфигурацией такая зависимость отсутствует — они не способны образовывать

Таблица 2. Зависимость энтальпии стабилизации комплексов метана с имидами металлов от заряда на центральном атоме металла и расстояния $M-C$ (по данным работы⁹⁶).

Комплекс	Электронное состояние M	$M-C$, Å	$Z(M)^a$	Z/r^2	H_{add} (см. ^b)
$Ti(OH)_2(=NH)(\eta^1-CH_4)$	d^0	2.84	+1.36	0.169	6.6
$Ti(NH_2)_2(=NH)(\eta^1-CH_4)$	d^0	3.10	+1.08	0.112	4.4
$Zr(NH_2)_2(=NH)(\eta^1-CH_4)$	d^0	3.05	+1.62	0.174	6.3
$Nb(NH_2)(=NH)_2(\eta^2-CH_4)$	d^0	2.84	+1.48	0.183	11.1
$Ta(NH_2)(=NH)_2(\eta^2-CH_4)$	d^0	2.79	+1.55	0.199	13.6
$Mo(=NH)_3(\eta^1-CH_4)$	d^0	2.77	+1.2	0.19	13.7
$W(=NH)_3(\eta^1-CH_4)$	d^0	2.72	+1.48	0.224	15.6
$W(OH)_2(=NH)(CH_4)$	d^2	—	+1.54	—	<0
$Os(=NH)_3(CH_4)$	d^2	—	+1.19	—	<0

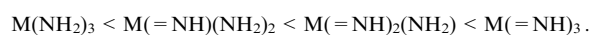
^a Рассчитанные (по Малликену) заряды на атоме металла в исходных реагентах. ^b В ккал·моль⁻¹.

аддукты с метаном вследствие взаимного отталкивания свободной электронной пары на d -орбитали металла и электронов σ -связи C—H.

Механизм активации метана бисимидакомплексами металлов V группы изучен в работе⁹⁸. Аддукты метана с комплексами $(NH_2)M(=NH)_2$ ($M = V, Nb, Ta$) имеют C_s -симметрию, причем одна C—H-связь метанового лиганда располагается над бисектрисой угла $N=M=N$. Геометрические параметры фрагментов в аддуктах слабо отличаются от параметров свободных молекул. Можно считать, что метан в рассматриваемых аддуктах металлов V группы координирован по ребру, так как расстояния $M-H_b$ для двух мостиковых атомов водорода почти эквивалентны. По типу координации метана комплексы металлов V группы $M(NH_2)(=NH)_2(\eta^2-CH_4)$ отличаются от аналогичных комплексов металлов IV и VI групп, которые правильнее рассматривать как монодентатные комплексы с изогнутым $M-H-C$ -мостиком — $M(NH_2)_2(=NH)(\eta^1-CH_4)$ ($M = Ti, Zr, Hf$) и $M(=NH)_3(\eta^1-CH_4)$ ($M = Mo, W$), — поскольку у них длины связей $M-H_b$ для двух мостиковых атомов H заметно (более чем на 0.2 Å) отличаются друг от друга.

Активация метана трисимидакомплексами металлов с d^0 -электронной конфигурацией $M(=NH)_3$ ($M = Mo, W$), $Ta(=NH)_3$, $M(=NH)_3^+$ ($M = Tc, Re$) и с d^2 -электронной конфигурацией $Tc(=NH)_3$, $Os(=NH)_3$ изучена методами RHF с использованием эффективного потенциала остова и методов молекулярной механики.³⁶ Найденно, что энергия связи метана с имидакомплексами более чувствительна к типу электронной конфигурации центрального атома (d^0 или d^2), чем к природе металла или заряду комплекса. Расчеты показали, что метан вступает во взаимодействие с комплексами d^0 -металлов независимо от их заряда (нейтральные, анионные или катионные), тогда как с имидами d^2 -металлов он не взаимодействует.

Для комплексов металлов с d^0 -электронной конфигурацией энергия связи метана с металлом возрастает при переходе от анионных к нейтральным и катионным комплексам в ряду $Ta(=NH)_3^- < W(=NH)_3 < Re(=NH)_3^+$ и составляет соответственно 8.3, 15.6 и 26.3 ккал·моль⁻¹. Энергия связи метана возрастает при переходе от амидов металлов III группы к моноидам металлов IV группы, бисидам металлов V группы и трисидам металлов VI группы:



Высказано предположение, что комплексы алканов с $M(=NAr)_3^+$ ($M = Tc, Re$) могут быть достаточно устойчивыми для их экспериментального изучения.

Изменения геометрии реагентов при комплексообразовании незначительны. Следует отметить некоторое увеличение угла между мостиковыми связями C—H_b от 109.5° (в свободном метане) до 113° (в анионном комплексе тантала Ta(=NH)₃[−]) и 119° (в катионном комплексе рения Re(=NH)₃⁺). Длины некоординированных C—H-связей близки к длинам C—H-связей в свободном метане. Длина мостиковой связи C—H_b увеличивается с увеличением энергии связи M—CH₄ от 1.10 (в анионном комплексе тантала) до 1.14 Å (в катионном комплексе рения).^{36, 98}

Приведенные выше данные теоретических исследований реакций активации C—H-связей метана двумя типами комплексов на основе ионов металлов в высоких степенях окисления с формально d⁰-электронной конфигурацией (циклопентадиенильными комплексами металлов III, IV групп и имидами металлов IV—VI групп) показывают, что метан в этих соединениях может быть координирован как по грани (η³- и η³₁-типы координации), так и по ребру (η²- и η²₁-типы координации). Большое влияние на тип координации метана оказывают стерические (объем стабилизирующих лигандов) и электронные факторы (высокая полярность связи металл—лиганд). Процесс активации C—H-связей метана комплексами указанных типов может быть представлен как перенос протона между двумя анионными центрами в координационной сфере высокозарядного d⁰-металла.

2. Комплексы с dⁿ-электронной конфигурацией иона-комплексообразователя

Значительно большее число работ посвящено изучению активации метана комплексами переходных металлов с dⁿ-электронной конфигурацией. Известно, что 16-электронные металлоценовые комплексы молибдена и вольфрама типа Cr₂M (электронная конфигурация d⁴) являются высоко-реакционноспособными интермедиатами, легко вступающими в реакции окислительного присоединения с образованием 18-электронных производных. В частности, эти комплексы способны активировать C—H-связи алканов. В работах^{101–103} методом функционала плотности в приближении B3P86, B3LYP/LANL2DZ исследовано взаимодействие метана с металлоценовыми производными молибдена и вольфрама.

Изучение реакции внутримолекулярного обмена водорода в комплексах Cr₂W(CH₃)H и [CH₂(C₅H₄)₂]W(CH₃)H показало, что в обоих случаях обмен водорода протекает через промежуточное образование метанового комплекса с η²-координацией метана. В этих комплексах две C—H-связи метанового лиганда, направленные к атому вольфрама, располагаются в экваториальной плоскости металлоценового фрагмента.¹⁰¹

Методом функционала плотности в приближении B3LYP было исследовано окислительное присоединение метана к 16-электронным [η]-металлоценофановым комплексам молибдена и вольфрама.¹⁰² Результаты расчетов показали, что рассмотренные [η]-металлоценофаны образуют с метаном σ-комплексы с энергией связи 1.3–7.6 ккал·моль^{−1}. Метан в образующихся σ-комплексах связан с центральным атомом металла по η¹-типу, причем мостиковые связи C—H_b лежат в экваториальной плоскости металлоценового фрагмента.¹⁰²

Поли с соавт.¹⁰³ методом функционала плотности в приближении B3LYP/LANL2DZ изучил присоединение метана к различного типа металлоценам металлов VI группы: Cr₂M, [CH₂(C₅H₄)₂]M, Cr₂M (M = Mo, W). Обнаружено, что указанные соединения в возбужденном синглетном состоянии образуют асимметричные η¹-комплексы с метаном, в которых водородный мостик M—H_b—C располагается в экваториальной плоскости металлоценового фрагмента.

Мостиковая связь C—H_b значительно длиннее остальных C—H-связей метанового лиганда, средняя длина которых составляет 1.088 Å. Это удлинение больше для вольфрамовых комплексов (1.138–1.156 Å), чем для молибденовых (1.122–1.126 Å), что указывает на более сильное взаимодействие M—CH₄ в случае вольфрама. Расстояние W...H_b на 0.1 Å короче расстояния Mo...H_b. Энергия связи метана в циклопентадиенильных и *ansa*-металлоценовых комплексах составляет 3.4–6 ккал·моль^{−1} относительно возбужденного (синглетного) состояния соответствующих металлоценов. Взаимодействие комплексов Cr₂M с метаном энергетически невыгодно даже для синглетного состояния этих комплексов вследствие влияния стерических факторов.¹⁰³

Для установления причины наблюдаемых экспериментально различий в реакционной способности комплексов Cr*W(NO)(CH₂Bu^t)₂ и Cr*Mo(NO)(CH₂Bu^t)₂ по отношению к алканам¹⁰⁴ методом функционала плотности в приближении B3LYP/LANL2DZ были изучены реакции модельных соединений CrM(NO)(=CH₂) (M = W, Mo).¹⁰⁵ Найдено, что реакция метана с модельным соединением CrW(NO)(=CH₂) более экзотермична и имеет более низкий активационный барьер, чем его реакция с CrMo(NO)(=CH₂). И для молибдена, и для вольфрама расчеты указывают на образование промежуточных комплексов CrM(NO)(=CH₂)(CH₄). Метановые лиганды в обоих комплексах координированы по η¹-типу, причем одна мостиковая связь M...H_b на 0.4 Å короче другой. Одна из связей C—H_b в метановом лиганде слегка удлинена (1.119 Å для Mo и 1.12 Å для W) по сравнению с остальными C—H-связями (все ≤ 1.10 Å). Кроме того, увеличен угол H—C—H между двумя атомами водорода, направленными к металлу: 116.5° для Mo и 117.2° для W. Энергия связи метана в комплексах составляет 6.5 (для Mo) и 7.7 ккал·моль^{−1} (для W). Комплексы CrM(NO)(=CH₂)(CH₄) могут участвовать в двух конкурентных процессах: в активации C—H-связей с образованием CrM(NO)(CH₃)₂ или диссоциации с потерей метана. Расчеты показали, что для комплекса вольфрама высота энергетических барьеров обеих реакций почти одинакова, в то время как для комплекса молибдена образование CrM(NO)(CH₃)₂ энергетически весьма невыгодно.¹⁰⁵

Методом ИК-спектроскопии высокого временного разрешения (TRIS) было изучено взаимодействие ряда алканов и их фторпроизводных с 16-электронной частицей W(CO)₅ в газовой фазе.¹⁰⁶ Найдено, что W(CO)₅ обратимо образует комплексы с незамещенными алканами, за исключением CH₄. Энергии связей алканов в комплексах находятся в интервале 7–11 ккал·моль^{−1}, возрастающая с увеличением размера алкана. Поскольку экспериментально обнаружить комплекс с CH₄ не удалось, авторы работы¹⁰⁶ пришли к заключению, что величина энергии связи для него составляет менее 5 ккал·моль^{−1}.

Для сравнения с экспериментальными данными были проведены расчеты энергии связи алканов с W(CO)₅ методом *ab initio* с использованием различных базисных наборов и различных способов учета электронной корреляции.¹⁰⁷ Оптимизация методом Хартри—Фока (HF) геометрических параметров комплексов W(CO)₅(RH) показала, что для метана наиболее энергетически выгодна η²-координация, хотя два переходных состояния с η³- и η²-координацией лишь незначительно отличаются от нее по энергии. При оптимизации геометрии комплекса W(CO)₅(CH₄) методом MP2 оказалось, что всем трем структурам соответствуют минимумы энергии, причем разница в энергиях между ними составляет менее 1 ккал·моль^{−1}, а порядок их стабильности зависит от используемого базисного набора и метода расчета. Совпадение с экспериментальными данными было получено лишь в том случае, когда расчет проводили методом MP2 в достаточно широком базисе и учитывали ошибку суперпозиции базисов

(BSSE), энергию нулевых колебаний (ZPE) и температуру, при этом также учитывалась разница между результатами расчетов методами MP2 и QCISD.¹⁰⁷

Недавно появилось сообщение¹⁸ о прямом наблюдении алканового комплекса $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-cyclo})$ методом ЯМР в растворе при -80°C . По данным ЯМР циклопентановый лиганд в этом комплексе связан с рением по η^2 - или η^1_1 -типу.¹⁸ К сожалению, теоретические расчеты аналогичного комплекса рения с метаном, по-видимому, отсутствуют.

