

УДК 541.44

## МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М.*

Систематизированы литературные данные по химии монометаллических гидридных комплексов переходных металлов, стабилизированных циклопентадиенильными и другими лигандами. Обсуждены пути образования связи металл — водород при синтезе этих соединений. Рассмотрено влияние строения различных типов гидридов переходных металлов, содержащих в координационной сфере одну, две или три циклопентадиенильных группы, на характеристики связи металл — водород. Обсуждена возможность стабилизации связи  $M-H$   $\sigma$ -донорными лигандами. Рассмотрены химические свойства указанных соединений и возможность их применения в качестве катализаторов.

Библиография — 160 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	507
II. Методы получения циклопентадиенилгидридов . . . . .	508
III. Гидриды переходных металлов, стабилизированные циклопентадиенильными и $\sigma$ -донорными лигандами . . . . .	514
IV. Химические свойства циклопентадиенилгидридов переходных металлов . . . . .	527

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведутся весьма интенсивные работы по синтезу и исследованию молекулярных гидридов переходных металлов (ПМ). Неслабевающий интерес к ним связан с развитием современных представлений о природе химической связи и стереохимии комплексов с гидридо-лигандом, а также теории и практики гомогенного и гетерогенного катализа реакций ненасыщенных соединений. При этом одним из наиболее интересных и наименее изученных вопросов является катализ на системах типа Циглера — Натта. В качестве моделей активных центров этих систем могут служить биметаллические гидридные комплексы, содержащие переходный и непереходный металлы. Последние в большинстве случаев можно рассматривать как производные индивидуальных гидридов ПМ.

Известно, что наиболее эффективными электронодонорными лигандами, стабилизирующими связь  $M-H$ , являются  $\pi$ -акцепторные ( $CO$ ,  $NO$ , фосфины, фосфиты, арсины и т. п.) и  $\pi$ -донорные группы ( $\eta$ - $C_5H_5$  и родственные им группы и, в меньшей степени, арсины). Для  $\pi$ -акцепторных лигандов характерно образование координационно-насыщенных моноядерных (фосфор- или мышьяксодержащие гидриды) или кластерных (карбонилгидриды) соединений, не дающих, за редким исключением, комплексов с соединениями непереходных металлов — кислотами Льюиса. Эти гидриды изучены достаточно подробно и рассмотрены в обзора [1—5].

Большинство описанных биметаллических гидридных комплексов содержит циклопентадиенильные (ЦПД) лиганды. Бис-ЦПД-гидриды ПМ ранее обсуждались в обзора [1, 6, 7]. Однако за последние 5—6 лет получены принципиально важные результаты по строению известных и синтезу новых бис-ЦПД-гидридов ПМ, в особенности биядерных комплексов с ( $\eta$ : $\sigma$ - $C_5H_4$ )-группами или фульваленовым лигандом ( $\eta$ - $C_5H_4$ — $\eta$ - $C_5H_4$ ). Определенный интерес в этой связи представляют также менее стабильные моно-ЦПД-гидриды типа  $CpML_3H_n$  и  $CpML_2H_n$  изоэлектронные бис-ЦПД-гидридам  $Cp_2M'H_n$ , а также полученные недавно гидриды ПМ, стабилизированные  $\sigma$ -донорными лигандами ( $N$ - или  $O$ -содержащими группами).

В литературе описаны гидриды, содержащие одну, две и три циклопентадиенильных группы у атома ПМ. Наиболее стабильными и изученными являются бис-ЦПД-гидриды, которые можно подразделить на две основных группы: собственно бис-ЦПД-гидриды общей формулы  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_n$ , где  $n=1-3$ , так называемые бисметаллоценовые гидриды. Связь  $\text{M}-\text{H}$  в последних образуется в результате сопровождающейся димеризацией перегруппировки в нестойком металлоцене  $\text{Cp}_2\text{M}$  с гидридным переносом от  $\text{C}_5\text{H}_5$ -группы к атому металла. Димеризация осуществляется либо через мостиковый фульваленовый лиганд  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4-\eta\text{-C}_5\text{H}_4)$  (структуры типа «стабильного титаноцена» [8]), либо двумя  $(\eta:\sigma=\text{C}_5\text{H}_4)$ -группами (структуры типа ниобоцена [9]).

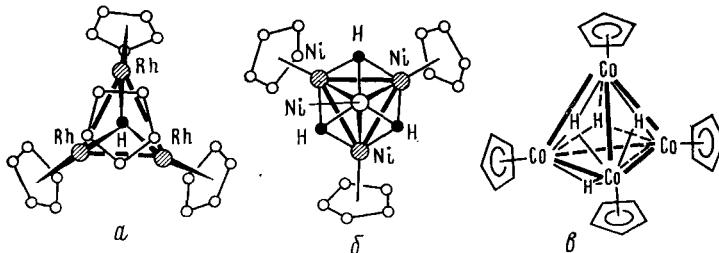


Рис. 1. Строение моноцикlopентадиенилгидридов: *а* —  $\text{Cp}_4\text{Rh}_3\text{H}$  [10],  
*б* —  $\text{Cp}_4\text{Co}_4\text{H}_4$  [11], *в* —  $\text{Cp}_4\text{Ni}_4\text{H}_3$  [12]

Неустойчивые моно-ЦПД-гидриды ПМ стабилизируются либо при соединением двух- и в некоторых случаях одноэлектронных лигандов, либо путем образования кластеров. Так, известны кластеры состава  $\text{Cp}_4\text{Rh}_3\text{H}$  [10],  $\text{Cp}_4\text{Co}_4\text{H}_4$  [11] и  $\text{Cp}_4\text{Ni}_4\text{H}_3$  [12]. Во всех этих соединениях атомы водорода связаны с тремя атомами ПМ и находятся над плоскостью треугольника, образованного тремя атомами металла (рис. 1). Стабилизация электронодонорными лигандами приводит к образованию комплексов типа  $\text{CpM}(\text{ArH})\text{H}_n$ ,  $\text{CpML}_3\text{H}_n$ ,  $\text{CpML}_2\text{H}_n$  и  $\text{CpMLXH}_n$ , где  $n=1-3$ , L — двухэлектронный лиганд, X — одноэлектронный лиганд. Эти соединения изоэлектронны бис-ЦПД-гидридам  $\text{Cp}_2\text{MH}_n$  металлов, стоящих рядом справа или слева в периодической системе.

Следует отметить, что кроме нейтральных ЦПД-гидридов описаны анионные (для металлов IV—V групп) и катионные (для металлов VI—VIII групп) комплексы.

## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

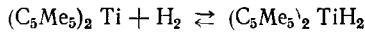
Методы получения ЦПД-гидридов в общем те же, что и для других гидридов ПМ, стабилизованных  $\pi$ -акцепторными лигандами. Источниками гидридного водорода могут служить молекулярный водород, циклопентадиенильные группы, гидриды и алкильные соединения непереходных металлов и бора, соединения с подвижными атомами водорода, в частности, кислоты Бренстеда, а также, по-видимому, в некоторых случаях и молекулы растворителя.

Рассмотрим общие методы синтеза ЦПД-гидридов ПМ, пользуясь классификацией, предложенной в [7]<sup>1</sup>.

### 1. Реакции с участием молекулярного водорода

#### 1a) Окислительное присоединение

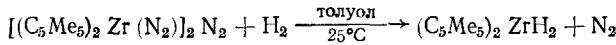
Водород обратимо присоединяется к перметилтитаноцену  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}$ , давая дигидрид титана (IV) [13]:



<sup>1</sup> Обозначения в графе «метод синтеза» в табл. 1, 5, 7 соответствуют нумерации подразделов этой главы.

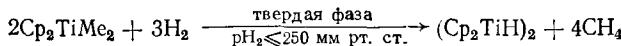
Описана реакция хромоцена с CO и H<sub>2</sub> при повышенном давлении, приводящая к образованию CpCr(CO<sub>3</sub>)H [14]. Образование анионного комплекса Cp<sub>2</sub>TiH<sub>2</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup> в системе Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>—нафталид Na в атмосфере H<sub>2</sub> также, вероятно, протекает как окислительное присоединение H<sub>2</sub> к нестойкому Cp<sub>2</sub>Ti с последующим восстановлением [15].

Отметим также вытеснение π-связанных лигандов водородом, описанное для нитрогенильных комплексов циркония(II) [16] и молибдена (0) [17]:

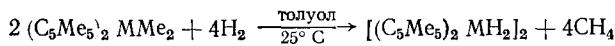


### 1б) Гидрогенолиз σ-связи металл — углерод

Связь металл — алкил в некоторых случаях очень легко расщепляется водородом с образованием связи M—H. Так, Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub> реагирует с водородом уже при пониженном давлении, а при повышении давления до pH<sub>2</sub>>250 мм рт. ст. реакция приобретает взрывной характер [18]:



Аналогичная реакция описана для (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MM<sub>2</sub>, где M=U, Th [19]:



### 1в) Гидрогенолиз связи металл — металл

Реакция расщепления связи металл — металл водородом описана лишь для ЦПД-карбонилов металлов VI группы. В работе [20] CpCr(CO<sub>3</sub>)H получен при действии H<sub>2</sub> на [CpCr(CO<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> при 150 ат и 70° C. Аналогичная реакция с соединением молибдена протекает в еще более жестких условиях [14].

## 2. Реакции окислительного присоединения соединений типа H—Z

Соединения с достаточно подвижным атомом водорода могут присоединяться к низковалентным комплексам ПМ с образованием связей M—H и M—Z. В качестве соединений H—Z выступают углеводороды и гидриды элементов подгруппы германия.

### 2а) Окислительное присоединение углеводородов

При восстановлении Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> металлическим натрием в ТГФ в присутствии нафталина образуется нафтилгидридный комплекс Cp<sub>2</sub>Zrμ(H)··μ(2η<sup>1</sup>:2η<sup>2</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)ZrCp<sub>2</sub>, по-видимому, через присоединение нафталина к метастабильному Cp<sub>2</sub>Zr [21].

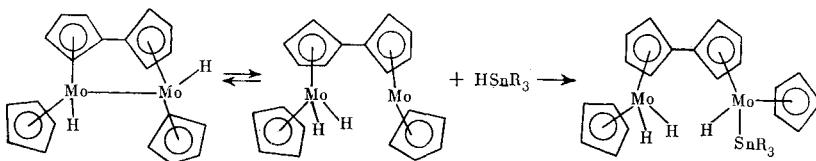
ЦПД-гидриды ПМ получены также окислительным присоединением циклопентадиена. Так, фотохимическая реакция CpNb(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> с C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> дает дигидрид CpNb(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)H<sub>2</sub>, изоэлектронный Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub> [22]. Аналогичная реакция описана для Ni[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [23] и M(CO)<sub>3</sub>··(NCC<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, где M=Cr, Mo, W [24—26]. Продуктами взаимодействия являются соответственно CpNi[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]H и (C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)M(CO)<sub>3</sub>H (R=H, Me).

При взаимодействии атомарных металлов M=Mo, W с избытком циклопентадиена образуются Cp<sub>2</sub>MH<sub>2</sub> с W выходом 40—50%. Возгонка продуктов реакции атомарного W со смесью циклопентадиен — арен дают комплексы CpW(ArH)H [27].

### 2б. Окислительное присоединение гидридов элементов подгруппы германия

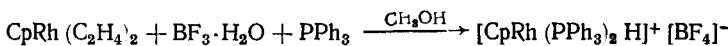
Фотохимическая реакция ЦПД-карбонилов Mn, Fe, Co, а также арен-карбонила Cr, с HSiCl<sub>3</sub> с выделением CO дает ЦПД-гидриды, содержащие связь M—Si [28]. Описано также взаимодействие HSnR<sub>3</sub> с

$(CpMoH)_2(C_5H_4-C_5H_4)$ , приводящее к образованию  $(CpMoH_2)\mu-(C_5H_4)\cdot(CpMo(H)SnR_3)$ , вероятно, путем окислительного присоединения к Mo (II) [29]:



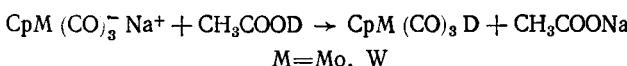
### 3. Протонирование циклопентадиенильных соединений переходных металлов

Обладающие неподеленными парами электронов ЦПД-гидриды ПМ VI—VIII групп реагируют с кислотами Бренстеда с образованием связи M—H (окислительное присоединение протона). В качестве кислоты обычно используют  $HBF_4$ ,  $HPF_6$ , концентрированную серную кислоту, безводные галогенводороды. Протонирование нейтральных комплексов дает катионные гидриды. Бис-ЦПД-гидриды  $Cp_2MH_n$  ( $M=Mo, W, Re, Tc$ ), а также ферроцен дают устойчивые ионные комплексы  $Cp_2MH_{n+1}^+ X^-$ . В аналогичную реакцию вступают  $CpW(CO)_3H$  [30] и  $CpIr(CO)_2PPh_3$  [31], образуя нестабильные гидрид-катионы. Описана реакция протонирования, сопровождающаяся замещением лиганда [32]:



Протонирование биядерных ЦПД-карбонилов ПМ дает биядерные гидридокомплексы состава  $[CpM(CO)_3]_2H^+X^-$ ,  $M=Mo, W$  и  $[CpM(CO)_2]_2 \cdot H^+X^-$ ,  $M=Fe, Ru$  [30]. Комплекс состава  $(Cp_2WH)_2H^+ClO_4^-$  получен электрохимическим восстановлением  $Cp_2WH_2$  в ацетонитриле [33]. Во всех этих комплексах, по-видимому, реализуется линейный мостик M—H—M [33].

В реакцию протонирования вступают также анионные ЦПД-карбонилы молибдена и вольфрама, давая нейтральные гидриды. С использованием дейтероуксусной кислоты получены соответствующие дейтериды [14—34]:



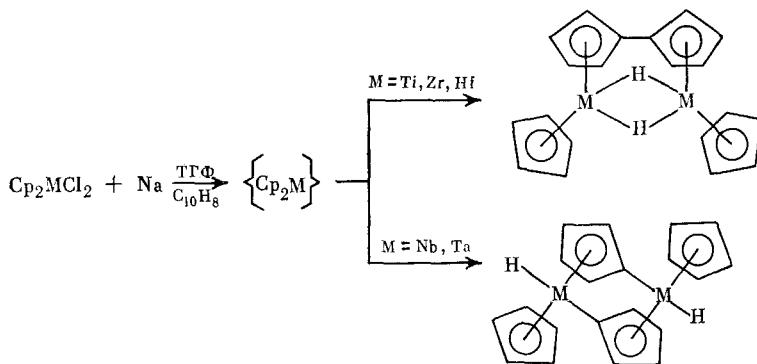
### 4. Реакции восстановления циклопентадиенильных соединений переходных металлов

Мягкое восстановление бис-ЦПД-гидридов  $Cp_2MH_n$ , где  $n=2, 3$ , в некоторых случаях приводит к образованию соединений  $Cp_2MH_{n-1}$ . Более глубокое восстановление приводит к образованию неустойчивых металлоценов  $Cp_2M$ , которые претерпевают быструю перегруппировку с внедрением металла по связи H—C ЦПД-группы, дающую димерные бисметаллоценовые гидриды.

#### 4а) Восстановление щелочными металлами

Восстановление  $Cp_2MCl_2$  щелочными металлами (Na и, в меньшей степени, K) в виде амальгамы или комплекса с нафталином является основным препаративным методом синтеза бисметаллоценовых гидридов Ti [35—37], Zr и Hf [38, 39], Nb и Ta [9, 40].

