

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 циклопентадиенильные группы, на характеристики связи металл — водород. Обсуждена возможность стабилизации связи М—Н σ -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 σ -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). Неослабевающий 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 М—Н, являются π -акцепторные (СО, NO, фосфины, фосфиты, арсины и т. п.) и π -донорные группы (η -C₅H₅ и родственные им группы и, в меньшей степени, арсины). Для π -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 обзорах [1—5].

Большинство описанных биметаллических гидридных комплексов содержит циклопентадиенильные (ЦПД) лиганды. Бис-ЦПД-гидриды ПМ ранее обсуждались в обзорах [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 (η : σ =C₅H₅)-группами или фульваленовым лигандом (η -C₅H₅— η -C₅H₅). Определенный интерес в этой связи представляют также менее стабильные моно-ЦПД-гидриды типа CrML₃H_n и CrML₂H_n изоэлектронные бис-ЦПД-гидридам Cr₂M'H_n, а также полученные недавно гидриды ПМ, стабилизированные σ -донорными лигандами (N- или O-содержащими группами).

В литературе описаны гидриды, содержащие одну, две и три циклопентадиенильные 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 $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_n$, где $n=1-3$, так называемые бисметаллоценовые гидриды. Связь $\text{M}-\text{H}$ в последних образуется в результате сопровождающейся димеризацией перегруппировки в нестойком металлоцене Cr_2M с гидридным переносом от C_5H_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]).

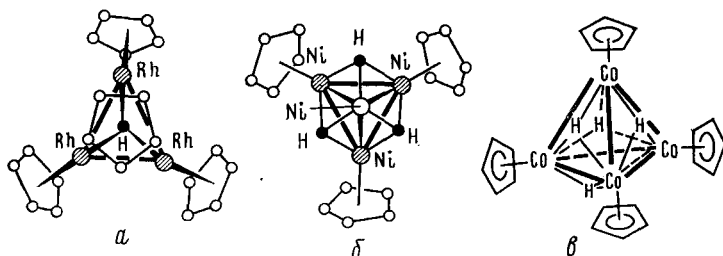


Рис. 1. Строение моноциклопентадиенилгидридов: а — $\text{Cr}_4\text{Rh}_3\text{H}$ [10], б — $\text{Cr}_4\text{Co}_4\text{H}_4$ [11], в — $\text{Cr}_4\text{Ni}_4\text{H}_3$ [12]

Неустойчивые моно-ЦПД-гидриды ПМ стабилизируются либо присоединением двух- и в некоторых случаях одноэлектронных лигандов, либо путем образования кластеров. Так, известны кластеры состава $\text{Cr}_4\text{Rh}_3\text{H}$ [10], $\text{Cr}_4\text{Co}_4\text{H}_4$ [11] и $\text{Cr}_4\text{Ni}_4\text{H}_3$ [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 $\text{CrM}(\text{AgH})\text{N}_n$, CrML_3H_n , CrML_2H_n и CrMLXH_n , где $n=1-3$, L — двухэлектронный лиганд, X — одноэлектронный лиганд. Эти соединения изоэлектронны бис-ЦПД-гидридам Cr_2Mn_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

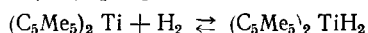
Методы получения ЦПД-гидридов в общем те же, что и для других гидридов ПМ, стабилизированных π -акцепторными лигандами. Источниками гидридного водорода могут служить молекулярный водород, циклопентадиенильные группы, гидриды и алкильные соединения переходных металлов и бора, соединения с подвижными атомами 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]¹.

1. Реакции с участием молекулярного водорода

1а) Окислительное присоединение

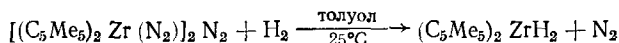
Водород обратимо присоединяется к перметилтитаноцену $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}$, давая дигидрид титана (IV) [13]:



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

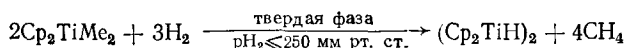
Описана реакция хромоцена с СО и Н₂ при повышенном давлении, приводящая к образованию CrCr(CO)₃H [14]. Образование анионного комплекса Cr₂TiH₂⁻Na⁺ в системе Cr₂TiCl₂—нафталид Na в атмосфере Н₂ также, вероятно, протекает как окислительное присоединение Н₂ к нестойкому Cr₂Ti с последующим восстановлением [15].

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

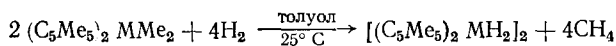


1б) Гидрогенолиз σ-связи металл — углерод

Связь металл — алкил в некоторых случаях очень легко расщепляется водородом с образованием связи М—Н. Так, Cr₂TiMe₂ реагирует с водородом уже при пониженном давлении, а при повышении давления до рН₂ > 250 мм рт. ст. реакция приобретает взрывной характер [18]:



Аналогичная реакция описана для (C₅Me₅)₂MMe₂, где М=U, Th [19]:



1в) Гидрогенолиз связи металл — металл

Реакция расщепления связи металл — металл водородом описана лишь для ЦПД-карбониллов металлов VI группы. В работе [20] CrCr(CO)₃H получен при действии Н₂ на [CrCr(CO)₃]₂ при 150 ат и 70° С. Аналогичная реакция с соединением молибдена протекает в еще более жестких условиях [14].

2. Реакции окислительного присоединения соединений типа Н — Z

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

2а) Окислительное присоединение углеводородов

При восстановлении Cr₂ZrCl₂ металлическим натрием в ТГФ в присутствии нафталина образуется нафтилгидридный комплекс Cr₂Zrμ(H) · μ(2η¹:2η²-C₁₀H₈)ZrCr₂, по-видимому, через присоединение нафталина к метастабильному Cr₂Zr [21].

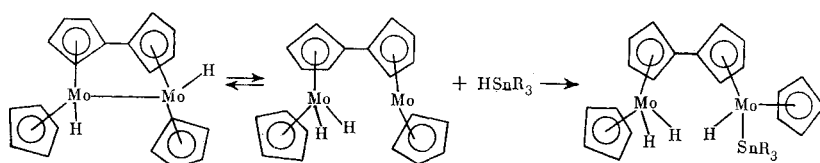
ЦПД-гидриды ПМ получены также окислительным присоединением цикlopentadiена. Так, фотохимическая реакция CrNb(PPh₃)₂(CO)₂ с C₅H₆ дает дигидрид CrNb(PPh₃)₂(CO)H₂, изоэлектронный Cr₂MoH₂ [22]. Аналогичная реакция описана для Ni[P(C₆H₁₁)₃]₂ [23] и M(CO)₃ · (NCCN₃)₃, где М=Cr, Mo, W [24—26]. Продуктами взаимодействия являются соответственно CrNi[P(C₆H₁₁)₃]H и (C₅R₅)M(CO)₃H (R=H, Me).

При взаимодействии атомарных металлов М=Mo, W с избытком цикlopentadiена образуются Cr₂MH₂ с W выходом 40—50%. Возгонка продуктов реакции атомарного W со смесью цикlopentadiен — арен дают комплексы CrW(ArH)H [27].

2б. Окислительное присоединение гидридов элементов подгруппы германия

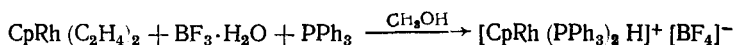
Фотохимическая реакция ЦПД-карбониллов Mn, Fe, Co, а также арен-карбонила Cr, с HSiCl₃ с выделением СО дает ЦПД-гидриды, содержащие связь М—Si [28]. Описано также взаимодействие HSnR₃ с

$(\text{CrMoH})_2(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4)$, приводящее к образованию $(\text{CrMoH}_2)_\mu-(\text{C}_5\text{H}_4) \cdot (\text{CrMo}(\text{H})\text{SnR}_3)$, вероятно, путем окислительного присоединения к Мо (II) [29]:



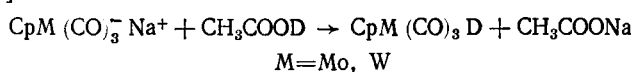
3. Протонирование цикlopentadiенильных соединений переходных металлов

Обладающие неподеленными парами электронов ЦПД-гидриды ПМ VI—VIII групп реагируют с кислотами Бренстеда с образованием связи М—Н (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 Cr_2Mn_n ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Tc}$), а также ферроцен дают устойчивые ионные комплексы $\text{Cr}_2\text{Mn}_{n+1}^+ \text{X}^-$. В аналогичную реакцию вступают $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$ [30] и $\text{CrIr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ [31], образуя нестойкие гидрид-катионы. Описана реакция протонирования, сопровождающаяся замещением лиганда [32]:



Протонирование биядерных ЦПД-карбониллов ПМ дает биядерные гидридокомплексы состава $[\text{CrM}(\text{CO})_3]_2\text{H}^+\text{X}^-$, $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ и $[\text{CrM}(\text{CO})_2]_2 \cdot \text{H}^+\text{X}^-$, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$ [30]. Комплекс состава $(\text{Cr}_2\text{WH})_2\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ получен электрохимическим восстановлением Cr_2WH_2 в ацетонитриле [33]. Во всех этих комплексах, по-видимому, реализуется линейный мостик М—Н—М [33].