Теоретическое исследование окислительного присоединения метана к модельным 14-электронным комплексам *cis*- и *trans*- $[\text{OsCl}_2(\text{PH}_3)_2]$ проведено методом RHF с последующим учетом корреляции электронов методами MP2 и теории функционала плотности. Сделан вывод о возможности образования изомерных σ -комплексов — *cis*- и *trans*- $[\text{OsCl}_2(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_4)]$.¹⁰⁸ Согласно проведенным расчетам, комплекс метана с *cis*- $[\text{OsCl}_2(\text{PH}_3)_2]$ значительно прочнее, чем с *trans*- $[\text{OsCl}_2(\text{PH}_3)_2]$. Показано, что для комплекса *trans*- $[\text{OsCl}_2(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_4)]$ энергетически выгодна реакция окислительного присоединения с образованием $\text{OsCl}_2(\text{PH}_3)_2(\text{CH}_3)(\text{H})$.

Полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении с частичным пренебрежением дифференциальным перекрыванием (Intermediate Neglect of Differential Overlap, INDO) с использованием формализма неограниченного метода Хартри–Фока (UHF) изучена координация метана комплексами Cr_2M ($\text{M} = \text{Ti} - \text{Ni}$).¹⁰⁹ Результаты расчетов указывают на возможность образования слабых комплексов метана с указанными металлоценами. По мнению авторов,¹⁰⁹ при координации молекулы метана производными титана, ванадия, марганца или никеля вероятно протекание реакции окислительного присоединения с образованием $\text{Cr}_2\text{M}(\text{H})(\text{CH}_3)$. Связывание метана во всех комплексах осуществляется по η^2 -типу. Следует отметить, что использованный метод расчета приводит к необычно большому значению длины мостиковой связи $\text{C} - \text{H}_\text{б}$ (1.2–1.35 Å) в этих комплексах по сравнению со значениями, полученными в работах других авторов (1.11–1.16 Å). Вызывает сомнение и необычно большая величина энергии связи метана в комплексах с ферроценом, кобальтоценом и никелоценом (14–21 ккал·моль⁻¹).

Ряд работ посвящен теоретическому изучению реакции карбонилирования алканов карбонилхлоридными комплексами родия $\text{Rh}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})$, экспериментально обнаруженной и изученной Сакакура и Танака.¹¹⁰ Теоретическое исследование методами *ab initio* ППЭ реакции окислительного присоединения метана к модельному 14-электронному комплексу $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$ показало,¹¹¹ что реакция протекает через стадию образования комплекса *trans*- $[\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_4)]$ и трехцентровое переходное состояние. По данным этих расчетов, энергия связи метана в $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_4)$ составляет 16.7–17.2 ккал·моль⁻¹. Однако при повторном изучении методом MP2 этой системы теми же авторами¹¹² были получены несколько иные результаты. Авторы отмечают, что активация $\text{C} - \text{H}$ -связи протекает через образование комплекса *trans*- $[\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2(\eta^1_1\text{-CH}_4)]$ с симметрией C_s , а не через *trans*- $[\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_4)]$, как ими было установлено ранее. Одно из расстояний $\text{Rh} \cdots \text{H}_\text{б}$ в η^1_1 -комплексе значительно короче другого (на 0.4 Å). Обе мостиковые связи $\text{C} - \text{H}_\text{б}$ удлинены по сравнению со связями $\text{C} - \text{H}$ в свободном метане, хотя и в разной степени. Энергия связи метана в этом комплексе составляет 13.7 ккал·моль⁻¹. Структура с симметрией C_{2v} лежит на 0.1 ккал·моль⁻¹ выше по энергии, чем структура с симметрией C_s . Она не является равновесной, а представляет переходное состояние между двумя C_s -структурами. Расстояние $\text{Rh} - \text{C}$ почти одинаково для обеих структур (~2.53 Å). Длина связи $\text{C} - \text{H}_\text{б}$ в C_{2v} -структуре равна 1.119 Å. Согласно более поздним расче-

там¹¹³ методом функционала плотности, активация метана комплексом $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2$ протекает через образование η^2 -аддукта $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_4)$ с симметрией C_{2v} . Энергия стабилизации *cis*-изомера по отношению к исходным реагентам составляет 6.4, а *trans*-изомера — 13.9 ккал·моль⁻¹. Сравнение данных работ^{112, 113} по строению комплексов $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_2(\text{CH}_4)$, полученных с использованием различных методов расчета, указывает на более высокую стабильность *trans*-изомера (с близкими энергиями связи: 13.7 (по данным¹¹²) и 13.9 ккал·моль⁻¹ (по данным¹¹³)) по сравнению с *cis*-изомером. В то же время авторы этих работ расходятся относительно типа координации метана в комплексе.

В работе¹¹⁴ теоретически изучены промежуточные комплексы, образующиеся в реакциях метана с соединениями родия $\text{RhCl}(\text{CO})$, $\text{RhH}(\text{CO})$ и $\text{RhH}(\text{NH}_3)$. Найдено, что образованию прочного комплекса метана благоприятствует наличие основного или низколежащего синглетного состояния центрального атома металла, тогда как снижению энергетического барьера реакции окислительного присоединения способствует наличие основного или низколежащего триплетного состояния. Геометрические параметры комплексов метана рассчитаны методами ССП и MP2. По мнению авторов¹¹⁴ метану в комплексах можно приписать искаженную η^3 -координацию, причем одна из трех связей $\text{Rh} - \text{H}_\text{б}$ значительно короче других. Это различие возрастает в ряду $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{CH}_4) - \text{RhH}(\text{CO})(\text{CH}_4) - \text{RhH}(\text{NH}_3)(\text{CH}_4)$.

Получено большое количество экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что 16-электронные интермедиаты Cr^*ML ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{L} = \text{PR}_3, \text{CO}$) способны активировать $\text{C} - \text{H}$ -связи алканов по механизму окислительного присоединения (см. обзор¹¹⁵ и ссылки в нем). Это стимулировало появление нескольких работ по теоретическому изучению взаимодействия метана с фрагментами CrMX ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; \text{X} = \text{CO}, \text{CH}_2, \text{PH}_3, \text{SH}_2$).^{116–119} Циглер с соавт.¹¹⁶ методом функционала плотности обнаружил, что на ранних стадиях реакции метан образует σ -аддукт с фрагментом CrMX ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{X} = \text{CO}, \text{PH}_3$). Энергия образования аддукта изменяется от 5.7–6.9 ккал·моль⁻¹ для комплексов родия до 12.2–14.1 ккал·моль⁻¹ для комплексов иридия. В комплексе $\text{CrRh}(\text{CO})(\text{CH}_4)$ метан координирован с атомом родия по η^1 -типу (угол $\text{Rh} - \text{H}_\text{б} - \text{C}$ близок к 180°). Длина связи $\text{C} - \text{H}_\text{б}$ несколько увеличена (1.15 Å) по сравнению с длинами связей $\text{C} - \text{H}_\text{т}$ (1.09 Å).¹¹⁶

Сонг и Холл¹¹⁷ изучили окислительное присоединение метана к $\text{CrRh}(\text{CO})$ методами RHF и MP2. На ППЭ реакции найдены два локальных энергетических минимума, первый из которых соответствует комплексу $\text{CrRh}(\text{CO})(\text{CH}_4)$, а второй — продукту окислительного присоединения $\text{CrRh}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\text{H})$. Энергия связи метана в комплексе $\text{CrRh}(\text{CO})(\text{CH}_4)$ составляет 2.2 (RHF) и 14.8 ккал·моль⁻¹ (MP2). Экспериментальная величина энергии связи алканов в таких комплексах оценена в ~10 ккал·моль⁻¹ (см.¹²⁰). По данным Сонга и Холла¹¹⁷ метановый лиганд в интермедиате $\text{CrRh}(\text{CO})(\text{CH}_4)$ координирован по η^1_1 -типу (фрагмент $\text{Rh} - \text{H}_\text{б} - \text{C}$ сильно изогнут, соответствующий угол составляет 114.9°). Связь $\text{C} - \text{H}_\text{б}$ слегка удлинена (1.128 Å) по сравнению со связями $\text{C} - \text{H}$ в свободном метане.¹¹⁷

Мусаев и Морокума¹¹⁸ при изучении ППЭ реакции $\text{CrRh}(\text{CO}) + \text{CH}_4$ методом MP2 с эффективным потенциалом Хей–Вадта для атома Rh и с различными базисными наборами нашли, что на первой стадии реакции образуется комплекс $\text{CrRh}(\text{CO})(\eta^1\text{-CH}_4)$ (угол $\text{Rh} - \text{H}_\text{б} - \text{C}$ равен 179.3°) с энергией стабилизации 7.7 ккал·моль⁻¹ относительно исходных реагентов. Энергии образования структур с двумя и тремя мостиковыми атомами водорода лишь на 1 ккал·моль⁻¹ больше энергии монодентатной структуры, но им не отвечают локальные минимумы на ППЭ, поэтому они самопроизвольно перегруппировываются в монодентат-

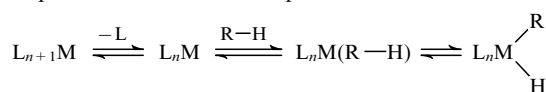
ный комплекс. Мостиковая связь C—H_b в метановом лиганде удлинена на 0.02 Å по сравнению с C—H_c-связями. Заряд на мостиковом атоме водорода изменяется под действием электронно-ненасыщенного атома родия от +0.12 е в свободном CH₄ до −0.13 е в комплексе CrRh(CO)(η¹-CH₄).

В более поздней работе¹¹⁹ реакции 16-электронных комплексов CrM(CO) (M = Ru[−], Os[−], Rh, Ir, Pd⁺, Pt⁺) с метаном были изучены методами MP2, MP4SDTQ (теория возмущений Мёллера–Плессета четвертого порядка с учетом одно-, двух-, трех- и четырехкратно возбужденных конфигураций) и методом функционала плотности в приближении B3LYP. Для всех указанных комплексов обнаружено образование соединений CrM(CO)(CH₄), в которых метан имеет η²- или слегка искаженную η²-координацию. Равновесные геометрии промежуточных комплексов метана были определены без каких-либо ограничений по симметрии методом MP2 с базисным набором LANL1DZ, а также методом функционала плотности в приближении B3LYP. Найдено, что центральные атомы с повышенной электронной плотностью (Ru[−], Os[−]) или с большим атомным весом (Pd⁺, Pt⁺) легче вступают в реакции окислительного присоединения метана, а электронно-ненасыщенные легкие центральные атомы металла склонны вступать в реакции восстановительного элиминирования с образованием C—H-связей.¹¹⁹ Результаты расчетов указывают на η¹-координацию CH₄ в комплексе CrRh(CO)(CH₄) и лучше согласуются с данными Сонга и Холла,¹¹⁷ чем с результатами Циглера¹¹⁶ и Мусаева, Морокумы.¹¹⁸

В работах^{121, 122} методами теории возмущений в приближении PCI-80 и функционала плотности в приближении B3LYP рассчитаны энергии связи метана в комплексах с CrML (M = Co, Rh, Ir; L = CO, CH₂, SH₂, PH₃).

Механизм активации C—H-связей метана координационно-ненасыщенными комплексами родия и иридия CrM(PH₃)(CH₃)⁺ изучен методами MP2 с базисными наборами LAND2DZ и QCISD.¹²³ Найдено, что для комплекса иридия характерна реакция окислительного присоединения, тогда как для комплекса родия более вероятен механизм метатезиса σ-связей через четырехцентровое переходное состояние. Реакции протекают через образование промежуточных комплексов CrM(PH₃)(CH₃)(η¹-CH₄)⁺ (энергия связи M—CH₄ составляет 9.5 ккал·моль^{−1} для Rh и 7.09 ккал·моль^{−1} для Ir).

Ряд работ^{124–127} посвящен экспериментальному и теоретическому исследованию взаимодействия алканов с пирозолилборатными комплексами родия.



Экспериментальные данные^{124, 125} свидетельствуют об участии алкановых σ-комплексов в реакциях восстановительного элиминирования алканов от пирозолилборатных комплексов родия Tr'Rh(L)(R)(H) (Tr' — трис(3,5-диметилпирозолил)борат, L = CNCH₂Bu^t; R = CH₃, CH₂D, CD₃). Результаты исследования фотоиницированной реакции активации алканов комплексами Tr'Rh(CO)₂ методом ИК-спектроскопии высокого временного разрешения указывают на последовательное образование двух различных комплексов на пути синтеза продукта окислительного присоединения Tr'Rh(CO)(R)(H).¹²⁶ Для выяснения природы этих комплексов методом функционала плотности в приближениях B3P86 и LANL2DZ исследована ППЭ реакции модельного соединения TrRh(CO) (Tr — трис(пирозолил)борат) с метаном.¹²⁷ На ППЭ обнаружены два минимума, соответствующие комплексам (η³-Tr)Rh(CO)(η¹-CH₄) и (η²-Tr)Rh(CO)(η¹-CH₄). Параметры связи метан—родий (длина и энергия связи) в этих комплексах существенно различаются, что согласуется с результатами экспериментальных исследований.