Показано, что эта реакция может быть проведена с катализитическими количествами нафталина [39]. При  $-80^\circ C$  реакция приводит к образованию комплекса  $CpTi\mu-(\sigma:\eta-C_5H_4)TiCp_2 \cdot C_4H_8O$  [41]. Обработка последнего толуолом дает несольватированный комплекс; автор работы [41] не исключает возможности реализации в нем связи Ti—H. Образование в ходе этой реакции промежуточного мономерного  $Cp_2M$  показано методом ЭПР на примере ниобоцена [40].



Обработка ниобоцена  $\text{CpNb}(\text{H})$  ( $\mu = \text{C}_5\text{H}_4$ )  $\text{Cp}(\text{H})\text{Nb}(\text{H})\text{Cp}_2$  нафталидом натрия дает анионный комплекс  $\text{Na}_2[\text{CpNb}(\text{H})\mu-(\text{C}_5\text{H}_4)]_2$  [42]. Аналогичная реакция описана для соединений титана  $\text{Cp}_2\text{TiR}_2$  [43].

4б) Фотохимическое и термическое разложение бисцикlopентадиенилгидридов и алкилов переходных металлов

Фотолиз и термическое разложение  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) и  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) приводит к образованию бисметаллоценовых гидридов. На путь реакции и состав конечных продуктов существенное влияние оказывает природа растворителя.

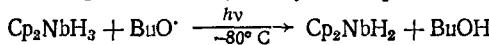
Термическое разложение  $\text{Cp}_2\text{MR}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}$ ) обычно сопровождается миграцией атомов водорода ЦПД-колец к атомам ПМ и отщеплением группы  $\text{RH}$  [44–47]. При этом образуется смесь продуктов, содержащих  $\pi$ ,  $\sigma$ -связанные группы  $\text{C}_5\text{H}_4$  и, возможно, связи  $\text{M}-\text{H}$  [45]. Частичное сохранение бис-ЦПД-структурь отмечено лишь в случае ванадия [47]. В отличие от термолиза фотолиз  $\text{Cp}_2\text{TiPh}_2$  протекает по радиальному механизму [48]. При этом в сольватирующих растворителях образуется бис-ЦПД-гидрид титана, а в инертных — метастабильный  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ , который в атмосфере  $\text{CO}$  превращается в  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  [48].

При облучении ( $\lambda = 366$  нм) раствора  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  в изооктане образуется полимерный продукт  $[\text{Cp}_2\text{Mo}]_x$  неустановленного строения [49]. Замена растворителя изооктана на этиловый спирт [50] или толуол [51] приводит к получению биядерного соединения  $\text{CpMo}\mu-(\sigma : \eta = \text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoCp}$ , возможно, за счет стабилизации промежуточного мономерного соединения  $\text{Cp}_2\text{Mo}$  растворителем. Фотолиз  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  и  $\text{Et}_2\text{O}$  дает  $(\text{CpWH})_2\mu = = (\sigma : \eta = \text{C}_5\text{H}_4)_2$ , а в тетраметилсилане — *цис*- и *транс*- $(\text{CpWH})\mu-(\sigma : \eta = \text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CpWCH}_2\text{SiMe}_3)$  [50, 51]. Отметим также, что термическое разложение  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{Me})\text{H}$  в циклогексане приводит к образованию изомеров  $(\text{CpWH})\mu-(\sigma : \eta = \text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CpWMe})$  [51].

4в) Электрохимические и другие реакции восстановления

Электролизом  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  при контролируемом потенциале получен гидрид трехвалентного вольфрама  $\text{Cp}_2\text{WH}$  в виде комплекса с фенантрахиноном. Аналогичным путем получены катионы  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{R})\text{H}]^+$  и  $(\text{Cp}_2\text{WH})_2\text{H}^+$  [33].

Гидриды  $\text{Nb}$  (IV) и  $\text{Ta}$  (IV), идентифицированные методом ЭПР, получены при обработке  $\text{Cp}_2\text{MH}_3$  ди-*трит-бутилперекисью* [52]:



4г) Реакция с участием соединений переходных металлов в низших степенях окисления

Обменная реакция  $\text{CpNa}$  с соединениями ПМ в низших степенях окисления может служить методом получения бисметаллоценовых гидридов через промежуточную стадию образования  $\text{Cp}_2\text{M}$ . Так, реакции с уча-

стием  $TiCl_2$  и димерного ацетата  $Mo$  (II) приводят к получению фульва-леновых комплексов с мостиковыми ( $Ti$ ) [53] и концевыми ( $Mo$ ) [54] связями  $M-H$ .

## 5. Использование алкильных и гидридных соединений непереходных металлов и бора

Препартивное применение алкильных и гидридных соединений металлов I—III групп (обычно  $Li$ ,  $Mg$  и  $Al$ ), а также боргидридов является наиболее распространенным методом синтеза ЦПД-гидридов ПМ; наиболее удобно применение алюмо- и боргидридов. Чаще всего используются растворы  $NaBH_4$  в спирте и  $LiAlH_4$  в  $Et_2O$  или ТГФ. Доступность в последнее время новых реагентов, таких как  $NaBHEt_3$ ,  $LiAlH(OBu')_3$ ,  $NaAlH_2(OCH_2CH_2OMe)_2$ , существенно расширила круг применяемых растворителей (в частности, за счет ароматических углеводородов) и возможности метода в целом. В качестве исходных веществ обычно применяются комплексы ПМ со связями металла — галоген или псевдо-галоген, которые обмениваются на группы  $EH_4^-$  или  $H^-$ . Во всех случаях реакция протекает через промежуточную стадию образования более или менее стойких биметаллических комплексов с мостиковыми связями  $M-C-E$  или  $M-H-E$ . Образование связи металла — водород при этом происходит по трем основным механизмам: отщепление олефина из  $\sigma$ -связи  $M-C$ ; гомолитическое расщепление бор- или алюмогидридной группы  $EH_4^-$ ; гидролиз мостиковых  $M-H-E$  или прямых  $M-E$ -связей.

### 5а) Элиминирование олефина из металлалкильных комплексов

При взаимодействии  $Cp_2TiCl_2$  или  $Cp_2TiCl$  с литий- или магнийорганическими соединениями методом ЭПР зафиксировано наличие в растворе анионных комплексов  $Cp_2TiH_2^-M^+$ , где  $M=Li$ ,  $Na$ ,  $MgX$  [55—57]. Показано, что источником водорода являются алкильные группы [57].

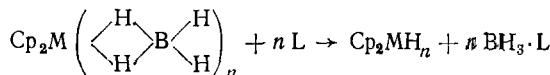
Последовательная обработка  $CpCO(PMe_2Ph)I_2$  изопропилмагнийбромидом и  $HPF_6$  в ТГФ дает катионный комплекс  $[CpCo(PMe_2Ph)H]^+ \cdot [PF_6]^-$  [58]. Аналогично получают тетрафенилцикlobутадиеновый комплекс  $CpMo(CO)(C_6Ph_4)H$  [59]. Необычная фотохимическая реакция  $WCl_6$  с циклогексадиеном-1,3,  $CpMgBr$  и *изо*- $PrMgBr$  в среде  $Et_2O$  дает комплекс  $CpW(\eta-C_6H_6)H$  [60].

### 5б) Расщепление $BH_{4-n}^-$ и $AlH_{4-n}X_n''$ -групп

При взаимодействии комплексов, содержащих ПМ в высших степенях окисления, с боргидридами и в особенности с алюмогидридами щелочных металлов, как правило, происходит восстановление ПМ (за исключением циркония). Так, реакция  $Cp_3UCl$  с  $LiBHEt_3$  или  $LiAlH_4$  приводит к образованию сольватированного  $Cp_3U$ , предположительно через промежуточный нестойкий  $Cp_3UH \cdot L$  [61].

Сложная реакция высших хлоридов  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Mo$ ,  $W$ ,  $Re$ ,  $Tc$  с боргидридом и циклопентадиенилом натрия в ТГФ является общим методом синтеза бис-ЦПД-гидридов этих металлов [62—65]. Эта реакция требует точного соблюдения методики, но все же не всегда дает высокий выход целевых продуктов. Для успешного применения этой реакции при синтезе  $Cp_2NbH_3$  необходимо высокое (800 ат) давление  $H_2$  над реакционной смесью [63], а для синтеза  $Cp_2MoH_2$  или  $Cp_2WH_2$  понижение температуры до  $-100 \div -120^\circ$ . Описано применение  $NaBH_4$  для получения  $CpFe(CO)_2H$  [66] и  $CpRu(CO)_2H$  [34] из соответствующих галогенидов.

В некоторых случаях образующиеся ЦПД-боргидриды ПМ претерпевают гомолитическое расщепление только при действии более сильных оснований Льюиса:



Например,  $Cp_2Zr(BH_4)_2$  взаимодействует со стехиометрическими количествами  $NMe_3$  с образованием  $Cp_2Zr(H)BH_4$  ( $NMe_3:Zr \approx 1:1$ ) и  $\{Cp_2ZrH_2\}_n$ .

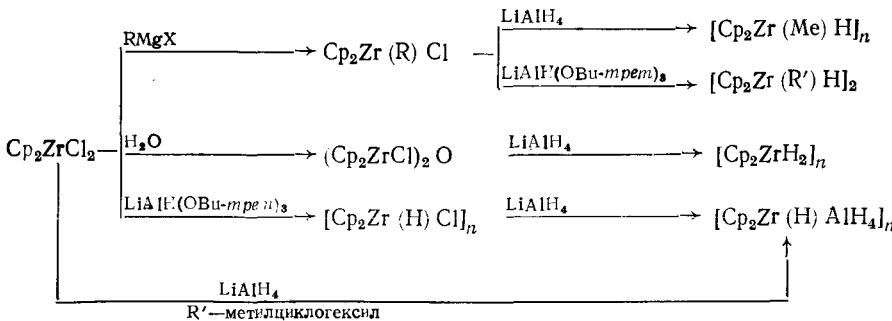
( $\text{NMe}_3 : \text{Zr} = 2 : 1$ ) [67]. Отметим, что  $\text{Cp}_2\text{TiBH}_4$  в эту реакцию не вступает [67]. Описано, однако, расщепление  $\text{BH}_4^-$ -группы в этом соединении под действием  $\text{NEt}_3$  в присутствии  $\text{CO}$ ; при этом был получен  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  [68].

Расщепление  $\text{BH}_4^-$ -группы избытком фосфина (фосфита) приводит к образованию фосфорсодержащих гидридов, например, для моно-ЦПД-комплекса хрома [69]:



Ряд бис-ЦПД-гидридов циркония (IV) получен при взаимодействии хлорсодержащих комплексов с  $\text{LiAlH}_4$  или  $\text{LiAlH}(\text{OBu}^t)_3$  [70, 71] (схема 1).

Схема 1

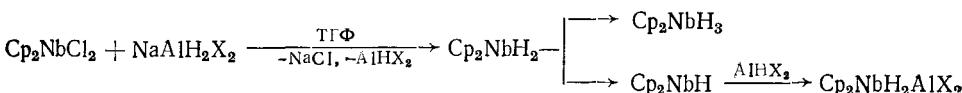


Описано получение комплексов  $\text{CpM}(\text{NO}_2)_2\text{H}$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) обработкой соответствующих хлоридов  $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$  в толуоле [72]. Аналогичным путем синтезированы  $\text{CpMo}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{H}$  [73] и  $\text{CpMo}(\text{dppe})\text{H}_3$  [74]. Следует отметить, что в ряде случаев образующиеся алюмогидриды ПМ (титана, ниобия и др.) не расщепляются растворителем с образованием связи  $\text{M}—\text{H}$  и сольватированного гидрида алюминия. Так, связь  $\text{TiH}_2\text{Al}$  не разрушается даже при действии  $\text{NEt}_3$  [75]. Проведение реакции  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  с  $\text{LiAlH}_4$  в несольватирующих растворителях (олефинах) дает фульваленовые гидриды ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_4—\eta\text{-C}_5\text{H}_4$ )  $[\text{CpTi}(\text{X})(\text{Y})\text{TiCp}]$ , где  $\text{X, Y} = \text{H, Cl}$  [76].

Описана также гетерогенная обменная реакция с участием  $\text{NaH}$ : из хлоридов при  $100^\circ\text{C}$  в ТГФ в течение 5—6 ч получен  $\text{Cp}_3\text{CeH}$ , а также бис-инденилгидрид церия (IV) [77].

### 5в) Гидролиз соединений со связями $\text{M}—\text{H}—\text{Э}$ и $\text{M}—\text{Э}$

Взаимодействие  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  с  $\text{NaAlH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{H, Et, OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ) дает эквимолярную смесь  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$  и  $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{AlX}_2$  [78]. В случае  $\text{X} = \text{H}$  со временем образуется только  $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{AlH}_2$ , а проведение реакции в присутствии  $\text{CO}$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  дает  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{H})\text{L}$  с выходом не более 50% ( $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{AlH}_2$  не реагирует с  $\text{PR}_3$ ). Предполагают, что эта реакция идет по схеме, включающей диспропорционирование дигидрида Nb (IV): [78]:



Гидролиз реакционной смеси, а также индивидуального  $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{AlH}_2$  дает  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$  с высоким выходом. Гидролиз идет асимметрично: реакция с  $\text{D}_2\text{O}$  дает изомеры  $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{D}$  и  $\text{OD}$ -группы у атома Al [78].

Мягкий гидролиз комплекса  $[\text{CpTi}(\text{H})\mu-(\text{H}_2\text{AlEt}_2)\text{TiCp}](\text{C}_{10}\text{H}_8)$  дает стабильный титаноцен с выходом 70% [79]. Описано получение катиона  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CpMo}(\text{H})(\text{OH})\text{MoCp})^+$  обработкой «бисметаллоценовых гидридов» молибдена водным раствором  $\text{HPrF}_6$  [51, 80]. Помимо гидролитического расщепления мостиковых водородных связей ЦПД-гидриды ПМ образуются и при расщеплении связей переходный металл — непереход-

ный металл. При этом  $\text{OH}^-$ -группы связываются с более электроположительным атомом. Так, гидролиз комплексов молибдена  $[\text{Cp}_2\text{Me}(\text{H})\text{Li}]_4$ ,  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{MgBr} \cdot 2\text{TGF}$  и других, содержащих связи  $\text{Mo}-\text{Mg}$  и  $\text{Mo}-\text{Al}$ , с высоким выходом дает  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  [81—83]. Аналогичная реакция описана для  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H})_2\text{Li}$  [84].

### III. ГИДРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ $\sigma$ -ДОНОРНЫМИ И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

#### 1. Бисцикlopентадиенилгидриды переходных металлов

По данным квантовохимических расчетов молекул  $\text{Cp}_2\text{ML}_n$ , где  $n=1-3$  [85—88], атом металла в фрагменте  $\text{Cp}_2\text{M}$  с наклоненными кольцами имеет три гибридных орбитали, используемые при образовании связей с лигандами и лежащие в плоскости симметрии  $yz$ . По современным представлениям [87, 88], эти орбитали имеют вид, изображенный на рис. 2.