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



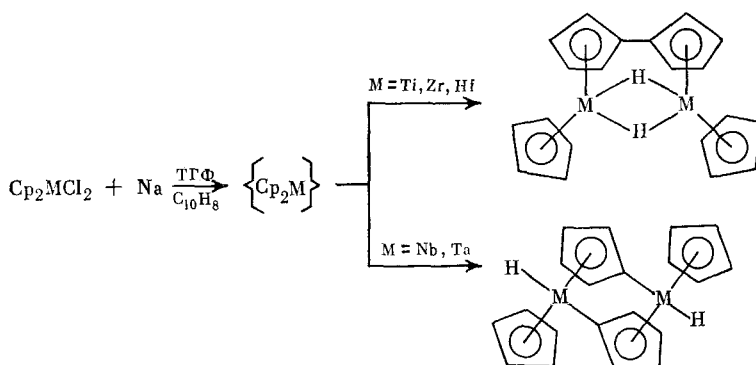
4. Реакции восстановления цикlopentadiенильных соединений переходных металлов

Мягкое восстановление бис-ЦПД-гидридов Cr_2Mn_n , где $n=2, 3$, в некоторых случаях приводит к образованию соединений $\text{Cr}_2\text{Mn}_{n-1}$. Более глубокое восстановление приводит к образованию неустойчивых металлоенов Cr_2M , которые претерпевают быструю перегруппировку с внедрением металла по связи Н—С ЦПД-группы, дающую димерные бисметаллоценовые гидриды.

4а) Восстановление щелочными металлами

Восстановление Cr_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 каталитическими количествами нафталина [39]. При -80°C реакция приводит к образованию комплекса $\text{CrTi}\mu-(\sigma:\eta-\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiCr}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ [41]. Обработка последнего толуолом дает несольватированный комплекс; автор работы [41] не исключает возможности реализации в нем связи $\text{Ti}-\text{H}$. Образование в ходе этой реакции промежуточного мономерного Cr_2M показано методом ЭПР на примере ниободена [40].



Обработка ниобцена $\text{CrNb}(\text{H})(\mu=\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Nb}(\text{H})\text{Cr}_2$ нафталидом натрия дает анионный комплекс $\text{Na}_2[\text{CrNb}(\text{H})(\mu-\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ [42]. Аналогичная реакция описана для соединений титана Cr_2TiR_2 [43].

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

Фотолиз и термическое разложение Cr_2MR_2 ($\text{M}=\text{Ti, Zr}$) и Cr_2MH_2 ($\text{M}=\text{Mo, W}$) приводит к образованию бисметаллоценовых гидридов. На путь реакции и состав конечных продуктов существенное влияние оказывает природа растворителя.

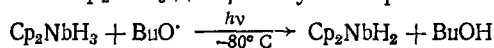
Термическое разложение Cr_2MR_2 ($\text{M}=\text{Ti, Zr, V}$) обычно сопровождается миграцией атомов водорода ЦПД-колец к атомам ПМ и отщеплением группы RH [44–47]. При этом образуется смесь продуктов, содержащих π , σ -связанные группы C_5H_4 и, возможно, связи $\text{M}-\text{H}$ [45]. Частичное сохранение бис-ЦПД-структуры отмечено лишь в случае ванадия [47]. В отличие от термоллиза фотолиз Cr_2TiPh_2 протекает по радикальному механизму [48]. При этом в сольватирующих растворителях образуется бис-ЦПД-гидрид титана, а в инертных — метастабильный Cr_2Ti , который в атмосфере CO превращается в $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ [48].

При облучении ($\lambda=366$ нм) раствора Cr_2MoH_2 в изеооктане образуется полимерный продукт $[\text{Cr}_2\text{Mo}]_x$ неустоявшегося строения [49]. Замена растворителя изеооктана на этиловый спирт [50] или толуол [51] приводит к получению биядерного соединения $\text{CrMo}\mu-(\sigma:\eta-\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MoCr}$, возможно, за счет стабилизации промежуточного мономерного соединения Cr_2Mo растворителем. Фотолиз Cr_2WH_2 и Et_2O дает $(\text{CrWH})_2\mu=(\sigma:\eta-\text{C}_5\text{H}_4)_2$, а в тетраметилсилане — *цис*- и *транс*-($\text{CrWH})\mu-(\sigma:\eta-\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CrWCH}_2\text{SiMe}_3)$ [50, 51]. Отметим также, что термическое разложение $\text{Cr}_2\text{W}(\text{Me})\text{H}$ в циклогексане приводит к образованию изомеров $(\text{CrWH})\mu-(\sigma:\eta-\text{C}_5\text{H}_4)_2(\text{CrWMe})$ [51].

4в) Электрохимические и другие реакции восстановления

Электролизом Cr_2WH_2 при контролируемом потенциале получен гидрид трехвалентного вольфрама Cr_2WH в виде комплекса с фенантрахиномом. Аналогичным путем получены катионы $[\text{Cr}_2\text{W}(\text{R})\text{H}]^+$ и $(\text{Cr}_2\text{WH})_2\text{H}^+$ [33].

Гидриды Nb (IV) и Ta (IV), идентифицированные методом ЭПР, получены при обработке Cr_2MH_3 ди-*трет*-бутилперекисью [52]:



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

Обменная реакция CrNa с соединениями ПМ в низших степенях окисления может служить методом получения бисметаллоценовых гидридов через промежуточную стадию образования Cr_2M . Так, реакции с уча-

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

5. Использование алкильных и гидридных соединений непереходных металлов и бора

Препаративное 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 , $\text{LiAlH}(\text{OBU}^t)_3$, $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$, 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 металл — галоген или псевдогалоген, которые обмениваются на группы ЭН_4^- или H^- . Во всех случаях реакция протекает через промежуточную стадию образования более или менее стойких биметаллических комплексов с мостиковыми связями $\text{M}-\text{C}-\text{Э}$ или $\text{M}-\text{H}-\text{Э}$. Образование связи металл — водород при этом происходит по трем основным механизмам: отщепление олефина из связи $\text{M}-\text{C}$; гомолитическое расщепление бор- или алюмогидридной группы ЭН_4^- ; гидролиз мостиковых $\text{M}-\text{H}-\text{Э}$ или прямых $\text{M}-\text{Э}$ -связей.

5а) Элиминирование олефина из металлалкильных комплексов

При взаимодействии Cr_2TiCl_2 или Cr_2TiCl с литий- или магнийорганическими соединениями методом ЭПР зафиксировано наличие в растворе анионных комплексов $\text{Cr}_2\text{TiH}_2-\text{M}^+$, где $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{MgX}$ [55—57]. Показано, что источником водорода являются алкильные группы [57].

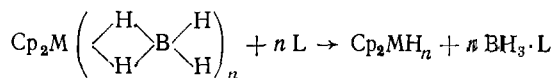
Последовательная обработка $\text{CrCO}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{I}_2$ изопропилмагнийбромидом и HPF_6 в ТГФ дает катионный комплекс $[\text{CrCo}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{H}]^+ \cdot [\text{PF}_6]^-$ [58]. Аналогично получают тетрафенилциклобутadiеновый комплекс $\text{CrMo}(\text{CO})(\text{C}_6\text{Ph}_4)\text{H}$ [59]. Необычная фотохимическая реакция WCl_6 с циклогексaдиеном-1,3, CrMgBr и *изо*- PrMgBr в среде Et_2O дает комплекс $\text{CrW}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{H}$ [60].

5б) Расщепление BH_{4-n}^- - и $\text{AlH}_{4-n}\text{X}_n^-$ -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 Cr_3UCl с LiBHET_3 или LiAlH_4 приводит к образованию сольватированного Cr_3U , предположительно через промежуточный нестойкий $\text{Cr}_3\text{UH} \cdot \text{L}$ [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 Cr_2NbH_2 необходимо высокое (800 ат) давление H_2 над реакционной смесью [63], а для синтеза Cr_2MoH_2 или Cr_2WH_2 понижение температуры до $-100 \div -120^\circ$. Описано применение NaBH_4 для получения $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{H}$ [66] и $\text{CrRu}(\text{CO})_2\text{H}$ [34] из соответствующих галогенидов.

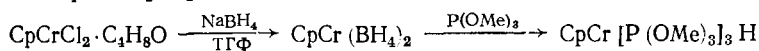
В некоторых случаях образующиеся ЦПД-боргидриды ПМ претерпевают гомолитическое расщепление только при действии более сильных оснований Льюиса:



Например, $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$ взаимодействует со стехиометрическими количествами NMe_3 с образованием $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{H})\text{BH}_4$ ($\text{NMe}_3:\text{Zr} \approx 1:1$) и $\{\text{Cr}_2\text{ZrH}_2\}_n$.

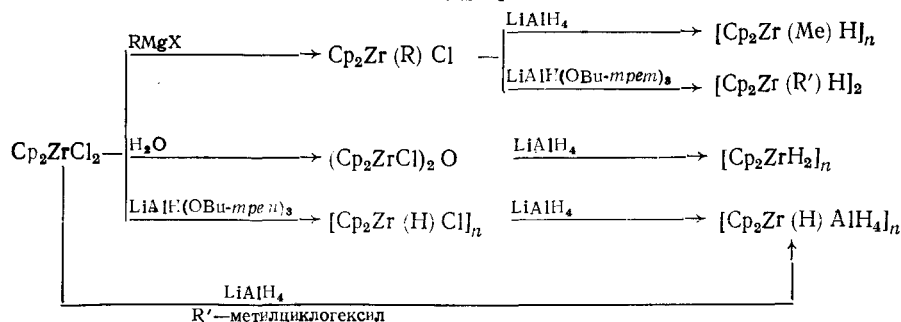
($\text{NMe}_3 : \text{Zr} = 2 : 1$) [67]. Отметим, что Cr_2TiBH_4 в эту реакцию не вступает [67]. Описано, однако, расщепление BH_4^- -группы в этом соединении под действием NEt_3 в присутствии CO ; при этом был получен $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ [68].