В целом, для комплексов родия различные методы расчетов приводят к отличающимся друг от друга результатам относительно типа координации метанового лиганда. Предполагается образование структур с одним линейным (η¹-координация) или изогнутым (η²- или η³-координация) мостиком Rh—H_b—C или с двумя мостиками (η²-координация).

Для изучения активации метана 14-электронными фрагментами Ir(PH₃)₂X (X = H, Cl) проводились параллельные суперкомпьютерные расчеты.¹²⁸ Данное исследование показало, что для Ir(PH₃)₂H энергетически наиболее выгодно образование σ-комплексов с η²-координацией метана. Геометрические параметры образующихся продуктов определены методом RHF. Энергия комплекса с η²-координацией метана всего на 0.1 ккал·моль^{−1} меньше энергии переходного состояния с η²-координацией. По мнению автора при обычных температурах метановый аддукт Ir(PH₃)₂(H)(CH₄) должен обладать структурной нежесткостью. Замена водорода на хлор в Ir(PH₃)₂X приводит к заметному уменьшению расстояний Ir...C и Ir...H и возрастанию энергии стабилизации комплекса Ir(PH₃)₂Cl(η¹-CH₄).

В работе¹²⁹ методом функционала плотности в приближении B3LYP изучен механизм низкотемпературной реакции активации C—H-связей алканов катионным комплексом иридия Cr*Ir(PMe₃)(CH₃)⁺ в перфторпиридине, обнаруженной ранее экспериментально.¹³⁰ Формально эта реакция аналогична реакциям метатезиса σ-связей, характерных для электронодефицитных комплексов ранних переходных металлов. Поэтому авторы экспериментальной работы¹³⁰ предположили, что ими обнаружен еще один пример реакции метатезиса σ-связей с участием комплекса позднего переходного металла. В связи с невозможностью экспериментально различить два вероятных механизма реакции (окислительное присоединение или метатезис σ-связей) представляло интерес теоретическое исследование этой системы. Квантово-химические расчеты модельной системы CrIr(PH₃)(CH₃)⁺—CH₄ показали, что реакция идет через образование промежуточного σ-комплекса CrIr(PH₃)(CH₃)(η¹-CH₄)⁺, в котором метан слабо связан с иридием изогнутым мостиком Ir—H_b—C (угол Ir—H_b—C равен 134°). Результаты расчетов типа координации метана в этом комплексе методом функционала плотности¹²⁹ согласуются с результатами, полученными в работе¹²³ методом MP2 с базисным набором LAND2DZ.¹²³ Согласно проведенным расчетам, низкотемпературная реакция CrIr(PH₃)(CH₃)⁺ с CH₄ протекает по механизму окислительного присоединения метана к центральному атому металла. Маршрут, включающий четырехцентровое переходное состояние (метатезис σ-связей), энергетически невыгоден.

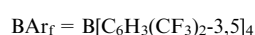
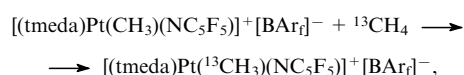
Таким образом, для всех изученных комплексов иридия — CrIr(CO)(CH₄), Ir(PH₃)₂(H)(CH₄), Ir(PH₃)₂Cl(CH₄), CrIr(PH₃)(CH₃)(CH₄)⁺ — результаты расчетов различными методами указывают на η²-координацию метанового лиганда как на наиболее энергетически выгодную.

В работе¹³¹ методом функционала плотности изучен механизм недавно обнаруженной реакции дегидрирования алканов комплексом [η³-C₆H₃(CH₂PBu₂)₂-1,3]IrH₂ (см.¹³²). Найдено, что реакция образования σ-комплекса с метаном в этом случае эндотермична.¹³¹

В работе¹³³ методом RHF изучены энергетика и механизм окислительного присоединения метана к нульвалентному 14-электронному фрагменту Ni(PH₃)₂. Показано, что образование σ-комплекса Ni(PH₃)₂(CH₄) является энергетически выгодным процессом, причем наиболее стабильной является псевдотетраэдрическая η²-координация метанового лиганда в комплексе, при которой два атома водорода направлены к атому никеля.

Методами MP2 и функционала плотности в приближении V3LYP изучены ППЭ двух модельных систем: CH_4 –*trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PH}_3)_2]$ и CH_4 –*trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PH}_3)_2]$.¹³⁴ Согласно результатам исследования¹³⁴, палладиевые и, особенно, платиновые комплексы $\text{MCl}_2(\text{PH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) более активны в реакции ступенчатой активации метана по схеме окислительного присоединения, включающей предварительный принудительный отрыв фосфинового лиганда, чем в реакции метатезиса связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{M}-\text{Cl}$. Образующиеся в результате удаления одного фосфинового лиганда 14-электронные фрагменты $\text{MCl}_2(\text{PH}_3)$ реагируют с метаном с образованием σ -комплексов $\text{MCl}_2(\text{PH}_3)(\eta^2\text{-CH}_4)$.

Элементарные стадии недавно описанной¹³⁵ реакции активации метана катионным комплексом платины(II) с бидентатным N-донорным лигандом (*N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин (tmeda))



были изучены методом функционала плотности в приближении V3P86.¹³⁶ Результаты теоретического исследования соответствуют механизму, включающему образование σ -комплекса с последующей реакцией окислительного присоединения. Метан в модельном σ -комплексе $[(\text{en})\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{CH}_4)]^+$ (en — этилендиамин) связан по η^2 -типу. Мостиковая связь $\text{C}-\text{H}_b$ удлинена на 0.08 Å по сравнению со связями $\text{C}-\text{H}$ в свободном метане. Энергия связи $\text{Pt}-\text{CH}_4$ метана составляет 21.9 ккал·моль⁻¹. Для сравнения рассчитанной энергии связи с полученной в эксперименте (реакция в растворе) из расчетной величины нужно вычесть энергию сольватации метана растворителем.

Неэмпирические расчеты методом MP4SDQ взаимодействия $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}$ с CH_4 указывают на образование комплекса $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-CH}_4)$ симметрии C_{2v} с очень малой энергией стабилизации (0.6 ккал·моль⁻¹).¹³⁷ В соответствии с малой энергией стабилизации геометрические параметры метанового фрагмента в комплексе мало изменяются по сравнению со свободным метаном.

Методом функционала плотности изучена в приближении V3LYP реакция восстановительного элиминирования метана из модельного комплекса двухвалентной платины $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{H})(\text{CH}_3)$.¹³⁸ В отличие от результатов, полученных

в работе¹³⁷, эти расчеты показали, что процесс проходит через стадию образования σ -комплекса $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\eta^1\text{-CH}_4)$ с прямым мостиком (угол $\text{Pt}-\text{H}_b-\text{C}$ близок к 180°). Длина связи $\text{C}-\text{H}_b$, направленной к металлу, практически равна длинам трех других связей $\text{C}-\text{H}_t$. Энергия стабилизации этого комплекса по отношению к свободным реагентам близка к нулю.

Восстановительное элиминирование метана из комплекса $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{H})(\text{CH}_3)$ протекает через стадию образования σ -комплекса $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-CH}_4)$, в котором две $\text{C}-\text{H}$ -связи метанового лиганда одинаково сильно взаимодействуют с атомом платины (соответствующие связи $\text{Pt}-\text{H}$ равны 2.065 и 2.066 Å). Обе эти связи почти на 1 Å короче агостической связи $\text{Pt}-\text{H}$ в комплексе $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\eta^1_2\text{-CH}_4)$, что указывает на более сильное связывание метана в этом комплексе. Действительно, энтальпия связывания метана в $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\eta^2\text{-CH}_4)$ составляет 10.8 ккал·моль⁻¹, а в $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\eta^1\text{-CH}_4)$ эта величина пренебрежимо мала. Восстановительное элиминирование метана из *trans*- $[(\text{PH}_3)_2\text{PtCl}_2(\text{H})(\text{CH}_3)]$ протекает через стадию образования комплекса *trans*- $[(\text{PH}_3)_2\text{PtCl}_2(\eta^2\text{-CH}_4)]$ (симметрия C_{2v}), в котором энтальпия связывания метана составляет 3.6 ккал·моль⁻¹.

Восстановительное элиминирование метана из катионного комплекса *cis*- $[(\text{PH}_3)_2\text{PtCl}(\text{H})(\text{CH}_3)]^+$ приводит к образованию *cis*- $[(\text{PH}_3)_2\text{PtCl}(\eta^1_2\text{-CH}_4)]^+$, в котором длины двух связей $\text{Pt}-\text{H}_b$ различаются. Энтальпия связывания метана в комплексе *cis*- $[(\text{PH}_3)_2\text{PtCl}(\eta^1_2\text{-CH}_4)]^+$ составляет 9.5 ккал·моль⁻¹, что значительно выше, чем для *cis*- $[(\text{PH}_3)_2\text{PtCl}_2(\eta^2\text{-CH}_4)]$. Вероятно, более прочное связывание метана в $(\text{PH}_3)_2\text{PtCl}(\eta^1_2\text{-CH}_4)^+$ объясняется тем, что в данном случае метан связывается с положительно заряженным фрагментом $(\text{PH}_3)_2\text{PtCl}^+$, в отличие от нейтрального $(\text{PH}_3)_2\text{PtCl}_2$.¹³⁸

Результаты расчетов геометрических параметров комплексов $\text{ML}_n(\text{CH}_4)$ и энергии связи метановых лигандов в них приведены в табл. 3, а типы координации CH_4 -лигандов в этих комплексах в зависимости от природы иона-комплексообразователя показаны на рис. 3.

Рассмотренные выше результаты расчетов показывают, что для комплексов метана с молекулярными фрагментами ML_n , центральные атомы которых имеют d^n -электронную конфигурацию, характерна координация метанового лиганда по ребру (η^2 - и η^1_2 -типы координации). Наиболее часто встречается координация η^1_2 , при которой одна из мостико-

Таблица 3. Данные расчетов геометрического строения и энергии связи комплексов $\text{ML}_n(\text{CH}_4)$, содержащих стабилизирующие лиганды.

Комплекс	Длины связей, Å			Угол $\text{M}-\text{C}-\text{H}_b$ ($\text{M}-\text{H}_b-\text{C}$), град	$E_{\text{св}}$, ^a ккал·моль ⁻¹	Методы расчетов (программы)	Ссыл- ки
	$\text{M}\cdots\text{C}$	$\text{M}-\text{H}_b$	$\text{C}-\text{H}_b$				
$\text{Cl}_2\text{LuH}(\eta^1_3\text{-CH}_4)$	2.535	—	1.118	—	1.96	DFT (A-MOL)	80
$\text{Cl}_2\text{Lu}(\text{CH}_3)(\eta^1_2\text{-CH}_4)$	2.625	2.277	1.117	[59.75]	–4.64		
$\text{Cp}_2\text{ScH}(\eta^1_3\text{-CH}_4)$	2.51	2.31; 2.50	1.14; 1.11	[66.7; 76.7]	[4.78]	DFT/B3P86 (A-MOL)	81
$\text{Cp}_2\text{Sc}(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-CH}_4)$	2.72	2.34; 2.36	1.11; 1.11	[58.5; 59.5]	[5.97]		
$\text{Cp}_2\text{TiH}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$	2.53	2.09; 2.24	1.12; 1.11	55; 62	0.8	DFT/PBE, GGA (Laikov)	84
$\text{Cp}_2\text{ZrH}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$	2.70	2.27; 2.39	1.12; 1.11	56; 62	12.0		
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-CH}_4)^+$	2.66	2.23; 2.31	1.11	56; 60	4.2	DFT/PBE, GGA (Laikov)	85
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\eta^2\text{-CH}_4)^+$	2.77	2.40; 2.37	1.11	59; 58	9.4		
$\text{Cp}_2\text{TiEt}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$	—	—	—	—	2.0	DFT/PBE, GGA (Laikov)	86
$\text{Cp}_2\text{ZrEt}(\eta^2\text{-CH}_4)^+$	—	—	—	—	7.3		
$\text{Cp}_2\text{TiPr}^n(\eta^1_2\text{-CH}_4)^+$	—	2.19; 2.33	—	—	2.5		
$\text{Cp}_2\text{ZrPr}^n(\eta^2\text{-CH}_4)^+$	—	2.42; 2.37	—	—	7.8		
$\text{Cp}_2\text{TiPr}^i(\eta^1_2\text{-CH}_4)^+$	—	2.13; 2.41	—	—	–4		
$\text{Cp}_2\text{ZrPr}^i(\eta^2\text{-CH}_4)^+$	—	2.34; 2.39	—	—	2		
$\text{H}_2\text{Ti}(=\text{NH})(\eta^3\text{-CH}_4)$	2.63	—	—	—	8.9	RHF/MP2, SKBJ (GAMESS)	95
$\text{H}_2\text{Zr}(=\text{NH})(\eta^3\text{-CH}_4)$	2.80	—	—	—	8.7		
$\text{H}_2\text{Hf}(=\text{NH})(\eta^3\text{-CH}_4)$	2.79	—	—	—	9.3		

Таблица 3 (продолжение).