Наиболее высоколежащей является орбиталь  $2a_1$ . Для случая одного  $\sigma$ -связывающего лиганда, к каковому относится гидридолиганд, при заполненных электронами орбиталах  $1a_1$  (и  $b_2$ ) наблюдается симметричная структура с лигандом, расположенным на оси  $z$ . Для незаполненных орбиталей более энергетически выгодно перекрывание с низколежащими

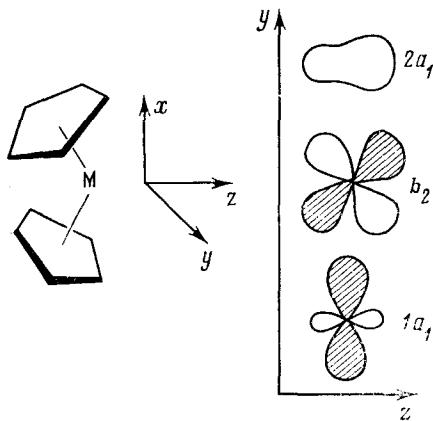


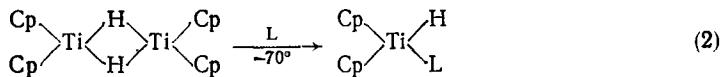
Рис. 2. Схематическое изображение валентных орбиталей атома металла в фрагменте  $\text{Cp}_2\text{M}$  [88]

орбиталами и нахождение лиганда между осями  $y$  и  $z$  [88]. В случае двух лигандов  $2a_1$ - и  $b_2$ -орбитали дают две эквивалентные MO, что близко к модели Алкока [86]; для соединений  $\text{Cp}_2\text{ML}_3$  лиганда образуют системы  $\text{AB}_2$ , что согласуется с ранней моделью Бальхаузена и Даля [85]. Для большинства изученных соединений соблюдается правило 18-ти электронов [88].

Соединения  $\text{Cp}_2\text{MH}_n$ , где  $n=1-3$ , являются типичными ковалентными соединениями. Их физико-химические свойства приведены в табл. 1.

**IV группа.** Бисцикlopентадиенилгидрид титана (III) существует в двух модификациях: серо-зеленой, полимерной [89] и фиолетовой, по-видимому, димерной [18]. Ассоциация электронодефицитных молекул

$[\text{Cp}_2\text{TiH}]$  облегчается за счет энергетических факторов [88] и, видимо, осуществляется посредством водородных мостиков. В ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения концевых связей  $\text{Ti}-\text{H}^*$ ; однако наблюдаются полосы поглощения при  $1450$  и  $1140 \text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным асимметричным колебаниям мостиковых связей  $\text{Ti}-\text{H}-\text{Ti}$  в  $(\text{Cp}_2\text{TiH})_2$  и  $(\text{Cp}_2\text{TiH})_x$  соответственно [18]. Действие более сильных, чем гидридный водород, доноров электронов ( $\text{TGF}$ ,  $\text{PPh}_3$ ) приводит к гомолитическому расщеплению водородных мостиков и образованию нестабильных мономерных гидридов  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})\text{L}$  [18]:



Наличие вакантной орбитали является, очевидно, причиной образования в полимерной форме бисцикlopентадиенилгидрида циркония (IV)  $\text{Cp}_2\text{ZrH}_2$  и родственных ему  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Me}, \text{AlH}_4$ . Эти соединения практически нелетучи и нерастворимы в органических растворителях [67, 70], за исключением пространственно-затрудненных  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{R}$ ,

ТАБЛИЦА 1

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИСЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Соединение	Метод синтеза	Т. пд, °С (Т. разл, °С)	Растворитель	ν(M—H) (ν(M—D)), см⁻¹	τ <sub>M—H</sub> + м. д.		Ссылки
					A	B	
(Cp <sub>2</sub> TiH) <sub>2</sub>	16	(>70)	Et <sub>2</sub> O, ТГФ (−70°)	1450(1260, 1050)	—	—	[18]
(Cp <sub>2</sub> TiH) <sub>x</sub>	16	(>60)	PhMe	1140(800—850) 1585**	—	—	[18, 89]
(Cp <sub>2</sub> TiN) <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	2		*	1520, 1300 (1100, 960)	—	—	[90]
(Cp <sub>2</sub> ZrH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>	16	(120)			—	—	[67, 91]
[Cp <sub>2</sub> Zr(R)H] <sub>2</sub> ***	56	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , Et <sub>2</sub> O	1500, 1313	12,35	—	[71]
Cp <sub>2</sub> Zr(H)BH <sub>4</sub>	56	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1945	5,47	—	[67]
[Cp <sub>2</sub> Zr(H)AlH <sub>4</sub> ] <sub>x</sub>	56	(>60)	*	—	—	—	[70]
Cp <sub>2</sub> Zr(H) (C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ZrCp <sub>2</sub>	2a	—	ТГФ	—	19,3	—	[21]
Cp <sub>2</sub> NbH <sub>3</sub>	56, 5b	(>80)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1710	12,73	13,72	[63]
Cp <sub>2</sub> TaH <sub>3</sub>	56, 5b	(>80)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1735	11,63	13,02	[84, 92]
Cp <sub>2</sub> MoH <sub>2</sub>	56	183—185	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , ТГФ	1853	—	18,17	[62, 93, 94]
Cp <sub>2</sub> WH <sub>2</sub>	56	163—165	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , ТГФ	1912	—	22,28	[62, 93, 94]
Cp <sub>2</sub> W(H)GePh <sub>3</sub>	56	235	—	—	21,50	—	[95]
Cp <sub>2</sub> W(H)SnPh <sub>3</sub>	56	209	—	—	22,24	—	[95]
Cp <sub>2</sub> W(H)PbPh <sub>3</sub>	56	(198)	—	—	22,78	—	[95]
Cp <sub>2</sub> WH <sub>3</sub> Cl <sup>—</sup>	3	—	—	1943	16,08	16,44	[34]
[Cp <sub>2</sub> W <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>—</sup>	4b	—	—	2030	26,2	—	[33]
Cp <sub>2</sub> TcH	56	130—155	ТГФ, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , гексан	1923	17,8	—	[65]
[Cp <sub>2</sub> TcH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>—</sup>	3	—	—	1984	—	19,7	[65]
Cp <sub>2</sub> ReH	56	161—162	ТГФ, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2032, 2000	23,0	—	[65, 93]
[Cp <sub>2</sub> ReH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>—</sup>	3	—	—	2058	24,6	—	[65]
[Cp <sub>4</sub> FeH] <sup>+</sup> AlCl <sub>4</sub> <sup>—</sup>	3	(125)	—	—	—	—	[96]
(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiH <sub>2</sub>	1a	(>25)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , гептан	1560	—	—	[13]
(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ZrH <sub>2</sub>	1a	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , гептан	1555(1100)	—	—	[16]
[(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> UH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	16	(>20)	PhMe	1215, 1114(873, 802)	—	—	[19]
[(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ThH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	16	—	PhMe	1406, 1361(1020, 979)	—	—9,25	[19]

\* Практически нерастворим в органических растворителях.

\*\* Вероятно, полоса поглощения ν(M—H—N).

\*\*\* R — метилциклогексил.

где R — метилциклогексил [71], и  $(C_5H_4CMe_3)_2ZrH_2$  (димер в бензоле) [91].

Полосы поглощения колебаний связи металл — водород в указанных соединениях соответствуют мостиковым атомам водорода (табл. 1): 1390  $\text{см}^{-1}$  для  $X=\text{Cl}$ , 1500 и 1310  $\text{см}^{-1}$  для  $X=\text{Me}$  [70]. Соединение  $Cp_2Zr(H)BH_4$  является мономером, содержащим концевые связи  $Zr-H$  [67].

В ИК-спектре биядерного нафтилгидридного комплекса  $Cp_2Zr\overset{\text{H}}{\mu}\cdot(H)\mu\cdot(2-\eta^1:1-2\eta^2-C_{10}H_7)ZrCp_2$  отсутствуют полосы поглощения  $\nu(Zr-H)$  [21]. При проведении рентгеноструктурного анализа (рис. 3a) атом H локализовать не удалось [21], однако его присутствие следует из стереохимических соображений, данных ЯМР (табл. 1) и химических свойств (реакции с  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{HCl}$ ) [21, 97].

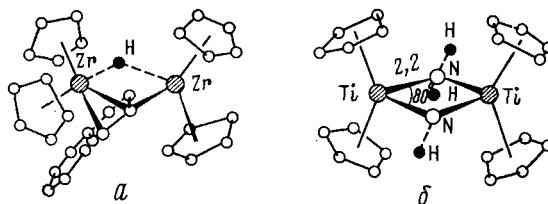


Рис. 3. Молекулярная структура: *а* —  $Cp_2Zr(H)\cdot(2-\eta^1:1-2\eta^2-C_{10}H_7)ZrCp_2$  [21], *б* —  $(Cp_2TiN)_2H_3$  [90].

Необычный комплекс состава  $(Cp_2TiN)_2H_3$  получен при обработке  $Cp_2Ti(\sigma:\eta^1-C_5H_5)TiCp$  аммиаком. Реакция сопровождается выделением 1 моля  $\text{H}_2$  и протекает также при замене  $\text{NH}_3$  на первичные и вторичные амины [90, 98]. По результатам рентгеноструктурного анализа [90], молекула комплекса содержит обычные клинообразные сэндвичи  $Cp_2Ti$  и плоский металлоцикл  $TiN_2Ti$  (атомы H локализовать не удалось). В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения  $\nu(N-H)$  и  $\nu(Ti-H)$ . Полоса при 1585  $\text{см}^{-1}$ , смещающаяся при замене  $^{14}\text{N}$  на  $^{15}\text{N}$  и H на D в исходном аммиаке, относится, по-видимому, к колебанию связи  $Ti-H-N$ . Химические свойства  $(Cp_2TiN)_2H_3$  несомненно указывают на гидридный характер всех атомов H, не входящих в  $C_5H_5$ -группы [99]. Это, наряду с наличием всего одного неспаренного электрона на молекулу, позволило автору работы [90] предположить, что гидридные атомы водорода находятся в положениях, указанных на рис. 3, б.

Помимо нейтральных бис-ЦПД-гидридов Ti (III) методом ЭПР зафиксировано образование анионных комплексов  $Cp_2TiH_2-M^+$ , где  $M=Li, Na$  [55—57, 100] и  $Cp_2TiHCl-M^+$  [15]. Связь  $Ti-H-M$  в них носит в значительной степени ковалентный характер; степень ковалентности увеличивается в ряду  $Na < Li < MgX < AlCl_2 < AlH_2$  [100].

Параметры спектров ЭПР бис-ЦПД-гидридов титана (III) приведены в табл. 2. Следует отметить, что метод ЭПР весьма полезен также для исследования парамагнитных бис-ЦПД-гидридов других ПМ, в частности Nb (IV) и W (III) (см. ниже), существующих лишь в растворе.

Соединения  $Cp_2NbH_3$  и  $Cp_2TaH_3$  довольно близки по свойствам, различаясь лишь по реакционной способности:  $Cp_2NbH_3$  гораздо активнее, чем  $Cp_2TaH_3$ , что согласуется с достаточно жесткими условиями его синтеза [63]. Все три валентные орбитали фрагмента  $Cp_2M$  в этих соединениях участвуют в образовании связей металл — водород. Вследствие этого они мономерны и не протонируются в сильных кислотах [92].

Авторы работ [92], основываясь на аномально большой интенсивности полос поглощения  $\nu(Ta-H^k)$ , полагают, что связь  $Ta-H$  в  $Cp_2TaH_3$  носит в значительной степени ионный характер. ЯМР-спектр  $Cp_2MH_3$  в области сильных полей состоит из триплета (*A*) и дублета (*B*<sub>2</sub>) (табл. 1) с соотношением интенсивностей 1:2, что соответствует

ТАБЛИЦА 2

## Параметры спектров ЭПР бисцикlopентадиенилгидридов переходных металлов

Соединение	Растворитель	g-фактор	Мультиплетность сигнала	$a_{\text{H}}$ , Гс	$a_{\text{M}}$ , Гс	$a_{\text{H}}^{\text{cp}}$ , Гс	Ссылки
$\text{Cp}_2\text{TiH}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$	ТГФ	—	дублет	11,6	—	0,4	[18]
$\text{Cp}_2\text{TiH}\cdot\text{PPh}_3$	ТГФ	1,992	дублет дублетов	10,5	—	0,41	[15, 18]
$\text{Cp}_2\text{TiH}\cdot\text{P}(\text{n-Bu})_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$	1,992	дублет дублетов	10,7*	—	0,40	[15]
$\text{Cp}_2\text{TiHCl-Li}^+$	$\text{C}_6\text{H}_6$	1,983	дублет	7,0	—	—	[15]
$\text{Cp}_2\text{TiHCl-Na}^+$	$\text{C}_6\text{H}_6$	1,983	дублет	9,1	—	—	[15]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2^-\text{Li}^+$	ТГФ	1,994	триплет квартетов	9,8	—	0,27	[56]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2^-\text{Li}^+$	$\text{Et}_2\text{O}$	1,994	триплет квартетов	9,5	—	—	[15]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2^-\text{Li}^+$	$\text{Et}_2\text{O}$	1,992	триплет	8	6,5	—	[55]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2^-\text{Na}^+$	ТГФ	1,993	мультиплет	10,1	7,2	—	[15]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2^-\text{Na}^+$	ТГФ	1,994	мультиплет	9,8	7,4	—	[56]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2^-\text{MgBr}^+$	$\text{Et}_2\text{O}$	1,993	триплет	7,8**	—	0,39	[15, 101]
$\text{Cp}_2\text{NbH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	2,010	децет триплетов	11,7***	45,9	—	[52]
$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{H})\text{Bu}$ - <i>трет</i>	$\text{C}_6\text{H}_6$	2,001	децет дублетов	11,6	68,5	—	[52]
$\text{Cp}_2\text{TaH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	2,006	октет	****	66	—	[52]
$\text{Cp}_2\text{WH}$ *****	$\text{CH}_3\text{CN}$	—	—	1,9	—	—	[33]

\*  $a_{\text{D}}=1,7$  Гс.\*\*  $a_{\text{D}}=2,4$  Гс (квинтет).\*\*\*  $a_{\text{D}}<2$  Гс

\*\*\*\* Сверхтонкая структура линий гидридных протонов не разрешена.

\*\*\*\*\* В комплексе с фенантрахиноном.

ТАБЛИЦА 3

**Результаты структурных исследований бисцикlopентадиенилгидридов переходных металлов**

Соединение	$M-C_{C_6H_5}$ , Å	$M$ —центр кольца, Å	$\omega$ , °	$M-H_1$ , Å	$M-H_1'$ , Å	$M-H_2$ , Å	$\angle H_1MH_1'$ , °	$\angle H_1MH_2$ , °	Ссылки
$Cp_2NbH_3$	2,37	2,06	141	1,65	1,76	1,65	126	65	[102]
$Cp_2Nb(H)CO$	2,36	2,04	143	1,5	—	—	90	—	[103]
$Cp_2TaH_3$	2,39	2,07	140	1,77	1,78	1,78	125,8	63	[102]
$Cp_2MoH_2$	2,28	1,94	145,8	1,69	1,69	—	75,5	—	[105]
$Cp_2WH_3^{+}Cl^{-}$	2,26	1,87	148,2	—	—	—	—	—	[102]
$(Cp_2WH)_2H^+ClO_4^-$	—	—	145,6	—	—	1,8	—	—	[33]
$[(C_5Me_5)_2ThH_2]_2$	—	—	—	2,29	2,29	2,03	—	58	[106]

системе протонов  $AB_2$  [92]. Спектроскопические данные недавно были подтверждены структурными исследованиями [102] (рис. 4a, табл. 3).