Расщепление 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 LiAlH_4 или $\text{LiAlH}(\text{OBU}^t)_3$ [70, 71] (схема 1).

Схема 1

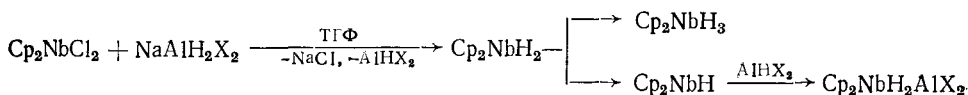


Описано получение комплексов $\text{CrM}(\text{NO}_2)\text{H}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) обработкой соответствующих хлоридов $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ в толуоле [72]. Аналогичным путем синтезированы $\text{CrMo}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{H}$ [73] и $\text{CrMo}(\text{dppe})\text{H}_3$ [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 TiH_2Al не разрушается даже при действии NEt_3 [75]. Проведение реакции Cr_2TiCl_2 с LiAlH_4 в несольватирующих растворителях (олефинах) дает фульваленовые гидриды ($\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{—}\eta\text{-C}_5\text{H}_4$) $[\text{CrTi}(\text{X})(\text{Y})\text{TiCr}]$, где $\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{Cl}$ [76].

Описана также гетерогенная обменная реакция с участием NaNH : из хлоридов при 100°C в ТГФ в течение 5—6 ч получен Cr_3CeH , а также бис-инденилгидрид церия (IV) [77].

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

Взаимодействие Cr_2NbCl_2 с NaAlH_2X_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Et}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$) дает эквимольную смесь Cr_2NbH_3 и $\text{Cr}_2\text{NbH}_2\text{AlX}_2$ [78]. В случае $\text{X} = \text{H}$ со временем образуется только $\text{Cr}_2\text{NbH}_2\text{AlH}_2$, а проведение реакции в присутствии CO , PR_3 , C_2H_4 дает $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{H})\text{L}$ с выходом не более 50% ($\text{Cr}_2\text{NbH}_2\text{AlH}_2$ не реагирует с PR_3). Предполагают, что эта реакция идет по схеме, включающей диспропорционирование дигидрида Nb (IV) [78]:



Гидролиз реакционной смеси, а также индивидуального $\text{Cr}_2\text{NbH}_2\text{AlH}_2$ дает Cr_2NbH_3 с высоким выходом. Гидролиз идет асимметрично: реакция с D_2O дает изомеры $\text{Cr}_2\text{NbH}_2\text{D}$ и OD -группы у атома Al [78].

Мягкий гидролиз комплекса $[\text{CrTi}(\eta\text{-H})(\eta\text{-H}_2\text{AlEt}_2\text{TiCr})(\text{C}_{10}\text{H}_8)]$ дает стабильный титаноцен с выходом 70% [79]. Описано получение катиона $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrMo}(\text{H})(\text{OH})\text{MoCr})^+$ обработкой «бисметаллоценовых гидридов» молибдена водным раствором HPF_6 [51, 80]. Помимо гидролитического расщепления мостиковых водородных связей ЦПД-гидриды ПМ образуются и при расщеплении связей переходный металл — непереход-

ный металл. При этом OH^- -группы связываются с более электроположительным атомом. Так, гидролиз комплексов молибдена $[\text{Cr}_2\text{Me}(\text{H})\text{Li}]_4$, $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{H})\text{MgBr} \cdot 2\text{TГФ}$ и других, содержащих связи $\text{Mo}-\text{Mg}$ и $\text{Mo}-\text{Al}$, с высоким выходом дает Cr_2MoH_2 [81—83]. Аналогичная реакция описана для $\text{Cr}_2\text{Ta}(\text{H})_2\text{Li}$ [84].

III. ГИДРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ σ -ДОНОРНЫМИ И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

1. Бисциклопентадиенилгидриды переходных металлов

По данным квантовохимических расчетов молекул Cr_2ML_n , где $n=1-3$ [85—88], атом металла в фрагменте Cr_2M 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 σ -связывающего лиганда, к каковым относится гидридолиганд, при заполненных электронами орбиталях $1a_1$ (и b_2) наблюдается симметричная структура с лигандом, расположенным на оси z . Для незаполненных орбиталей более энергетически выгодно перекрывание с низколежащими

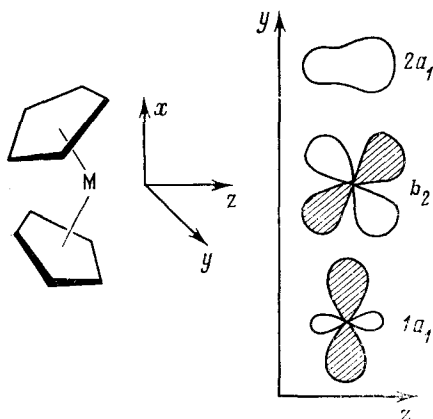


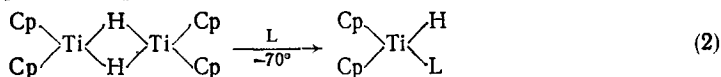
Рис. 2. Схематическое изображение валентных орбиталей атома металла в фрагменте Cr_2M [88]

орбиталями и нахождение лиганда между осями y и z [88]. В случае двух лигандов $2a_1$ - и b_2 -орбитали дают две эквивалентные МО, что близко к модели Алкока [86]; для соединений Cr_2ML_3 лиганды образуют системы AB_2 , что согласуется с ранней моделью Бальхаузена и Даля [85]. Для большинства изученных соединений соблюдается правило 18-ти электронов [88].

Соединения Cr_2MH_n , где $n=1-3$, являются типичными ковалентными соединениями. Их физико-химические свойства приведены в табл. 1.

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

$[\text{Cr}_2\text{TiH}]$ облегчается за счет энергетических факторов [88] и, видимо, осуществляется посредством водородных мостиков. В ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения концевых связей $\text{Ti}-\text{H}^\delta$; однако наблюдаются полосы поглощения при 1450 и 1140 см^{-1} , относящиеся к валентным асимметричным колебаниям мостиковых связей $\text{Ti}-\text{H}-\text{Ti}$ в $(\text{Cr}_2\text{TiH})_2$ и $(\text{Cr}_2\text{TiH})_x$ соответственно [18]. Действие более сильных, чем гидридный водород, доноров электронов (ТГФ, RPh_3) приводит к гомолитическому расщеплению водородных мостиков и образованию нестойких мономерных гидридов $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{H})\text{L}$ [18]:



Наличие вакантной орбитали является, очевидно, причиной образования в полимерной форме бисциклопентадиенилгидрида циркония (IV) Cr_2ZrH_2 и родственных ему $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{H})\text{X}$, 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 $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{H})\text{R}$,

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства бисциклопентадиенилгидридов переходных металлов

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

* Практически нерастворим в органических растворителях.

** Вероятно, полоса поглощения $\nu(M-H-N)$.

*** 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 см^{-1} для $X=Cl$, 1500 и 1310 см^{-1} для $X=Me$ [70]. Соединение $Cr_2Zr(H)BH_4$ является мономером, содержащим концевые связи $Zr-H$ [67].

В ИК-спектре биядерного нафтилгидридного комплекса $Cr_2Zr\mu-(H)\mu-(2-\eta^1:1-2\eta^2-C_{10}H_7)ZrCr_2$ отсутствуют полосы поглощения $\nu(Zr-H)$ [21]. При проведении рентгеноструктурного анализа (рис. 3а) атом Н локализовать не удалось [21], однако его присутствие следует из стереохимических соображений, данных ЯМР (табл. 1) и химических свойств (реакции с CH_3I , HCl) [21, 97].

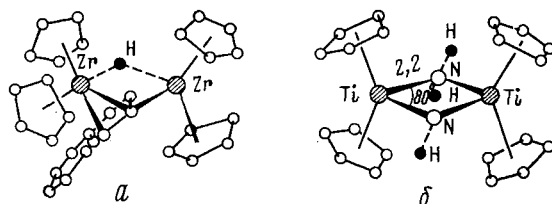


Рис. 3. Молекулярная структура: а — $Cr_2Zr\mu-(H)\mu-(C_{10}H_7)ZrCr_2$ [21], б — $(Cr_2TiN)_2H_3$ [90]