Комплекс	Длины связей, Å			Угол М—С—Н _b (М—Н _b —С), град	$E_{\text{св}}^{\text{a}}$, ккал·моль ⁻¹	Методы расчетов (программы)	Ссыл- ки
	М...С	М—Н _b	С—Н _b				
Ti(OH) ₂ (=NH)(η ¹ -CH ₄)	2.84	2.32; 2.60	1.11; 1.10	—	6.6	RHF/MP2 (GAMESS)	96
Ti(NH ₂) ₂ (=NH)(η ¹ -CH ₄)	3.10	2.52; 2.79	1.10; 1.10	[56.5]	4.4		
Zr(NH ₂) ₂ (=NH)(η ¹ -CH ₄)	3.05	2.55; 2.69	1.10; 1.10	[57]	6.3		
Nb(NH ₂) ₂ (=NH)(η ² -CH ₄)	2.84	2.44; 2.43	1.10; 1.10	[57.5]	11.1		
Ta(NH ₂) ₂ (=NH)(η ² -CH ₄)	2.79	2.37; 2.41	1.11; 1.11	[58]	13.6		
Mo(=NH) ₃ (η ¹ -CH ₄)	2.77	2.25; 2.51	1.11; 1.10	[58]	13.7		
W(=NH) ₃ (η ¹ -CH ₄)	2.72	2.22; 2.46	1.12; 1.10	[58.5]	15.6	RHF/MP2 (GAMESS)	98
Hf(NH ₂) ₂ (=NH)(η ¹ -CH ₄)	—	—	—	—	8.6		
V(NH ₂) ₂ (=NH)(η ² -CH ₄)	2.76	2.31; 2.39	1.104; 1.10	—	13.2		
Ta(=NH) ₃ (η ¹ -CH ₄) ⁻	3.03	2.51; [2.67]	1.10	[52; 61]	8.3 ^b		
Tc(=NH) ₃ (η ¹ -CH ₄) ⁺	2.66	2.06; [2.51]	1.13	[46.8; 70]	25.7 ^b		
Re(=NH) ₃ (η ¹ -CH ₄) ⁺	2.64	2.05; [2.46]	1.14	[47.5; 68.5]	26.3 ^b		
Cp ₂ Ti(η ¹ -CH ₄)	3.32	—	1.32	—	2	MO LCAO SCF/INDO	109
Cp ₂ V(η ¹ -CH ₄)	2.84	—	1.35	—	6		
Cp ₂ Cr(η ¹ -CH ₄)	2.66	—	1.35	—	7 ^b		
¹ [Cp ₂ W(η ¹ -CH ₄)]	2.925	2.224; 2.804	1.14; 1.099	[42.6; 72.8]	—		
¹ [CH ₂ (C ₅ H ₄) ₂ W(η ¹ -CH ₄)]	2.895	2.196; 2.786	1.144; 1.096	[42.7; 73.3]	—		
¹ [Cp ₂ Mo(η ¹ -CH ₄)]	2.940	2.185	1.122	38.96	2.55	DFT/B3LYP, LANL2DZ (GAUSSIAN94)	102
¹ [S(CH ₂ C ₅ H ₄) ₂ Mo(η ¹ -CH ₄)]	2.975	2.202	1.120	37.96	1.86		
¹ [(CH ₂ C ₅ H ₄) ₂ Mo(η ¹ -CH ₄)]	2.937	2.203	1.121	40.24	3.48		
¹ [CH ₂ (C ₅ H ₄) ₂ Mo(η ¹ -CH ₄)]	2.891	2.178	1.123	41.31	4.52		
¹ [Cp ₂ W(η ¹ -CH ₄)]	2.884	2.093	1.138	37.16	4.70		
¹ [S(CH ₂ C ₅ H ₄) ₂ W(η ¹ -CH ₄)]	2.944	2.128	1.133	35.64	7.57	DFT/B3LYP, LANL2DZ (GAUSSIAN94)	102
¹ [(CH ₂ C ₅ H ₄) ₂ W(η ¹ -CH ₄)]	2.901	2.111	1.137	37.24	1.61		
¹ [CH ₂ (C ₅ H ₄) ₂ W(η ¹ -CH ₄)]	2.827	2.057	1.143	38.35	1.28		
¹ [Cp ₂ Mo(η ¹ -CH ₄)]	2.842	2.215	1.122	[46]	3.56		
¹ [CH ₂ (C ₅ H ₄) ₂ Mo(η ¹ -CH ₄)]	2.867	2.162	1.126	[41.8]	4.47		
¹ [Cp ₂ Mo(η ¹ -CH ₄)]	2.981	2.200	1.122	[37.5]	-2.17	DFT/B3LYP, LANL2DZ (GAUSSIAN98, Jaguar 4.0)	103
¹ [Cp ₂ W(η ¹ -CH ₄)]	2.752	2.120	1.138	[45.7]	3.42		
¹ [CH ₂ (C ₅ H ₄) ₂ W(η ¹ -CH ₄)]	2.729	2.022	1.156	[41.9]	6.14		
¹ [Cp ₂ W(η ¹ -CH ₄)]	(2.797)	(2.040)	(1.150)	[39.2]	-7.3		
CpMo(NO)(=CH ₂)(η ¹ -CH ₄)	2.76	2.17; [2.58]	1.119; 1.10	[47.6]	6.5		
CpW(NO)(=CH ₂)(η ¹ -CH ₄)	2.74	2.14; [2.67]	1.12; 1.10	[44.75]	7.7	DFT/B3LYP, LANL2DZ (GAUSSIAN94)	105
W(CO) ₅ (η ¹ -CH ₄)	2.804	2.096	1.147	[42]	7.07–8.88		
W(CO) ₅ (η ² -CH ₄)	2.764	2.350	1.129	[57]	6.09–8.51	HF, MP2–MP4 (GAUSSIAN92,94; GAMESS-UK)	107
Cp ₂ Fe(η ¹ -CH ₄)	2.44	—	1.20	—	14 ^b		
CpRu(CO)(η ² -CH ₄) ⁻	2.617	[2.315]	1.108	62.07	6.87 (B3LYP)	MO LCAO SCF/INDO MP2, MP4SDTQ,	109
	2.533	[2.143]	1.129	57.21	13.2 (MP2)		
CpOs(CO)(η ² -CH ₄) ⁻	2.558	[2.155]	1.127	56.65	10.1 (B3LYP)	DFT/B3LYP (GAUSSIAN94) MP2, MP4SDTQ,	119
	2.253	[2.164]	1.135	57.39	19.4 (MP2)		
<i>cis</i> -[(PH ₃) ₂ Cl ₂ Os(η ² -CH ₄)]	2.62	[2.24]	1.118	58.3	12 (MP2)	DFT/B3LYP (GAUSSIAN94) RHF, MP2, DFT/B3LYP (GAUSSIAN92)	108
	2.81	[2.39]	1.103	56.6	— (DFT)		
<i>trans</i> -[(PH ₃) ₂ Cl ₂ Os(η ² -CH ₄)]	2.55	[2.19]	1.118	58.7	4 (MP2)		
	2.50	[2.16]	1.112	59.6	— (DFT)		
Cp ₂ Co(η ¹ -CH ₄)	3.40	—	1.23	—	16 ^b	MO LCAO SCF/INDO	109
RhCl(PH ₃) ₂ (η ² -CH ₄) (C _{2v})	2.395	2.046	1.094	[58.4]	16.7–17.2	RHF/MP2, MP4SDTQ (GAUSSIAN82, MELD)	111
RhCl(PH ₃) ₂ (η ¹ -CH ₄) (C _s)	2.533	1.994; 2.356	1.136; 1.105	[47; 68.1]	13.7	MP2–MP4, QCISD (GAUSSIAN90)	112
<i>trans</i> -[RhCl(PH ₃) ₂ (η ² -CH ₄)] (C _{2v})	2.427	2.038	1.127	56.6	13.9	DFT/B3P86 (ADF)	113
<i>cis</i> -[RhCl(PH ₃) ₂ (η ² -CH ₄)] (C _{2v})	2.562	2.167	1.113	56.9	6.4		
RhCl(CO)(η ¹ -CH ₄)	2.58	2.20; 2.66	1.115; 1.104	[57.9]	3.4 (MP2)	SCF (GAMESS); MCP (STOCKHOLM); MP2 (GAUSSIAN92)	114
	2.87	2.37; 2.94	1.089; 1.083	[52.5]	-3.8 (SCF)		
RhH(CO)(η ¹ -CH ₄)	2.47	2.12; 2.55	1.122; 1.105	[58.9]	10.8 (MP2)	SCF (GAMESS); MCP (STOCKHOLM); MP2 (GAUSSIAN92)	114
	2.80	2.24; 2.90	1.093; 1.083	[49.0]	8.6 (SCF)		
RhH(NH ₃)(η ¹ -CH ₄)	2.49	1.88; 2.71	1.138; 1.102	[46.0]	14.5 (MP2)	SCF (GAMESS); MCP (STOCKHOLM); MP2 (GAUSSIAN92)	114
	2.91	2.26; 3.05	1.090; 1.082	[44.2]	7.1 (SCF)		
CpRh(CO)(η ¹ -CH ₄)	3.16	2.01	1.15	(180)	6.9	HFS-LCAO (A-MOL)	116

Таблица 3 (окончание).

Комплекс	Длины связей, Å			Угол М—С—Н _b (М—Н _b —С), град	$E_{\text{св}},^a$ ккал·моль ⁻¹	Методы расчетов (программы)	Ссыл- ки
	М...С	М—Н _b	С—Н _b				
CpRh(CO)(η ¹ -CH ₄)	2.494	1.799	1.128	[40.8] (114.9)	2.2 (RHF) } 14.8 (MP2) }	RHF (GAMESS), MP2 (GAUSSIAN90)	117
CpRh(CO)(η ¹ -CH ₄)	3.003	1.893	1.110	[0.45] (179.3)	7.7	MP2 (GAUSSIAN92/DFT)	118
CpRh(CO)(η ₂ ¹ -CH ₄)	2.676	[2.058]	1.122	[45.85] [(111.1)]	6.37 (B3LYP) }	MP2, MP4SDTQ, DFT/B3LYP (GAUSSIAN94)	119
	2.542	[1.969]	1.135	[47.86] [(106.9)]	13.6 (MP2)		
η ³ -TpRh(CO)(η ¹ -CH ₄)	3.538	2.436	1.103	[2] (177.6)	1.70		
η ² -TpRh(CO)(η ₂ ¹ -CH ₄)	2.450	1.902	1.139	[48.7] (104.6)	9.39	DFT/B3P86, LANL2DZ, (GAUSSIAN94)	127
CpRh(PH ₃)(CH ₃)(η ₂ ¹ -CH ₄) ⁺	2.689	2.014; 2.598	1.128	42.88	12 (MP2) } 9.5 (QCISD) }	MP2/LANL2DZ, QCISD (GAUSSIAN94)	123
Ir(PH ₃) ₂ H(η ₂ ¹ -CH ₄)	2.95	2.25	1.10	[41.6] (119)	6.8	RHF/MP2, SKBJ (GAMESS)	128
Ir(PH ₃) ₂ H(η ² -CH ₄)	—	—	—	—	6.7		
Ir(PH ₃) ₂ Cl(η ₂ ¹ -CH ₄)	2.67	1.97	1.13	[41.4] (116)	15.6		
CpIr(PH ₃)(CH ₃)(η ₂ ¹ -CH ₄) ⁺	2.905	2.007	1.129	[29.9] [(133.8)]	1	DFT/B3LYP (GAUSSIAN94)	129
CpIr(PH ₃)(CH ₃)(η ₂ ¹ -CH ₄) ⁺	2.653	1.909; 2.699	1.152	39.43	10 (MP2) } 7.09 (QCISD) }	MP2/LANL2DZ, QCISD (GAUSSIAN94)	123
CpIr(CO)(η ₂ ¹ -CH ₄)	2.588	[1.891]	1.160	41.94	9.64 (B3LYP) }	MP2, MP4SDTQ, DFT/B3LYP (GAUSSIAN94)	119
	2.609	[1.945]	1.114	42.79	16.4 (MP2)		
Cp ₂ Ni(η ₂ ¹ -CH ₄)	3.28	—	1.25	—	21 ^b	MO LCAO SCF/INDO	109
(PH ₃) ₂ Ni(η ² -CH ₄)	2.49	2.07	—	[55.2]	3.5	SCF-SDCI (GAMESS)	133
CpPd(CO)(η ² -CH ₄) ⁺	2.641	[2.211]	1.112	55.53	9.96 (B3LYP) }	MP2, MP4SDTQ, DFT/B3LYP (GAUSSIAN94)	119
	2.527	[2.133]	1.118	56.91	12.2 (MP2)		
<i>trans</i> -[(PH ₃)Cl ₂ Pd(η ² -CH ₄)]	2.55	2.17	—	[57.6]	8.8 (MP2)	MP2, DFT/B3LYP,	134
<i>trans</i> -[(PH ₃)Cl ₂ Pt(η ² -CH ₄)]	2.66	2.37	—	[63]	— (HF)	CCSD(T), SBK (GAMESS, GAUSSIAN94)	
	2.51	2.14	—	[58]	8.6 (B3LYP)		
	2.47	2.10	—	[58]	11.9 (MP2)		
(En)PtCH ₃ (η ₂ ¹ -CH ₄) ⁺	2.36	1.73	1.18	[44.5] (29)	21.9	DFT/B3P86 (ADF)	136
(PH ₃) ₂ Pt(η ² -CH ₄)	4.644	—	—	—	0.6 (HF) } 0.4 (MP4) }	HF; MO/MP4SDQ (GAUSSIAN82)	137
(PH ₃) ₂ Pt(η ¹ -CH ₄)	4.4	3.308	1.095	0 (180)	~0		
(PH ₃)Pt(η ² -CH ₄)	2.43	2.065; 2.066	1.119; 1.118	[58]	10.8	DFT/B3LYP, CCSD(T) (GAUSSIAN98)	138
<i>trans</i> -[(PH ₃)Cl ₂ Pt(η ² -CH ₄)]	2.562	2.188; 2.188	1.108; 1.108	[58]	3.6		
<i>cis</i> -[(PH ₃) ₂ ClPt(η ² -CH ₄)] ⁺	2.543	2.082; 2.296	1.121; 1.105	[53.5; 64.6]	9.5		
CpPt(CO)(η ₂ ¹ -CH ₄) ⁺	2.674	[2.019]	1.137	44.11	10.9 (B3LYP) }	MP2, MP4SDTQ,	119
	2.611	[1.928]	1.116	41.78	17.4 (MP2)	DFT/B3LYP (GAUSSIAN94)	