Оба тригидрида  $\text{Cr}_2\text{MH}_3$  проявляют сильную тенденцию к отщеплению молекулы водорода [107], что согласуется с результатами масс-спектрометрического изучения  $\text{Cr}_2\text{TaH}_3$  (основной пик соответствует иону  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Ta}^+$ ) [108].

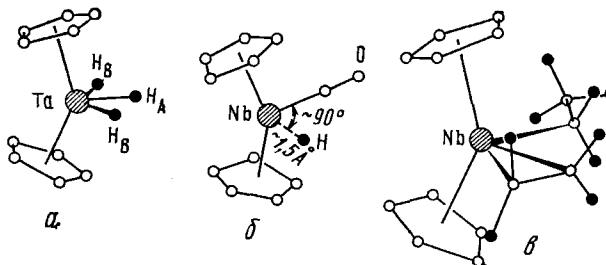
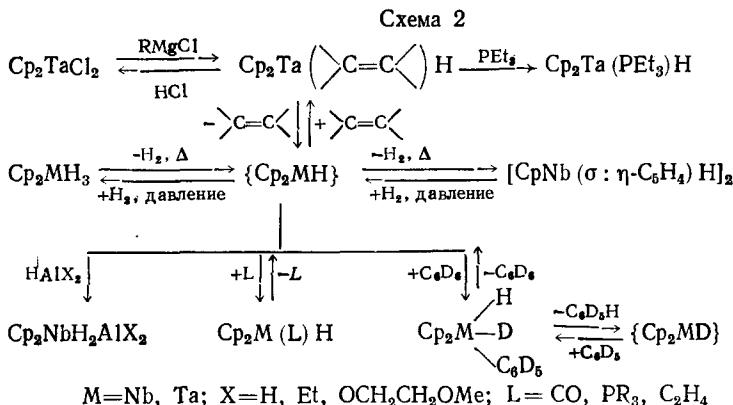


Рис. 4. Молекулярная структура:  $a - \text{Cp}_2\text{MH}_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}$ ,  
 $\text{Ta}$ ) [102],  $\text{b} - \text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$  [103],  $\text{c} -$   
 $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_5$  [104]

Нагревание  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$  в отсутствие лиганда приводит к образованию ниобоцена [63]. Эта реакция, так же как и другие, представленные на схеме 2, проходит через стадию образования нестойкого  $\text{Cp}_2\text{NbH}$  [63, 78].



Образованием промежуточного  $\text{Cp}_2\text{TaH}$  объясняют и H—D-обмен  $\text{C}_6\text{D}_6$  с  $\text{H}_2$  в присутствии  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  [63, 107].

Нагревание  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{Ta})\text{H}_3$  с  $\text{PR}_3$ ,  $\text{CO}$  или олефинами дает комплексы состава  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{L}$ , в которых неподеленная пара электронов занимает одну из валентных орбиталей (очевидно,  $1a_1$ ) фрагмента  $\text{Cp}_2\text{M}$  [63, 109].

ТАБЛИЦА 4

Спектроскопические характеристики комплексов бисцикlopентадиенилгидридов металла с  $\pi$ -акцепторными и  $\pi$ -донорными лигандами

Соединение	$\nu(M-H)$ , см $^{-1}$	$\Delta\nu(M-H)$ , см $^{-1}$	$\tau_{MH}$ , м. д.	$\Delta\tau_{MH}$ , м. д.	Ссылки
$Cp_2Nb(H)CO$	1695	-15	16,39	+2,67	[63]
$Cp_2Ta(H)CO$	1750	0	16,80	+2,62	[63]
$Cp_2Nb(H)PMe_3$	1635	-75	17,84	+4,12	[63]
$Cp_2Nb(H)PEt_3$	1650	-60	17,69	+3,97	[63]
$Cp_2Ta(H)PEt_3$	1705	-45	19,54	+6,52	[63]
$Cp_2Nb(H)(C_2H_4)$	1735	+25	12,95	-0,77	[63]
$Cp_2Ta(H)$ (олефин)	1750-1700	0-50	-	-	[109]
$(C_5Me_5)_2ZrH_2(CO)$	-	-	8,93	+5,37	[16]
$(C_5Me_5)ZrH_2(PF_3)$	-	-	9,45	+5,89	[16]

В комплексах  $Cp_2Nb(Ta)HL$  при  $L=PR_3$ , CO ( $\pi$ -акцепторные лиганды) химический сдвиг гидридных протонов наблюдается в более высоком поле по сравнению с исходными гидридами (аналогично для  $(C_5Me_5)_2Z(L)H_2$ ), а  $\nu(M-H)$  смещается в длинноволновую область. Для  $\pi$ -донорного лиганда — этилена порядок смещения обратный (табл. 4).

Рентгеноструктурный анализ показал [103], что в молекуле  $Cp_2Nb(H)CO$  карбонильная группа и, предположительно, атом H лежат в плоскости  $yz$  (рис. 4б). Строение комплекса  $Cp_2Nb(H)C_2H_4$ , по данным ЯМР, близко к строению этильного комплекса  $Cp_2Nb(C_2H_4)Et$ , в котором атомы углерода этилена и  $\alpha$ -углеродный атом  $C_2H_5$ -группы также лежат в плоскости  $yz$  [104] (рис. 4б).

Из-за наличия неподеленной пары электронов соединения  $Cp_2M(H)L$  являются основаниями Льюиса. Так, обработка  $Cp_2Nb(H)CO$  действием HCl при  $-30^\circ$  дает, как предполагают [110], катионный нестойкий комплекс  $Cp_2Nb(CO)H_2^+Cl^-$ , разлагающийся с выделением  $H_2$ . Описаны донорно-акцепторные комплексы  $Cp_2Nb(H)CO$  с  $Fe(CO)_4$  [111] и  $Zn(BH_4)_2$  [112], содержащие связь металл — металл.

Описаны парамагнитные бис-ЦПД-дигидриды Nb и Ta, изоэлектронные  $[Cp_2TiH_2]^-$  [52] (см. табл. 2).

**VI—VIII группы.** Согласно приведенной на рис. 2 схеме молекулярных орбиталей  $Cp_2ML_n$ , гидриды  $Cp_2MH_2$ , где  $M=Mo, W$  должны обладать неподеленной парой электронов. Действительно, по данным исследований [93—95, 105, 113] (см. 5а) мономерные молекулы  $Cp_2Mo(W)H_2$  содержат два концевых эквивалентных атома водорода. Малое значение угла  $HMnH$  (табл. 3) согласуется с моделью Алкока [86] (неподеленная пара электронов на  $\sim 80\%$  локализована на оси  $y$  [105]). Однако строение протонированного комплекса вольфрама  $[Cp_2WH_3]^+Cl^-$  близко к строению  $Cp_2NbH_3$  [102], т. е. центральный атом водорода находится, по-видимому, на оси  $z$  (атомы водорода не локализованы).

Наличие неподеленной пары электронов в  $Cp_2MH_2$ ,  $M=Mo, W$ , определяет химическое поведение этих соединений. Они легко протонируются сильными кислотами, давая катион  $Cp_2MH_3^+$ , изоэлектронный  $Cp_2TaH_3$  [62], и образуют донорно-акцепторные комплексы с карбонилами ПМ [114] и другими кислотами Льюиса ( $BX_3, AlX_3$ ) [93, 94, 115, 116]. Спектроскопические характеристики связи  $Mo(W)-H$  при этом не изменяются.

Для вольфрама описаны также парамагнитный гидрид  $Cp_2WH$  (табл. 2) и катионный гидридокомплекс  $(Cp_2WH)_2H^+ClO_4^-$  [33]. В спектре катиона  $\nu(W-H)$  на 180 см $^{-1}$ , а  $\tau_{WH}$  на 3,9 м. д. (все атомы H эквивалентны) отличаются от значений для исходного  $Cp_2WH_2$ . По рентгеноструктурным данным, в катионе имеется линейный мостик  $W-H-W$  (табл. 3) (оценка положения атомов H проводилась по аналогии со структурой  $Cp_2MoH_2$ ), и концевые связи  $W-H$  [33] (рис. 5б)  $Cp_2Re(Tc)H$  имеют уже две неподеленные пары электронов, занимающих, по-видимому, эквивалентные орбитали. Однако протонируется

только одна из орбиталей, что объясняется ослаблением силы основания за счет приобретения положительного заряда. Ионный аддукт  $\text{Cp}_2\text{ReH}_2^+\text{Cl}^-$  вполне устойчив и сублимируется в вакууме при  $140^\circ$  без разложения [64]. Оба атома водорода в катионе эквивалентны, и его строение, следовательно, аналогично строению изоэлектронного  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  [105]. Описаны аддукты  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  с  $\text{BX}_3$  [93] и  $\text{AlMe}_3$  [115].

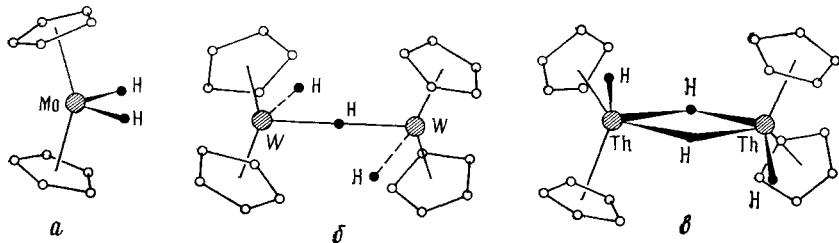


Рис. 5. Молекулярная структура: *а* —  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  [105], *б* —  $(\text{Cp}_2\text{WH})_2\text{H}^+\text{ClO}_4^-$  [33], *в* —  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThH}_2]_2$  [106]

У металлов VIII группы все валентные орбитали  $\text{Cp}_2\text{M}$  заняты неподеленными парами электронов, и можно ожидать лишь образования ионов, изоэлектронных  $\text{Cp}_2\text{ReH}$ . Действительно, ферроцен в сильнокислых средах дает сигнал ПМР в высоком поле, отвечающий иону  $\text{Cp}_2\text{FeH}^+$  [117], и выделен устойчивый комплекс  $\text{Cp}_2\text{FeH}^+\text{AlCl}_4^-$  [96].

Полное замещение атомов водорода в  $\text{Cp}$ -кольцах на метильные группы приводит к существенной стабилизации высших валентных состояний. Так, например, гидрид титана (IV)  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiH}_2$  устойчив при комнатной температуре [13]. По данным криоскопии, это соединение, так же как и циркониевое производное [16], мономерно в бензole.

Низкое значение  $\nu(\text{Ti}—\text{H}^\text{e})$  и  $\nu(\text{Zr}—\text{H}^\text{e})$  (см. табл. 1) свидетельствует о малой прочности связи  $\text{M}—\text{H}$ . Действительно, равновесие (1) легко смещается влево при нагревании реакционной смеси выше комнатной температуры. Энергия связи  $\text{Ti}—\text{H}$  в  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiH}_2$  оценивается в 242,4 кДж/моль [13], что сопоставимо с энергиями связей  $\text{Mo}—\text{H}$  (258,7 кДж/моль) и  $\text{W}—\text{H}$  (286,8 кДж/моль) [118] (метод сжигания) или 251,4 и 305,2 кДж/моль соответственно [119] (калориметрия реакций  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  с  $\text{CCl}_4$  в растворе).

Вакантная орбиталь атома  $\text{Zr}$  участвует в образовании нестойких комплексов  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrH}_2\cdot\text{L}$ , где  $\text{L}=\text{CO}$ ,  $\text{PF}_3$  (табл. 4) [16].

Дигидриды  $\text{Th}$  и  $\text{U}$  по данным криоскопии димерны, что связывается с большими размерами центрального атома [19]. Строение молекулы с концевыми ( $\nu(\text{Th}—\text{H}^\text{e})=1410$ ;  $1360\text{ см}^{-1}$ ) и мостиковыми ( $\nu(\text{Th}—\text{H}^\text{e})=1215$ ;  $1115\text{ см}^{-1}$ ) атомами водорода [19] подтверждено рентгеноструктурным анализом для  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThH}_2]_2$  [106] (рис. 5в, табл. 3). Следует отметить, что для *f*-элемента ( $\text{Th}$ ) наблюдается отход от классической геометрии  $\text{Cp}_2\text{ML}_3$ : три атома  $\text{H}$  не лежат в одной плоскости  $yz$  [106].

## 2. «Бисмаллоценовые гидриды» переходных металлов

### а) Комплексы, содержащие фульваленовый лиганд

В настоящее время бисмаллоценовые гидриды, содержащие фульваленовый мостиковый лиганд ( $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$  —  $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$ ), известны для  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$  и  $\text{Mo}$  (табл. 5).

Хотя для «стабильного титаноцена» до сих пор не проведено прямого определения структуры, на основании данных ИК- [37] и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии [8] предложена структура с мостиковыми атомами  $\text{H}$  и фульваленовым лигандом  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiH}]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  (рис. 6 *а*, *б*). Она не противоречит рентгеноструктурным данным для производных титаноцена  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CpTiCl})_2$  [120] и  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)[\text{CpTi}(\text{OH})]_2\cdot\text{TGF}$  [121] (рис. 6 *а*, *б*) и  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)[\text{CpTi}(\text{H})(\text{H}_2\text{AlEt}_2)\text{TiCp}]$  [79], полученных при взаимодействии  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CpTiH})_2$  с  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlEt}_3$  соответственно.

ТАБЛИЦА 5

## Физико-химические свойства бисметаллоценовых гидридов переходных металлов

Соединение	Метод синтеза	$\nu(M-H)$ , $\text{cm}^{-1}$	$\tau$ , м. д.				Ссылки
			$C_6H_6$	$C_{10}H_8$	$C_6H_4$	$MH$	
$(C_{10}H_8)(CpTiH)_2$	4a	1230	—	—	—	—	[35—37, 53]
$(C_{10}H_8)(CpTiHClTiCp)$	5a	1222	—	—	—	—	[76]
$(C_{10}H_8)(CpZrH)_2$	4a	?	—	—	—	—	[38]
$(C_{10}H_8)(CpHfH)_2$	4a	?	—	—	—	—	[39]
$(C_{10}H_8)(CpMoH)_2$	4b, 4г	1803	5,47	6,01	—	20,01	[54, 80]
$(C_{10}H_8)(CpMoH)_2$	4б	1803	—	(6,53)	—	19,81	[51]
$(C_{10}H_8)[CpMo(H)(OH)MoCp]^{2+}[PF_6^-]_2$	3	—	4,03	4,99; 4,30; 4,11; 3,10	—	21,15	[51, 80]
$(C_{10}H_8)(CpMoH)_2H+PF_6^-$	3	—	4,94	5,03; 5,11	—	22,22	[51]
$(C_{10}H_8)(CpMoH_2)_2$	5б	1815, 1841	—	—	—	—	[29]
$(C_{10}H_8)[CpMoH_2Mo(CO)Cp]$	5г	1805, 1820	—	—	—	18,38	[80]
$(C_{10}H_8)[CpMoH_2Mo(H)(SnR_3)Cp]^*$	26	1813, 1831	5,50; 5,64	5,50; 5,64	—	18,30(2); 17,91(1)	[29]
$[Cp(C_6H_4)NbH]_2$	4a	1650	5,11	—	5,60; 3,95	12,07	[9]
$Na_2[Cp(C_6H_4)NbH]_2$	4a	1720	—	—	—	—	[42]
$[Cp(C_6H_4)MoH]_2$	—	—	5,35; 5,32	—	5,35; 5,32	18,55; 18,66**	[51]
<i>транс</i> - $[Cp(C_6H_4)WH]_2$	4б	—	5,35	—	4,91; 5,36; 5,23; 6,28	20,51	[51]
<i>цис</i> - $[Cp(C_6H_4)WH]_2$	4б	—	5,32	—	4,81; 5,32; 6,27	20,59	[51]

\* R=*n*-Bu.\*\* Сигналы *цис*- и *транс*-изомеров.