Необычный комплекс состава $(Cr_2TiN)_2H_3$ получен при обработке $Cr_2Ti\mu(\sigma:\eta-C_5H_4)TiCr$ аммиаком. Реакция сопровождается выделением 1 моля H_2 и протекает также при замене NH_3 на первичные и вторичные амины [90, 98]. По результатам рентгеноструктурного анализа [90], молекула комплекса содержит обычные клинообразные сэндвичи Cr_2Ti и плоский металлоцикл TiN_2Ti (атомы Н локализовать не удалось). В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения $\nu(N-H)$ и $\nu(Ti-H)$. Полоса при 1585 см^{-1} , смещающаяся при замене ^{14}N на ^{15}N и H на D в исходном аммиаке, относится, по-видимому, к колебанию связи $Ti-H-N$. Химические свойства $(Cr_2TiN)_2H_3$ несомненно указывают на гидридный характер всех атомов Н, 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 $Cr_2TiH_2-M^+$, где $M=Li, Na$ [55—57, 100] и $Cr_2TiHCl-M^+$ [15]. Связь $Ti-H-M$ в них носит в значительной степени ковалентный характер; степень ковалентности увеличивается в ряду $Na < Li < MgX < AlCl_3 < AlH_3$ [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 Cr_2NbH_3 и Cr_2TaH_3 довольно близки по свойствам, различаясь лишь по реакционной способности: Cr_2NbH_3 гораздо активнее, чем Cr_2TaH_3 , что согласуется с достаточно жесткими условиями его синтеза [63]. Все три валентные орбитали фрагмента Cr_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 $\nu(Ta-H^*)$, полагают, что связь $Ta-H$ в Cr_2TaH_3 носит в значительной степени ионный характер. ЯМР-спектр Cr_2MN_3 в области сильных полей состоит из триплета (A) и дублета (B_2) (табл. 1) с соотношением интенсивностей 1:2, что соответствует

ТАБЛИЦА 2

Параметры спектров ЭПР бисциклопентаденилгидридов переходных металлов

Соединение	Растворитель	g -фактор	Мультиплетность сигнала	a_H , Гс	a_M , Гс	a_H^{CP} , Гс	Ссылки
$Cr_2TiH \cdot OC_4H_9$	ТГФ	—	дублет	11,6	—	0,4	[18]
$Cr_2TiH \cdot PPh_3$	ТГФ	1,992	дублет дублетов	10,5	—	0,41	[15, 18]
$Cr_2TiH \cdot P(n-Bu)_3$	C_6H_6	1,992	дублет дублетов	10,7*	—	0,40	[15]
$Cr_2TiHCl-Li^+$	C_6H_6	1,983	дублет	7,0	—	—	[15]
$Cr_2TiHCl-Na^+$	C_6H_6	1,983	дублет	9,1	—	—	[15]
$Cr_2TiH_2-Li^+$	ТГФ	1,994	триплет кватетов	9,8	—	0,27	[56]
$Cr_2TiH_2-Li^+$	Et_2O	1,994	триплет кватетов	9,5	—	—	[15]
$Cr_2TiH_2-Li^+$	Et_2O	1,992	триплет	8	6,5	—	[55]
$Cr_2TiH_2-Na^+$	ТГФ	1,993	мультиплет	10,1	7,2	—	[15]
$Cr_2TiH_2-Na^+$	ТГФ	1,994	мультиплет	9,8	7,4	—	[56]
$Cr_2TiH_2-MgBr^+$	Et_2O	1,993	триплет	7,8**	—	0,39	[15, 101]
Cr_2NbH_2	C_6H_6	2,010	децет триплетов	11,7***	45,9	—	[52]
$Cr_2Nb(H)Bu-трет$	C_6H_6	2,001	децет дублетов	11,6	68,5	—	[52]
Cr_2TaH_2	C_6H_6	2,006	октет	****	66	—	[52]
Cr_2WH *****	CH_3CN	—	—	1,9	—	—	[33]

* $a_D=1,7$ Гс.** $a_D=2,4$ Гс (квинтет).*** $a_D<2$ Гс

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

***** В комплексе с фенантрахиномом.

Результаты структурных исследований бисциклопентадиенилгидридов переходных металлов

Соединение	M-C ₅ H ₅ , Å	M-центр, Å	ω°,	M-H ₁ , Å	M-H' ₁ , Å	M-H ₂ , Å	∠H ₁ MH' ₁ , °	∠H ₁ MH ₂ , Å	Ссылка
Cr ₂ NbH ₃	2,37	2,06	141	1,65	1,76	1,65	126	65	[102]
Cr ₂ Nb(H)CO	2,36	2,04	143	1,5	—	—	90	—	[103]
Cr ₂ TaH ₃	2,39	2,07	140	1,77	1,78	1,78	125,8	63	[102]
Cr ₂ MoH ₂	2,28	1,94	145,8	1,69	1,69	—	75,5	—	[105]
Cr ₂ WH ₃ +Cl-	2,26	1,87	148,2	—	—	—	—	—	[102]
(Cr ₂ WH) ₂ H+ClO ₄ -	—	—	145,6	—	—	1,8	—	—	[33]
[(C ₅ Me ₅) ₂ ThH ₂] ₂	—	—	—	2,29	2,29	2,03	—	58	[106]

системе протонов АВ₂ [92]. Спектроскопические данные недавно были подтверждены структурными исследованиями [102] (рис. 4а, табл. 3).

Оба тригидрида Cr₂MH₃ проявляют сильную тенденцию к отщеплению молекулы водорода [107], что согласуется с результатами масс-спектрометрического изучения Cr₂TaH₃ (основной пик соответствует иону C₁₀H₁₁Ta⁺) [108].

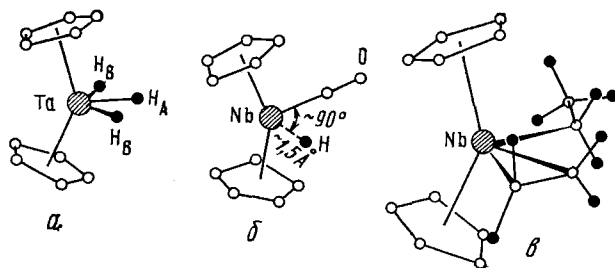
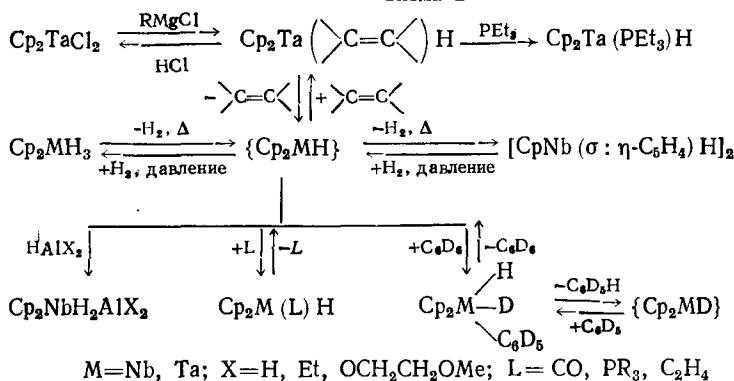


Рис. 4. Молекулярная структура: а — Cr₂MH₃ (M=Nb, Ta) [102], б — Cr₂Nb(CO)H [103], в — Cr₂Nb(C₂H₄)C₂H₅ [104]

Нагревание Cr₂NbH₃ в отсутствие лиганда приводит к образованию ниобоцена [63]. Эта реакция, так же как и другие, представленные на схеме 2, проходит через стадию образования нестойкого Cr₂NbH [63, 78]

Схема 2



Образованием промежуточного Cr₂TaH объясняют и H—D-обмен C₆D₆ с H₂ в присутствии Cr₂TaH₃ [63, 107].

Нагревание Cr₂Nb(Ta)H₃ с PR₃, CO или олефинами дает комплексы состава Cr₂M(H)L, в которых неподеленная пара электронов занимает одну из валентных орбиталей (очевидно, 1a₁) фрагмента Cr₂M [63, 109].

Спектроскопические характеристики комплексов бисциклопентадиенилгидридов металла с π -акцепторными и π -донорными лигандами

Соединение	$\nu(M-H)$, см ⁻¹	$\Delta\nu(M-H)$, см ⁻¹	τ_{MH} , м. д.	$\Delta\tau_{MH}$, м. д.	Ссылки
$Cr_2Nb(H)CO$	1695	-15	16,39	+2,67	[63]
$Cr_2Ta(H)CO$	1750	0	16,80	+2,62	[63]
$Cr_2Nb(H)PMe_3$	1635	-75	17,84	+4,12	[63]
$Cr_2Nb(H)PEt_3$	1650	-60	17,69	+3,97	[63]
$Cr_2Ta(H)PEt_3$	1705	-45	19,54	+6,52	[63]
$Cr_2Nb(H)(C_2H_4)$	1735	+25	12,95	-0,77	[63]
$Cr_2Ta(H)$ (олефин)	1750-1700	0÷50	—	—	[109]
$(C_5Me_5)_2ZrH_2(CO)$	—	—	8,93	+5,37	[16]
$(C_5Me_5)_2ZrH_2(PF_3)$	—	—	9,45	+5,89	[16]

В комплексах $Cr_2Nb(Ta)HL$ при $L=PR_3$, CO (π -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 π -донорного лиганда — этилена порядок смещения обратный (табл. 4).

Рентгеноструктурный анализ показал [103], что в молекуле $Cr_2Nb(H)CO$ карбонильная группа и, предположительно, атом Н лежат в плоскости yz (рис. 4б). Строение комплекса $Cr_2Nb(H)C_2H_4$, по данным ЯМР, близко к строению этильного комплекса $Cr_2Nb(C_2H_4)Et$, в котором атомы углерода этилена и α -углеродный атом C_2H_5 -группы также лежат в плоскости yz [104] (рис. 4в).

Из-за наличия неподеленной пары электронов соединения $Cr_2M(H)L$ являются основаниями Льюиса. Так, обработка $Cr_2Nb(H)CO$ действием HCl при -30° дает, как предполагают [110], катионный нестойкий комплекс $Cr_2Nb(CO)H_2^+Cl^-$, разлагающийся с выделением H_2 . Описаны донорно-акцепторные комплексы $Cr_2Nb(H)CO$ с $Fe(CO)_4$ [111] и $Zn(BH_4)_2$ [112], содержащие связь металл — металл.