Примечание. В квадратных скобках приведены значения, рассчитанные автором обзора из данных цитируемых работ.

^a Энергия связи М—СН₄ в комплексе. ^b Энтальпия образования комплекса.

Li	Be											B
Na	Mg											Al
K	Ca	Sc η ₃ ¹ , η ²	Ti η ₂ ¹ , η ₃ ¹ , η ² , η ³	V η ₂ ¹ , η ²	Cr η ₂ ¹	Mn	Fe η ₂ ¹	Co η ₂ ¹	Ni η ₂ ¹ , η ²	Cu	Zn	Ga
Rb	Sr	Y	Zr η ₂ ¹ , η ² , η ³	Nb η ₂ ¹ , η ²	Mo η ₂ ¹	Tc η ₂ ¹	Ru η ²	Rh η ₂ ¹ , η ₃ ¹ , η ¹ , η ²	Pd η ²	Ag	Cd	In
Cs	Ba	Lu η ₃ ¹ , η ²	Hf η ³	Ta η ₂ ¹ , η ²	W η ₂ ¹	Re η ₂ ¹	Os η ²	Ir η ₂ ¹ , η ₂	Pt η ₂ ¹ , η ¹ , η ²	Au	Hg	Tl

Рис. 3. Зависимость типов координации лигандов СН₄ в комплексах ML_n(СН₄) от природы иона-комплексобразователя.

вых связей значительно короче другой. Несколько реже встречается η^2 -координация метана с металлом за счет двух мостиковых атомов водорода, что приводит к увеличению длин связей C—H_б по сравнению с таковыми в свободном метане. Примеры координации метана комплексами dⁿ-ионов по грани (η^3 - и η^3_1 -координация) весьма редки — такой тип координации упомянут лишь в работе¹¹⁴. Так же редко встречается η^1 -координация метана (по вершине тетраэдра).^{116, 118}

V. Некоторые закономерности строения комплексов метана

Как следует из рассмотренных выше данных, результаты квантово-химических расчетов комплексов метана с нейтральными атомами металлов, ионами металлов и молекулярными фрагментами ML_n указывают на разнообразие возможных типов координации метана этих в комплексах, а также на малую энергетическую разницу между различными структурами, что характерно для структурно нежестких соединений. В комплексах с нейтральными атомами и нестабилизированными ионами металлов для метана энергетически наиболее предпочтительны η^2 - и η^3 -типы координации. Комплексы с линейной η^1 -координацией для них не обнаружены. В редких случаях результаты расчетов в качестве наиболее стабильной дают η^3_1 -координацию метана (например, в комплексах Rh(η^3_1 -CH₄)⁺ и Pt(η^3_1 -CH₄)⁺),^{65, 67} однако использование других методов расчета или теорий более высокого уровня показывает, что и для комплексов Rh⁺ и Pt⁺ наиболее устойчивой является η^2 -координация.^{62, 68}

Комплексы с η^3 -координацией метана характерны в основном для ионов M⁺ непереходных металлов, а также для ионов переходных металлов начала ряда (Li⁺, Mg⁺, Sc⁺, Ti⁺, Cr⁺, Ta⁺), а комплексы с η^2 -координацией — для ионов переходных металлов конца ряда (Co⁺, Rh⁺, Ir⁺, Cu⁺). Для Fe(CH₄)⁺ структуры с симметрией C_{2v} (η^2) и C_{3v} (η^3) почти вырождены; разница энергий между ними составляет 0.05–0.17 ккал·моль^{–1} (см.⁵⁵).

Результаты расчетов геометрического строения комплексов Mg(CH₄)⁺ и V(CH₄)⁺ показывают, что оно в большей степени зависит от электронного состояния центрального атома.^{39, 46} Энергия связи метанового лиганда с металлом в комплексах возрастает при переходе от непереходных металлов к переходным. Для нейтральных атомов металлов в основном энергетическом состоянии энергия связи метана в комплексах невелика и составляет, как правило, менее 4 ккал·моль^{–1} (см., например, работу²⁹). Для ионов переходных металлов в основном энергетическом состоянии минимальная энергия связи метанового лиганда обнаружена для Mn⁺ и Zn⁺ (~10 ккал·моль^{–1}),³⁵ наибольшая — для иона Pt⁺ (~30 ккал·моль^{–1}).⁶⁹

Относительно зависимости типа координации метана от природы иона-комплексобразователя был высказан ряд соображений. По мнению Иошизавы⁵⁶ для низкоспиновых состояний ионов наиболее вероятна η^2 -координация, а для высокоспиновых — η^3 -координация. Баушлихер с соавт.⁷⁴ при рассмотрении строения комплекса Cu(CH₄)⁺ высказал предположение, что электростатическое взаимодействие благоприятствует образованию η^3 -структуры, а дативное взаимодействие — η^2 -структуры.

Для комплексов метана с молекулярными фрагментами ML_n характерны иные типы координации. Имеется лишь несколько примеров комплексов, для которых расчеты указывают на предпочтительность η^3 -координации метана (производные d⁰-ионов — Cl₂LuH,⁸⁰ H₂M=NH (M = Ti, Zr, Hf)⁹⁵). Также единичными примерами представлены и комплексы с η^3_1 -координацией метанового лиганда (RhHCl, RhH(CO), RhH(NH₃)¹¹⁴). Следует отметить, что в содержа-

щих стабилизирующие лиганды комплексах платины η^3_1 -координация метанового лиганда не обнаружена, в то время как в комплексах нестабилизированного иона Pt⁺ такой тип координации по данным⁶⁷ является предпочтительным. В большинстве случаев расчеты указывают на монодентатную координацию метана с изогнутым мостиком M—H—C (η^2_1 -координация) как наиболее энергетически выгодную в комплексах метана с молекулярными фрагментами ML_n. Для таких комплексов часто встречается и η^2 -координация (однако реже, чем η^2_1). В обоих случаях метан координирован с металлом по ребру тетраэдра. Отличие между этими типами координации состоит в том, что при η^2_1 -координации две мостиковые связи M—H_б значительно отличаются по длине друг от друга. Энергия связи метанового лиганда в комплексах, содержащих стабилизирующие лиганды, значительно ниже, чем в комплексах с нестабилизированными ионами, и в большинстве случаев не превышает 10 ккал·моль^{–1}.

Очевидно, что такое различие в строении и энергии связи метановых лигандов в комплексах с нестабилизированными ионами и с молекулярными фрагментами ML_n вызвано влиянием стабилизирующих лигандов. В частности, большое влияние стерических факторов на строение комплексов метана отмечалось еще в ранней работе¹³⁹, посвященной этой проблеме, а также в ряде последующих исследований.^{81, 86}

Следует отметить, что результаты расчетов геометрического строения комплексов метана, полученные разными авторами, значительно отличаются друг от друга. Квантово-химические расчеты свидетельствуют о незначительной энергетической разнице между комплексами, различающимися лишь типом координации метана. Вследствие этого определение наиболее стабильной структуры неоднозначно и зависит как от исследуемой системы (комплекса), так и от используемых методов расчета и базисных наборов функций.¹⁰⁷ Такая неоднозначность наблюдается и для комплексов, содержащих стабилизирующие лиганды, и для комплексов нестабилизированных ионов.

Провести экспериментальную проверку результатов расчетов комплексов метана в настоящее время невозможно, поскольку в отличие от выделенных в кристаллическом состоянии комплексов молекулярных N₂ или H₂ изолировать какие-либо комплексы металлов с молекулой алкана в качестве лиганда до сих пор не удалось. Именно вследствие неоднозначности результатов расчетов и невозможности их экспериментальной проверки было бы полезным сопоставить результаты расчетов строения комплексов метана с данными экспериментальных исследований каких-нибудь реальных систем, близких по электронному и геометрическому строению к комплексам метана.

В качестве моделей различных стадий активации алканов были предложены несколько систем. Так, структурные данные о строении алкильных комплексов с внутримолекулярными агостическими связями C—H...M были использованы Крэбтри с соавт.¹⁴⁰ для создания модели траектории присоединения C—H-связи к центральному атому. Однако эта модель не позволяет судить о типах координации метана в комплексах.

Недавно в качестве структурных моделей комплексов метана были рассмотрены аддукты карбониллов металлов с фосфин- и амин-боранами, M(CO)₄·H₃BL (M = Cr, Mo, W; L = PMe₃, PPh₃, NMe₃).^{141, 142} Предполагается, что эти комплексы весьма важны как модельные системы, поскольку молекулы H₃BL изоэлектронны метану и подобно ему электронейтральны. Согласно рентгеноструктурным данным, борановый лиганд в рассматриваемых комплексах соединен с металлом посредством одного изогнутого водородного мостика по η^3_1 -типу.¹⁴¹ Такой тип координации обусловлен, по-видимому, стерическими причинами, поскольку он позво-

ляет объемистому заместителю L в борановом лиганде находиться на наибольшем удалении от фрагмента $M(CO)_4$. В растворах по данным ЯМР все три атома водорода борановых лигандов эквивалентны, что указывает на структурную жесткость комплексов в шкале времени ЯМР. Имеются примеры и η^2 -комплексов боранов.¹⁴³

Экспериментально обнаруженная η^1_3 -координация фосфин- или амин-боранов с карбонилами металлов VI группы не вполне соответствует результатам расчетов для $M(CO)_5 \cdot CH_4$, согласно которым для этих комплексов энергетически предпочтительна η^1_2 -координация метана.¹⁰⁷ Из представленных в настоящем обзоре данных видно (см. табл. 1 и 3), что для метанового лиганда η^1_3 -координация не характерна и соответствует энергетическому минимуму лишь в редких случаях. Вероятно, такое различие между двумя сопоставляемыми системами вызвано влиянием стерических факторов — наличием объемистых заместителей L в фосфин- или амин-боранах и отсутствием таковых в молекуле метана. К сожалению, область применения указанной модели весьма ограничена вследствие ограниченного выбора стабилизирующих лигандов (в основном это карбонильные и фосфиновые лиганды) и ионов-комплексобразователей (металлы VI–VIII групп). Число структурно изученных комплексов данного типа весьма невелико. Поэтому указанная модель не позволяет провести систематическое изучение зависимости строения комплексов от природы лигандов и металла-комплексобразователя. Очевидно также, что вследствие влияния стерических факторов такие комплексы не вполне подходят для моделирования комплексов метана.