«Титаноцен» и его производные  $(C_{10}H_8)(CpTiX)_2$  диамагнитны [36, 120, 121]. Спаривание спинов происходит, по-видимому, через фульваленовый лиганд, а не через мостиковые атомы [120]. Прямая связь титан — титан, существование которой предполагалось в работе [35], очевидно, не реализуется, так как расстояние Ti—Ti для X=Cl, OH существенно больше суммы ковалентных радиусов (табл. 6). Уменьшение этого расстояния должно приводить к чрезмерным пространственным затруднениям; в частности, при Ti—Ti=2,7 Å диэдрический угол  $\alpha$  (рис. 6а) должен составлять  $\sim 29^\circ$ .

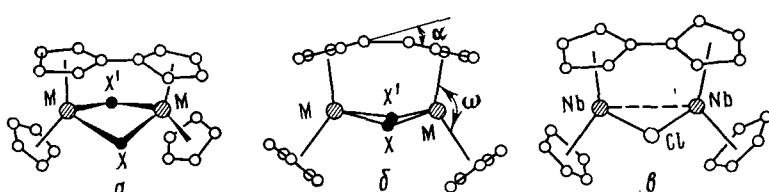


Рис. 6. Молекулярная структура комплексов с фульваленовым лигандом:  $(C_{10}H_8)[CpM(X)(X')MCp]$ ,  $M=Ti$ ,  $X=X'=Cl$  [120],  $OH$  [121];  $M=Mo$ ,  $X=H$ ,  $X'=OH$  [80] (а, б) и  $(C_{10}H_8)(Cp_2Nb_2Cl)$  [122] (в).

ТАБЛИЦА 6

Структурные характеристики соединений  $(C_{10}H_8)(CpMX_2MCp)(I)$   
и  $CpM(X)(\mu-C_5H_4)_2M(X)Cp(II)$ 

Соединение	$\overset{\circ}{A}$ $M-X_2$	$\overset{\circ}{A}$ $M-N_2$	$\Sigma_r^*$	$\overset{\circ}{A}$ $M-C_5H_4$	$\overset{\circ}{A}$ $M-C_5H_4$	$\overset{\circ}{A}$ $M-C_5H_4$	$\omega$ , °	$\sigma$ , °	$\Delta_{XMX}^{\circ}$	Ссылки
Соединения типа (I)										
$C_{10}H_8(CpTiCl_2TiCp)$	2,51	3,64	2,72	2,05	2,06	—	134,4	2,5	81,3	[120]
$(C_{10}H_8)[CpTi(OH)_2TiCp] \cdot C_4H_8O$	2,40	—	2,72	2,08	2,08	—	133,5	15,1	—	[121]
$(C_{10}H_8)(CpNbClNbCp)$	2,56	3,27	—	—	—	—	—	—	—	[122]
$(C_{10}H_8)[CpMo(H)(OH)MoCp]^2 + (PF_6^-)_2$	—	—	—	—	—	—	18	—	—	[80]
Соединения типа (II)										
$Cp_2(\mu-C_5H_4)Ti(C_4H_8O)Cp$	—	3,37	2,72	—	—	2,19	—	—	—	[41]
$CpNb(H)(\mu-C_5H_4)_2Nb(H)Cp$	1,70	3,11	—	—	—	2,25	140,6	—	—	—
$[C_6H_5Si(Me)_2OSi(Me)_2C_6H_5NbH_2Na_2]O(Et_2)_2$	1,62	3,93	—	—	—	2,31	133,7	—	—	[42]
<i>транс</i> - $CpW(H)(\mu-C_5H_4)W(H)Cp$	—	3,81	—	—	—	2,19	147	—	—	[123]
<i>цикло</i> - $CpW(CH_2SiMe_3)(\mu-C_5H_4)_2W(H)Cp$	—	3,81	—	—	—	2,17	142	—	—	[123]

\*  $\Sigma_r$  — сумма ковалентных радиусов.

Вследствие наличия одной вакантной орбитали  $(Cp_2Ti_2X_2)(C_{10}H_8)$  являются кислотами Льюиса и дают комплексы состава 1:1 с ТГФ [53, 121].

«Циркоцен» и «гафноцен» изоморфны соединению  $(C_{10}H_8)(CpTiH)_2$  и обладают сходными химическими свойствами и физико-химическими характеристиками, что указывает на близость строения всех трех соединений [38, 39].

Реакции синтеза и взаимных превращений гидридов Mo, содержащих мостиковые лиганды ( $\eta$ - $C_5H_4$ — $\eta$ - $C_5H_4$ ) и ( $\sigma$ : $\eta$ - $C_5H_4$ ), представлены на схеме 3 [29, 51, 54, 80].

В нейтральных фульваленовых гидридах Mo присутствуют концевые связи Mo—H, в то время как в катионных комплексах предполагаются мостиковые связи Mo—H—Mo, при этом  $\tau_{\text{МОН}}$  смещается в сторону высокого поля (табл. 5). Связь металл—металл в гидридах Mo (III) легко расщепляется с образованием дигидридов Mo (IV). Пространственные затруднения в последних снимаются, по-видимому, за счет расположения двух атомов металла по разные стороны плоскости фульваленового лиганда [54].

### б) Комплексы, содержащие мостиковые ( $\sigma$ : $\eta$ - $C_5H_4$ )-группы

Парамагнитный комплекс  $Cp_2Ti\mu-(\sigma:\eta-C_5H_4)TiCp$  дает с ТГФ аддукт 1:1 [41]. В этом аддукте, по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 7а), не исключено наличие мостикового атома водорода (в ИК-спектре полосы поглощения  $\nu(Ti-H^m)$  не обнаружено). Косвенным указанием на наличие гидридного атома водорода может служить высокая катализическая активность этого соединения в реакциях гидрирования и изомеризации олефинов [124]. Под давлением  $H_2$  (1—10 ати) соединение поглощает 1 моль  $H_2$  с образованием нестабильного серозеленого осадка, который при снятии давления теряет  $H_2$ . В ИК-спектре осадка наблюдается широкая полоса при  $1140\text{ cm}^{-1}$ , отвечающая колебанию  $\nu(Ti-H^m)$  [124].

В молекуле ниобоцене (и, очевидно, изоморфного ему танталоцену) присутствуют как обычные ( $\eta^5-C_5H_5$ )-группы, так и ( $\sigma$ : $\eta$ - $C_5H_4$ )-группы, связывающие атомы ниобия в димере (рис. 7б) [9]. Длина связи Nb—H и ее спектрохимические характеристики (табл. 5, 6) близки к аналогичным параметрам известных гидридов ПМ. Связи Nb—Nb по данным работы [9], по-видимому, отсутствуют. Так же отсутствует прямая связь

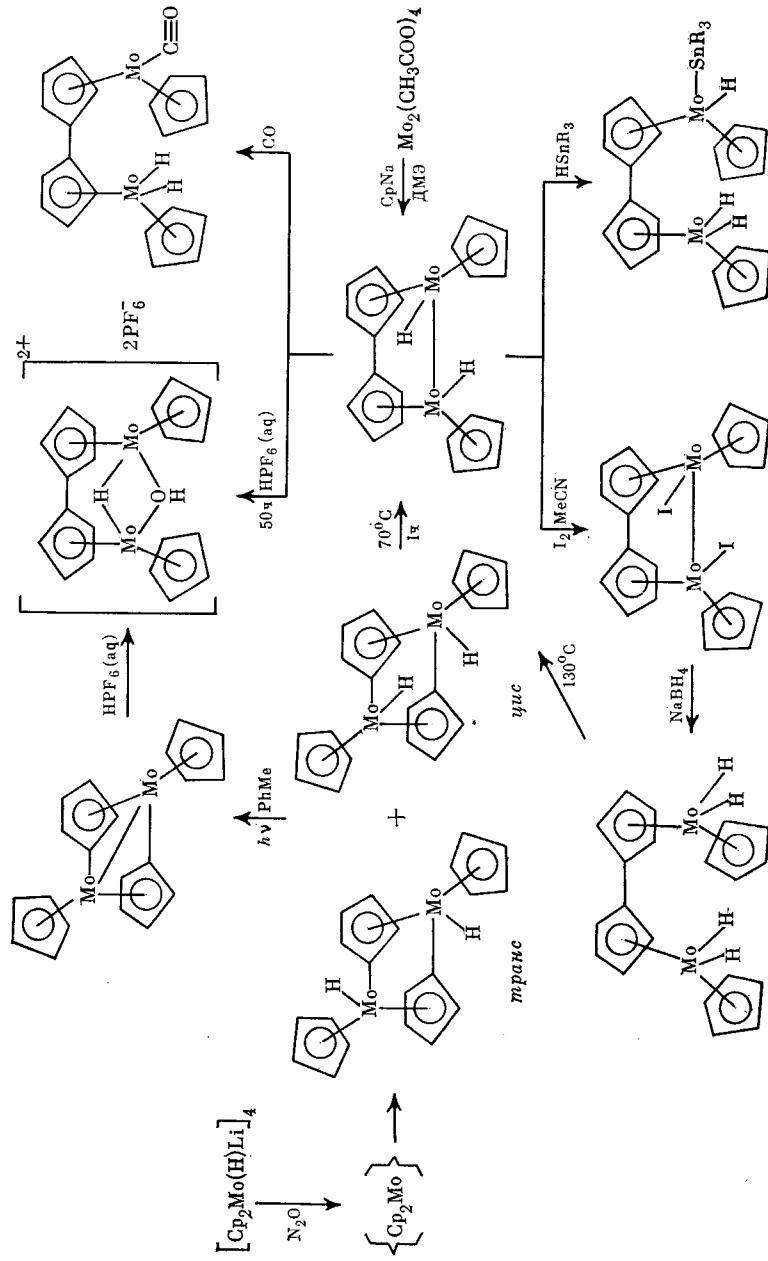
Моноцикlopентадиенилтириды переходных металлов, изолированные  $\text{Cp}_2\text{MH}_n$ 

Соединение	Электрон-ная конфигурация	Бис-ЦПД-аналог	Метод синтеза	Т. пн., $^{\circ}\text{C}$ (т. разл., $^{\circ}\text{C}$ )	$\nu(\text{M}-\text{H}), \text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{MH}}, \text{м.д.}$	$I_{\text{P}-\text{H}}, \text{Гц}$	Ссылки
$\text{CpW}(\text{NO})_2\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{NbH}$	56	52 (135)	1900	7,23	—	[72]
diarsV( $\text{CO}$ ) <sub>3</sub> $\text{H}_3$	$d^2$	$\text{Cp}_2\text{NbH}_3$	3	—	1800, 1780 1815	8,86 25,15	—	[126]
$\text{CpMo}(\text{dipe})\text{Sn}(\text{n-Bu})_3\text{H}_2$	$d^2$	$\text{Cp}_2\text{NbH}_3$	26	—	—	—	—	[74]
$\text{CpMo}(\text{dipe})\text{Sn}(\text{n-Bu})_3\text{H}_2$	$d^2$	$\text{Cp}_2\text{MoH}_2$	2a	—	—	—	—	[74]
$\text{CpNb}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2$	$d^2$	$\text{Cp}_2\text{MoH}_2$	1a	—	1740, 1720	14,32	—	[22]
$(\text{PhMe})\text{Mo}(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{MoH}_2$	*	жидк.	—	18,2	—	[17]
$\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{H}$	$d^5$	$\text{Cp}_2\text{WH}$	56	(>20)	—	11,77	—	[127]
$\text{CpMo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	2a, 56	—	1822	12,2	—	[73]
$\text{CpW}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	1b, 56	(57)	—	—	—	[27, 60]
$\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	56	(>160)	—	15,46	—	[20, 34]
$\text{CpCr}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	26	114	—	19,70	75	[69]
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	1a, 56	(110)	—	20,5	—	[28]
$\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	56	—	1790	15,52	—	[14, 34]
$\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	—	—	16,59** (180)	15,89***	66,6*** 17,33	[23, 0*** [28]
$\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	56	—	1845	—	—	[34]
$\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	*	—	—	16,77** 18,31**	17,19*** 17,15***	[128]
$\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PMo}_3)\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	*	—	1860	18,55** 1860	68,3*** 17,15***	[129]
$\text{CpW}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	—	—	—	73*** 17,66***	73*** 26***	[129]
$\text{CpW}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	—	—	—	—	—	[28]
$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	26	83	—	19,7	—	[130]
$\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_2\text{Ph})\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	—	жидк.	1835	—	—	[34, 66]
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{H}$	$d^6$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	56	—	—	21,91	—	[28]
$\text{CpFe}(\text{CO})(\text{SiCl}_3)_2\text{H}$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	26	—	—	21,6	—	[34]
$\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{H}$	$d^6$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	56	жидк.	1835	20,92	—	[28]
$\text{CpCo}(\text{CO})(\text{SiCl}_3)\text{H}$	$d^6$	$\text{Cp}_2\text{ReH}$	26	33	—	23,3	—	[30]
$\text{CpW}(\text{CO}_3\text{H}_2^+)$	$d^2$	$\text{Cp}_2\text{ReH}_2^+$	3	неустойч.	—	11,9	—	[74]
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{dppm})\text{H}^+\text{PF}_6^-$	$d^2$	$\text{Cp}_2\text{FeH}_2^+$	3	—	1890	17,84	36	[131]
$\text{CpRe}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{H}^+\text{Cl}^-$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{FeH}_2^+$	3	(118)	1705	16,17	—	[58]
$\text{CpCo}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{H}^+\text{PF}_6^-$	$d^6$	$\text{Cp}_2\text{FeH}_2^+$	3	—	—	25,2	76,5	[132]
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2^{+2}(\text{PF}_6^-)$	$d^4$	$\text{Cp}_2\text{FeH}_2^+$	3	—	1910	10,3	72,1	[132]
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2^{+2}(\text{PF}_6^-)$	$d^2$	$\text{Cp}_2\text{FeH}_2^+$	3	—	1880	12,3	43,5	[132]

\* Реакция замещения CO в цикlopentадиенилкарбонилтиридах.

\*\* Данные для *транс*-изомера.\*\*\* Данные для *транс*-изомера.

SCHEM 3



металл—металл в фульваленовом комплексе ниобия ( $C_{10}H_8$ ) ( $Cp_2Nb_2Cl$ ) (рис. 6 $\sigma$ , табл. 6) [122]. Соответствующего гидридного производного не получено.

Восстановление ниобоцена и его аналога с кольцами, связанными  $Si—O—Si$ -мостиками, дает анионный комплекс  $Na_2[CpNb(H)(C_5H_4)]_2$  [42]. При переходе от нейтрального соединения к дианиону, изоэлектронному вольфрамоцену [123], возрастает значение  $\nu(Nb—H)$  (табл. 5) и расстояние  $Nb—Nb$  (рис. 7 $\sigma$ , табл. 6) с одновременным уменьшением диэдрического угла связи  $Nb—C_{C_5H_4}$  [42].