Описаны парамагнитные бис-ЦПД-дигидриды Nb и Ta, изоэлектронные $[Cr_2TiH_2]^-$ [52] (см. табл. 2).

VI—VIII группы. Согласно приведенной на рис. 2 схеме молекулярных орбиталей Cr_2ML_n , гидриды Cr_2MH_2 , где $M=Mo, W$ должны обладать неподеленной парой электронов. Действительно, по данным исследований [93—95, 105, 113] (см. 5а) мономерные молекулы $Cr_2Mo(W)H_2$ содержат два концевых эквивалентных атома водорода. Малое значение угла $NMoH$ (табл. 3) согласуется с моделью Алкока [86] (неподеленная пара электронов на $\sim 80\%$ локализована на оси y [105]). Однако строение протонированного комплекса вольфрама $[Cr_2WH_2]^+Cl^-$ близко к строению Cr_2NbH_3 [102], т. е. центральный атом водорода находится, по-видимому, на оси z (атомы водорода не локализованы).

Наличие неподеленной пары электронов в Cr_2MH_2 , $M=Mo, W$, определяет химическое поведение этих соединений. Они легко протонируются сильными кислотами, давая катион $Cr_2MH_3^+$, изоэлектронный Cr_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 Cr_2WH (табл. 2) и катионный гидридокомплекс $(Cr_2WH)_2H^+ClO_4^-$ [33]. В спектре катиона $\nu(W-H)$ на 180 см^{-1} , а τ_{WH} на 3,9 м. д. (все атомы Н эквивалентны) отличаются от значений для исходного Cr_2WH_2 . По рентгеноструктурным данным, в катионе имеется линейный мостик $W-H-W$ (табл. 3) (оценка положения атомов Н проводилась по аналогии со структурой Cr_2MoH_2), и концевые связи $W-H$ [33] (рис. 5б) $Cr_2Re(Tc)H$ 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 $\text{Cr}_2\text{ReH}_2^+\text{Cl}^-$ вполне устойчив и сублимируется в вакууме при 140° без разложения [64]. Оба атома водорода в катионе эквивалентны, и его строение, следовательно, аналогично строению изоэлектронного Cr_2MoH_2 [105]. Описаны аддукты Cr_2ReH с BX_3 [93] и AlMe_3 [115].

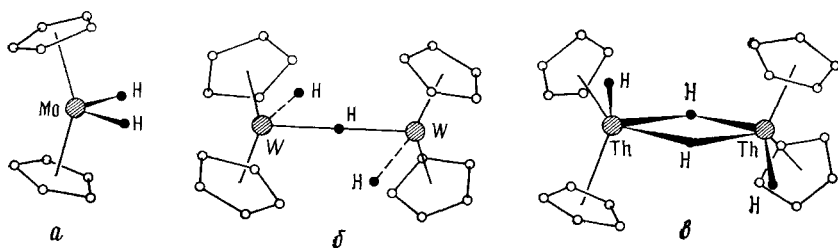


Рис. 5. Молекулярная структура: а — Cr_2MoH_2 [105], б — $(\text{Cr}_2\text{WH})_2\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ [33], в — $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThH}_2]_2$ [106]

У металлов VIII группы все валентные орбитали Cr_2M заняты неподеленными парами электронов, и можно ожидать лишь образования ионов, изоэлектронных Cr_2ReH . Действительно, ферроцен в сильноокислых средах дает сигнал ПМР в высоком поле, отвечающий иону Cr_2FeH^+ [117], и выделен устойчивый комплекс $\text{Cr}_2\text{FeH}^+\text{AlCl}_4^-$ [96].

Полное замещение атомов водорода в Cr-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 бензоле.

Низкое значение $\nu(\text{Ti}-\text{H}^*)$ и $\nu(\text{Zr}-\text{H}^*)$ (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 Cr_2MH_2 с CCl_4 в растворе).

Вакантная орбиталь атома Zr участвует в образовании нестойких комплексов $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{L}$, где $\text{L} = \text{CO}$, PF_3 (табл. 4) [16].

Дигидриды Th и U по данным криоскопии димерны, что связывается с большими размерами центрального атома [19]. Строение молекулы с концевыми $\nu(\text{Th}-\text{H}^*) = 1410$; 1360 см^{-1} и мостиковыми $\nu(\text{Th}-\text{H}^*) = 1215$; 1115 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 (Th) наблюдается отход от классической геометрии Cr_2ML_3 : три атома H не лежат в одной плоскости yz [106].

2. «Бисметаллоценовые гидриды» переходных металлов

а) Комплексы, содержащие фульваленовый лиганд

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

Хотя для «стабильного титаноцена» до сих пор не проведено прямого определения структуры, на основании данных ИК- [37] и ЯМР ^{13}C спектроскопии [8] предложена структура с мостиковыми атомами 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 $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrTiCl})_2$ [120] и $(\text{C}_{10}\text{H}_8)[\text{CrTi}(\text{OH})]_2 \cdot \text{TGF}$ [121] (рис. 6 а, б) и $(\text{C}_{10}\text{H}_8)[\text{CrTi}(\text{H})(\text{H}_2\text{AlEt}_2)\text{TiCr}]$ [79], полученных при взаимодействии $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrTiH})_2$ с HCl , H_2O и AlEt_3 соответственно.

Физико-химические свойства бисметаллоценовых гидридов переходных металлов

Соединение	Метод синтеза	$\nu(\text{M}-\text{H})$, см^{-1}	τ , м. д.				Ссылки
			C_5H_5	C_5H_5	C_4H_4	MH	
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrTiH})_2$	4a	1230	—	—	—	—	[35—37, 53]
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrTiHCiTiCr})$	5a	1222	—	—	—	—	[76]
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrZrH})_2$	4a	?	—	—	—	—	[38]
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrHfH})_2$	4a	?	—	—	—	—	[39]
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrMoH})_2$	4б, 4г	1803	5,47	6,01	—	20,01	[54, 80]
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrMoH})_2$	4б	1803	—	(6,53)	—	19,81	[51]
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)[\text{CrMo}(\text{H})(\text{OH})\text{MoCr}]^{2+}[\text{PF}_6^-]_2$	3	—	4,03	4,99; 4,30; 4,11; 3,10	—	21,15	[51, 80]
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrMoH})_2\text{H}^+\text{PF}_6^-$	3	—	4,94	5,03; 5,11	—	22,22	[51]
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrMoH}_2)_2$	5б	1815, 1841	—	—	—	—	[29]
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)[\text{CrMoH}_2\text{Mo}(\text{CO})\text{Cr}]$	5г	1805, 1820	—	—	—	18,38	[80]
$(\text{C}_{10}\text{H}_8)[\text{CrMoH}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SnR}_3)\text{Cr}]^*$	2б	1813, 1831	5,50; 5,64	5,50; 5,64	—	18,30(2); 17,91(1)	[29]
$[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{NbH}]_2$	4a	1650	5,11	—	5,60; 3,95	12,07	[9]
$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{NbH}]_2$	4a	1720	—	—	—	—	[42]
$[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{MoH}]_2$	—	—	5,35; 5,32	—	5,35; 5,32	18,55; 18,66**	[51]
<i>транс</i> - $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{WH}]_2$	4б	—	5,35	—	4,91; 5,36; 5,23; 6,28	20,51	[51]
<i>цис</i> - $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{WH}]_2$	4б	—	5,32	—	4,81; 5,32; 6,27	20,59	[51]

* R=н-Ву.

** Сигналы *цис*- и *транс*-изомеров.

«Титаноцен» и его производные $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CrTiX})_2$ 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 α (рис. 6а) должен составлять $\sim 29^\circ$.

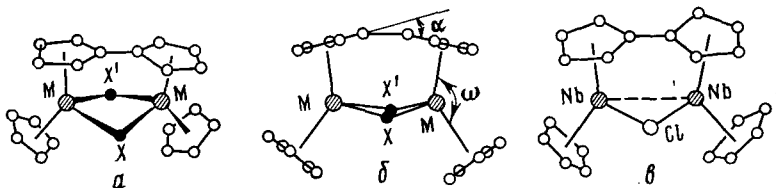


Рис. 6. Молекулярная структура комплексов с фульваленовым лигандом: $(\text{C}_{10}\text{H}_8)[\text{CrM}(\text{X})(\text{X}')\text{MCr}]$, M=Ti, X=X'=Cl [120], OH [121]; M=Mo, X=H, X'=OH [80] (а, б) и $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{Cl})$ [122] (в)

Структурные характеристики соединений $(C_{10}H_8)(CrMX_2MCr)(I)$ и $CrM(X)(\mu-C_5H_4)_2M(X)Cr(II)$

Соединение	$M-X, \text{\AA}$	$M-N, \text{\AA}$	$\Sigma r, \text{\AA}^*$	$M-C_5H_5, \text{\AA}$	$M-C_5H_4, \text{\AA}$	$M-C_5H_4 \cdot \text{\AA}$	$\omega, ^\circ$	$\alpha, ^\circ$	$\angle XMX^\circ$	Ссылки
Соединения типа (I)										
$C_{10}H_8)(CrTiCl_2TiCr)$	2,51	3,64	2,72	2,05	2,06	—	134,4	2,5	81,3	[120]
$(C_{10}H_8)[CrTi(OH)_2TiCr] \cdot C_4H_8O$	2,10	—	2,72	2,08	2,08	—	133,5	15,1	—	[121]
$(C_{10}H_8)(CrNbClNbCr)$	2,56	3,27	—	—	—	—	—	—	—	[122]
$(C_{10}H_8)[CrMo(OH)(OH)MoCr]^2 + (PF_6^-)_2$	—	—	—	—	—	—	—	18	—	[80]
Соединения типа (II)										
$Cr_2(\mu-C_5H_4)Ti(C_4H_8O)Cr$	—	3,37	2,72	—	—	2,19	—	—	—	[41]
$CrNb(H)(\mu-C_5H_4)_2Nb(H)Cr$	1,70	3,11	—	—	—	2,25	140,6	—	—	[9]
$[C_5H_4Si(Me)_2OSi(Me)_2C_5H_3NbH]_2Na_2[O(Et)_2]$	1,62	3,93	—	—	—	2,31	133,7	—	—	[42]
<i>trans</i> - $CrW(H)(\mu-C_5H_4)W(H)Cr$	—	3,81	—	—	—	2,19	147	—	—	[123]
<i>cis</i> - $CrW(CH_2SiMe_3)(\mu-C_5H_4)_2W(H)Cr$	—	3,81	—	—	—	2,17	142	—	—	[123]

* Σr — сумма ковалентных радиусов.