Неоднократно высказывалось предположение, что структурными моделями комплексов метана могут служить тетрагидробораты различных металлов, сравнительно хорошо изученные в структурном отношении.^{144, 145} Действительно, анион BH_4^- изoeлектронен молекуле метана. Частицы BH_4^- и CH_4 имеют чрезвычайно близкие размеры и геометрическое строение (тетраэдр), что весьма важно, учитывая существенное влияние стерического фактора на тип координации рассматриваемых лигандов. Анион BH_4^- образует большое количество достаточно устойчивых для экспериментального исследования комплексов с ионами металлов почти всех групп (с разнообразными типами координации лиганда). Однако использовать эти соединения в качестве модельных для сравнения с комплексами метана не представлялось возможным из-за недостатка знаний о том, какие же факторы определяют структурные и динамические свойства самих тетрагидроборатов.

Недавно удалось выявить некоторые неизвестные ранее закономерности строения тетрагидроборатных комплексов.¹⁴⁶ Показано, что тетрагидроборатные комплексы могут быть разделены на две большие группы, существенно различающиеся по своим структурным (тип координации тетрагидроборатного лиганда) и динамическим (структурная жесткость — жесткость) свойствам.¹⁴⁶ Основным фактором, определяющим различие в структуре и динамических свойствах тетрагидроборатных комплексов, является различие в электронной конфигурации центральных атомов металла.

Для производных переходных металлов в высоких степенях окисления (как правило, это металлы III и IV групп, не имеющие внешних d-электронов (d^0 -электронная конфигурация или d^1 -конфигурация в случае комплексов Ti(III)), а также для щелочных и щелочноземельных металлов характерно образование структурно жестких комплексов с тридентатными BH_4^- -лигандами. Другие типы координации (η^2 и η^1) для этих комплексов возникают обычно под влиянием стабилизирующих лигандов (например, в результате стерических затруднений), т.е. являются вынужденными.¹⁴⁷

Тетрагидроборатные комплексы одновалентных металлов с электронной конфигурацией s^1 в индивидуальном

состоянии не выделены, структурные данные по ним отсутствуют. Однако газофазные исследования показали, что тетрагидроборатный лиганд в комплексе одновалентного кальция $Ca(BH_4)$ координирован по η^3 -типу (C_{3v} -симметрия).¹⁴⁸ Эти данные согласуются с результатами расчетов *ab initio*.¹⁴⁹

Для тетрагидроборатных комплексов с центральными атомами металлов, обладающими конфигурациями d^2-d^{10} , η^3 -комплексы не известны. Даже в отсутствие стерических затруднений в них реализуется η^2 -координация BH_4^- -лиганда (в небольшом числе случаев — η^1 -координация).

Из представленных в настоящем обзоре данных можно видеть, что подобная зависимость строения комплексов от электронной конфигурации центрального атома наблюдается и для комплексов метана с нейтральными атомами металлов и нестабилизированными ионами металлов. Действительно, согласно квантово-химическим расчетам, тридентатная координация метана предполагается для ионов $Li^+(1s^2)$, $Na^+(2p^6)$, $Mg^+(3s^1)$, $Sc^+(3d^1 4s^1)$, $Ti^+(3d^2 4s^1)$, $V^+(3d^3 4s^1)$, $Ta^+(5d^3 6s^1)$, $Cr^+(4d^1 3d^3 4s^1)$, $Fe^+(3d^6 4s^1)$, $Fe^0(3d^6 4s^2)$ и $Co^0(3d^7 4s^2)$, не имеющих на внешней оболочке d-электронов. Для d^n -ионов ($n = 2-10$) и нейтральных атомов с оболочкой d^n -типа — $Nb^+(^5D, 4d^4)$, $Co^+(^3F, 3d^8)$, $Rh^+(^3F, 4d^8)$, $Ir^+(^3F, 5d^8)$, $Cu^+(^1S, 3d^{10})$, $Rh^0(^2D, 4d^9)$, $Pd^0(^1S, 4d^{10})$, $Pt^0(^1S, 5d^{10})$ — преобладающего является бидентатная координация метана. Из-за немногочисленности экспериментальных данных и результатов расчетов комплексов метана с многозарядными ионами M^{n+} невозможно сделать какие-либо обобщения относительно их строения. Однако можно предположить, что наблюдаемая для одновалентных ионов M^+ зависимость типа координации метана от электронной конфигурации иона-комплексобразователя будет проявляться и для многозарядных ионов M^{n+} .

Аналогичные закономерности — тенденции к образованию η^3 -комплексов для d^0 -ионов и $\eta^2(\eta^1_2)$ -комплексов для производных d^n -ионов — наблюдаются и для комплексов, содержащих стабилизирующие лиганды. Однако в этом случае тип координации метана определяется не только электронной конфигурацией центрального атома металла, но и электронными, и пространственными свойствами лигандов. Так, бидентатная координация метанового лиганда в комплексах d^0 -ионов — $Cr_2Sc(CH_3)(\eta^2-CH_4)$ (см.⁸¹) и $Cr_2MR(\eta^2-CH_4)^+$ ($M = Ti, Zr; R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$)⁸⁶ — соответствует координации BH_4^- -групп в аналогичных тетрагидроборатах — $Cr_2^*Sc(\eta^2-BH_4)$, $Cr_2Ti(\eta^2-BH_4)$, $Cr_2Zr(\eta^2-BH_4)_2$, для которых такой тип координации объясняется влиянием стерических факторов.¹⁴⁷

Имеется лишь небольшое число исключений из данной закономерности. Так, результаты расчетов указывают на тридентатную координацию метана с ионом Cr^+ в основном ($^6S, 3d^5$) состоянии⁴⁶ и η^3 -координацию с ионом $Pt^+(^2D, 5d^9)$ (см.⁶⁷) вместо ожидаемой η^2 -координации. В настоящее время нет возможности определить, вызвано ли такое расхождение в результатах расчетов различием в координационных свойствах метана и тетрагидроборат-аниона, или же оно связано с несовершенством расчетных методов. Так, возможно, что расширение базисного набора и применение теорий более высокого уровня в указанных случаях также приведет к согласию расчетных данных с предсказанными нами на основании тетрагидроборатной модели, как это произошло в случае иона $Cu^+(^1S, 3d^{10})$.

К сожалению, напрямую сравнение строения комплексов метана с аналогичными тетрагидроборатными комплексами удастся провести лишь в редких случаях. Более широкая распространенность монодентатной координации для комплексов метана может быть объяснена меньшей прочностью связи метанового лиганда с металлом по сравнению с тетрагидроборатным, что делает метан более чувствительным к влиянию лигандов.

Обнаруженные аналогии в зависимости типа координации метана и тетрагидроборат-аниона от электронной конфигурации центрального атома для этих двух типов комплексов, по нашему мнению, не случайны. Это связано, вероятно, как с высокой точностью современных методов квантово-химических расчетов, во многих случаях позволяющих правильно определить относительную устойчивость различных конформаций комплексов метана, так и с наличием некоторых общих закономерностей в строении комплексов тетраэдрических частиц BH_4^- и CH_4 .

Возможно, обнаруженная зависимость строения комплексов BH_4^- и CH_4 от природы центрального атома металла связана с известным в координационной химии различием в координационных свойствах d^0 - и d^n -ионов.¹⁵⁰ Для ионов d^0 -металлов характерно электростатическое взаимодействие ион-ион или ион-диполь и образование слабых комплексов, а для ионов d^n -металлов — ковалентное взаимодействие и образование прочных связей металл-лиганд. Таким образом, эти два типа комплексов различаются природой взаимодействия металл-лиганд. Результаты исследования электронного строения метанового лиганда в комплексах d^0 - и d^n -ионов соответствуют этому предположению.

Так, в комплексах d^0 -ионов (Cl_2LuH ,⁸⁰ Cl_2LnZ ($\text{Z} = \text{H}, \text{CH}_3$),⁸² $\text{H}_2\text{M}=\text{NH}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)⁹⁵) при координации метана происходит увеличение отрицательного заряда на атоме углерода и положительного заряда на мостиковых атомах водорода ($\text{C}^{\delta-} - \text{H}_b^{\delta+}$). Поэтому реакции метатезиса σ -связей в ряду лантанидных комплексов и присоединение метана к имидным комплексам можно рассматривать как перенос протона между двумя анионными группами CH_3 в координационной сфере положительно заряженного центрального атома.^{82,96} При взаимодействии метана с $\text{CpRh}(\text{CO})$ поляризация $\text{C}-\text{H}$ -связей меняется на противоположную: $\text{C}^{\delta+} - \text{H}_b^{\delta-}$ (см.¹¹⁸). К сожалению, данные о поляризации $\text{C}-\text{H}$ -связей в других комплексах d^n -ионов отсутствуют, но можно предположить, что и в этих комплексах поляризация $\text{C}-\text{H}$ -связей метана аналогична обнаруженной в $\text{CpRh}(\text{CO})(\text{CH}_4)$. Вероятно, именно различие в поляризации $\text{C}-\text{H}$ -связей метанового лиганда приводит к различию в механизмах активации этих связей комплексами d^0 - и d^n -ионов — к переносу протона между двумя карбанионами для комплексов d^0 -ионов и к окислительному присоединению гидрид-иона и карбокатиона для d^n -комплексов.

Качественно наблюдаемую зависимость степени дентатности лигандов от природы иона-комплексобразователя можно объяснить следующим образом. Для сферически симметричных ионов с внешней электронной оболочкой $s(s^1, s^2)$ - или s^2p^6 -типа, для которых характерно преобладание вклада ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия, наибольшая энергия связи обеспечивается при наибольшем сближении реагентов, что реализуется в случае η^3 -координации. При этом геометрические параметры метанового лиганда, как отмечено выше, изменяются незначительно. Для d^n -ионов преобладающим становится вклад направленного ковалентного взаимодействия с одной или двумя $\text{E}-\text{H}$ -связями частиц EH_4 ($\text{E} = \text{B}, \text{C}$), что приводит к η^2 - или η^1_2 -координации, более высокой энергии связи и более значительному искажению геометрии лиганда.

Следует отметить, что отличия в свойствах d^0 - и d^n -комплексов переходных металлов проявляются и в системах с внутримолекулярными агостическими связями $\text{M} \cdots \text{H}-\text{C}$. Так, из приведенного в работе¹⁴⁰ рисунка, описывающего зависимость угла $\text{M} \cdots \text{H}-\text{C}$ (α) в комплексах с агостической связью от радиуса r_{bp} ($r_{\text{bp}} = d_{\text{bp}} - r_{\text{M}}$, где d_{bp} — расстояние от металла до электронной пары агостической связи $\text{C}-\text{H}$, r_{M} — ковалентный радиус металла, bp — bonding pair), видно, что все точки для d^0 -комплексов лежат ниже характерной для d^n -комплексов кривой (рис. 4).

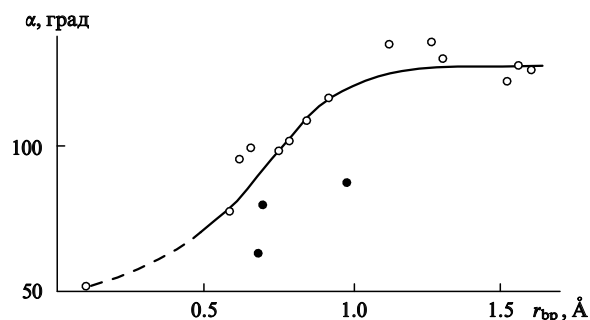


Рис. 4. Зависимость угла $\text{M} \cdots \text{H}-\text{C}$ в комплексах с агостической связью от радиуса r_{bp} (по данным работы¹⁴⁰).

Светлые точки — значения угла $\text{M} \cdots \text{H}-\text{C}$ для d^n -комплексов, темные точки — для d^0 -комплексов.

Таким образом, из всех рассмотренных выше структурных моделей комплексов метана тетрагидроборатная модель наилучшим образом описывает имеющиеся результаты исследования строения комплексов метана. Она позволяет не только высказать предположения о влиянии электронной конфигурации центрального атома на тип координации метанового лиганда, но и поставить вопрос о возможном различии в структурных свойствах агостических связей $\text{M} \cdots \text{C}-\text{H}$ в комплексах переходных d^0 - и d^n -металлов.

Можно надеяться, что дальнейшие исследования строения тетрагидроборатных комплексов позволят выявить некоторые закономерности в строении комплексов метана. Так, исследование малоизученных в настоящее время монодентатных тетрагидроборатных комплексов могло бы дать полезную информацию для понимания факторов, определяющих предпочтительность η^1_2 -координации метана в комплексах, содержащих стабилизирующие лиганды. Систематические исследования структурно-жестких тетрагидроборатов могли бы быть полезны для поиска соединений, наиболее прочно удерживающих метан в координационной сфере.

* * *

Рассмотренные выше результаты экспериментальных и теоретических исследований строения комплексов, содержащих метан в качестве лиганда, и сравнение этих результатов со структурными данными для тетрагидроборатных комплексов позволяют сделать следующие выводы:

— для метана как лиганда характерно большое разнообразие типов координации с центральными атомами металлов. Тип координации метанового лиганда существенно зависит от электронной конфигурации центрального атома металла и природы стабилизирующих лигандов;

— для нейтральных атомов M^0 и нестабилизированных ионов M^+ характерны комплексы $\text{M}(\eta^2-\text{CH}_4)^+$ или $\text{M}(\eta^3-\text{CH}_4)^+$. Геометрическое строение этих комплексов определяется электронной конфигурацией центрального атома: ионы и нейтральные атомы с внешней электронной оболочкой s - или s^2p^6 -типа образуют комплексы с тридентатной координацией метана. Для d^n -ионов ($n = 2-10$) преобладает бидентатная координация метана. Аналогичные закономерности должны, вероятно, наблюдаться и для многозарядных ионов M^{n+} ;

— для фрагментов ML_n , содержащих стабилизирующие лиганды L , расчеты указывают на аналогичную зависимость строения комплексов метана от электронной конфигурации центрального атома (возможность образования η^3 -комплексов для производных d^0 -ионов и отсутствие таковых для комплексов d^n -ионов). Однако наличие стабилизирующих лигандов приводит к тому, что для этих комплексов энерге-

тически более выгодными становятся η^2 - и η^1 -типы координации метана, вероятно, вследствие электронного и стерического влияния лигандов. Факторы, определяющие предпочтительность η^2 -координации метана перед η^2 -координацией, пока не выяснены.

Автор выражает благодарность к.х.н. З.К.Никитиной и к.ф.-м.н. Т.С.Зюбиной за интерес к работе и полезные дискуссии.

VI. Приложение

Ниже приведены принятые обозначения для методов расчета и программных продуктов:

SCF — метод самосогласованного поля;

LCGO — линейная комбинация гауссовских орбиталей;

MCPF — метод модифицированного функционала связанных пар;

DFT — метод функционала плотности;

PCI-80 — метод параметризованных конфигурационных взаимодействий с параметром 80% (в общем случае PCI-X);¹⁵¹

RECP — релятивистский эффективный потенциал остова;

V3LYP — гибридный градиентно-корректированный трехпараметрический обменный функционал Бекке^{152, 153} в комбинации с градиентно-корректированным корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра;¹⁵⁴

V3P86 — гибридный градиентно-корректированный трехпараметрический обменный функционал Бекке в комбинации с градиентно-корректированным корреляционным функционалом Пердю;¹⁵⁵

V3PW91 — то же с корреляционным функционалом Пердю и др.;¹⁵⁶

RHF — ограниченный метод Хартри – Фока;

UHF — неограниченный метод Хартри – Фока;

HFSD — метод Хартри – Фока с учетом вклада одно- и двукратно возбужденных конфигураций;

SKBJ — релятивистский эффективный потенциал и базис Стивенса, Крауса, Баша и Ясеня;¹⁵⁷

DZVP — базисный набор, предложенный Виммером и соавт.;¹⁵⁸

6-31G — базис Попла, в котором 1s-АО аппроксимируется шестью, а 2s,2p-АО — четырьмя функциями гауссовского типа, сгруппированными в (3,1);

6-31G** — базис 6-31G, расширенный d- и p-поляризованными функциями;

6-31G+ — базис 6-31G, расширенный диффузными функциями;

QCI — метод квадратичного конфигурационного взаимодействия;

QCISD — метод квадратичного конфигурационного взаимодействия с учетом вклада одно- и двукратно возбужденных конфигураций;

QCISD(T) — то же с учетом вклада трехкратно возбужденных конфигураций;

MP2(3,4) — теория возмущений Мёллера – Плессета второго (3-го, 4-го) порядка;

MP4SDTQ — теория возмущений Мёллера – Плессета четвертого порядка с учетом одно-, дву-, трех- и четырехкратно возбужденных конфигураций;

CASSCF — метод самосогласованного поля в полном активном пространстве;

MR-SDCI-CASSCF — многодетерминантный метод учета конфигурационного взаимодействия с учетом одно- и двукратно возбужденных конфигураций, использующий волновую функцию, полученную методом CASSCF;

GRADSCF — векторизованный метод ССП с учетом первых и вторых производных;

SCF-CI — метод самосогласованного поля с учетом конфигурационных взаимодействий;

SCF-SDCI — метод самосогласованного поля с учетом одно- и двукратно конфигурационных взаимодействий;

CCSD(T) — метод связанных кластеров с учетом одно- и двукратно возбужденных конфигураций и неитеративной оценкой влияния трехкратно возбужденных конфигураций;

GGA — неэмпирическое обобщенное градиентное приближение;¹⁵⁹

PBE — функционал плотности Пердю, Бурке, Эрнцера-хофа;¹⁵⁹

INDO — частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием;

SBK — релятивистский компактный эффективный потенциал и базисный набор Стивенса, Баша, Крауса;¹⁶⁰

LANL1DZ, LANL2DZ — эффективные потенциалы остова и базисные наборы, разработанные Хэем и Вадтом в Лос-Аламосской национальной лаборатории;^{161–163}

GVV (General Valence Bond) — набор квантово-химических программ, разработанный в Калифорнийском институте технологии под руководством В.А.Годдарда III;

GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) — набор квантово-химических программ (M.Dupuis, D.Spangler, J.Wendolowski. NRCC Software Catalog. Vol. 1, Program № QG01);¹⁶⁴

GAMESS-UK — набор квантово-химических программ (F.M.Guest, P.Fantucci, R.J.Harrison, J.Kendrick, J.H.Van Lenthe, K.Schoeffel, P.Sherwood. CFS Ltd., Daresbury, UK, 1993);

GAUSSIAN80–98 — различные версии набора квантово-химических программ корпорации GAUSSIAN (Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998);

MOLECULE-SWEDEN — набор квантово-химических программ (J.Almlöf, C.W.Bauschlicher Jr., M.R.A.Blomberg, D.P.Chong, A.Heiberg, S.R.Langhoff, P.-A.Malmqvist, A.P.Rendell, B.O.Roos, P.E.M.Siegbahn, P.R.Taylor);

MOLPRO — набор квантово-химических программ, разработанный в университете Сассекса;^{165–168}

Dgauss — набор квантово-химических программ;¹⁶⁹

STOCKHOLM — набор квантово-химических программ общего назначения (P.E.M.Siegbahn, M.R.A.Blomberg, L.G.M.Petersson, B.O.Roos, J.Almlöf);

A-MOL — программная система, разработанная Берендсом с соавт.¹⁷⁰ и векторизованная Равенком;¹⁷¹

Laikov — программный продукт, разработанный Лайковым;¹⁷²

ADF — программная система Amsterdam Density Functional;¹⁷³

Jaguar 4.0 — набор квантово-химических программ корпорации Schrodinger (Schrodinger Inc., Portland, Oregon, 1991–2000);

MELD — набор квантово-химических программ Макмурчи – Эльберта – Лангхоффа – Дэвидсона (E.R.Davidson, L.E.McMurchie, S.T.Elbert, S.R.Langhoff, D.Rawlings, D.Feller. Computer Centre Library Program No 030).

Литература

1. D.R.H.Barton. *Aldrichim. Acta*, **23**, 3 (1990)
2. A.E.Shilov, G.B.Shul'pin. *Chem. Rev.*, **97**, 2679 (1997)
3. C.Hall, R.N.Perutz. *Chem. Rev.*, **96**, 3125 (1996)
4. А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. *Активация и каталитические реакции углеводородов*. Наука, Москва, 1995
5. B.A.Arndtsen, R.G.Bergman, T.A.Mobley, T.H.Peterson. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 154 (1995)
6. *Активация и каталитические реакции алканов*. (Под ред. А.Е.Шилова). Мир, Москва, 1992
7. *Активация и каталитические реакции алканов*. (Под ред. К.Хилла). Мир, Москва, 1992
8. *Selective Hydrocarbon Activation: Principles and Progress*. (Ed. J.A.Davies). VCH, New York, 1990