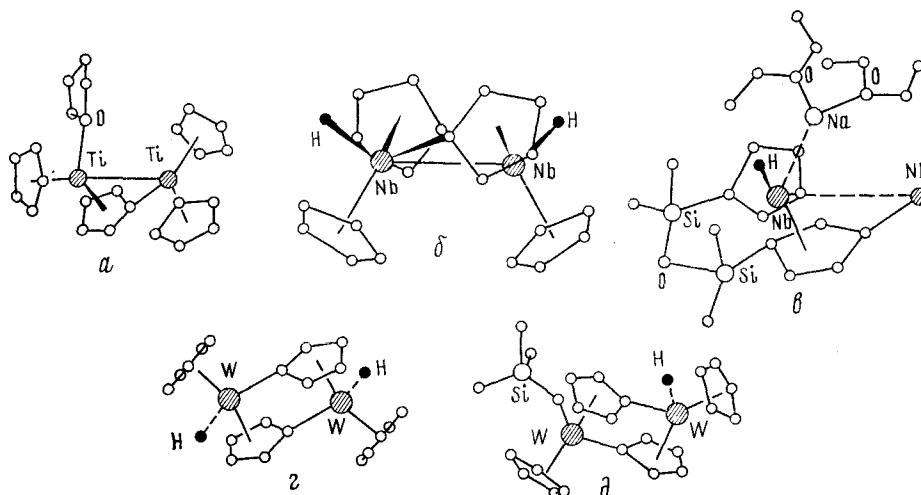
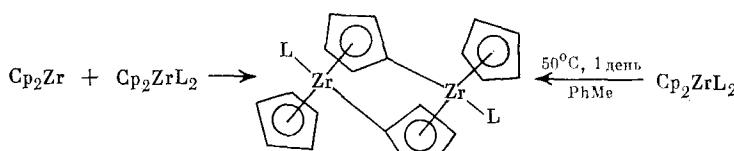


Рис. 7. Молекулярная структура комплексов с мостиковыми ( $\sigma : \eta : C_5H_4$ )-группами:  $a$  —  $Cp_2Ti(C_5H_4)TiCp \cdot C_4H_8O$  [41],  $\delta$  —  $Cp(H)Nb(C_5H_4)_2Nb(H)Cp$  [9],  $\beta$  —  $Na_2(OEt_2)_2[(C_5H_4Si(Me)_2OSi(Me)_2C_5H_3)NbH]_2$  (фрагмент) [42],  $\gamma$  — *транс*- $Cp(H)W(C_5H_4)_2W(H)Cp$ ,  $\delta$  — *цис*- $Cp(H)W(C_5H_4)_2W(CH_2SiMe_3)Cp$  [123]

Интересная реакция  $[Cp_2Mo(H)Li]_4$  с  $N_2O$  дает смесь изомеров  $(CpMoH)_2(C_5H_4)_2$  (табл. 5), которые при нагревании или подкислении образуют гидридокомплексы с фульваленовым лигандом (см. схему 3) [80]. В отличие от молибдена, для которого более устойчивыми являются фульваленовые гидриды [51], для вольфрама известны лишь комплексы с мостиковыми ( $\sigma : \eta : C_5H_4$ )-группами (табл. 5, 6; рис. 7 $\gamma$ ,  $\delta$ ).

Для обсуждаемых соединений характерно наличие концевых связей  $M—H$  и существование *цис*- и *транс*-изомеров, которые можно разделить. Атомы  $M$ ,  $H$ ,  $C_{C_5H_4}$ ,  $M'$  находятся в одной плоскости [9], что согласуется с результатами теоретических работ по изучению природы связи в клинообразных эндилических [85—88].

Помимо гидридокомплексов описаны бисметаллоцены с  $\mu$ -( $\sigma : \eta : C_5H_4$ )-группами, не содержащие связи  $M—H$ . В [125] получен темно-красный диамагнитный комплекс изоэлектронный ниобоцену:



Исходя из этого, полагают что стабильный цирконоцен, в отличие от титаноцена может содержать ( $\sigma : \eta : C_5H_4$ )-группы [125]. Реакция получения аналогичного соединения молибдена  $CpMo(C_5H_4)_2MoCp$  [51] приведена на схеме 3.

### 3. Моноцикlopентадиенилгидриды переходных металлов

Известны моно-ЦПД-гидриды ПМ, стабилизированные аренами, CO, NO, фосфинами и фосфитами, а также ЭХ<sub>3</sub>, где Э=Si, Sn (табл. 7), изоэлектронные бис-ЦПД-гидридам Cp<sub>2</sub>NbH, Cp<sub>2</sub>NbH<sub>3</sub>, Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>WH, Cp<sub>2</sub>ReH и катиону Cp<sub>2</sub>FeH<sup>+</sup> (см. стр. 514).

Моно-ЦПД-комплексы ПМ с лигандами, которые дают суммарно четыре (или три) электрона, формально аналогичны бис-ЦПД-гидридам ПМ, стоящим на одно (или на два) места левее в периодической системе. Однако моно-ЦПД-гидриды при этом имеют на одну неподеленную электронную пару больше. Подача пяти электронов (комплексы CpML<sub>2</sub>XH<sub>n</sub>) не изменяет валентного состояния и электронной конфигурации ПМ по сравнению с Cp<sub>2</sub>MH<sub>n</sub>. Координация одного шестиэлектронного лиганда (арен) или трех двухэлектронных  $\pi$ -акцепторных лигандов дает гидриды, изоэлектронные бис-ЦПД-гидридам ближайших соседей справа по периодической системе.

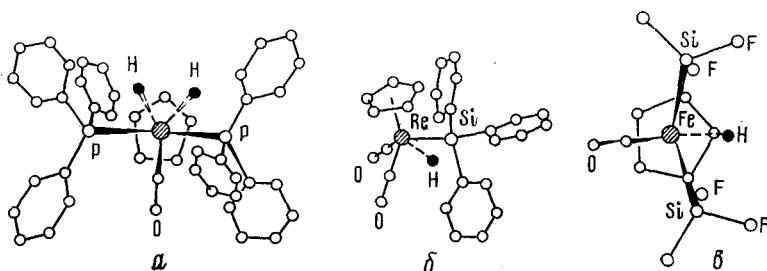


Рис. 8. Молекулярная структура CpNb(CO)(PPh<sub>3</sub>)H<sub>2</sub> [22] (a), CpRe(CO)<sub>2</sub>(SiCl<sub>2</sub>Ph)H [134] (b) и CpFe(CO)(SiMeF<sub>2</sub>)H [136] (c)

Ранее предполагали, что группа лигандов (CO)<sub>3</sub>, так же как и арен, должна обуславливать образование не только электронных, но и структурных аналогов Cp<sub>2</sub>MH<sub>n</sub> [6, 60, 131]. Однако рентгеноструктурный анализ ряда комплексов CpM(CO)<sub>2</sub>(SiX<sub>3</sub>)H, M=Mn, Re [133, 134] и CpFe(CO)(SiX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H [135, 136] показал, что эти соединения имеют конфигурацию фортецианной табуретки (рис. 8), что хорошо согласуется с результатами ЯМР-исследований. Атомы H локализовать не удалось и их положение оценивалось из анализа несвязывающих контактов. Для связи M—H и ее спектрохимические характеристики (табл. 7) обычны для гидридов ПМ.

Для комплексов CpM(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)H получены *цис*- и *транс*-изомеры, сильно различающиеся по величине константы спин-спинового взаимодействия ( $J_{\text{P-H}}$  для *цис*-изомера в ~3 раза больше, чем для *транс*-изомера) (табл. 7). В соединениях с двумя или более атомами водорода наблюдается быстрый (в шкале времени ЯМР) обмен гидридных протонов, т. е. они являются стереохимически нежесткими [17, 74, 126, 132].

Химические свойства моно-ЦПД-гидридных комплексов ПМ изучены слабо, однако можно отметить, что такие реакции, как взаимодействие с водой и кислотами, галогенами и галогенуглеводородами, протекают так же, как и для бис-ЦПД-аналогов. Так, CpW(NO)<sub>2</sub>H гидролизуется водой с выделением H<sub>2</sub> [72], в то время как CpW(CO)<sub>3</sub>H и электронные аналоги ферроцена протонируются в сильных кислотах (см. табл. 7).

Протонированием биядерных комплексов со связью металл—металл вида [CpM(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, M=Mo, W, и [CpM(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, M=Fe, Ru, получены катионные комплексы, аналогичные бис-ЦПД-комплексу (Cp<sub>2</sub>WH)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [33] и содержащие, по-видимому, мостиковые связи M—H—M [30]. Значение  $\tau_{\text{MII}}$  в катионах [CpM(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>H<sup>+</sup> и [CpM(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sup>+</sup> (некоторые комплексы выделены в виде солей с анионом PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) составляет 30,99; 34,8; 36,3 и 28,58 м. д. для M=Mo, W, Fe и Ru соответственно [30].

Интересно, что протонирование катиона  $(C_6H_6)M(PR_3)_3H^+$ , изоэлектронного катиону  $Cp_2FeH^+$ , дает единственный известный двухзарядный катион  $(C_6H_6)Mo(PR_3)_3H_2^{2+}$  (обычно протонируется только одна пара электронов), что связывают с возможностью эффективной делокализации положительного заряда [132].

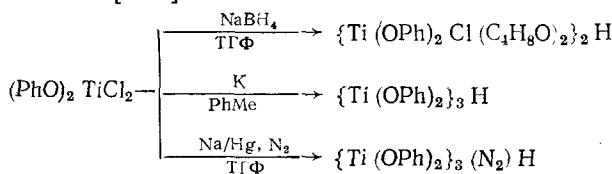
#### 4. Трисцикlopентадиенилгидридные комплексы переходных металлов

Трис-ЦПД-гидриды ПМ практически неизвестны. Сообщается о получении коричневого комплекса  $Cp_3CeH$ , охарактеризованного линией поглощения с  $\nu(Ce-H)=2040\text{ см}^{-1}$  [77]. Попытка выделить  $Cp_3UH$  оказалась безуспешной [61]. Описан комплекс гидрида циркония  $Cp_3ZrH$  с  $AlEt_3$ , выделенный из катализитической системы  $Cp_4Zr-AlEt_3$  [137]. Связь в нем осуществляется одинарным водородным мостиком  $Zr-H-Al$  [137].

#### IV. ГИДРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ $\sigma$ -ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Гидриды ПМ, стабилизированные одноэлектронными  $\sigma$ -донорными лигандами, стали изучать сравнительно недавно. Кроме сравнительно хорошо изученных гидридов цинка (конфигурация  $d^{10}$ ), стабилизированных N-содержащими лигандами, известны гидриды титана, урана и тория.

Восстановление  $(PhO)_2TiCl_2$  щелочными металлами или  $NaBH_4$  дает ряд гидрокомплексов [138]:



Полосы поглощения  $\nu(Ti-H)$  в них не обнаружено, однако гидридный характер соединений подтверждается образованием хлороформа при обработке комплексов действием  $CCl_4$ . Предполагается, что атомы титана в них связаны мостиковыми атомами водорода и феноксигруппами [138].

Устойчивые комплексы состава  $[(Me_3Si)_2N]_3MH$ , где  $M=U, Th$ , получены кипячением соответствующих хлоридов с  $NaN(SiMe_3)_2$  в ТГФ [139]. Источником гидридного водорода является растворитель, что подтверждено опытами с  $Ti\Phi-d_8$ . Эти гидриды могут быть получены также обработкой хлоридов  $LiBu^t$  или  $LiBHEt_3$  в пентане. Связь  $M-H$  в них характеризуется довольно низким значением  $\nu(M-H)$ , равным 1430 ( $M=U$ ) и  $1480\text{ см}^{-1}$  ( $M=Th$ ) [139], близким к значению  $\nu(M-H^+)$  для  $[(C_5Me_5)_2ThH]_2$  (см. табл. 1).

#### V. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Поскольку основное внимание в обсуждаемых работах уделялось синтезу и установлению строения гидридных комплексов, их химические свойства почти не исследовались. При этом в основном изучались реакции, доказывающие наличие связи  $M-H$ .

##### 1. Термическая устойчивость и реакция с кислородом

Практически все ЦПД-гидриды ПМ при нагревании разлагаются с выделением  $H_2$ , часто не плавясь. Имеющиеся в литературе данные по температурам разложения приведены в табл. 1 и 7. Бис-ЦПД-комплек-

сы более устойчивы, чем гидриды с одной ЦПД-группой. В ряду однотипных соединений устойчивость закономерно возрастает с увеличением атомного номера металла. Вследствие этого не удалось получить молибденовых аналогов некоторых комплексов W [30, 72]. Детального изучения термолиза ЦПД-гидридов ПМ практически не проводилось. Количественное выделение гидридного водорода надежно зафиксировано только в нескольких случаях (для  $(C_5Me_5)MH_2$ , где M=Ti, Zr, U [13, 16, 19],  $CpM(CO)_3H$ , где M=Cr, Mo, W и  $CpFe(CO)_2H$ ) [3, 4]. В большинстве случаев разложение бис-ЦПД-гидридов затрагивает, по-видимому, ЦПД-лиганд, давая при этом мостиковые  $(C_5H_4)$  или  $C_{10}H_8$ -группы.

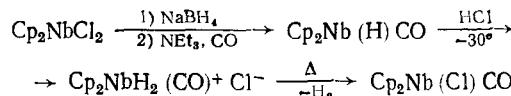
Реакции ЦПД-гидридов ПМ с кислородом не изучались, хотя во многих работах подчеркивается высокая чувствительность соединений (особенно IV—V групп) к окислению.

## 2. Реакции гидридных комплексов с водой и кислотами

Реакционная способность ЦПД-гидридов ПМ по отношению к воде или водным растворам кислот в реакции выделения  $H_2$  закономерно уменьшается при движении слева направо по периодической системе. Если соединения переходных металлов IV группы бурно гидролизуются водой, V группы — умеренно, то для гидридов металлов VI—VIII группы эта реакция нехарактерна. Это связано с уменьшением гидридного характера связи M—H (или отрицательного заряда на атоме H). Аналогично изменяется реакционная способность бис-ЦПД-гидридов ПМ в реакции восстановления кетонов [140]. Интересно отметить, что комплекс  $CpW(NO)_2H$ , изоэлектронный комплексу  $Cp_2NbH$ , гидролизуется с выделением  $H_2$ , в отличие от  $Cp_2WH_2$  [72].

Обычно состав продуктов гидролиза не изучался, однако описано получение гидроксильного производного стабильного титаноцена при действии стехиометрического количества  $H_2O$  [121]. Реакция с участием галогенводородов (водных или безводных) приводит, как правило, к замещению гидридо-лиганда на галоген (см. например, [37, 76, 124]). Обработка бис-ЦПД-гидридов Ti (III), Ta(III) и Zr(III) хлористым водородом приводит к окислению металла с выделением  $H_2$  и образованием  $Cp_2TiCl_2$  [18],  $Cp_2ZrCl_2$  [21] и  $Cp_2TaCl_2$  [109] соответственно. Обсуждаемая реакция является одним из методов идентификации связи M—H (см. также следующий раздел) в случае, когда ЯМР-исследование невозможно, а полосы поглощения  $\nu(M—H)$  в ИК-спектре перекрываются другими полосами или же наблюдаются. Надежным критерием считается выделение HD при использовании  $D_2O(DCl)$  [7]. Так, этим методом показано наличие связи Ti—H в комплексе  $(Cp_2TiN)_2H_3$  [90, 99] и в продукте взаимодействия  $Cp_2TiPh_3$  с  $ZnPh_2$  [141]. Последний, как предполагают, содержит фульваленовый лиганд и две  $\eta$ - $C_5H_4$ -группы, связанных через атом цинка [141].