Вследствие наличия одной вакантной орбитали $(Cr_2Ti_2X_2)(C_{10}H_8)$ являются кислотами Льюиса и дают комплексы состава 1:1 с ТГФ [53, 121].

«Цирконоцен» и «гафноцен» изоморфны соединению $(C_{10}H_8)(CrTiN)_2$ 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 Мо, 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 Мо присутствуют концевые связи Мо—Н, в то время как в катионных комплексах предполагаются мостиковые связи Мо—Н—Мо, при этом τ_{MoH} смещается в сторону высокого поля (табл. 5). Связь металл—металл в гидридах Мо (III) легко расщепляется с образованием дигидридов Мо (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 $Cr_2Ti(\mu-(\sigma:\eta-C_5H_4)Ti)Cr$ 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 каталитическая 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 см^{-1} , отвечающая колебанию $\nu(Ti-H^m)$ [124].

В молекуле ниобоцена (и, очевидно, изоморфного ему танталоцена) 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—Н и ее спектрохимические характеристики (табл. 5, 6) близки к аналогичным параметрам известных гидридов ПМ. Связи Nb—Nb по данным работы [9], по-видимому, отсутствуют. Также отсутствует прямая связь

Моноциклопентадиенилгидриды переходных металлов, изоэлектронные Cr_2Mn_2

Соединение	Электронная конфигурация	Бис-ЦПД-аналог	Метод синтеза	Т. пл., °C (Т. разл., °C)	$\nu(\text{M}-\text{H})$, cm^{-1}	$\tau_{\text{МН}}$, м. д.	$i_{\text{P-H}}$, Гц	Ссылки
$\text{CrW}(\text{NO})_2\text{H}$	d^4	Cr_2NbH	56	52	1900	7,23	—	[72]
$\text{diarsV}(\text{CO})_3\text{H}_3$	d^2	Cr_2NbH_3	3	(135)	—	8,86	—	[126]
$\text{CrMo}(\text{dppe})\text{H}_3$	d^2	Cr_2NbH_3	56	—	1800, 1780	25,15	3,8	[74]
$\text{CrMo}(\text{dppe})[\text{Sn}(\mu\text{-Bu})_3]\text{H}_2$	d^2	Cr_2MoH_2	26	—	1815	16,15	36	[74]
$\text{CrNb}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2$	d^2	Cr_2MoH_2	2a	—	—	—	—	[22]
$(\text{PhMe})\text{Mo}(\text{PPh}_3)_2\text{H}_2$	d^4	Cr_2MoH_2	1a	—	1740, 1720	14,32	50,2	[17]
$\text{CrRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{H}$	d^5	Cr_2WH	*	жидк. (>20)	—	18,2	—	[127]
$\text{CrMo}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	56	—	1822	11,77	—	[73]
$\text{CrW}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	2a, 56	(57)	—	12,2	—	[27, 60]
$\text{CrCr}(\text{CO})_3\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	16, 56	(>160)	—	15,46	—	[20, 34]
$\text{CrCr}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	56	114	—	19,70	75	[69]
$(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	26	(110)	1790	20,5	—	[28]
$\text{CrMo}(\text{CO})_3\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	1a, 56	—	—	15,52	—	[14, 34]
$\text{CrMo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	56	(180)	1845	16,59**	66,6**, 23,0***	[128]
$\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	*	—	—	17,33	—	[34]
$\text{CrW}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	*	—	—	16,77**	66,1**, 21,4***	[128]
$\text{CrW}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	*	—	1860	18,31**	68,3**, 24***	[129]
$\text{CrW}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	*	—	1860	18,55**	73***	[129]
$\text{CrW}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	*	—	—	17,66***	26***	[129]
$\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	26	83	—	19,7	—	[28]
$\text{CrRe}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_2\text{Ph})\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	26	жидк.	—	—	—	[130]
$\text{CrFe}(\text{CO})_3\text{H}$	d^6	Cr_2ReH	56	—	1835	21,91	—	[34, 66]
$\text{CrFe}(\text{CO})(\text{SiCl}_3)_2\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	26	—	—	21,6	—	[28]
$\text{CrRu}(\text{CO})_2\text{H}$	d^4	Cr_2ReH	56	жидк.	1835	20,92	—	[34]
$\text{CrCo}(\text{CO})(\text{SiCl}_3)\text{H}$	d^6	Cr_2ReH	26	33	—	23,3	—	[28]
$\text{CrW}(\text{CO}_3\text{H}_2)^+$	d^2	$\text{Cr}_2\text{ReH}_2^+$	3	неустойч.	—	11,9	—	[30]
$\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{dpmm})\text{H}+\text{PF}_6^-$	d^2	Cr_2FeH^+	3	—	1890	17,84	36	[74]
$\text{CrRe}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{H}+\text{Cl}^-$	d^4	Cr_2FeH^+	3	(118)	1705	16,17	—	[131]
$\text{CrCo}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{H}+\text{PF}_6^-$	d^6	Cr_2FeH^+	3	—	—	25,2	76,5	[58]
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}(\text{PPh}_3)_3\text{H}+\text{PF}_6^-$	d^4	Cr_2FeH^+	3	—	1910	10,3	72,1	[132]
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2^+(\text{PF}_6^-)$	d^2	Cr_2FeH^+	3	—	1880	12,3	43,5	[132]

* Реакция замещения CO в циклопентадиенилкарбонилгидридах.

** Данные для *cis*-изомера.*** Данные для *trans*-изомера.

металл—металл в фульваленовом комплексе ниобия ($C_{10}H_8$) (Cr_2Nb_2Cl) (рис. 6в, табл. 6) [122]. Соответствующего гидридного производного не получено.

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

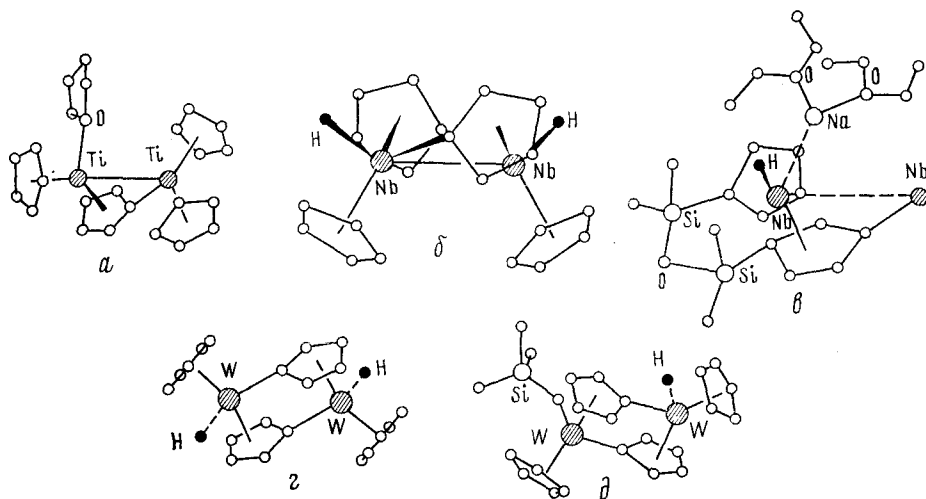
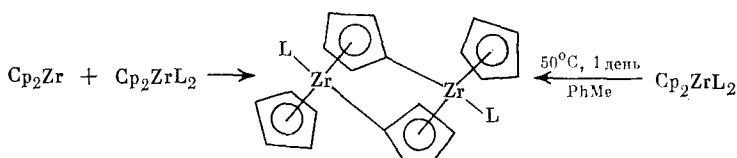


Рис. 7. Молекулярная структура комплексов с мостиковыми ($\sigma:\eta-C_5H_4$)-группами: а — $Cr_2Ti(C_5H_4)TiCr \cdot C_4H_8O$ [41], б — $Cr(H)Nb(C_5H_4)_2Nb(H)Cr$ [9], в — $Na_2(OEt)_2[(C_5H_4Si(Me)_2OSi(Me)_2C_5H_3)NbH]_2$ (фрагмент) [42], г — *транс*- $Cr(H)W(C_5H_4)_2W(H)Cr$, д — *цис*- $Cr(H)W(C_5H_4)_2W(CH_2SiMe_3)Cr$ [123]

Интересная реакция $[Cr_2Mo(H)Li]_4$ с N_2O дает смесь изомеров $(CrMoH)_2(C_5H_4)_2$ (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. 7г, д).

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

Помимо гидридокомплексов описаны бисметаллоцены с $\mu-(\sigma:\eta-C_5H_4)$ -группами, не содержащие связи М—Н. В [125] получен темнокрасный 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 $CrMo(C_5H_4)_2MoCr$ [51] приведена на схеме 3.

3. Моноциклопентадиенилгидриды переходных металлов

Известны моно-ЦПД-гидриды ПМ, стабилизированные аренами, CO, NO, фосфинами и фосфитами, а также ΞX_3 , где $\Xi = \text{Si}, \text{Sn}$ (табл. 7), изоэлектронные бис-ЦПД-гидридам Cr_2NbH , Cr_2NbH_3 , Cr_2MoH_2 , Cr_2WH , Cr_2ReH и катиону Cr_2FeH^+ (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 CrML_2XH_n) не изменяет валентного состояния и электронной конфигурации ПМ по сравнению с Cr_2MH_n . Координация одного шестиэлектронного лиганда (арен) или трех двухэлектронных π -акцепторных лигандов дает гидриды, изоэлектронные бис-ЦПД-гидридам ближайших соседей справа по периодической системе.

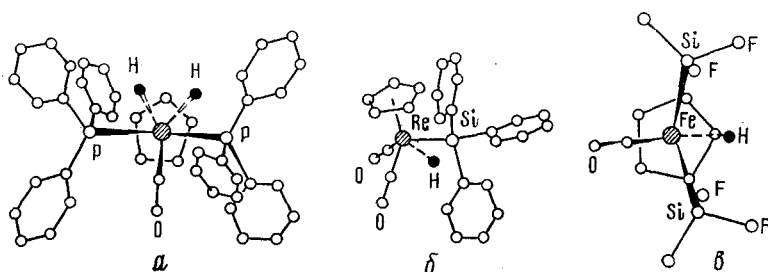


Рис. 8. Молекулярная структура $\text{CrNb}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{H}$ [22] (а), $\text{CrRe}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_2\text{Ph})\text{H}$ [134] (б) и $\text{CrFe}(\text{CO})(\text{SiMeF}_2)_2\text{H}$ [136] (в)

Ранее предполагали, что группа лигандов $(\text{CO})_3$, так же как и арен, должна обуславливать образование не только электронных, но и структурных аналогов Cr_2MH_n [6, 60, 131]. Однако рентгеноструктурный анализ ряда комплексов $\text{CrM}(\text{CO})_2(\text{SiX}_3)\text{H}$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ [133, 134] и $\text{CrFe}(\text{CO})(\text{SiX}_3)_2\text{H}$ [135, 136] показал, что эти соединения имеют конфигурацию фортепианной табуретки (рис. 8), что хорошо согласуется с результатами ЯМР-исследований. Атомы H локализовать не удалось и их положение оценивалось из анализа несвязывающих контактов. Длина связи $\text{M}-\text{H}$ и ее спектрохимические характеристики (табл. 7) обычны для гидридов ПМ.

Для комплексов $\text{CrM}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{H}$ 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, $\text{CrW}(\text{NO})_2\text{H}$ гидролизуетс водой с выделением H_2 [72], в то время как $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$ и электронные аналоги ферроцена протонируются в сильных кислотах (см. табл. 7).

Протонированием биядерных комплексов со связью металл—металл вида $[\text{CrM}(\text{CO})_3]_2$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, и $[\text{CrM}(\text{CO})_2]_2$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$, получены катионные комплексы, аналогичные бис-ЦПД-комплексу $(\text{Cr}_2\text{WH})_2\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ [33] и содержащие, по-видимому, мостиковые связи $\text{M}-\text{H}-\text{M}$ [30]. Значение τ_{MH} в катионах $[\text{CrM}(\text{CO})_3]_2\text{H}^+$ и $[\text{CrM}(\text{CO})_2]_2\text{H}^+$ (некоторые комплексы выделены в виде солей с анионом PF_6^-) составляет 30,99; 34,8; 36,3 и 28,58 м. д. для $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$ и Ru соответственно [30].

Интересно, что протонирование катиона $(C_6H_6)M(PR_3)_3H^+$, изоэлектронного катиону Cr_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].

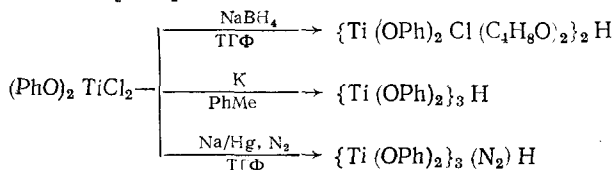
4. Трисциклопентадиенилгидридные комплексы переходных металлов

Трис-ЦПД-гидриды ПМ практически неизвестны. Сообщается о получении коричневого комплекса Cr_3CeH , охарактеризованного линией поглощения с $\nu(Ce-H) = 2040 \text{ см}^{-1}$ [77]. Попытка выделить Cr_3UH оказалась безуспешной [61]. Описан комплекс гидроксида циркония Cr_3ZrH с $AlEt_3$, выделенный из каталитической системы $Cr_3Zr-AlEt_3$ [137]. Связь в нем осуществляется одинарным водородным мостиком $Zr-H-Al$ [137].

IV. ГИДРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ σ -ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Гидриды ПМ, стабилизированные одноэлектронными σ -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 ТГФ- d_3 . 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-комплекс

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 термолитиза ЦПД-гидридов ПМ практически не проводилось. Количественное выделение гидридного водорода надежно зафиксировано только в нескольких случаях (для $(C_5Me_5)MnH_2$, где $M=Ti, Zr, U$ [13, 16, 19], $CrM(CO)_3H$, где $M=Cr, Mo, W$ и $CrFe(CO)_2H$) [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.

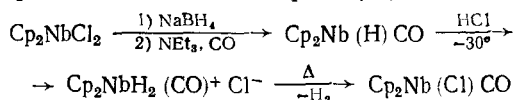
Реакции ЦПД-гидридов ПМ с кислородом не изучались, хотя во многих работах подчеркивается высокая чувствительность соединений (особенно IV—V групп) к окислению.

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 групп 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 $CrW(NO)_2H$, изоэлектронный комплексу Cr_2NbH , гидролизуетсся с выделением H_2 , в отличие от Cr_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 галогеноводородов (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 Cr_2TiCl_2 [18], Cr_2ZrCl_2 [21] и Cr_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 $(Cr_2TiN)_2H_3$ [90, 99] и в продукте взаимодействия Cr_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 $CrM(CO)_3H_2^+$, где $M=Mo, W$, при обработке $CrM(CO)_3H$ кислотой HPF_6 . Катионный комплекс $CrW(CO)_3H_2^+$ быстро выделяет H_2 , а его молибденовый аналог — практически мгновенно [30]. Предполагается также образование $Cr_2NbH_2(CO)^+$ при взаимодействии $Cr_2Nb(H)CO$ с HCl [110]:



Отметим, что взаимодействие ниобоцена с HCl , в отличие от титаноцена [37], дает обычный $(\eta-C_5H_5)_2NbCl_2$ [42]. Аналогично протекают и другие реакции типа окислительного присоединения с участием ниобоцена [40], а также соединения $Cr_2Ti(\sigma:\eta-C_5H_4)TiCr$ [124]. Можно

ожидать, что эти реакции носят общий характер для всей группы гидридов с μ -(σ : η -C₅H₄)-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 Br₂ на «ниобобен» получен Cr₂NbBr₂ [42], а I₂ на (CrMoH)₂(C₅H₄—C₅H₄) — комплекс Мо (IV) вида (CrMoI₂)₂(C₅H₄—C₅H₄) [29].

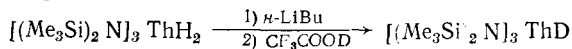
Образование хлороформа при обработке комплекса CCl₄ также служит надежным критерием наличия в нем связи М—Н [7]. Таким способом показано наличие связи Ti—H в феноксигидридах титана [138]. В ходе этой реакции водород замещается на галоген с образованием соответствующих комплексов. Препаративные реакции получения ЦПД-галогенидов описаны для комплексов [(Me₃Si)₂N]₃MH (M=Th, U) [139] и CrMo(CO)₃H [142] с CCl₄; Cr₂MH₂(M=Mo, W) [143] и CrMo(dppe)H₂ [74] с CHBr₃. Реакционная способность CHal_nH_{4-n} падает с уменьшением *n*, однако сообщается о взаимодействии CH₂Cl₂ с Cr₂MH₂ (M=Nb, Ta) [7]. Показано, что CH₃I является весьма эффективным агентом, в некоторых случаях позволяющим количественно (по выделению метана) определить содержание гидридного водорода по реакции с (Cr₂TiH)₂H₃ [90], Cr₂Zr(H)(C₁₀H₇)ZrCr₂ [21], CrMoH(σ : η -C₅H₄)₂Mo(H)Cr₂ и Cr₂MoH₂ [143], а также получить соответствующие иодпроизводные [51, 143].

4. Комплексообразование с кислотами Льюиса

ЦПД-гидриды ПМ образуют с кислотами Льюиса (типа BX₃, AlX₃, MgX₂, 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 М—М' практически не изменяет спектрохимических характеристик связи М—Н. В то же время участие атомов Н в образовании мостиковых связей приводит к значительному смещению ν (М—Н) (до 100—350 см⁻¹) в длинноволновую область и $\tau_{\text{МН}}$ (до 3—6 м. д.) в сторону высокого поля [144].

5. Реакции металлизации гидридных комплексов по связям М—Н

Описана реакция металлизации связи М—Н в ЦПД-гидридах действием бутиллития. Реакция с участием Cr₂MH₂ (M=Mo, W) дает циклические тетрамеры [Cr₂M(H)Li]₄ со связями М—Li—М [81]. Обработка Cr₂MoH₂ реактивами Гриньяра и алюминийалкилами также приводит к расщеплению связи Мо—Н и образованию комплексов со связями Мо—Mg [82] и Мо—Al [83] соответственно. Аналогичная реакция металлизации с *n*-LiBu описана для (CrMoH)₂(C₅H₄—C₅H₄) [29] и Cr₂TaH₃ [84]. По-видимому, металлируется и связь М—Н в [(Me₃Si)₂N]₃MH (M=Th, U) в ходе реакции получения D-замещенных комплексов [139]:



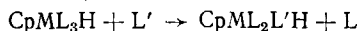
Все продукты металлизации являются сильными нуклеофилами, чрезвычайно чувствительными к действию O_2 , и легко гидролизуются с регенерацией связи $M-H$.

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-комплексы приобретают основные свойства. Известна, правда, реакция CO с $(CrMoH)_2(C_5H_4-C_5H_4)$ (схема 3), протекающая, вероятно, как присоединение донорной молекулы к изомеру $CrMoH_2(C_5H_4-C_5H_4)CrMo$ по атому Mo (II) [54].

Описана реакция замещения лигандов в комплексах $CrML_3H$ 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 $M-H$:



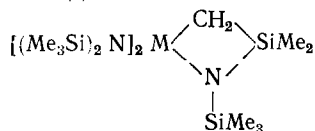
Мостиковая связь TiH_2Ti гомолитически расщепляется донорными молекулами (ТГФ, PR_3) [15, 19] (реакция (2)).

Описано вытеснение гидридо-лигандов из комплексов $Cr_2Ti(\sigma:\eta-C_5H_4)TiCr \cdot H_2$ [124] и $(ArH)Mo(PPh_3)_2H_2$ [17] под действием N_2 с образованием нитрогенильных комплексов. Окись углерода «вытесняет» атом водорода в Cr_2ReH в Cr -группу, давая циклопентадиеновый комплекс $CrRe(CO)(C_5H_5)$ [145].

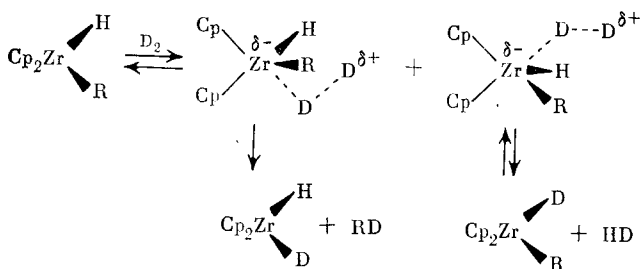
Такие лиганды, как CO , PR_3 , олефины вытесняют два атома водорода из Cr_2MH_3 , где $M=Nb$, Ta (см. схему 2) [63, 109]. Взаимодействие $(Cr_2TiN)_2H_3$ с CO сопровождается частичным выделением H_2 и образованием комплекса, пиролизом которого может быть получен $Cr_2Ti(CO)_2$ [99].

7. Реакция изотопного обмена

Твердый $(Cr_2TiN)_2$ 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 $\{[(CD_3)_3Si]_2N\}_2MD$ происходит, как предполагают, через промежуточное металлбутановое производное.



выделенное при пиролизе гидрида [146]. Дейтерообмен в $Cr_2Zr(H)R$ протекает, по-видимому, через пятикоординационный промежуточный комплекс [71]:



При контакте $\text{CrCr}[\text{P}(\text{OMe}_3)]_3\text{H}$ с D_2 более 50% атомов H обменивается на D, предположительно через стадию отщепления H_2 и окислительного присоединения D_2 [69].

Описан каталитический H—D-обмен между C_6H_6 и D_2 или C_6D_6 и H_2 в присутствии Cr_2TaH_3 (см. схему 2) [63, 107]. Изотопный обмен Cr_2ReH и Cr_2MH_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) с D_2O ускоряется в присутствии кислоты (за счет образования протонированных комплексов) [34, 62, 64].

8. Реакции гидридных комплексов с ненасыщенными молекулами

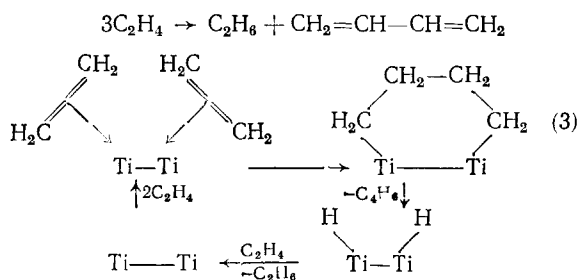
Взаимодействие ЦПД-гидридов ПМ с олефинами приводит к образованию алкильных комплексов. Титаноцен поглощает эквимольные количества олефина [147, 148]; при этом полоса при 1230 см^{-1} исчезает [148]. Гидриды Zr (IV) вида Cr_2ZrH_2 и $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ дают соответственно комплексы Cr_2ZrR_2 и $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{R})\text{Cl}$ [91, 149]. Присоединение этилена к $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$ [63], тетрафторэтилена к $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) [150] и $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{H}$ [151] дает соответствующие этильные комплексы.

Сопряженные диены образуют соответствующие π -аллильные комплексы, как например, в случае $(\text{Cr}_2\text{TiH})_2$ [18] и $\text{CrMo}(\text{dppe})\text{H}_3$ [74]. Однако комплексы $\text{CrMo}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) селективно гидрируют диены, превращаясь в $[\text{CrM}(\text{CO})_3]_2$ [152, 153]. Взаимодействие Cr_2WH_2 с изопреном приводит к гидрированию последнего и образованию комплекса $\text{Cr}_2\text{W}(\text{H})\text{Ph}$, очевидно, путем окислительного присоединения бензола к Cr_2W [154].

Показано [155], что Cr_2MoH_2 легко присоединяется по связям $-\text{C}\equiv\text{C}-$ и $-\text{N}=\text{N}-$, давая соответственно $\text{Cr}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{CR}=\text{CHR})$ и $\text{CrMo}(\text{H})(\text{RN}\cdot\text{NHR})$.

9. Каталитическая активность гидридных комплексов

Каталитическую 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 Cr_2TiCl_2 — металлалкил. В присутствии метилгидрополисилоксана титаноцен димеризует олефины [157]. Титаноцен и $\text{Cr}_2\text{Ti}(\sigma:\eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{TiCr}$ катализируют также реакцию превращения C_2H_4 в бутadiен, протекающую, вероятно, через двойное β -элиминирование по механизму (3).



Катализаторами гидрирования являются также $\text{Cr}_2\text{Ti}(\sigma:\eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{TiCr}$ [124], $(\text{Cr}_2\text{TiN})_2\text{H}_3$ [99], соединения циркония Cr_2ZrH_2 [91, 149], $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{ZrCr}_2$ [21], легко присоединяющие олефин по связям $\text{M}-\text{H}$ (см. предыдущий раздел 9).

Предполагается, что промежуточная частица Cr_2TiH (или $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{H})\text{Cl}$) является истинным катализатором в системах на основе Cr_2TiCl_2 в сочетании с AlR_3LiR , MgRX , LiAlH_4 и $\text{HAl}(\text{NPr}_2)_2$ (в несольватирующих растворителях) в реакциях гидрирования [15], внутримолекулярной циклизации циклододекатриена [157], гидрометаллирования олефинов [158] и т. п. Это предположение согласуется с фактом катали-

тической активности Cr_2TiMe после его обработки H_2 [159]. Однако для систем, содержащих алюмогидриды, каталитическое действие Cr_2TiH представляется сомнительным из-за образования очень устойчивых биметаллических комплексов с мостиковыми водородными связями [144].

Описано каталитическое гидрирование C_2H_4 на комплексе $\text{Cr}_2\text{Nb}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)$ [63]. Следует отметить, что блокирование концевых атомов водорода (за счет комплексообразования с 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., Семенов К. Н. Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 1139.
6. Грин М. Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
7. Гидриды переходных металлов. Ред. Мюллертиз 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., Hafner 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. Salzmänn 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. Несмеянов А. Н., Леменовский Д. А., Федин В. П., Перевазова 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., Riley 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. Razuvaev G. A., Marin V. P., Andrianov Yu. A. J. Organomet. Chem., 1979, v. 174, p. 67.
46. Разуваев Г. А., Латяева В. Н., Вышинская Л. И. ДАН СССР, 1976, т. 231, с. 114.
47. Разуваев Г. А., Марын 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. Geoffrey 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. Avibs 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., McGleverty 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. Bulychiev 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, 20H97.
98. Armor J., Pez G. P. Пат. США 4046790 (1977); РЖХим., 1978, 11H246.
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. Barejld F. K., Parshall G. W., Tebbe F. N. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5234.
108. Macašek F., Mikulaj V., Drienwosky 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., Пасынский 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. J., Schwartz J. Chem. Commun., 1979, p. 244.
126. Ellis J. E., Faltynsek 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. Razuvaev G. A., Lalyaeva 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