9. M.L.Deem. *Coord. Chem. Rev.*, **74**, 101 (1986)
10. R.H.Crabtree. *Chem. Rev.*, **85**, 245 (1985)
11. I.P.Rothwell. *Polyhedron*, **4**, 177 (1985)
12. *Perspectives in the Selective Activation of C—H and C—C Bonds in Saturated Hydrocarbons*. (Eds B.Meunier, B.Chaudret). Scientific Affairs Division, NATO, Brussels, 1988
13. R.A.Periana, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7436 (1986)
14. G.L.Gould, D.M.Heinekey. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5502 (1989)
15. R.M.Bullock, C.E.L.Headford, K.M.Hennessy, S.E.Kegley, J.R.Norton. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3897 (1989)
16. R.N.Perutz. *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 316 (1993)
17. S.E.Bromberg, H.Yang, M.C.Asplund, T.Lian, B.K.McNamara, K.T.Kotz, J.S.Yeston, M.Wilkins, H.Frei, R.G.Bergman, C.B.Harris. *Science*, **278**, 260 (1997)
18. S.Geftakis, G.E.Ball. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9953 (1998)
19. J.Haggin. *Chem. Eng. News*, **71** (22), 23 (1993)
20. W.E.Billups, S.-C.Chang, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2039 (1993)
21. G.A.Ozin, J.G.McCaffrey. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7351 (1982)
22. A.B.Anderson, S.Baldwin. *Organometallics*, **6**, 1621 (1987)
23. J.J.Carroll, J.C.Weisshaar. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 800 (1993)
24. Н.А.Аникин, А.А.Багатурьянц, Г.М.Жидомиров, В.Б.Казанский. *Журн. физ. химии*, **56**, 3003 (1982)
25. M.R.A.Blomberg, P.E.M.Siegbahn, U.Nagashima, J.Wennerberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 424 (1991)
26. M.R.A.Blomberg, P.E.M.Siegbahn, M.Svensson. *J. Phys. Chem.*, **95**, 4313 (1991)
27. M.R.A.Blomberg, P.E.M.Siegbahn, M.Svensson. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6095 (1992)
28. J.J.Carroll, K.L.Haug, J.C.Weisshaar, M.R.A.Blomberg, P.E.M.Siegbahn, M.Svensson. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13955 (1995)
29. C.A.M.Wittborn, M.Costas, M.R.A.Blomberg, P.E.M.Siegbahn. *J. Chem. Phys.*, **107**, 4318 (1997)
30. J.J.Carroll, J.C.Weisshaar, P.E.M.Siegbahn, C.A.M.Wittborn, M.R.A.Blomberg. *J. Phys. Chem.*, **99**, 14388 (1995)
31. D.P.Chong, S.R.Langhoff. *J. Chem. Phys.*, **84**, 5606 (1986)
32. O.Swang, K.Faegri, O.Gropen. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3006 (1994)
33. J.Allison, R.B.Freas, D.P.Ridge. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1332 (1979)
34. K.K.Irikura, J.L.Beauchamp. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2769 (1991)
35. R.Tonkyn, M.Ronan, J.C.Weisshaar. *J. Phys. Chem.*, **92**, 92 (1988)
36. M.T.Benson, T.R.Cundari, E.W.Moody. *J. Organomet. Chem.*, **504**, 1 (1995)
37. А.И.Болдырев, О.П.Чаркин. *Журн. структ. химии*, **20**, 969 (1979)
38. О.П.Чаркин, М.Л.МакКи, Н.М.Клименко, П.ф.Р.Шлойер. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1184 (1998)
39. C.W.Bauschlicher, M.Sodupe Jr. *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 489 (1993)
40. Y.C.Cheng, J.Chen, L.N.Ding, T.H.Wong, P.D.Kleiber, D.-K.Liu. *J. Chem. Phys.*, **104**, 6452 (1996)
41. M.A.Tolbert, J.L.Beauchamp. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8117 (1984)
42. D.G.Musaev, K.Morokuma. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11600 (1996)
43. N.Russo, E.Sicilia. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2588 (2001)
44. P.A.M.van Koppen, P.R.Kemper, J.E.Bushnell, M.T.Bowers. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2098 (1995)
45. C.J.Wang, S.Ye. *Int. J. Quantum Chem.*, **75**, 47 (1999)
46. E.Sicilia, N.Russo. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1471 (2002)
47. N.Aristov, P.B.Armentrout. *J. Phys. Chem.*, **91**, 6178 (1987)
48. T.Hayes, D.Bellert, T.Buthelezi, P.J.Brucat. *Chem. Phys. Lett.*, **264**, 220 (1997)
49. M.R.A.Blomberg, P.E.M.Siegbahn, M.Svensson. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2062 (1994)
50. S.W.Buckner, T.J.MacMahon, G.D.Byrd, B.S.Freiser. *Inorg. Chem.*, **28**, 3511 (1989)
51. R.Wesendrup, H.Schwarz. *Angew. Chem.*, **107**, 2176 (1995)
52. N.Sändig, W.Koch. *Organometallics*, **16**, 5244 (1997)
53. R.H.Schultz, P.B.Armentrout. *J. Phys. Chem.*, **97**, 596 (1993)
54. C.L.Haynes, Y.-M.Chen, P.B.Armentrout. *J. Phys. Chem.*, **100**, 111 (1996)
55. D.G.Musaev, K.Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **101**, 10697 (1994)
56. K.Yoshizawa. *J. Organomet. Chem.*, **635**, 100 (2001)
57. P.R.Kemper, J.Bushnell, P.van Koppen, M.T.Bowers. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1810 (1993)
58. J.K.Perry, J.Ohanessian, W.A.Goddard III. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5238 (1993)
59. D.G.Musaev, K.Morokuma, N.Koga, K.A.Nguyen, M.S.Gordon, T.R.Cundari. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11435 (1993)
60. D.G.Musaev, K.Morokuma. *Isr. J. Chem.*, **33**, 307 (1993)
61. C.L.Haynes, P.B.Armentrout, J.K.Perry, W.A.Goddard III. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6340 (1995)
62. Y.G.Abashkin, S.K.Burt, N.Russo. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 8085 (1997)
63. Y.-M.Chen, P.B.Armentrout. *J. Phys. Chem.*, **99**, 10775 (1995)
64. D.G.Musaev, N.Koga, K.Morokuma. *J. Phys. Chem.*, **97**, 4064 (1993)
65. J.Westerberg, M.R.A.Blomberg. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7303 (1998)
66. J.K.Perry, G.Ohanessian, W.A.Goddard. *Organometallics*, **13**, 1870 (1994)
67. C.Heinemann, R.Wesendrup, H.Schwarz. *Chem. Phys. Lett.*, **239**, 75 (1995)
68. M.Pavlov, M.R.A.Blomberg, P.E.M.Siegbahn, R.Wesendrup, C.Heinemann, H.Schwarz. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1567 (1997)
69. U.Achatz, M.Beyer, S.Joos, B.S.Fox, G.Niedner-Schattenburg, V.E.Bondybe. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8200 (1999)
70. X.-G.Zhang, R.Liyanage, P.B.Armentrout. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5563 (2001)
71. Д.Г.Мусаев, О.П.Чаркин. *Журн. неорг. химии*, **35**, 689 (1990)
72. G.Bertier, R.Cimiraglia, A.Daoudi, H.Mestdagh, C.Rolando, M.Suard. *J. Mol. Struct.*, **254**, 43 (1992)
73. Y.D.Hill, B.S.Freiser, C.W.Bauschlicher. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1507 (1991)
74. P.Maitre, C.W.Bauschlicher Jr. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11912 (1993)
75. P.L.Watson. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6491 (1983)
76. M.E.Thompson, J.E.Bercaw. *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1 (1984)
77. C.M.Fendrick, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 425 (1986)
78. C.M.Fendrick, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2214 (1984)
79. J.E.Bercaw. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1151 (1990)
80. E.Folga, T.Ziegler. *Can. J. Chem.*, **70**, 333 (1992)
81. T.Ziegler, E.Folga, A.Berces. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 636 (1993)
82. L.Maron, L.Perrin, O.Eisenstein. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 534 (2002)
83. Э.А.Григорян. *Успехи химии*, **53**, 347 (1984)
84. Л.Ю.Устынюк, Ю.А.Устынюк, Д.Н.Лайков, В.В.Луни. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2248 (1999)
85. Y.A.Ustynyuk, L.Y.Ustynyuk, D.N.Laikov, V.V.Lunin. *J. Organomet. Chem.*, **597**, 182 (2000)
86. Л.Ю.Устынюк, Ю.А.Устынюк, Д.Н.Лайков, В.В.Луни. *Изв. АН. Сер. хим.*, 359 (2001)
87. C.C.Cummins, S.M.Baxter, P.T.Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8731 (1988)
88. C.P.Schaller, P.T.Wolczanski. *Inorg. Chem.*, **32**, 131 (1993)
89. J.de With, A.D.Horton. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 903 (1993)
90. J.L.Bennett, P.T.Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2179 (1994)
91. C.P.Schaller, J.B.Bonanno, P.T.Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4133 (1994)
92. C.P.Schaller, C.C.Cummins, P.T.Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 591 (1996)
93. J.L.Bennett, P.T.Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10696 (1997)
94. D.F.Shafer II, P.T.Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4881 (1998)
95. T.R.Cundari. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10557 (1992)
96. T.R.Cundari. *Organometallics*, **12**, 1998 (1993)
97. T.R.Cundari. *Organometallics*, **12**, 4971 (1993)
98. T.R.Cundari. *Organometallics*, **13**, 2987 (1994)
99. T.R.Cundari, S.Curtis. *Int. J. Quantum Chem.*, **60**, 779 (1996)
100. T.R.Cundari, T.Klinckman. *Inorg. Chem.*, **37**, 5399 (1998)
101. J.C.Green, C.N.Jardine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1057 (1998)
102. M.-D.Su, S.-Y.Chu. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3591 (2001)
103. J.C.Green, J.N.Harvey, R.Poli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1861 (2002)
104. E.Tran, P.Legzdins. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5071 (1997)
105. R.Poli, K.M.Smith. *Organometallics*, **19**, 2858 (2000)
106. C.E.Brown, Y.Ishikawa, P.A.Hackett, D.M.Rayner. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2530 (1990)
107. S.Zarič, M.B.Hall. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4646 (1997)

108. В.И.Авдеев, Г.М.Жидомиров. *Кинетика и катализ*, **39**, 476 (1998)
109. И.И.Гринвальд, И.А.Абронин, Б.В.Локшин, В.А.Корсунов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 594 (1988)
110. M.Tanaka, T.Sakakura. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1147 (1990)
111. N.Koga, K.Morokuma. *J. Phys. Chem.*, **94**, 5454 (1990)
112. N.Koga, K.Morokuma. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6883 (1993)
113. P.Margl, T.Ziegler, P.E.Blöchl. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12625 (1995)
114. P.E.M.Siegbahn, M.Svensson. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10124 (1994)
115. W.D.Jones, F.J.Feher. *Acc. Chem. Res.*, **22**, 91 (1989)
116. T.Ziegler, V.Tschinke, L.Fan, A.Becke. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9177 (1989)
117. J.Song, M.B.Hall. *Organometallics*, **12**, 3118 (1993)
118. D.Musaev, K.Morokuma. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 799 (1995)
119. M.-D.Su, S.-Y.Chu. *Organometallics*, **16**, 1621 (1997)
120. B.H.Weiller, E.P.Wasserman, R.G.Bergman, C.B.Moore, G.C.Pimentel. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8288 (1989)
121. P.E.M.Siegbahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1487 (1996)
122. M.-D.Su, S.-Y.Chu. *Int. J. Quantum Chem.*, **72**, 405 (1999)
123. M.-D.Su, S.-Y.Chu. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5373 (1997)
124. D.D.Wick, K.A.Reynolds, W.D.Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3974 (1999)
125. T.O.Northcutt, D.D.Wick, A.J.Vetter, W.D.Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7257 (2001)
126. T.Lian, S.E.Bromberg, H.Yang, G.Proulx, R.G.Bergman, C.B.Harris. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3769 (1996)
127. S.Zaric, M.B.Hall. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1963 (1998)
128. T.R.Cundari. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 340 (1994)
129. D.L.Strout, S.Zarič, S.Niu, M.B.Hall. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6068 (1996)
130. B.A.Arndtsen, R.G.Bergman. *Science*, **270**, 1970 (1995)
131. S.Niu, M.B.Hall. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3992 (1999)
132. D.W.Lee, W.C.Kaska, C.M.Jensen. *Organometallics*, **17**, 1 (1998)
133. N.Re, M.Rosi, A.Sgamellotti, C.Floriani, M.F.Guest. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1821 (1992)
134. А.Н.Ведерников, Г.А.Шапов, Б.Н.Соломонов. *Журн. общ. химии*, **70**, 1263 (2000)
135. M.W.Holtcamp, J.A.Labinger, J.E.Bercaw. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 848 (1997)
136. H.Heiberg, O.Swang, O.B.Ryan, O.Gropen. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10004 (1999)
137. S.Sakaki, M.Ieki. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5063 (1991)
138. K.L.Bartlett, K.I.Goldberg, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1456 (2000)
139. J.-Y.Saillard, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2006 (1984)
140. R.H.Crabtree, E.M.Holt, M.Lavin, S.Morehouse. *Inorg. Chem.*, **24**, 1986 (1985)
141. M.Shimoi, S.Nagai, M.Ichikawa, Y.Kawano, K.Katoh, M.Uruchi, H.Ogino. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11704 (1999)
142. W.E.Piers. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1923 (2000)
143. R.Macias, N.P.Rath, L.Barton. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 162 (1999)
144. T.J.Marks, J.R.Kolb. *Chem. Rev.*, **77**, 263 (1977)
145. J.A.Jensen, S.R.Wilson, G.S.Girolami. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4977 (1988)
146. В.Д.Махаев. *Успехи химии*, **69**, 795 (2000)
147. Э.Б.Лобковский. *Журн. структ. химии*, **24** (2), 66 (1983)
148. P.F.Bernath. *Science*, **254**, 665 (1991)
149. J.V.Ortiz. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1102 (1991)
150. Ф.Басоло, Р.Пирсон. *Механизмы неорганических реакций*. Мир, Москва, 1971
151. P.E.M.Siegbahn, R.M.A.Blomberg, M.Svensson. *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 35 (1994)
152. A.D.Becke. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
153. A.D.Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993)
154. C.Lee, W.Yang, R.G.Parr. *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988)
155. J.P.Perdew. *Phys. Rev. B*, **34**, 7046 (1986)
156. K.Burke, J.P.Perdew, W.Yang. In *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*. (Eds J.F.Dobson, G.Vignale, M.P.Das). Plenum, New York, 1998
157. M.Krauss, W.J.Stevens, H.Basch, P.G.Jasien. *Can. J. Chem.*, **70**, 612 (1992)
158. N.Godbout, D.R.Salahub, J.Anzhelm, E.Wimmer. *Can. J. Chem.*, **70**, 560 (1992)
159. J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996)
160. W.J.Stevens, H.Basch, M.Krauss. *J. Chem. Phys.*, **81**, 6026 (1984)
161. P.J.Hay, W.R.Wadt. *J. Chem. Phys.*, **82**, 270 (1985)
162. P.J.Hay, W.R.Wadt. *J. Chem. Phys.*, **82**, 284 (1985)
163. P.J.Hay, W.R.Wadt. *J. Chem. Phys.*, **82**, 299 (1985)
164. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, J.A.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, M.S.Gordon, K.A.Nguyen, S.Su, T.Windus, S.T.Elbert, J.Montgomery, M.Dupuis. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993)
165. H.-J.Werner, P.J.Knowles. *J. Chem. Phys.*, **82**, 5053 (1985)
166. P.J.Knowles, H.-J.Werner. *Chem. Phys. Lett.*, **115**, 259 (1985)
167. C.Hampel, K.Peterson, H.-J.Werner. *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 1 (1992)
168. P.J.Knowles, C.Hampel, H.-J.Werner. *J. Chem. Phys.*, **99**, 5219 (1993)
169. J.Anzhelm, E.Wimmer. *J. Chem. Phys.*, **96**, 1290 (1992)
170. E.J.Baerends, D.E.Ellis, P.Ros. *Chem. Phys.*, **2**, 41 (1973)
171. W.Ravenek. In *Algorithms and Applications on Vector and Parallel Computers*. (Eds H.J.J.te Riele, T.J.Dekker, H.A.van de Vorst). Elsevier, Amsterdam, 1987
172. D.N.Laikov. *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 151 (1997)
173. G.te Velde, E.J.Baerends. *J. Comput. Phys.*, **99**, 84 (1992)

STRUCTURE OF METHANE COMPLEXES ACCORDING TO THE DATA OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATIONS

V.D.Makhaev

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)576–4009

The results of experimental and theoretical research of the structures of methane complexes with neutral metal atoms, M^+ cations and ML_n molecular fragments are considered and generalised. The influence of the charge and electronic configuration of central atoms, the nature of stabilising ligands L on the mode of coordination of methane in complexes is analysed. The data of theoretical calculations of the structures of methane complexes are compared with results of structural research of some classes of model compounds — borane complexes $M(CO)_5 \cdot BH_3L$ ($M = Cr, Mo, W$), tetrahydroborate complexes $ML_n(BH_4)_m$, containing BH_4^- anions as ligands. Some regularities determining the mode of coordination of methane in complexes are identified and assumptions about dependence of the modes of coordination of methane on the electronic configuration of the central atom are made.

Bibliography — 173 references.

Received 19th December 2002