В некоторых случаях реакция гидролиза кислотой проходит, по-видимому, через стадию образования промежуточного дигидридного комплекса. Так, показано образование катиона  $CpM(CO)_3H_2^+$ , где M=Mo, W, при обработке  $CpM(CO)_3H$  кислотой  $HPF_6$ . Катионный комплекс  $CpW(CO)_3H_2^+$  быстро выделяет  $H_2$ , а его молибденовый аналог — практически мгновенно [30]. Предполагается также образование  $Cp_2NbH_2(CO)^+$  при взаимодействии  $Cp_2Nb(H)CO$  с  $HCl$  [110]:



Отметим, что взаимодействие ниобоцена с  $HCl$ , в отличие от титаноцена [37], дает обычный  $(\eta\text{-}C_5H_5)_2NbCl_2$  [42]. Аналогично протекают и другие реакции типа окислительного присоединения с участием ниобоцена [40], а также соединения  $Cp_2Ti(\sigma : \eta\text{-}C_5H_4)TiCp$  [124]. Можно

ожидать, что эти реакции носят общий характер для всей группы гидридов с  $\mu$ -( $\sigma$ : $\eta$ - $C_5H_4$ )-группами, но не свойственны комплексам с фульваленовым лигандом.

Взаимодействие кислот с ЦПД-гидридами переходных металлов VI—VIII групп дает протонированные комплексы, рассмотренные в соответствующих разделах.

### 3. Реакции гидридных комплексов с галогенами и галогенуглеводородами

Взаимодействие ЦПД-гидридов ПМ с галогенами приводит к замещению гидридо-лиганда на галоген [72]. Эта реакция часто сопровождается окислением ПМ; например, действием  $Br_2$  на «ниобоцен» получен  $Cp_2NbBr_2$  [42], а  $I_2$  на  $(CpMoH)_2(C_5H_4—C_5H_4)$  — комплекс Mo (IV) вида  $(CpMoI_2)_2(C_5H_4—C_5H_4)$  [29].

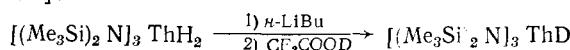
Образование хлороформа при обработке комплекса  $CCl_4$  также служит надежным критерием наличия в нем связи  $M—H$  [7]. Таким способом показано наличие связи  $Ti—H$  в феноксигидридах титана [138]. В ходе этой реакции водород замещается на галоген с образованием соответствующих комплексов. Препартивные реакции получения ЦПД-галогенидов описаны для комплексов  $[(Me_3Si)_2N]_3MH$  ( $M=Th, U$ ) [139] и  $CpMo(CO)_3H$  [142] с  $CCl_4$ ;  $Cp_2MH_2$  ( $M=Mo, W$ ) [143] и  $CpMo(dppe)H_3$  [74] с  $CHBr_3$ . Реакционная способность  $CHal_nH_{4-n}$  падает с уменьшением  $n$ , однако сообщается о взаимодействии  $CH_2Cl_2$  с  $Cp_2MH_3$  ( $M=Nb, Ta$ ) [7]. Показано, что  $CH_3I$  является весьма эффективным агентом, в некоторых случаях позволяющим количественно (по выделению метана) определить содержание гидридного водорода по реакции с  $(Cp_2TiN)_2H_3$  [90],  $Cp_2Zr(H)(C_{10}H_7)ZrCp_2$  [21],  $CpMoH(\sigma:\eta-C_5H_4)_2Mo(H)Cp_2$  и  $Cp_2MoH_2$  [143], а также получить соответствующие иодпроизводные [51, 143].

### 4. Комплексообразование с кислотами Льюиса

ЦПД-гидриды ПМ образуют с кислотами Льюиса (типа  $BX_3$ ,  $AlX_3$ ,  $MgX_2$ ,  $M(CO)_n$  и т. п.) два типа комплексов. В одном случае образуются донорно-акцепторные комплексы со связью металл — металл (за счет неподеленной электронной пары гидрида ПМ VI—VII групп), в другом — связь осуществляется через водородные мостики. Образующиеся при этом биметаллические гидридные комплексы подробно рассмотрены в обзоре [144]. Здесь отметим только, что образование аддуктов 1:1 со связью  $M—M'$  практически не изменяет спектрохимических характеристик связи  $M—H$ . В то же время участие атомов  $H$  в образовании мостиковых связей приводит к значительному смещению  $\nu(M—H)$  (до 100—350  $cm^{-1}$ ) в длинноволновую область и  $\tau_{mn}$  (до 3—6 м. д.) в сторону высокого поля [144].

### 5. Реакции металлирования гидридных комплексов по связям $M—H$

Описана реакция металлирования связи  $M—H$  в ЦПД-гидридах действием бутиллития. Реакция с участием  $Cp_2MH_2$  ( $M=Mo, W$ ) дает циклические тетрамеры  $[Cp_2M(H)Li]_4$  со связями  $M—Li—M$  [81]. Обработка  $Cp_2MoH_2$  реактивами Гриньяра и алюминийалкилами также приводит к расщеплению связи  $Mo—H$  и образованию комплексов со связями  $Mo—Mg$  [82] и  $Mo—Al$  [83] соответственно. Аналогичная реакция металлирования с  $\eta$ - $LiBu$  описана для  $(CpMoH)_2(C_5H_4—C_5H_4)$  [29] и  $Cp_2TaH_3$  [84]. По-видимому, металлируется и связь  $M—H$  в  $[(Me_3Si)_2N]_3MH$  ( $M=Th, U$ ) в ходе реакции получения D-замещенных комплексов [139]:



Все продукты металлирования являются сильными нуклеофилами, чрезвычайно чувствительными к действию  $O_2$ , и легко гидролизуются с регенерацией связи  $M—H$ .

## 6. Реакции гидридных комплексов с донорными молекулами

Взаимодействие ЦПД-гидридов ПМ с донорными молекулами может происходить как затрагивая, так и не затрагивая связь  $M—H$ .

Наличие вакантных орбиталей у атома ПМ обычно приводит к образованию сольватов. Стабильный титаноцен дает аддукт с ТГФ [35—37], а ниобоцен — с ацетонитрилом и ароматическими углеводородами [40]. Мономерный  $(C_5Me_5)_2ZrH_2$  дает нестойкие комплексы состава 1:1 с CO и  $PF_3$  [16]. При переходе к металлам VI—VIII групп валентные орбитали ПМ заполняются  $d$ -электронами и гидридо-комpleксы приобретают основные свойства. Известна, правда, реакция CO с  $(CpMoH)_2(C_5H_4—C_5H_4)$  (схема 3), протекающая, вероятно, как присоединение донорной молекулы к изомеру  $CpMoH_2(C_5H_4—C_5H_4)CpMo$  по атому Mo (II) [54].

Описана реакция замещения лигандов в комплексах  $CpML_3H$  для  $L=CO$ ;  $L'=PR_3$ ,  $P(OR)_3$ ;  $M=Mo$ ,  $W$  [128] и  $L=P(OMe)_3$ ;  $L'=CO$ ;  $M=Cr$  [69], не затрагивающая связь  $M—H$ :



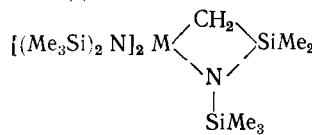
Мостиковая связь  $TiH_2Ti$  гомолитически расщепляется донорными молекулами (ТГФ,  $PR_3$ ) [15, 19] (реакция (2)).

Описано вытеснение гидридо-лигандов из комплексов  $Cp_2Ti(\sigma : \eta : C_5H_4)TiCp \cdot H_2$  [124] и  $(ArH)Mo(PPh_3)_2H_2$  [17] под действием  $N_2$  с образованием нитрогенильных комплексов. Окись углерода «вытесняет» атом водорода в  $Cp_2ReH$  в Cp-группу, давая циклопентадиеновый комплекс  $CpRe(CO)(C_5H_6)$  [145].

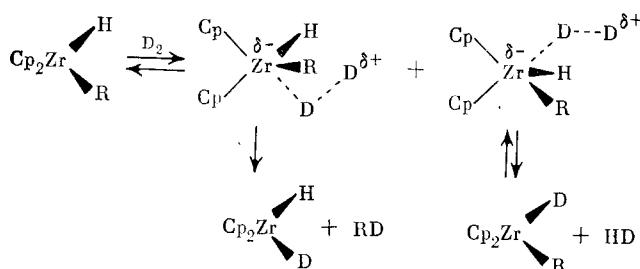
Такие лиганды, как CO,  $PR_3$ , олефины вытесняют два атома водорода из  $Cp_2MH_3$ , где  $M=Nb$ ,  $Ta$  (см. схему 2) [63, 109]. Взаимодействие  $(Cp_2TiN)_2H_3$  с CO сопровождается частичным выделением  $H_2$  и образованием комплекса, пиролизом которого может быть получен  $Cp_2Ti(CO)_2$  [99].

## 7. Реакция изотопного обмена

Твердый  $(Cp_2TiH)_2$  обменивает протоны ЦПД-колец на D в атмосфере  $D_2$ . Последующей обработкой действием  $HCl$  получают  $(C_5D_5)_2TiCl_2$  [57]. Реакция, по-видимому, проходит через стадию гидридного переноса. Аналогичная реакция описана для  $[(Me_3Si)_2N]_2MH$  ( $M=U$ ,  $Th$ ) [146]. Образование полностью дейтерированного продукта  $\{[(CD_3)_2Si]_2N\}_2MD$  происходит, как предполагают, через промежуточное металлбутановое производное.



выделенное при пиролизе гидрида [146]. Дейтерообмен в  $Cp_2Zr(H)R$  протекает, по-видимому, через пятикоординационный промежуточный комплекс [71]:



При контакте  $\text{CpCr}[\text{P}(\text{OMe}_3)]_3\text{H}$  с  $\text{D}_2$  более 50% атомов H обменивается на D, предположительно через стадию отщепления  $\text{H}_2$  и окислительного присоединения  $\text{D}_2$  [69].

Описан катализитический H—D-обмен между  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{D}_2$  или  $\text{C}_6\text{D}_6$  и  $\text{H}_2$  в присутствии  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  (см. схему 2) [63, 107]. Изотопный обмен  $\text{Cp}_2\text{ReH}$  и  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo, W}$ ) с  $\text{D}_2\text{O}$  ускоряется в присутствии кислоты (за счет образования протонированных комплексов) [34, 62, 64].

### 8. Реакции гидридных комплексов с ненасыщенными молекулами

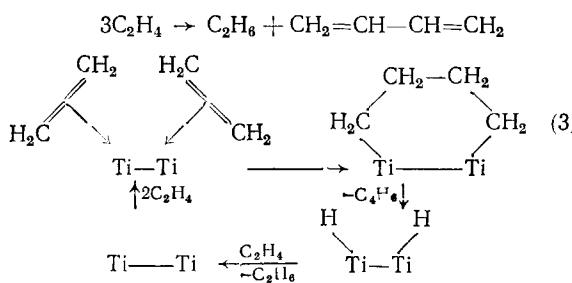
Взаимодействие ЦПД-гидридов ПМ с олефинами приводит к образованию алкильных комплексов. Титаноцен поглощает эквимолярные количества олефина [147, 148]; при этом полоса при  $1230 \text{ см}^{-1}$  исчезает [148]. Гидриды Zr(IV) вида  $\text{Cp}_2\text{ZrH}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$  дают соответственно комплексы  $\text{Cp}_2\text{ZrR}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})\text{Cl}$  [91, 149]. Присоединение этилена к  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{H})$  ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) [63], тетрафторэтилена к  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$  ( $\text{M}=\text{Mo, W}$ ) [150] и  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{H}$  [151] дает соответствующие этильные комплексы.

Сопряженные диены образуют соответствующие  $\pi$ -аллильные комплексы, как например, в случае  $(\text{Cp}_2\text{TiH})_2$  [18] и  $\text{CpMo}(\text{dppe})\text{H}_3$  [74]. Однако комплексы  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$  ( $\text{M}=\text{Cr, Mo, W}$ ) селективно гидрируют диены, превращаясь в  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  [152, 153]. Взаимодействие  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  с изопреноем приводит к гидрированию последнего и образованию комплекса  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Ph}$ , очевидно, путем окислительного присоединения бензола к  $\text{Cp}_2\text{W}$  [154].

Показано [155], что  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  легко присоединяется по связям  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  и  $-\text{N}=\text{N}-$ , давая соответственно  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{CR}=\text{CHR})$  и  $\text{CpMo}(\text{H})(\text{RN}\cdot\text{NHR})$ .

### 9. Катализическая активность гидридных комплексов

Катализическую активность проявляют лишь ЦПД-гидриды ПМ IV—V групп, в основном Ti и Zr. Сообщалось [156], что титаноцен является эффективным катализатором гидрирования олефинов, однако более позднее исследование [15] показало, что его активность на 3—4 порядка ниже, чем у систем  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  — металлалкил. В присутствии метилгидрополисилоксана титаноцен димеризует олефины [157]. Титаноцен и  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\sigma: \eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{TiCp}$  катализируют также реакцию превращения  $\text{C}_2\text{H}_4$  в бутадиен, протекающую, вероятно, через двойное  $\beta$ -элиминирование по механизму (3).



Катализаторами гидрирования являются также  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\sigma: \eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{TiCp}$  [124],  $(\text{Cp}_2\text{TiN})_2\text{H}_3$  [99], соединения циркония  $\text{Cp}_2\text{ZrH}_2$  [91, 149],  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{ZrCp}_2$  [21], легко присоединяющие олефин по связям M—H (см. предыдущий раздел 9).

Предполагается, что промежуточная частица  $\text{Cp}_2\text{TiH}$  (или  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})\text{Cl}$ ) является истинным катализатором в системах на основе  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  в сочетании с  $\text{AlR}_3\text{LiR}$ ,  $\text{MgRX}$ ,  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{HAl}(\text{NPr}_2)_2$  (в несolvатирующих растворителях) в реакциях гидрирования [15], внутримолекулярной циклизации циклодекатриена [157], гидрометаллирования олефинов [158] и т. п. Это предположение согласуется с фактом катали-

тической активности  $\text{Cp}_2\text{TiMe}$  после его обработки  $\text{H}_2$  [159]. Однако для систем, содержащих алюмогидриды, катализическое действие  $\text{Cp}_2\text{TiH}$  представляется сомнительным из-за образования очень устойчивых биметаллических комплексов с мостиковыми водородными связями [144].

Описано катализическое гидрирование  $\text{C}_2\text{H}_4$  на комплексе  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$  [63]. Следует отметить, что блокирование концевого атома водорода (за счет комплексообразования с  $\text{AlEt}_3$ ) ингибирует катализатор [160].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Green M. G. H., Jones D. J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1965, v. 7, p. 115.
2. Kaesz H. D., Saillant R. B. *Chem. Rev.*, 1972, v. 72, p. 231.
3. McCue J. P. *Coord. Chem. Rev.*, 1973, v. 10, p. 265.
4. Geoffrey G. L., Lehman J. R. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1977, v. 20, p. 189.
5. Борисов А. П., Махаев В. Д., Семененко К. Н. *Коорд. химия*, 1980, т. 6, с. 1139.
6. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
7. Гидриды переходных металлов. Ред. Мюнтертис Е. М.: Мир, 1975.
8. Davison A., Wreford S. S. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3017.
9. Guggenberger L. J. *Inorg. Chem.*, 1973, v. 12, p. 294.
10. Mills O. S., Paulus E. F. J. *Organomet. Chem.*, 1968, v. 11, p. 587.
11. Müller J., Dorner H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1973, v. 12, p. 843.
12. Koetzle T. F., Müller J., Tipton D. L., Hart D. W., Bau R. J. *Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 5631.
13. Bercaw J. E., Marvich R. H., Bell L. G., Brintzinger H. H. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 1219.
14. Fisher E. O. *Inorg. Synt.*, 1963, v. 7, p. 136.
15. Сараев В. В., Шмидт Ф. К., Рютина Н. М., Макаров В. А., Грузных В. А. *Коорд. химия*, 1977, т. 3, с. 1364.
16. Manriquez J. M., McAlister D. R., Sanner R. D., Bercaw J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 2716.
17. Green M. G. H., Silverthorn W. E. *Chem. Commun.*, 1971, p. 557.
18. Bercaw J. E., Brintzinger H. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 7301.
19. Manriquez J. M., Fagan P. J., Marks T. J. *Ibid.*, 1978, v. 100, p. 3939.
20. Fisher E. O., Hajner W., Stahl H. O. Z. anorg. allgem. Chem., 1955, B. 282, S. 47.
21. Pez G. P., Putnik C. F., Suib S. L., Sucky G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 6933.
22. Кириллова Н. И., Гусев А. И., Пасынский А. А., Стручков Ю. Т. *Ж. структ. химии*, 1974, т. 15, с. 288.
23. Jonas K., Wilke G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1969, v. 8, p. 519.
24. King R. B., Fronzaglia G. A. *Chem. Commun.*, 1965, p. 547.
25. King R. B., Fronzaglia G. A. *Inorg. Chem.*, 1969, v. 5, p. 1837.
26. Keppie S. A., Lapper M. F. J. *Organomet. Chem.*, 1969, v. 19, P15.
27. Van Dam E. M., Brent W. N., Silvion M. P., Skell P. S. J. *Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 465.
28. Jetz W., Graham W. A. G. *Ibid.*, 1969, v. 91, p. 3375.
29. Green M. G. H., Simpson S. J. J. *Organomet. Chem.*, 1979, v. 173, p. 287.
30. Davison A., McFarlane W., Pratt L., Wilkinson G. J. *Chem. Soc.*, 1962, p. 3653.
31. Oliver A. J., Graham W. A. G. *Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 2653.
32. Schrock R. R., Osborn J. A. *Ibid.*, 1970, v. 9, p. 2339.
33. Klingler R. J., Huffman J. C., Kochi J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 208.
34. Davison A., McCleverty J. A., Wilkinson G. J. *Chem. Soc.*, 1963, p. 1133.
35. Salzmann J. J., Mosimann P. *Helv. Chim. Acta*, 1967, B. 50, S. 1831.
36. Watt G. W., Baye L. J., Drummond F. O. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 1138.
37. Brintzinger H. H., Bercaw J. E. *Ibid.*, 1970, v. 92, p. 6182.
38. Watt G. W., Drummond F. O. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 5926.
39. Watt G. W., Drummond F. O. *Ibid.*, 1970, v. 92, p. 826.
40. Несмиянов А. Н., Леменовский Д. А., Федин В. П., Перевалова Э. Г. *ДАН СССР*, 1979, т. 245, с. 609.
41. Pez G. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 8072.
42. Федин В. П. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук, М.: МГУ, 1980.
43. Lappert M. F., Rilev P. I., Yarrow P. I. W. *Chem. Commun.*, 1979, p. 305.
44. Boekel C. P., Teuben J. H., Liefde Meier H. F. J. *Organomet. Chem.*, 1974, v. 81, p. 371.
45. Razumova G. A., Marin V. P., Andrianov Yu. A. *J. Organomet. Chem.*, 1979, v. 174, p. 67.
46. Разумова Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И. *ДАН СССР*, 1976, т. 231, с. 114.
47. Разумова Г. А., Марьин В. П., Корнева С. П., Андрианов Ю. А. *ДАН СССР*, 1976, т. 231, с. 626.
48. Reng M., Brubaker C. H. *Inorg. Chim. Acta*, 1978, v. 26, p. 231.
49. Geoffroy G. L., Bradley M. G. *J. Organomet. Chem.*, 1977, v. 134, C27.
50. Green M. G. H. *Preprints VIII Congress on Organometallic Chemistry*. Kyoto, Japan, 1977, № 3B08.
51. Berri M., Cooper N. J., Green M. G. H., Simpson S. J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, p. 29.

52. Elson I. H., Kochi J. K., Klabunde U., Manzer L. J., Parshall G. W., Tebbe F. N. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7374.
53. Fischer A. K., Wilkinson G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, v. 2, p. 146.
54. Smart J. C., Curtis C. J. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 3290.
55. Brintzinger H. H. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 6871.
56. Henrici-Olive G., Olive S. Angew. Chem. Int. Ed., 1968, v. 7, p. 386.
57. Vol'pin M. E., Belyi A. A., Shur V. B., Lyakhovetskii Yu. I., Kudryavtsev R. V., Bubnov N. N. J. Organomet. Chem., 1971, v. 27, C5.
58. Avijs T., Green M. G. H. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979, v. 1116.
59. King R. B., Efrati A. J. Chem. Commun., 1970, p. 1370.
60. Wehner H. W., Fisher E. O., Müller J. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 2258.
61. Marquet-Ellis H., Folcher G. J. Organomet. Chem., 1977, v. 131, p. 257.
62. Green M. G. H., Pratt L., McGlewerty J. A., Wilkinson G. J. Chem. Soc., 1961, p. 4854.
63. Tebbe F. N., Parshall G. W. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3793.
64. Green M. G. H., Pratt L., Wilkinson G. J. Chem. Soc., 1958, p. 3916.
65. Fischer E. O., Schmidt M. W. Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 99.
66. Davison A., Green M. G. H., Wilkinson G. J. Chem. Soc., 1961, p. 3172.
67. James B. D., Nanda P. K., Wallbridge M. G. H. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1979.
68. Fachinetti G., Fochi G., Floriani G. Chem. Commun., 1976, p. 230.
69. Koola J. D., Brintzinger H. H. Ibid., 1976, p. 388.
70. Wailes P. C., Weigold H. J. Organomet. Chem., 1970, v. 24, p. 405.
71. Gell K. J., Schwartz J. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3246.
72. Legzdins P., Martin D. T. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1250.
73. Green M. G. H., Knight J., Segal J. A. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, p. 2189.
74. Aviles T., Green M. G. H., Dias A. R., Romao C. Ibid., 1979, p. 1367.
75. Bulychev B. M., Soloveichik G. L., Kostenko A. L., Yakovleva N. A. Trans. Met. Chem., in press.
76. Antropiusova H., Hanus V., Mach K. Ibid., 1978, v. 3, p. 121.
77. Kapur S., Kalsotra B. L., Multani R. K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, v. 36, p. 932.
78. Labinger J. A., Kwai Sam Wong. J. Organomet. Chem., 1979, v. 170, p. 373.
79. Guggenberger L. J., Tebbe F. N. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7870.
80. Cooper N. J., Green M. G. H., Couldwell C., Prout K. Chem. Commun., 1977, p. 145.
81. Francis B. R., Green M. G. H., Luong-Thi T., Moser G. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 1339.
82. Green M. G. H., Luong-Thi T., Moser G. A., Packer J., Pettit F., Roe D. M. Ibid., 1976, p. 1988.
83. Bentfield F. W., Francis B. R., Green M. G. H., Luong-Thi-T., Moser G. A., Poland J. C. J. Less-Common Met., 1974, v. 36, p. 187.
84. Green M. G. H., Moreau J. J. E. J. Organomet. Chem., 1978, v. 161, C25.
85. Ballhausen C. J., Dahl J. P. Acta Chem. Scand. 1961, v. 15, p. 1333.
86. Alcock N. W. J. Chem. Soc., A, 1967, p. 2001.
87. Green J. C., Green M. G. H., Prout C. K. Chem. Commun., 1972, p. 421.
88. Lauher J. W., Hoffman R. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1729.
89. Bercaw J. E., Marvich R. H., Bell L. G., Brintzinger H. H. Ibid., 1972, v. 94, p. 1219.
90. Armor J. N. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 203.
91. Couturier S., Gautheron B. J. Organomet. Chem., 1978, v. 157, C61.
92. McCleverty J., Wilkinson G. Chem. Ind., 1961, p. 288.
93. Johnson M. P., Shriver D. F. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 301.
94. Storr A., Thomas B. S. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 2504.
95. Перевозчикова Н. В., Смирнов А. С., Сорокин Ю. А., Каплина Р. В., Додонов В. А. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 945.
96. Rosenblum M., Santer J. O. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 5517.
97. Pez G. P. Пат. США/3839381 (1973); РЖХим., 1975, 20Н97.
98. Armor J., Pez G. P. Пат. США 4046790 (1977); РЖХим., 1978, 11Н246.
99. Armor J. N. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 213.
100. Kenworthy J. J., Myatt J., Symons M. C. R. J. Chem. Soc., A, 1971, p. 1020.
101. Brintzinger H. H. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4305.
102. Wilson R. D., Koestle T. F., Hart D. W., Kvick A., Tipton D. L., Bau R. Ibid., 1977, v. 99, p. 1775.
103. Кириллова Н. И., Гусев А. И., Стручков Ю. Т. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, с. 473.
104. Guggenberger L. J., Meakin P., Tebbe F. N. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5420.
105. Schultz A. J., Stearby K. L., Williams J. M., Mink R., Stucky G. D. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 3303.
106. Broach R. W., Schultz A. J., Williams J. M., Brown G. M., Manriquez J. M., Marks T. J. Science, 1979, v. 203, № 4376, p. 172.
107. Barefield F. K., Parshall G. W., Tebbe F. N. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5234.
108. Macášek F., Mikulaj V., Drienowsky F. Coll. Czech. Chem. Commun., 1970, v. 35, p. 993.
109. Klasinga A. H., Teuben J. H. J. Organomet. Chem., 1978, v. 157, p. 413.
110. Otto E. E. H., Brintzinger H. H. Ibid., 1978, v. 148, p. 29.
111. Labinder J. A., Kwai Sam Wong, Schiedt W. R. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3254.
112. Порай-Кошиц М. А., Анцышкина А. С., Садиков Г. Г., Скрипкин Ю. В., Пасын-ский А. А., Острикова В. Н. Коорд. химия, 1979, № 5, с. 1103.
113. Gorloch M., Mason R. J. Chem. Soc., A, 1965, p. 304.
114. Deubzer B., Kaesz H. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3276.

115. Brunner H., Wailes P. C., Kaesz H. D. Inorg. Nucl. Chem., Letters, 1965, v. 1, p. 125.
116. Ариповский А. В., Булычев Б. М. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 2191.
117. Kurney V. J., Santer J., Rosenblum M., Richards J. H. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5249.
118. Тельной В. И., Рабинович И. Б., Кирьянов К. В., Смирнов А. С. ДАН СССР, 1976, т. 231, с. 903.
119. Calado J. C. G., Dias A. R., Martino J. A., Ribeiro da Silva M. J. Organomet. Chem., 1979, v. 174, p. 77.
120. Olthof J. Ibid., 1977, v. 128, p. 367.
121. Guggenberger L. J., Tebbe F. N. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4137.
122. Стручков Ю. Т., Словохотов Ю. А., Яновский А. И., Федин В. П., Леменовский Д. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 1421.
123. Couldwell C., Prout K. Acta Cryst., 1979, v. B35, p. 335.
124. Pez G. P., Kwan S. S. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 8079.
125. Gell K. I., Schwartz J. Chem. Commun., 1979, p. 244.
126. Ellis J. E., Faltynek R. A., Hentges S. G. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 626.
127. Stewart R. P., Okamoto N., Graham W. A. G. J. Organomet. Chem. 1972, v. 42, p. C32.
128. Kalck P., Pince R., Poieblanc R., Poussel J. Ibid., 1970, v. 24, p. 444.
129. Kalck P., Poieblanc R. Ibid., 1969, v. 19, p. 115.
130. Graham W. R. G., Hoyano J. K. Chem. Commun., 1977, p. 1029.
131. Fischer E. O., Wehner H. W. Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 454.
132. Green M. G. H., Knight J., Mitchard L. C., Roberts G. G., Silverton W. E. Chem. Commun., 1971, p. 1619.
133. Simpson K. A. Doctoral Diss. Univ. of Alberta, 1973; цит. по Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 1113.
134. Smith R. A., Bennet M. J. Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 1113.
135. Manoilovic-Muir L., Muir K. W., Ibers J. A. Inorg. Chem., 1970, v. 9, 447.
136. Smith R. A., Bennet M. J. Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 1118.
137. Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J., Woldt R. Angew. Chem. Int. Ed., 1980, v. 19, p. 390.
138. Flamini A., Cole-Hamilton D. J., Wilkinson G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, p. 454.
139. Turner H. W., Simpson S. J., Anderson R. A. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2782.
140. Labinder J. A., Kimadina K. H. J. Organomet. Chem., 1978, v. 155, p. C25.
141. Razwaev G. A., Latyaeva V. N., Vishinskaya L. I., Samarina T. P. Ibid., 1979, v. 164, p. 41.
142. Piper T. S., Wilkinson G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, v. 3, p. 104.
143. Cooper P. L., Green M. G. H. Z. Naturforsch., 1964, B. 19, S. 652.
144. Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М. Успехи химии, в печати.
145. Green M. G. H., Wilkinson G. J. Chem. Soc., 1958, p. 4314.
146. Simpson S. J., Turner H. W., Andersen R. A. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7728.
147. Shikata K., Yokogawa K., Matsumura J., Asuma K. J. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 68, p. 1260.
148. Pez G. P. Chem. Commun., 1977, p. 560.
149. Wailes P. C., Weigold H., Bell A. P. J. Organomet. Chem., 1972, v. 43, C34.
150. Treichel P. M., Morris J. H., Stone F. G. J. Chem. Soc., 1963, p. 720.
151. Green M. G. H., Stear A. N. Z. Naturforsch., 1965, B. 20, S. 812.
152. Miyake A., Kondo H. Angew. Chem. Int. Ed., 1968, v. 7, p. 631.
153. Miyake A., Kondo H. Ibid., 1968, v. 7, p. 880.
154. Green M. G. H., Knowles P. J. Chem. Commun., 1970, p. 1677.
155. Otsuka S., Nakamura A., Minamida H. Ibid., 1969, p. 1148.
156. Shikata K., Yokogawa K., Nakao S., Asuma K. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1965, v. 68, p. 1248.
157. Antropiusova H., Mach K., Haňus V., Tureček F., Sedmera P. React. Kinet. Catal. Letters, 1979, v. 10, p. 297.
158. Ashby E. C., Noding S. P. J. Organomet. Chem., 1979, v. 177, p. 117.
159. Klei E., Teuben J. H. Ibid., 1980, v. 188, p. 97.
160. Tebbe F. N. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5412.

Институт новых химических  
проблем АН СССР, Черноголовка,  
Московская область  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова