

УДК 541.444 + 541.486 + 541.57

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М.

Систематизированы и обсуждены литературные данные по биметаллическим гидридным комплексам переходных металлов, содержащим связи металл—водород и атомы непереходных металлов. Рассмотрены основные preparативные методы синтеза этих соединений и пути их стабилизации в низших степенях окисления циклопентадиенильными и другими электронодонорными лигандами. Отмечены закономерности в изменениях типа связей переходный — непереходный металл и металл — водород в зависимости от электронной конфигурации и лигандного окружения атомов металла, входящих в биметаллический гидридный комплекс. Обсуждено влияние комплексообразования на геометрические параметры и спектрохимические характеристики связи металл — водород.

Библиография — 191 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	72
II. Классификация биметаллических гидридных комплексов	73
III. Методы получения биметаллических гидридных комплексов	73
IV. Алюмогидриды переходных металлов	76
V. Бисцикlopентадиенильные биметаллические гидридные комплексы	78
VI. Моно- и трисцикlopентадиенильные биметаллические гидридные комплексы	97
VII. Биметаллические гидридные комплексы, стабилизированные другими электронодонорными лигандами	97

## I. ВВЕДЕНИЕ

Успешное применение катализитических систем типа Циглера — Натта (Ц—Н) в реакциях гидрирования и изомеризации олефинов в начале 60-х годов вызвало быстрый рост публикаций, в основном патентного характера, посвященных исследованиям и использованию разнообразных катализаторов и сокатализаторов этих реакций. В настоящее время не вызывает сомнения, что активные центры катализаторов содержат связи металл — водород [1—3]. Индивидуальные гидриды металлов VIII группы, катализирующие реакции гидрирования олефинов, изучены достаточно подробно, в особенности соединения Rh, Ir, Ru. Их строение и механизм гидрирования рассматриваются в обзорах [4—6].

В то же время механизм реакции и строение активных центров классических катализитических систем Ц—Н до сих пор окончательно не выяснены.

Это объясняется высокой чувствительностью систем к окислению и в силу этого значительным разбросом и плохой воспроизводимостью экспериментальных данных. Кроме того, в ходе реакции, как правило, образуется несколько катализически активных комплексов [7, 8], содержащих переходный металл (ПМ) в низших степенях окисления [3].

Предполагают, что низковалентное состояние стабилизируется благодаря образованию комплекса с сокатализатором — соединением непереходного металла [3, 9]. Поскольку в качестве сокатализаторов используются обычно алкильные или гидридные соединения алюминия, реже литийалкилы и реагенты Гриньяра, то активными центрами в этих случаях могут быть биметаллические гидридные комплексы (БГК), содержащие переходный и непереходный металл.

Комплексы этого типа изучались в растворах. В индивидуальном состоянии выделено и исследовано сравнительно небольшое число БГК. Однако на основании имеющихся данных нельзя сделать какие-

либо определенные выводы о связи строения БГК с их катализитической активностью, поскольку индивидуальные соединения в катализитических процессах, как правило не применялись.

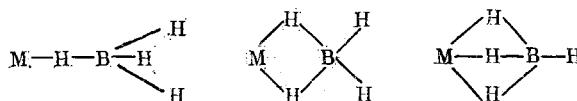
В опубликованных монографиях [10] и обзорных статьях [4, 5], посвященных гидридам ПМ, а также применению катализаторов Ц—Н в реакциях гидрирования ненасыщенных соединений [2, 3], БГК уделяется мало внимания. Правда, в последнее время появился подробный обзор по боргидридам ПМ, относящихся к БГК [11]. Поэтому в настоящей работе эти сравнительно хорошо изученные соединения рассматриваются лишь при сопоставлении с алюмогидридами. Следует отметить, что мостиковая связь М—Н—В в боргидридах ПМ, по-видимому, не принимает участия в катализитических актах, а активность соединений  $M(BH_4)_nL_m$  или систем  $MX_n-M'(BH_4)_m$  связана, вероятно, с продуктами их превращений или распада с образованием связи М—Н [12].

## II. КЛАССИФИКАЦИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

БГК по характеру связи металл—водород могут быть разделены на четыре основных типа. В первых трех связывание переходного металла с непереходным осуществляется при участии атома водорода, а в четвертом — непосредственно.

К первому типу относятся ионные или близкие к ним «неорганические» тетрагидридоалюминаты ПМ общей формулы  $M(AlH_4)_n$ , например,  $Y(AlH_4)_3$  [13],  $Nb_2(AlH_4)_5$  [14]. Алюмогидридная группа в них представляет собой более или менее искаженный изолированный тетраэдр  $[AlH_4]^-$ . Сюда же относятся и ионные комплексы металлов VIII группы типа  $L_nFe^+[AlH_2X_2]^-$  [15].

Упрочнение связи М—Н приводит к образованию ковалентных мостиковых трехцентровых связей. Наиболее яркими представителями этого второго типа БГК являются хорошо изученные боргидриды ПМ. Для них известны все возможные виды мостиков с одним [16], двумя и тремя [11] атомами водорода.



Для алюминийсодержащих БГК известны соединения как с одинарными ( $[Cp(C_3H_4)TiAlEt_2]_2$  [17],  $Cp_2Ta(H)_2AlMe_3$  [18]), так и двойными мостиками ( $Cp_2TiH_2AlEt_2$  [19],  $Cp_2NbH_2AlH_2$  [20]).

Дальнейшее упрочнение связи М—Н наряду с ослаблением связи Н—Э приводит к образованию ионных соединений третьего типа содержащих переходный металл, связанный с атомами водорода в анионе ( $Cp_2TiH_2-MgHal^+$  [21]) или в катионе ( $[L_mNiH]^+ [AlCl_4]^-$  [22]).

К четвертому типу относятся комплексы, содержащие прямые (ковалентные или донорно-акцепторные) связи металл—металл, такие, например, как «неорганические реактивы Гриньяра»  $Cp_2Mo(H)MgBr \cdot 2TGF$  [23] или аддукты  $Cp_2MoH_2$  с галогеналанами [24].

Естественно, предложенная классификация БГК достаточно условна. Реальные соединения могут содержать черты двух типов (например  $M(AlH_4)_n$  имеют признаки как первого, так и второго типов), либо содержат разные типы связей (например в  $Cp_2Zr(H)BH_4$  есть как концевые, так и мостиковые атомы водорода [25]).

## III. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Источниками гидридного водорода при образовании связи М—Н в БГК могут являться индивидуальные гидриды переходных и непереходных металлов, молекулярный водород, алкильные группы и др. При

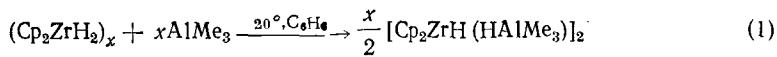
этом связи  $M-H$  образуются непосредственно во время синтеза БГК или путем замещения алкильных групп, галогенов и т. п. в биметаллических негидридных комплексах на гидридо-лиганд.

## 1. Реакции с участием индивидуальных гидридов переходных металлов

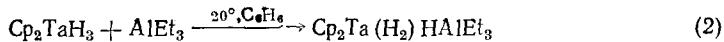
Стабильные бинарные гидриды переходных металлов  $MH_x$ , где  $x$  обычно 0,5—2, с «металлической» связью металл—водород неактивны в реакциях синтеза БГК. Направленная двух- или трехцентровая связь  $M-H$  реализуется лишь в соединениях, содержащих стабилизирующие электронодонорные лиганды (фосфины, окись углерода, циклопентадиенил и т. п.). Однако поскольку фосфиновые и карбонильные комплексы, как правило, координационно насыщены, они крайне редко вступают в реакции комплексообразования с соединениями переходного металла (см. стр. 98).

Исключение составляют циклопентадиенильные соединения  $Cp_2MH_n$ , взаимодействие которых с кислотами Льюиса приводит к образованию БГК различных типов.

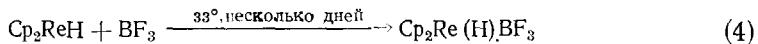
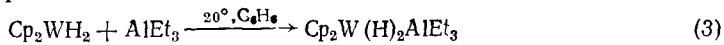
Реакция  $(Cp_2ZrH_2)_x$  с  $AlMe_3$  в бензоле дает соединение состава  $(Cp_2ZrH_2 \cdot AlMe_3)_2$  [26], которое, возможно, содержит концевые связи  $Al-H$  в анионе  $[AlHMe_3]^-$ :



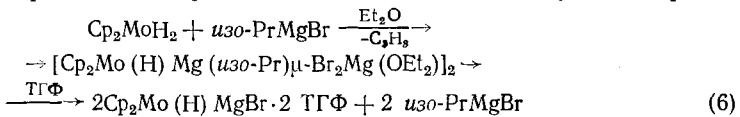
БГК, содержащий мостиковую связь  $M-H-Al$ , был получен по аналогичной реакции с участием  $Cp_2TaH_3$  [18]:



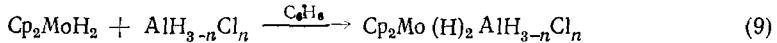
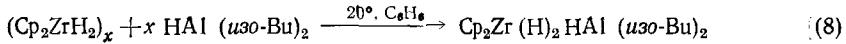
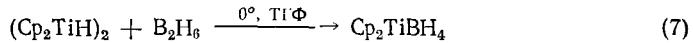
Прямые связи  $M-\mathcal{E}$  образуются при взаимодействии кислот Льюиса с соединениями металлов VI и VII групп, имеющих неподеленную пару электронов: уравнение (3) [27], уравнение (4) [24—28], уравнение (5) [29, 30]. При этом восстановление металла до более низкой степени окисления не происходит:



Иногда подобные реакции сопровождаются отщеплением углеводорода:



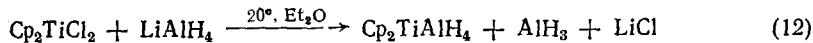
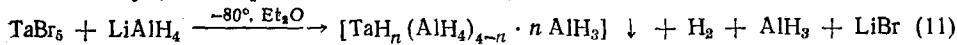
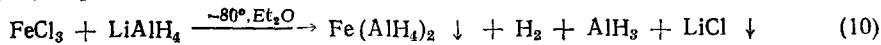
В реакциях этого типа может участвовать гидрид непереходного металла: уравнение (7) [31], уравнение (8) [32], уравнение (9) [24].



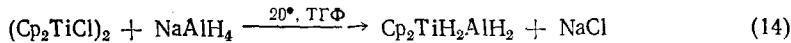
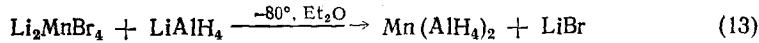
## 2. Реакции с участием гидридов непереходных металлов

Это наиболее эффективный и перспективный путь синтеза БГК. Гидриды непереходных металлов (в основном алюминия) вступают в обменные реакции и реакции присоединения с солями или комплексами ПМ, давая БГК. Эти реакции, за редким исключением [33], проводят в среде  $Et_2O$  или  $TiF$ . ПМ в высших степенях окисления при этом обычно восстанавливаются, например  $Fe(III)$  до  $Fe(II)$  уравнение (10) [34].

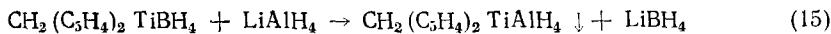
Ta(V) до Ta(IV) уравнение (11) [35], Ti(IV) до Ti(III) уравнение (12) [36, 37]:



При использовании солей ПМ в низших степенях окисления наблюдаются обычные обменные реакции (13) [38], (14), [39, 40]:

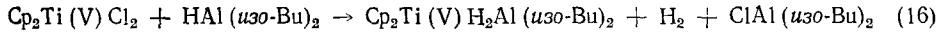


Практически нерастворимый в  $\text{Et}_2\text{O}$  и  $\text{TG}\Phi$  алюмогидрид 1,1'-метиленбисцикlopентадиенилтитана  $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiH}_2\text{AlH}_2$  в чистом состоянии получен только по обменной реакции (15) [41]:



Этим путем могут быть получены и другие алюмогидриды, нерастворимые или слабо растворимые в органических растворителях, например  $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_4$ .

Взаимодействие  $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3$  и  $\text{AlH}(\text{изо-Bu})_2$  с  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  или  $\text{Cp}_2\text{VCl}_2$  приводит к образованию  $\text{Cp}_2\text{TiHClAl}(\text{изо-Bu})_2$  и  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{Al}(\text{изо-Bu})_2$  уже при отношениях  $\text{Al/Ti} = 2:1$  и  $3:1$  [42–47]:

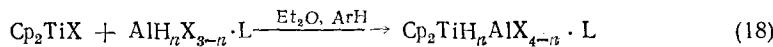


Предполагают, что эти соединения образуются либо из-за присутствия примесей гидридов в  $\text{AlR}_3$ , либо за счет протекания реакции диспропорционирования (17):



$\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlMe}_2$  был получен другим путем по реакции  $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$  с  $\text{NaAlH}_2\text{Me}_2$  в  $\text{ArH}$  [48, 49].

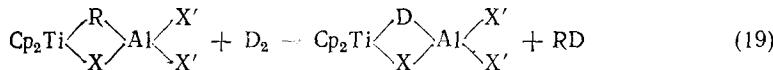
В работах [36, 45, 50, 51] описаны реакции присоединения производных гидрида алюминия  $\text{AlH}_n\text{X}_{3-n} \cdot mL$ , где  $n=1-3$ ,  $m=0,1$ ,  $\text{X}=\text{Hal}$  к бисцикlopентадиенилхлориду титана, проводящихся в инертных, а также — сольватирующих растворителях:



Эти БГК образуются и как промежуточные продукты при взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  с  $\text{LiAlH}_4$  [37].

### 3. Активация молекулярного водорода

В ряде работ отмечалось, что реакция образования БГК в катализических системах на основе  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и алкилов щелочных металлов [52] и алюминия [44] заметно ускоряется в атмосфере водорода. Роль молекулярного водорода как источника гидридного водорода была подтверждена опытами с дейтерием [44] и при гидрировании олефинов на системе  $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2 - \text{LiAlH}_4$  [53]:

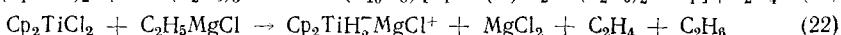
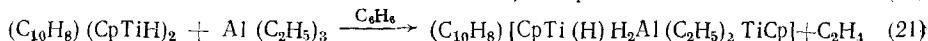
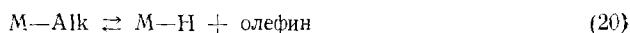


Реакцию (19) можно рассматривать как модельную реакцию регенерации активного центра при каталитическом гидрировании олефинов.

### 4. Расщепление связи металл — алкил

Реакция расщепления связи  $\text{M-Alk}$  с образованием связи  $\text{M-H}$  и олефина (20) за редким исключением, например реакции (21) и (22),

не имеет препаративного значения в синтезе БГК [54, 55]:

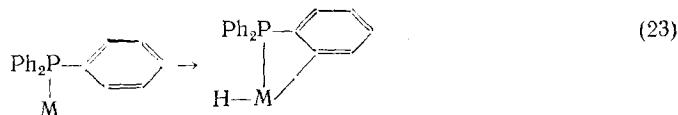


Однако реакция (20) играет важную роль в катализитических процессах изомеризации, полимеризации и, возможно, метатезиса олефинов [56, 57]. Источником гидридного водорода в этих веществах являются алкильные группы [56]. Предполагается, что образование аниона  $Cp_2TiH_2^-$  идет через стадию образования нестойкого аниона  $Cp_2TiR_2^-$  [58]. Действительно, недавно при восстановлении  $Cp_2TiR_2$  нафталидом натрия в ТГФ получен комплекс состава  $[Na(TGF)_x]^+[Cp_2TiR_2]^-$  [59].

### 5. Перенос водорода к атому металла от лигандов

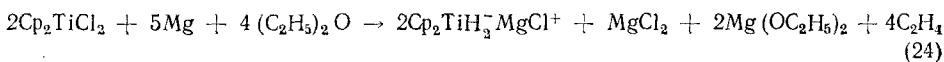
При восстановлении  $Cp_2TiCl_2$  металлическим Mg в присутствии  $MgI_2$ , а также нафталидами Li и Na в  $Et_2O$  или ТГФ образуется БГК с двойным водородным мостиком [60–62]. Источниками гидридного водорода в этом случае является  $C_5H_5$ -группа [61]. Образование  $Cp_2TiH_2MgCl$  было зафиксировано также и при восстановлении  $Cp_2TiCl_2$  металлическим магнием в  $Et_2O$  [58]. Реакция с металлическим натрием в ТГФ в присутствии  $AlCl_3$  приводит к получению  $Cp_2TiH_2AlCl_2$  с 60%-ным выходом [63]. Это же соединение образуется при восстановлении  $Cp_2TiCl_2$  металлическим алюминием в ТГФ [64].

Реакция переноса водорода от лигандов, как известно, приводит к образованию «металлоценовых» гидридов («стабильного титаноцена»  $(C_{10}H_8)(CpTiH)_2$ , «нибеноцена»  $(Cp(C_5H_5)NbH)_2$ ), а также БГК, таких как  $[Cp(C_5H_5)TiHAlEt_2]_2$  [17] и  $(C_{10}H_8)[(C_5H_5)TiHAlEt_2]_2$  [54]. Эти реакции протекают, как правило, при повышенных температурах и приводят к образованию соединений с  $\sigma$ – $\pi$ -связанными циклопентадиенильными кольцами. Механизм превращения во всех случаях неясен. Аналогичная реакция (23) описана для арилфосфиновых комплексов ПМ [65].



### 6. Реакции с участием растворителя

При глубоком восстановлении ПМ источником атомов водорода для образования связи M–H может быть и растворитель, например  $Et_2O$  при восстановлении  $Cp_2TiCl_2$  металлическим магнием,— реакция (24), и при взаимодействии  $LiC_2H_5$  с «метастабильным титаноценом»—(25) [58]:



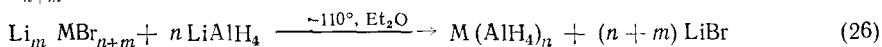
Не исключено также, что растворитель «поставляет» гидридный водород при синтезе  $Cp_2TiH_2AlCl_2$  из  $Cp_2TiCl_2$  и Na в присутствии  $AlCl_3$  в ТГФ [63].

### IV. АЛЮМОГИДРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Алюмогидриды ПМ, не содержащие стабилизирующих органических лигандов, общая формулы  $M(AlH_4)_n$  известны для Cu, Ag, Ce, V, Ti, Zr, Nb, Ta, Mn, Fe, и, возможно, Co.

Общим методом получения этих соединений является обменная реакция солей с  $LiAlH_4$ , проводимая в  $Et_2O$  при низких температурах ( $-110^\circ \div -80^\circ C$ ). Поскольку  $M(AlH_4)_n$ , так же как и  $LiCl$ , нераствори-

мы в  $\text{Et}_2\text{O}$ , то исследованные в ранних работах продукты являлись смесью двух веществ [66, 67]. Чистые алюмогидриды ПМ были получены при использовании  $\text{MBr}_{n+m}$  или комплексных бромидов состава  $\text{Li}_m\text{MBr}_{n+m}$



В некоторых случаях в качестве исходных веществ применялись перхлораты [68, 69] и боргидриды [70]. Тетрагидридоалюминаты ПМ представляют собой нерастворимые в органических растворителях вещества, цвет которых изменяется от желтого до красно-коричневого с увеличением числа  $d$ -электронов.  $\text{M}(\text{AlH}_4)_n$ , как правило, окисляются легко, а при контакте с воздухом самовоспламеняются ( $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$  [13], соединения  $\text{Ta}$  [35] и  $\text{Nb}$  [14]). Водой бурно гидролизуются с выделением всего гидридного водорода. Исключением является алюмогидридное соединение тантала  $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$ , которое после гидролиза сохраняет, по данным ИК-спектроскопии, связи металл—водород ( $\nu_{\text{M-H}} = 1650 \text{ см}^{-1}$ ). Оставшийся водород (3 атома на атом тантала) выделяется при обработке щелочью [35].

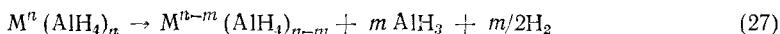
При проведении реакции  $\text{NbCl}_5$  с избытком  $\text{LiAlH}_4$  в зависимости от температуры образуются алюмогидриды в разных степенях окисления. В интервале  $-120 \div -70^\circ \text{C}$  получен желтый комплекс  $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_7$ , переходящий при повышении температуры в темно-красный  $\text{LiNb}_2(\text{AlH}_4)_5$  [67]. Реакция при комнатной температуре приводит к получению коричневого комплекса ниобия(II)— $\text{LiNb}(\text{AlH}_4)_3$  [67, 71]. Аналогичные двойные соединения образуются и с  $\text{LiCl}$  [72]. Комплексообразование с  $\text{LiBr}$  отмечено также для алюмогидридов  $\text{Y}$  и  $\text{Vb}$  [72].

Анионные комплексы образует, по-видимому, и алюмогидрид  $\text{Zr}$ , так как белый осадок его растворяется в избытке боргидрида  $\text{Zr}(\text{IV})$  [70]. Следует отметить однако, что атомом-комплексообразователем в этом случае может быть и атом  $\text{Al}$ , для которого известны комплексные анионы, например  $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$  [73].

Разложение большинства алюмогидридов  $\text{M}(\text{AlH}_4)_n$  начинается уже при температуре  $-50^\circ$  и ниже. Этим объясняется практически полное отсутствие данных о синтезе алюмогидридов таких металлов, как  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Hg}$ , и данных о химических и физико-химических свойствах других соединений. Исключением являются относительно стабильные алюмогидриды  $\text{Ta}$  и  $\text{Y}$ . Термостабильность закономерно увеличивается при переходе от первого к третьему ряду переходных элементов (в одной группе), например  $\text{Ti} < \text{Zr}, \text{Nb} < \text{Ta}$ , хотя при переходе от группы к группе явная закономерность отсутствует. Можно лишь отметить, что стабильность алюмогидридов изменяется симбатно изменению термической стабильности соответствующих боргидридов, а ее максимум приходится на I—V группы периодической системы.

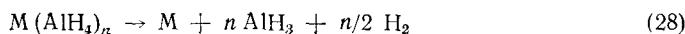
Использование метода ДТА в сочетании с газоволюметрией позволило установить схемы термолиза некоторых алюмогидридов. Описанные в литературе случаи можно объединить в четыре группы.

1. Восстановление металла до низших степеней окисления с сохранением связи металл—алюмогидридная группа:



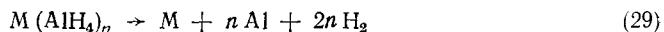
Примерами являются восстановление  $\text{Nb}(\text{V})$  до  $\text{Nb}(\text{III})$  [14], или до  $\text{Nb}(\text{II})$  [71]. Предполагается также, что синтез алюмогидридов  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Ta}(\text{IV})$  протекает через стадию образования нестабильных  $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_3$  [34] и  $\text{Ta}(\text{AlH}_4)_5$  [35, 66, 67].

2. Разложение до свободного металла и гидрида алюминия представляет наиболее часто встречающийся случай:



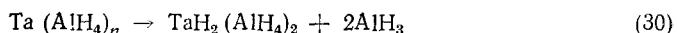
Таким путем разлагаются некоторые алюмогидриды ниobia [67, 71],  $\text{AgAlH}_4$  [68],  $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$  [74] и, возможно,  $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_4$  [70].

3. Разложение до свободных ПМ и алюминия наблюдается для  $\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$  [75],  $\text{Mn}(\text{AlH}_4)_2$ ,  $\text{Co}(\text{AlH}_4)_2$  [38] и  $\text{AgAlH}_4$  [69]. Известно, однако, что мелкодисперсные порошки ПМ катализируют реакцию разложения гидрида алюминия



Поэтому весьма вероятно, что реакция (29) протекает через стадию образования нестойкого в данных условиях  $\text{AlH}_3$  и является частным случаем реакции (28).

4. Разложение до гидрида переходного металла и гидрида алюминия, происходящее без изменения валентного состояния ПМ, наблюдается для алюмогидридов Та (уравнение (30)) [35] и меди [38].



Индивидуальность  $\text{CuAlH}_3$  была подтверждена получением из него аналога  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  — гексагидридоалюмината одновалентной меди  $\text{Cu}_3\text{AlH}_6$  путем низкотемпературной ( $-40^\circ$ ) обработки тетрагидроалюмината тетрагидрофuranом [76].

В литературе отсутствуют сведения о прямом или косвенном определении строения алюмогидридов переходных металлов. Единственным физико-химическим методом, примененным при исследовании этих соединений, является метод ИК-спектроскопии, однако полученные при этом данные очень скучны. Это, очевидно, связано с большими трудностями низкотемпературной записи спектра. В ИК-спектрах алюмогидридов ПМ имеются полосы поглощения в области  $1500-1850\text{ cm}^{-1}$ , относимые к валентным колебаниям концевых связей  $\text{Al}-\text{H}$ . Значения частот этих колебаний ( $\nu$ ) для  $\text{Nb}_2(\text{AlH}_4)_5$  ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) [72], ( $1850\text{ cm}^{-1}$ ) [67],  $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$  ( $1615\text{ cm}^{-1}$ ) [77],  $\text{TaH}_2(\text{AlH}_4)_2$  ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$  ( $1690\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$  ( $1840\text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{Yb}(\text{AlH}_4)_2$  ( $1800\text{ cm}^{-1}$ ) [72] близки к значениям  $\nu(\text{Al}-\text{H})$  для ионных алюмогидридов лития ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ), натрия ( $1680\text{ cm}^{-1}$ ), тетраметиламмония ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) [78] и магния ( $1850\text{ cm}^{-1}$ ) [79].

Учитывая физические и спектроскопические характеристики алюмогидридов ПМ состава  $\text{M}(\text{AlH}_4)_n$ , можно считать, что они в отличие от соответствующих боргидридов, являются соединениями с преимущественно ионными связями  $\text{M}-\text{AlH}_4$  и слабо искаженными тетраэдрическими анионами  $[\text{AlH}_4]^-$ , т. е. видимо близки по строению алюмогидридам щелочных и щелочноземельных металлов.

## V. БИСЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Наиболее интересными с теоретической и практической точек зрения являются бисцикlopентадиенильные комплексы ПМ, которые можно рассматривать как продукты присоединения бисцикlopентадиенилгидридов переходных металлов [80, 81] к кислотам или основаниям Льюиса.

В литературе описаны два типа бисцикlopентадиенилгидридных производных ПМ: собственно бисцикlopентадиенилгидриды общей формулы  $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}\text{H}_n$  и так называемые «металлоценовые гидриды», в которых связь металл—водород образуется в результате перегруппировки в нестойком «металлоцене»  $\text{Cp}_2\text{M}$  с переносом атома водорода от  $\text{Cp}$ -кольца к атому металла.

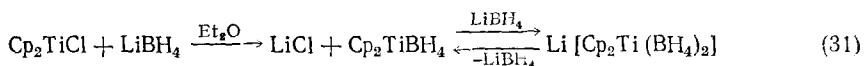
По данным квантовохимических расчетов молекул  $\text{Cp}_2\text{M}\text{L}_n$ , где  $n=1-3$  [82-85], атом металла в фрагменте  $\text{Cp}_2\text{M}$  с наклоненными кольцами имеет три гибридных орбитали, используемые при образовании связей с лигандами, и лежащие в плоскости симметрии  $yz$ .

Для большинства изученных соединений соблюдается правило 18-ти электронов [85].

## 1. IVa группа

Для элементов подгруппы титана известны БГК первых трех типов. Наибольшее число соединений описано для Ti, что связано с интенсивным изучением систем  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  — восстановитель, обладающих катализической активностью в реакциях фиксации молекулярного азота, полимеризации и гидрирования олефинов. Следует, однако, отметить, что в подавляющем большинстве работ индивидуальные соединения не выделялись, а их идентификация проводилась только косвенными методами, в основном методом ЭПР. Лишь в последнее время появились работы, в которых эти вещества и системы исследовались другими физико-химическими методами.

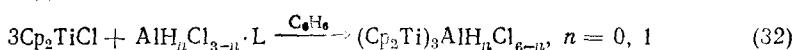
Так, в работах [39, 40] показано, что взаимодействие  $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$  с  $\text{NaAlH}_4$  в среде ТГФ приводит к образованию  $\text{Cp}_2\text{TiAlH}_4$  (уравнение (14)). Действительно, эта реакция по данным калориметрического титрования (КТ) протекает в одну стадию с тепловым эффектом 140 кДж/моль и заканчивается при соотношении  $\text{Al} : \text{Ti} = 1 : 1$  [86] и отличается от аналогичной реакции с участием  $\text{LiBH}_4$  (31), приводящей к образованию комплекса с соотношением  $\text{B} : \text{Ti} = 2 : 1$  [87]:



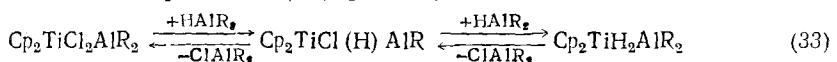
Однако при исследовании каталитических свойств системы  $(\text{Cp}_2\text{TiHal})_2 - \text{LiAlH}_4$  [53] было установлено, что в результате реакции образуется еще и каталитически активный и устойчивый БГК состава  $(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{AlH}_4\text{Cl}$ , не проявляющийся на кривых КТ.

Реакция  $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$  с хлораланами  $\text{AlH}_n\text{Cl}_{3-n}$  (уравнение (18)) по данным КТ протекает с тепловым эффектом 171 кДж/моль для  $n=3$  и 92 кДж/моль для  $n=2$  [36]. В последнем случае реакция идет в две стадии и заканчивается при отношении  $\text{Al} : \text{Ti} = 2 : 1$  с образованием неустойчивого комплекса  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlCl}_2 \cdot \text{AlH}_2\text{Cl}$  [51]. Исследование взаимодействия в системе  $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2 - \text{AlH}_2\text{Cl}$  методом диэлектрометрического титрования [36, 51] показало, что образование  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlCl}(\text{H})$  идет еще и через промежуточную стадию образования необычного токопроводящего соединения, в котором отношение  $\text{Al} : \text{Ti} = 1 : 3$ .

Аналогичные комплексы, фиксируемые также методом КТ, существуют и в системах  $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2 - \text{AlH}_n\text{Cl}_{3-n} \cdot \text{L}$  при  $n=0,1$  [88]. Тепловые эффекты реакции (32) составляют 58,5 кДж/моль для  $n=0$  и 44,9 кДж/моль для  $n=1$ .



Поскольку дипольный момент этих комплексов близок к нулю [88], то они, по-видимому, имеют симметричное строение с 6-координационным атомом алюминия, находящимся в центре октаэдра, т. е. подобны строению известных комплексов  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  с хлоридами  $\text{Zn}$ ,  $\text{Be}$  [89, 90] и  $\text{Mn}$  [91] состава  $(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{M}'\text{Cl}_4$ . Предложенная модель подтверждается данными ЭПР [64, 88] и ИК-спектроскопии [50]. Дальнейшее взаимодействие  $(\text{Cp}_2\text{Ti})_3\text{AlH}_n\text{Cl}_{6-n}$  ( $n=0,1$ ) с  $\text{AlH}_n\text{Cl}_{3-n} \cdot \text{L}$  хотя и имеет место, однако не сопровождается тепловым эффектом [88]. При реакции (32) с избытком дихлоралана в растворе постепенно появляется сигнал ЭПР, характерный для БГК  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlCl}_2$  [51, 88], т. е. имеет место реакция, аналогичная реакции (33) [42, 43]:



Растворы БГК  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{M}'$  где  $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{MgHal}, \text{AlX}_2$  окрашены в интенсивный фиолетовый цвет, характерный и для других соединений  $\text{Ti}(\text{III})$ , содержащих в молекуле два водородных мостика —  $(\text{Cp}_2\text{TiH})_2$  [31] и  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{BH}_2$  [92]. Гидридные мостики в отличие от галоидных и алкильных не разрушаются основаниями Льюиса, что указывает на их

большую прочность. Это подтверждается также смешением равновесия реакции (33) вправо даже при 50—100-кратном избытке  $AlR_3$  [42] и прямыми термохимическими измерениями [37, 51, 86, 88]. Наиболее информативным методом изучения парамагнитных БГК ( $Ti(III)$ ,  $V(IV)$ ,  $Fe(I)$  и др.) в растворе является ЭПР. ЭПР спектры БГК со смешанными мостиками  $M\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ X \end{array}M'$  представляют собой дублеты вследствие расщепления на одном ядре  $^1H$  ( $J=1/2$ ) с константой сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $a_H=3,5-9,1$  Гс (табл. 1).

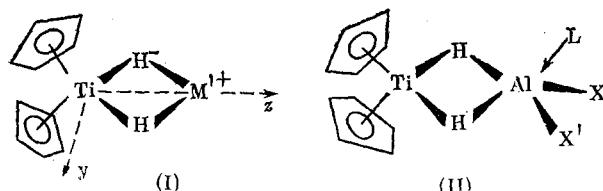
Сверхтонкая структура (СТС) спектров БГК с двойным водородным мостиком обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами водорода, дающем расщепление линий спектра на триплет с соотношением интенсивностей  $1:2:1$  (наблюдающийся, например в магнийсодержащих БГК [21, 49, 52, 60, 61]), и магнитным ядром непереходного для металла. Основным мотивом спектра ЭПР при этом является квартет для литий- и натрийсодержащих соединений ( $J_{Li}=J_{^{23}Na}=3/2$ ) [40, 52, 58, 60, 95] и секстет для алюмогидридных комплексов  $Cp_2TiH_2AlXX'$  ( $J_{^{27}Al}=5/2$ ). Вид спектра определяется соотношением констант СТВ  $a_H$  и  $a_{M'}$ . В некоторых случаях не удается разрешить СТС спектра, несмотря на наличие водородных мостиков, установленное независимыми методами, например для БГК с боргидридными группами [53],  $CH_2(C_5H_5)_2TiH_2AlH_2$  [41] и  $(Cp_2Ti)_2AlH_4Cl$  [99]. В последнем случае это связывается с внутримолекулярным обменным взаимодействием [99].

Правильность интерпретации спектра ЭПР легко (в большинстве случаев) контролируется замещением гидридного водорода на деuterий. При этом для натрий- и магнийсодержащих БГК титана(III) наблюдается увеличение числа компонент ( $J_{^{2D}}=1$ ) [21, 61] (например при замене  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  на  $(C_5D_5)_2TiCl_2$  восстановление нафтилидом натрия дает 20-компонентный мультиплет вместо 11-компонентного [61]). В то же время для  $Cp_2TiD_2AlXX'$  СТС от ядер обычно не разрешается, и в спектре ЭПР наблюдается хорошо разрешенный секстет [39, 51] (табл. 1).

В некоторых случаях удалось разрешить супер-СТС спектра ЭПР  $Cp_2TiH_2M'$  от протонов  $C_5H_5$ -групп ( $a_{H,Cp}=0,2-0,6$  Гс), а также от ядер  $^{47}Ti$  ( $J=5/2$ ) и  $^{49}Ti$  ( $J=7/2$ ), проявляющуюся в виде «спутников» по краям спектра.

Вид и параметры спектров ЭПР однотипных БГК в инертных и сolvатирующих растворителях отличаются незначительно. Поскольку основание Льюиса не удаляется при кристаллизации БГК, несомненно, что последние сolvатированы и в растворах. Поэтому можно предположить, что молекулы сolvатирующего растворителя не связаны с атомами  $Ti$ , а координируются по атому  $Al$ .

Из приведенных данных следует, что все БГК  $Cp_2TiH_2M'$ , где  $M'=Li, Na, MgHal, AlX_2$  в растворе имеют близкое строение типа (I) и (II) с двумя мостиковыми атомами  $H$ , занимающими две эквивалентные орбитали атома  $Ti$ .



Атом непереходного металла лежит на оси  $z$  фрагмента  $Cp_2Ti$ . Вопрос об ориентации орбитали, занятой неспаренным электроном (по оси  $z$  [40] или перпендикулярно ей, как в случае орбитали с неподеленной парой электронов [100]) остается открытым.

Предполагается также [63], что мостик  $\text{TiH}_2\text{Al}$  может быть несимметричным, как и в комплексах молибдена состава  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2\text{CuI}]_2$  [101]. Большая прочность гидридных мостиков по сравнению с другими типами связывания согласуется с увеличением спиновой плотности неспаренного электрона на атоме алюминия в ряду  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{AlR}_2 < \text{Cp}_2\text{TiHClAlR}_2 < \text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlR}_2$  [43, 46, 47]. Ионность соединений возрастает в ряду  $\text{M}' = \text{AlH}_2 < \text{AlCl}_2 < \text{MgBr} < \text{Li} < \text{Na}$ , что, видимо, должно привести к увеличению угла  $\text{H}-\text{Ti}-\text{H}$  [40].

Необходимо заметить, что последовательная замена концевых атомов в  $\text{Cp}_2\text{TiX}_2\text{AlX}'_2$  на более электроноакцепторные лиганды приводит к линейному увеличению константы СТВ  $a_{\text{Al}}$  и уменьшению  $a_{\text{H}}$  в БГК, при чем эти константы связаны простым соотношением  $a_{\text{H}} = a_{\text{Al}}$  при  $\text{X} = \text{X}' = \text{H}$  [38, 39, 51],  $\text{Et}$  [44], *изо*- $\text{Bu}$  [43];  $a_{\text{H}} = 2/3 a_{\text{Al}}$  при  $\text{X}' = \text{X} = \text{Me}$  [48, 49];  $a_{\text{H}} = 1/2 a_{\text{Al}}$  при  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{X}' = \text{Br}$  [51] и  $a_{\text{H}} = 1/3 a_{\text{Al}}$  при  $\text{X} = \text{X}' = \text{Cl}$  [58, 49, 90],  $\text{Br}$  [51]. Линейное изменение таких свойств, как дипольный момент  $\mu$  и стандартная энталпия образования  $\Delta H_f^{\circ}$  с увеличением  $n$ , отмечено ранее для  $\text{AlH}_n\text{Cl}_{3-n} \cdot \text{L}$  [102, 103], где  $n = 0,3$ ,  $\text{L} = \text{NR}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , ТГФ.

В индивидуальном состоянии выделено очень мало БГК подобного типа. Хотя известны алкильные  $\text{Cp}_2\text{TiX}_2\text{AlR}_2$ , где  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Me}$  [104] и близкие им по свойствам комплексы  $\text{Cp}_2\text{LnR}_2\text{AlR}_2$ , где  $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ho}$  [105].

Сообщается о выделении  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{Al}$  (*изо*- $\text{Bu}$ )<sub>2</sub> в виде красно-фиолетового маслообразного вещества [40], однако в работе не приводится никаких его характеристик.

При действии избытка  $\text{AlEt}_3$  на  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  [104, 106] или на  $\text{Cp}_2\text{TiPh}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  [17] получено красное диамагнитное вещество, плавящееся без разложения при 169—191° и хорошо растворимое в воде и углеводородах. Рентгеноструктурным анализом (РСА) установлено, что в этом соединении атомы титана и алюминия связаны водородными мостиками и соединение описывается формулой  $[\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiHAlEt}_2]_2$  [17]. Еще два соединения образуются при обработке «стабильного титаноцена» триэтилалюминием. При 20° кристаллизуется БГК состава  $[(\text{CpTi})_2\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{AlEt}_2)](\text{C}_{10}\text{H}_8)$ , а при 100°  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiHAlEt}_2]_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  [54]. Аналогичные соединения образуются также при замене  $\text{AlEt}_3$  на  $\text{AlMe}_3$  [107].

«Цирконоцен» реагирует более сложно, поэтому состав продуктов присоединения к нему  $\text{AlEt}_3$  не установлен [107].

Структуры рассмотренных БГК (рис. 1) являются производными двух типов структур: «нибооцен», содержащего  $\pi$ ,  $\sigma$ -связанные ( $\eta^5 : \eta^1$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )-группы (III) и «титаноцен», содержащего фульваленовый лиганд ( $\eta^5 : \eta^5$ - $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) (V). В БГК (IV) наблюдаются черты обоих типов структур. На тесное родство «титаноцен» и полученных из него БГК указывает и то, что он образуется с высоким выходом при обработке (V) одним экв.  $\text{H}_2\text{O}$  [54]. Расстояние  $\text{Ti}-\text{Ti}$  в этих соединениях (2,91—3,37 Å) существенно больше суммы ковалентных радиусов (2,72 Å), что указывает на отсутствие прямой связи металл — металл (за исключением, быть может, (IV)). Следовательно, титан в них находится в степени окисления (III). Диамагнетизм рассмотренных БГК имеет, очевидно, ту же природу, что и в «титаноцене» и его производных [108]. Расстояния  $\text{Al}-\text{C}$  и  $\text{Ti}-\text{C}$  близки суммам ковалентных радиусов (1,95 Å и 2,13 Å), т. е. связь  $\text{Ti}-\text{C}$  —  $\text{Al}$  можно, по-видимому, описать как трехцентровую связь, аналогичную, например, связи  $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}$  в  $\text{Al}_2\text{Me}_6$ .

Данные ПМР для этих соединений хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Химический сдвиг протонов в мостике  $\text{Ti}-\text{H}-\text{Al}$  находится в области 16,6—21,6 τ, тогда как для протонов в гомоядерном мостике  $\text{Ti}-\text{H}-\text{Ti}$  он существенно выше и равен 31,8 τ [17, 54].

Взаимодействие арилов и алкилов цинка с бисцикlopентадиениалкилами (арилами) титана (IV) и «метастабильным титаноценом» приводит к образованию диамагнитных комплексов состава  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_5) \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{R})\text{Ti}_2(\text{H})(\text{R}')\text{Zn}$ , где  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\text{Me}$  [109]. Наличие связи металл — водород подтверждается образованием HD при реакции

ТАБЛИЦА 1

## Параметры спектров ЭПР биметаллических циклопентадиенильных комплексов титана

Соединение	Метод синтеза	Растворитель	Фактор	Вид сигнала (интенсивность)	$\alpha_H$ , Гс	$\alpha_{M'}$ , Гс	$\alpha_{Ti}$ , Гс	$\alpha_{HCp}$ , Гс	Ссылки
$Cp_2TiCl \cdot C_4H_8O$		ТГФ	1,979	синглет	—	—	—	—	[52]
$Cp_2TiCl_2Li(Na)$	I	толуол	1,977	то же	—	—	—	—	[52]
$Cp_2TiCl_2MgBr$	I	$Et_2O$	1,977	»	—	—	—	—	[52]
$Cp_2TiCl_2Cl_2$	—	$C_6H_6$	1,975	квартет (1 : 1 : 1 : 1)	—	5,8	—	—	[93]
$Cp_2TiCl_2AlCl_2$	I	$C_6H_6$	1,975	секстет (1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1)	—	6,7	3,8	—	[47]
$Cp_2Ti(Cl_2AlCl_2)_2$	—	$C_6H_6$	1,972	11 компонент	—	5,7	—	—	[94]
$(Cp_2Ti)_3AlCl_6$	—	$C_6H_6$	1,973	секстет (1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1)	—	7,0	—	—	[64]
$Cp_2TiCl_2AlClMe$	I	$C_6H_6$	1,975	неразрешенный секстет	—	3,7	—	—	[47]
$Cp_2TiCl_2AlClEt_1$	I	$C_6H_6$	1,975	то же	—	3,2	—	—	[46, 47]
$Cp_2TiCl_2 \cdot AlEt_2$	I	$C_6H_6$	1,976	»	—	1,8	—	—	[47, 59]
$Cp_2TiCl_2AlClH$	IV	октен-1	1,979	секстет	—	4,0	—	—	[33]
$Cp_2TiH \cdot C_4H_8O$	II	ТГФ		дублет	11,6	—	—	—	[31]
$Cp_2TiHClLi$	II	толуол	1,983	то же	7,0	—	—	—	[52]
$Cp_2TiHClNa$	II	ТГФ	1,983	»	9,1	—	—	—	[52]
$Cp_2TiHClMgBr$	II	$Et_2O$	1,984	»	3,6	—	—	—	[52]
$Cp_2TiHClAlEt_2$	I, II	толуол	1,985	то же	6,3	—	—	—	[43, 44]
$Cp_2TiH_2Li$	II	$Et_2O$	1,992	мультиплет	9,5	2,9	—	—	[52, 95]
$Cp_2TiH_2Li$	I	$Et_2O$	1,992	триплет	8	—	—	—	[58]
$Cp_2TiH_2Li$	III	ТГФ	1,994	триплет квартетов	9,8	2,3	—	0,27	[60]
$Cp_2TiH_2Na$	II	ТГФ	1,993	мультиплет	10,1	6,9	—	—	[52]
$Cp_2TiH_2Na$	III	ТГФ	1,994	»	9,8	6,7	7,2	—	[40, 60]
$Cp_2TiH_2MgBr$	I, II	$Et_2O$	1,993	триплет (1 : 2 : 1)	7,8—8,1	—	7,4	0,39	[21, 52, 40]
$Cp_2TiH_2MgI$	III	ТГФ	1,994	то же	7,9	—	—	—	[61]

$\text{Cp}_2\text{TiD}_2\text{MgBr}$	I	$\text{Et}_2\text{O}$	1,993	квинтет (1 : 2 : 3 : 2 : 1)	2,4	—	—	—	[21]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlMe}_2$	IV	толуол	1,992	мультиплет	4,65	6,9	—	0,3	[48, 49]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlEt}_2$	I	»	1,987	октет (1 : 3 : 4 : 4 : 4 : 4 : 3 : 1)	3,9	3,9	—	41	[47]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{Al}(\text{изо-}\text{Bu})_2$	IV	»	1,988	то же	4	4	—	—	[42, 43]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlH}_2$	IV	TГФ	1,991	«	5,5	5,5	4,0	0,48	[39, 40]
		$\text{Et}_2\text{O}$							
$\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiH}_2\text{AlH}_2$	V	$\text{Et}_2\text{O}$	1,989	синглет	—	—	—	—	[41]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlHBr}$	IV	$\text{Et}_2\text{O}$	1,989	13-компонентный мультиплет (1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 1)	3,8	7,6	—	—	[51]
$(\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlHCl})_2$	IV	$\text{Et}_2\text{O}$	1,989	17-компонентный мультиплет	6,5 29,5	3,5	—	—	[37, 51, 96]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlCl}_2$	III	TГФ	1,993	секстет триплетов	3,1	10,8	—	0,57	[63, 64]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlCl}_2$	IV	2-метил-TГФ $\text{Et}_2\text{O}$	1,992	то же	3,0	10,5	5,4	0,50	[40]
				»	3,3	10,1	—	—	[51]
$\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlBr}_2$	IV	$\text{Et}_2\text{O}$		»	3,4	10,0	—	—	[51]
$(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{AlH}_4\text{Cl}$	IV	$\text{Et}_2\text{O}$	1,989	синглет	—	—	—	—	[99]
$\text{Cp}(\text{Cl})\text{TiH}_2\text{MgI}$	III	TГФ	1,994	триплет (1 : 2 : 1)	8,0	—	—	—	[53]
$[\text{Cp}_2\text{VH}_2\text{AlEt}_2]^+$	I	толуол	1,990	октет октетов	3,3	3,3	65	—	[47]
$\text{Cp}_2\text{V}(\text{Cl})\text{Cl}_2\text{AlCl}_2$	I	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,968	октет	—	—	73,9	—	[97]
$\text{Cp}_2\text{V}(\text{H})\text{Cl}_2\text{AlEt}_2$	I	пентан	1,996	октет дублетов	5,7	—	41,1	1,6	[98]

с  $\text{DCl}$ , хотя  $\nu_{(\text{Ti}-\text{H})}$  в ИК-спектрах не обнаружены. Для этих соединений авторами работы [109] предложены структурные формулы, включающие мостиковые или концевые связи  $\text{Ti}-\text{H}$  и  $\text{Ti}-\text{R}$  и 2-координационный атом цинка. Последнее, на наш взгляд, маловероятно, учитывая несовершенство этих соединений. «Стабильный титаноцен», имеющий два мостиковых атома водорода [110], очевидно, за счет уменьшения стабильности комплекса при переходе от алкилгидрида к гидриду цинка разлагает  $\text{ZnPh}_2$  до металлического цинка и  $\text{C}_6\text{H}_6$  [109].

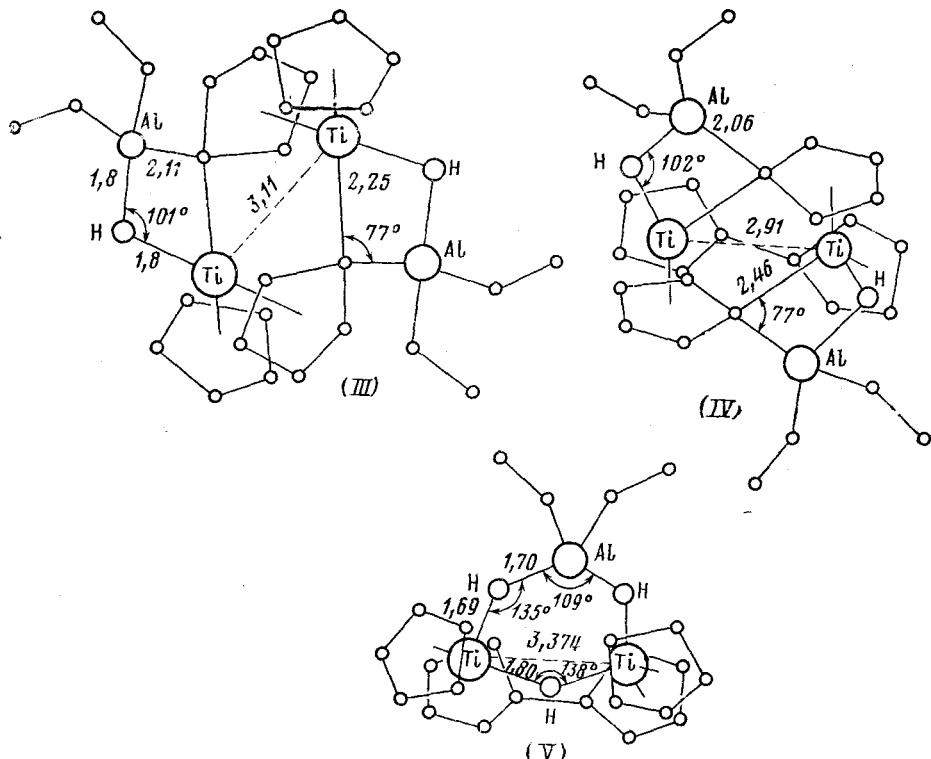
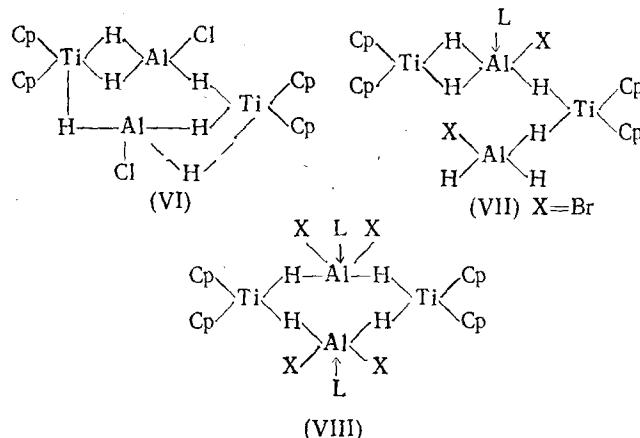


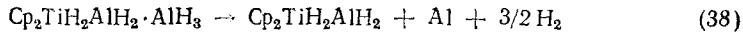
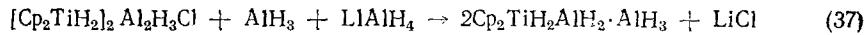
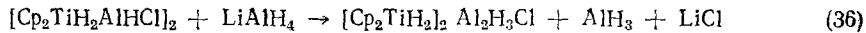
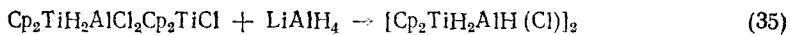
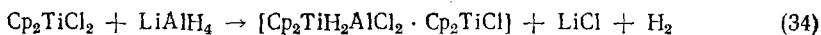
Рис. 1. Строение БГК  $[\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiHAlEt}_2]_2$  (III),  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiHAlEt}_2]_2$  (IV) и  $(\text{C}_{10}\text{H}_8)[\text{Cp}_2\text{Ti}_2(\text{H})(\text{H}_2\text{AlEt}_2)]$  (V) по данным РСА [17, 54]

При выделении комплексов  $\text{Cp}_2\text{TiAlH}_n\text{Hal}_{4-n}\cdot\text{L}$  ( $n=2-4$ ,  $\text{L}=\text{NEt}_3$ ,  $\text{OEt}_2$ ) из растворов происходят перегруппировки, сопровождающиеся в некоторых случаях потерей водорода ( $n=4$ ) [104]. Структура (II) сохраняется, по-видимому, лишь для  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlHal}_2\cdot\text{NEt}_3$  [111]. Полученные соединения содержат 0,5 или 1 (для  $n=2$ ) моль основания Льюиса на атом Ti и представляют собой парамагнитные, интенсивноокрашенные вещества, умеренно растворимые в  $\text{Et}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  и чрезвычайно чувствительные к окислению и гидролизу [111, 112]. ИК-спектроскопическое исследование этих соединений выявило 3 группы полос поглощения  $\nu_{(\text{M}-\text{H})}$ , одна из которых отнесена к колебаниям концевых связей  $\text{Al}-\text{H}$  ( $1750-1900 \text{ см}^{-1}$ ), а две другие — к колебаниям различных типов водородных мостиков, по-видимому, двойным  $\text{TiH}_2\text{Al}$  ( $1150-1260 \text{ см}^{-1}$ ) и одинарным  $\text{TiHAl}$  ( $1350-1500 \text{ см}^{-1}$ ) [111]. Атомы галогена во всех случаях являются концевыми [111]. Склонность к перегруппировкам уменьшается при уменьшении  $n$ , замене  $\text{Cl}$  на  $\text{Br}$  и  $\text{OEt}_2$  на  $\text{NEt}_3$ , а также при понижении температуры синтеза. В  $\text{Cp}_2\text{TiAlH}_3\cdot 0,5 \text{ OEt}_2$ , по-видимому, присутствуют  $\eta^4:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -группы и его строение напоминает структуру (III). Для соединений  $\text{Cp}_2\text{TiAlH}_3\cdot\text{OEt}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{TiAlH}_2\text{Hal}\cdot\text{OEt}_2$  на основании данных ЭПР- и ИК-спектроскопии [51, 111], а также КТ [37, 51] предложены структурные формулы (VI) — (VIII) [111]. Авторами работы [111] не исключается возможность димеризации соединений (VI) —

(VIII) через мостиковые ( $\eta^5 : \eta^4$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-группы, аналогично [17].



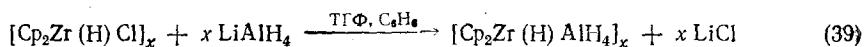
При кристаллизации Cp<sub>2</sub>TiAlH<sub>2</sub>Cl<sub>4-n</sub>·L, для  $n=0,1$  в твердой фазе с помощью ИК-спектроскопии обнаружены лишь комплексы с хлоридными мостиками состава Ti : Al = 3 : 1 в смеси с сольватами AlCl<sub>3</sub>·L ( $n=0$ ) или комплексы неустановленного состава с AlHCl·L ( $n=1$ ) [89]. Соединения состава Cp<sub>2</sub>TiH<sub>2-n</sub>AlX<sub>2+n</sub> образуются в качестве промежуточных продуктов и в более сложной реакции восстановления Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> алюмогидридом лития [37]. Реакция в этом случае по данным ЭПР-спектроскопии и КТ протекает через ряд промежуточных стадий (34—37) и заканчивается образованием неустойчивого соединения Cp<sub>2</sub>TiH<sub>2</sub>·AlH<sub>2</sub>·AlH<sub>3</sub>, разлагающегося по уравнению (38):



Авторы работы [113] считают конечным продуктом этих реакций комплекс состава Cp<sub>2</sub>Ti(AlH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, однако в этой работе не учитывается неустойчивость всей системы к реакции разложения, поэтому Cp<sub>2</sub>Ti(AlH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> можно считать и частично разложившейся формой Cp<sub>2</sub>TiH<sub>2</sub>AlH<sub>2</sub>·AlH<sub>3</sub>.

В отличие от соединений титана БГК Zr(IV) и Hf(IV) не восстанавливаются комплексными гидридами, поэтому в литературе описаны лишь БГК, содержащие металл в степени окисления (IV) (преимущественно циркония), хотя можно предположить, что в будущем будут получены и соединения циркония, аналогичные рассмотренным БГК Ti(III) (например на основе «цирконоцена», изоморфного «стабильному титаноцена») — (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>CpTiH<sub>2</sub> [114].

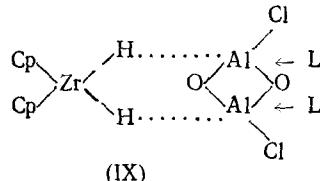
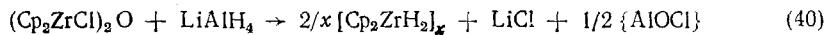
Гидроалюмогидрид бисцикlopентадиенилциркония (IV) был получен по обменной реакции (39) [115]:



Растворимость получаемого при этом соединения выше растворимости полимерных гидридо-комплексов циркония [Cp<sub>2</sub>Zr(H)X]<sub>x</sub>, где X=Cl, Me [115], что возможно указывает на меньшую степень ассоциации алюмогидридного соединения.

Реакция LiAlH<sub>4</sub> с (Cp<sub>2</sub>ZrCl)<sub>2</sub>O (40), заканчивающаяся получением полимерного (Cp<sub>2</sub>ZrCl)<sub>2</sub>O [115], возможно протекает через стадию образования нестойкого комплекса (IX), разрушающегося при кристаллизации.

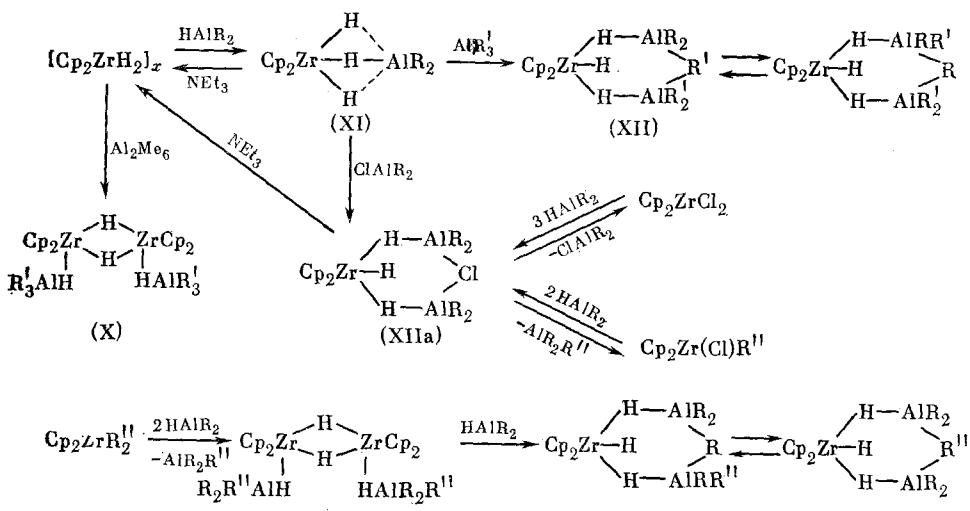
ции.



Взаимодействие  $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_x$  с  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  [26] приводит к получению молекулярного димерного аддукта состава  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\text{AlMe}_3]_2$ , достаточно хорошо растворимого в бензоле. Аддукты  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$  с  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  значительно менее устойчивы [26].

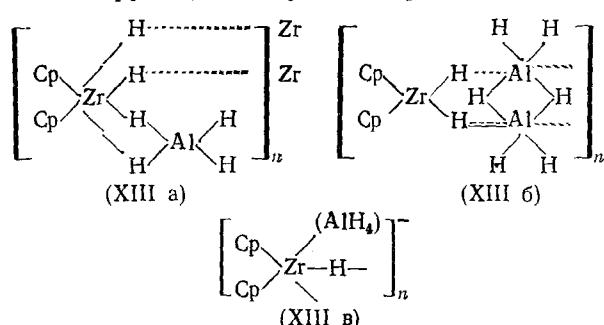
Несколько БГК циркония выделено в виде голубых или бледно-фиолетовых маслообразных веществ при действии дизобутилалюминийгидрида на бисцикlopентадиенильные соединения  $\text{Zr}(\text{IV})$  [32]. Идентификация полученных БГК циркония и предположение об их строении сделаны на основе результатов измерения молекулярных масс и данных ЯМР (схема 1) [26, 32, 115].

Схема 1



$\text{R} = m\text{pem-Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{R}'' = \text{неогексил}$

Авторами [115] предложены две модели строения гидридоалюминогидрида бисцикlopентадиенилциркония: мостиковый алюминогидрид (XIIIa) (бидентантная  $\text{AlH}_4$ -группа) и аддукт с гидридом алюминия (XIIIb):



Модель (XIIIb) не согласуется с значением  $\nu(\text{Al}-\text{H})$  ( $1790, 1700 \text{ см}^{-1}$ ), характерным для четырех-, а не шестикоординационного атома Al [116]. Учитывая путь синтеза  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{AlH}_4]_x$  [115], можно предположить,

что полимерный остаток  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]_x$  сохраняется ( $\nu(\text{Zr}-\text{H}-\text{Zr})$  равны соответственно 1425 и 1390  $\text{cm}^{-1}$ ). В связи с тем, что бидентатная  $\text{AlH}_4$ -группа, так же как и  $\text{BH}_4$ -группа, является четырехэлектронным лигандом [117], то атом циркония в (XIIIa) имеет формально 20-электронную конфигурацию. В то же время его боргидридный аналог  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{BH}_4$  мономерен и имеет 18-электронную конфигурацию [25]. Хотя 20-электронные комплексы  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  известны, например  $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{BH}_4)_2$  [118],  $\text{Cp}_2\text{ZrH}$  [119], необходимо рассматривать также 18-электронный аналог (XIIIa) с монодентатной или ионной  $\text{AlH}_4$ -группой (XIIIb). На это указывает и отсутствие полос поглощения  $\nu(\text{Zr}-\text{H}-\text{Al})$  в области 1100—1500  $\text{cm}^{-1}$  [26, 115], характерных для ковалентных алюмогидридов титана [111].

Сигнал метильных протонов в  $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\text{AlMe}_3)_2$  (0,41  $\tau$ ) смещен в низкое поле по сравнению с  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  вследствие образования связи  $\text{Al}-\text{H}$  [26]. Значение  $\nu_{\text{Al}-\text{H}}$  в этом БГК (1780  $\text{cm}^{-1}$ ) соответствует четырехкоординационному атому  $\text{Al}$  [116] и  $\text{H}$ , находящемуся в концевом положении. Данные ЯМР указывают на то, что и  $\text{CH}_3$ -группы являются концевыми [26]. Следовательно, как и в  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{AlH}_4]_x$ , в  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\text{AlMe}_3]_2$  атомы циркония, по-видимому, связаны двумя гидридными мостиками, а с группами  $\text{AlHMe}_3$  или  $(\text{AlH}_4)^-$  ионной связью (XIVb).

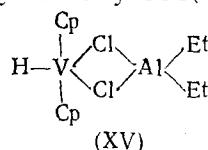
Бутильный комплекс  $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\text{Al}(\text{изо-Ви})_2\text{C}_6\text{H}_{13})_2$  имеет, очевидно, строение аналогичное (Xa).

Химический сдвиг гидридных протонов в (X—XII) (10,3—11,2 $\tau$  для  $\text{Zr}-\text{H}$  и 12,0—12,9 $\tau$  для  $\text{Zr}-\text{H}-\text{Al}$ ) практически не изменяется, т. е. природа связи  $\text{Zr}-\text{Al}$  во всех комплексах, вероятно, одинакова. Данные ЯМР хорошо согласуются со структурными формулами (X)—(XII) [32] (схема 1), в которых атомы циркония координационно насыщены.

Алюмогидридные комплексы циркония термически неустойчивы и разлагаются при комнатной температуре [26, 32], а  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{AlH}_4]_x$  выше 60° в растворе [107]. Основным газообразным продуктом разложения последнего является водород, а в случае  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{D})\text{AlD}_4]_x$ —почти чистый HD [107]. Связь  $\text{Zr}-\text{H}-\text{Zr}$ , по данным ИК-спектроскопии, при этом сохраняется, а колебания  $\nu_{\text{Al}-\text{H}}$  исчезают. Следовательно, в элиминировании  $\text{H}_2$  участвует алюмогидридная и циклопентадиенильная группа и при этом, как и в случае  $[\text{Cp}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiHAlEt}_2]_2$  [17], образуется  $\sigma$ -связь  $\text{Al}-\text{C}_5\text{H}_5$ . При разложении  $[\text{Cp}_2\text{ZrH}_2\text{AlMe}_3]_2$  выделяется водород и метан, однако Cp-группы, по-видимому, не затрагиваются [26].

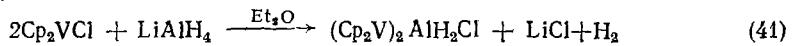
## 2. Va группа

Бисцикlopентадиенильные БГК ванадия практически неизвестны. При исследовании системы  $\text{Cp}_2\text{VCl}_2-\text{AlH}(\text{изо-Ви})_2$  методом ЭПР было отмечено, что при введении небольшого количества кислорода в систему, содержащую восстановленный ванадий, появляется 8-компонентный сигнал ЭПР с уширенными ( $\Delta H=30$  Гс) линиями [44]. Это уширение авторы объясняют наличием неразрешенной СТС, связанной с расщеплением на двух протонах и атome алюминия (аналогично в комплексах  $\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{AlR}_2$  [40, 42—44]), и сигнал ЭПР приписывают комплексу  $[\text{Cp}_2\text{VH}_2\text{Al}(\text{изо-Ви})_2]$ , т. е. можно предполагать, что в системе  $\text{Cp}_2\text{VCl}_2-\text{AlH}(\text{изо-Ви})_2$  образуется БГК состава  $\text{Cp}_2\text{VHClAl}(\text{изо-Ви})_2$  и  $\text{Cp}_2\text{VH}_2\text{Al}(\text{изо-Ви})_2$  со структурой (1). БГК образуются также в системе  $\text{Cp}_2\text{VCl}_2-\text{Et}_2\text{AlCl}$  в количестве  $\sim 10\%$  от исходной концентрации  $\text{Cp}_2\text{VCl}_2$ . Дифференцирование ЭПР-спектра показало расщепление каждой линии октета ( $J_{\text{av}}=7/2$ ) с  $a_{\text{v}}=41,1$  Гс на дублет ( $a=5,7$  Гс), связываемое с взаимодействием неспаренного электрона V(IV) с протоном [98]. На основании данных по анизотропному расщеплению авторы работы [88] приписали обнаруженному БГК структурную формулу (XV).

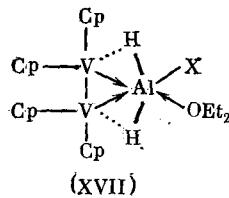


Боргидрид бисцикlopентадиенилванадия (III)  $\text{Cp}_2\text{VBH}_4$  по своим физическим и физико-химическим свойствам очень близок  $\text{Cp}_2\text{TiBH}_4$ , хотя и менее стабилен [121]. Также менее стабильны в растворе и алюмогидридные комплексы, полученные взаимодействием  $\text{Cp}_2\text{VCl}$  с алюмогидридом лития в  $\text{Et}_2\text{O}$  [122]. Реакция протекает в две стадии: первая стадия до соотношения  $\text{Cp}_2\text{VCl} : \text{LiAlH}_4 = 2 : 1$  с тепловым эффектом 126,7 кДж/моль, что близко тепловому эффекту аналогичной реакции с участием  $\text{Cp}_2\text{TiCl}$  (140 кДж/моль) [37], вторая, приводящая к полному удалению хлора из раствора, не сопровождается выделением теплоты.

Выделение на первой стадии реакции 0,5 моля  $\text{H}_2$  на моль  $\text{Cp}_2\text{VCl}$  свидетельствует о восстановлении V(III) до V(II). Предполагается [122], что образующийся ванадоцен дает диамагнитный комплекс с монохлораланом (41):



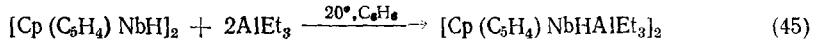
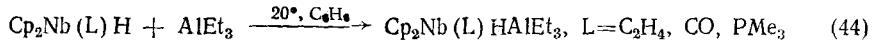
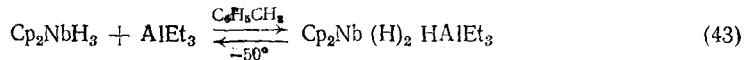
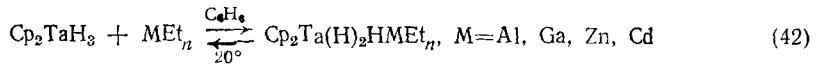
Это вещество содержит по данным ИК-спектроскопии мостиковые атомы водорода и концевой атом хлора ( $\nu_{\text{Al}-\text{Cl}_{\text{конц}}} = 440 \text{ см}^{-1}$ ) и имеет состав  $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{OEt}_2$ . Для него предложена структурная формула (XVIa). На второй стадии реакции образуется, по-видимому, нестойкий комплекс (XVIb) с гидридом алюминия.



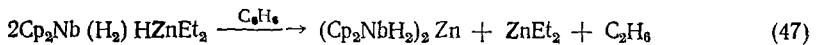
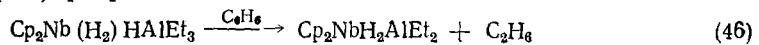
а)  $\text{X}=\text{Cl}$ ;

б)  $\text{X}=\text{H}$ .

Для Nb(III) и Nb(IV) известен ряд БГК, которые образуются при взаимодействии алкилов алюминия, галлия, цинка и бисцикlopентадиенилгидридных соединений Nb и Ta [123]:

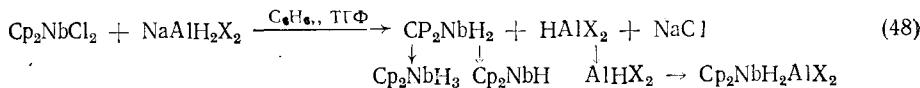


БГК выделены в кристаллическом виде. Они хорошо растворимы в  $\text{C}_2\text{H}_6$ , что позволило установить соответствие молекулярных масс предложенными формулам, разлагаются на свету при комнатной температуре, в темноте стабильны в течение недели. Комплексы с галлий-, цинк-, кадмийалкилами менее устойчивы и существуют в равновесии с исходными соединениями лишь в растворе; при кристаллизации равновесие (42) смещается влево. Nb(V) в отличие от тантала восстанавливается металлалкилами, аддукты  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3 \cdot \text{MEt}_n$  обнаружены методом ЯМР только при  $-40 \div -50^\circ$  и при повышении температуры отщепляют алканы, давая БГК Nb(III) [56]:



БГК этого типа образуются также при взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  с  $\text{Na}(\text{Li})\text{AlH}_4$  и его производными  $\text{NaAlH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Et, OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) [47] [20]. Реакция, возможно, протекает через стадию диспропорционирования

ния нестойкого гидрида ниобия (IV) (48) [20]:



Аналогично протекает взаимодействие между  $\text{Cp}_2\text{TaCl}_2$  и  $\text{NaAlH}_2 \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$  [124]. Хотя промежуточные продукты не выделялись, гидролиз, как и в [20], дает с хорошим выходом  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  [124]. Соединения  $\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{AlX}_2$  в отличие от боргидрида  $\text{Cp}_2\text{NbBH}_4$  не реагируют с  $\text{PR}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и не образуют при этом комплексы состава  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{H})\text{L}$  [20]. В бензольном растворе  $\text{Cp}_2\text{NbD}_2\text{AlD}_2$  постепенно появляется сигнал гидридных атомов водорода, что объясняют H/D обменом между  $\text{C}_5\text{H}_5$ -кольцами и  $\text{AlD}_4$ -группой. Обмениваются лишь мостиковые атомы водорода, причем в TGФ обмен замедляется, очевидно, из-за блокирования растворителем координационного места.

Обработка раствора  $\text{Cp}_2\text{TaH}_3$  в толуоле  $\text{LiBu}$  [124] дает нерастворимое оранжевое вещество, содержащее наряду со связями  $\text{Ta}-\text{H}$ , по-видимому, и связи  $\text{Ta}-\text{Li}$ , и по химическим свойствам напоминающее БГК  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{Li}]_4$  (см. стр. 94).

Координация алкила или гидрида непереходного металла приводит к смещению сигнала гидридного протона в высокое поле на 3–7 м. д., а  $\nu_{(\text{M}-\text{H})}$  — в длинноволновую область (табл. 2). В случае координационно-насыщенных тригидридов  $\text{Cp}_2\text{MH}_3$  смещение селективно, т. е. смещается в основном сигнал центрального протона А (в системе  $\text{AB}_2$ ) [20, 124]. Следовательно, строение БГК состава  $\text{Cp}_2\text{MH}_3 \cdot \text{AlR}_3$  можно описать структурной формулой (XVII), включающей одинарный водородный мостик  $\text{M}-\text{H}-\text{Al}$ . Одинарные водородные мостики имеются, очевидно, и в БГК на основе «ниобоцена» (XVIII) и гидридов  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{L})\text{H}$  (XIX) [123], в то время как в комплексах  $\text{Cp}_2\text{NbH}$  с гидридами алюминия и цинка более вероятны структуры с двойными водородными мостиками типа (I) [20, 123]. Это подтверждается данными ЯМР, которые хорошо интерпретируются в предположении, что атом непереходного металла находится на оси симметрии  $z$  фрагмента  $\text{Cp}_2\text{NbH}_2$  [123].

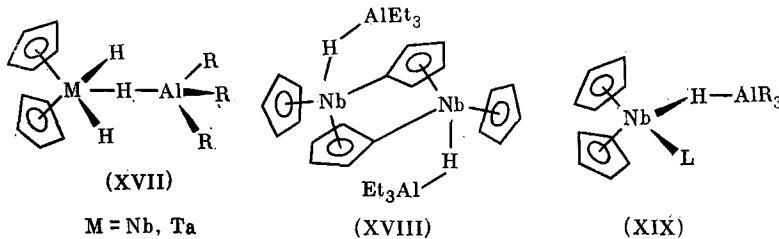
ТАБЛИЦА 2  
Данные ПМР- и ИК-спектроскопии бисцикlopентадиенильных БГК ванадия, ниобия и tantala

Соединение	$\nu(\text{M}-\text{H})$ , $\text{cm}^{-1}$	$\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$	$\tau_{\text{MH}}$	$\Delta\tau_{\text{M}-\text{H}}$	Ссылки
$(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{OEt}_2$	1575	—	—	—	[122]
$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{H}_2) \cdot \text{AlHEt}_2$	—	5,42	15,0 (A) 14,5 (B <sub>2</sub> )	+2,4 +1,0	[20]
$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{PMc}_3)\text{HAlEt}_3$	—	—	23,12	+5,28	[123]
$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{HAlEt}_3$	—	—	19,63	+6,68	[123]
$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{HAlEt}_3$	—	—	21,51	+5,12	[123]
$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{HZn}(\text{BH}_4)_2$	1400	—	—	—	[125]
$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{HFe}(\text{CO})_4$	1720	—	16,4	-0,1	[126]
$\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{H}) (\mu\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2$	1780	—	—	—	[127]
$\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{AlEt}_2$	—	—	22,78	+9,0 *	[123]
$\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{AlEt}_2$	—	5,37	21,4	+7,9 *	[20]
$\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	—	5,40	20,2	+6,7 *	[20]
$\text{Cp}_2\text{NbH}_2\text{AlH}_2$	1680 **	5,15	19,8	+6,3 *	[20]
$(\text{Cp}_2\text{NbH}_2)_2\text{Zn}$	—	—	19,05	+5,32 *	[123]
$[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CpNbHAlEt}_3]_2$	—	—	17,92	+4,95	[123]
$\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{H}_2)\text{HAlEt}_3$	—	—	14,68 (A)	+3,05	[123]
$[\text{Cp}_2\text{TaH}_{3-n}\text{Li}_n]$	1590 ***	—	1,46 (B <sub>2</sub> )	-0,57	[124]

\* Относительно сигналов протонов B<sub>2</sub> в  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$ .

\*\* Центр широкой полосы с плечами.

\*\*\* Центр широкой полосы.



При восстановлении «ниобоцене» нафталидом натрия получен красный анионный комплекс  $\text{Na}_2[\text{CpNb}(\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{H}]_2$  [128]. Аналогичный комплекс, содержащий циклопентадиенильные кольца, связанные силосановым мостиком, получен восстановлением  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OSi}(\text{Me}_2)\cdot\cdot\cdot\text{C}_5\text{H}_4]\text{NbCl}_2$  натрием в толуоле с последующей обработкой  $\text{Et}_2\text{O}$ . По данным РСА он сохраняет геометрию «ниобоцене» с изолированными ионами  $\text{Na}^+$ , сольватированными двумя молекулами  $\text{Et}_2\text{O}$ . При этом увеличивается расстояние  $\text{Nb}—\text{Nb}$  (до 3,93 Å) и уменьшается расстояние  $\text{Nb}—\text{H}$  наряду с увеличением частоты  $\nu_{(\text{Nb}-\text{H})}$ .

В БГК ниобия(III), обладающих неподеленной парой электронов, возможно образование, помимо мостиковых связей Nb—H—Al, и прямой донорно-акцепторной связи Nb→Al. Действительно, по данным РСА необычного БГК  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ , полученного по уравнению (49) [120, 125, 129], атом ниобия в нем связан с электронодефицитной молекулой боргидрида цинка, как водородным мостиком Zn—H—Nb, так и прямой связью Nb—Zn (расстояние Nb—Zn близко оцененной сумме ковалентных радиусов 2,7 Å) (рис. 2). Частота валентных

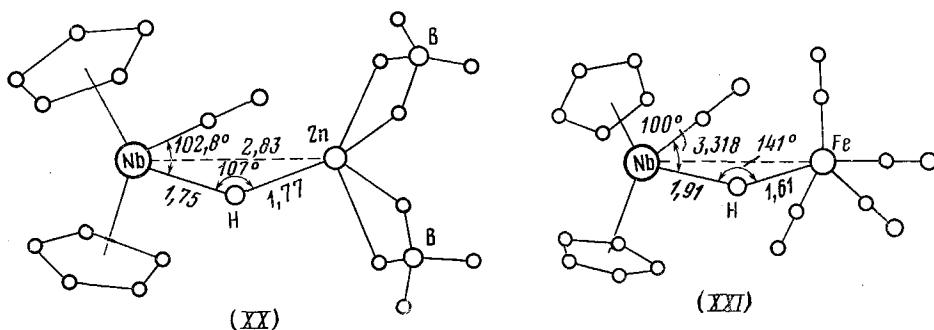
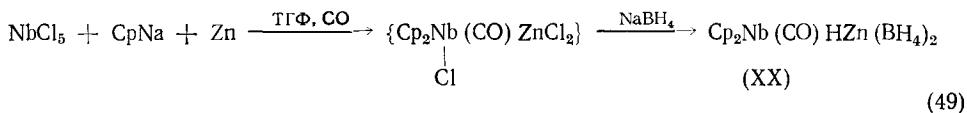


Рис. 2. Молекулярная структура  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$  (XX) [129] и  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}\text{Fe}(\text{CO})_4$  (XXI) [130]

колебаний связи металл—водород в (XX) при комплексообразовании смещается в длинноволновую область на  $\sim 350 \text{ см}^{-1}$  [125].



Аналогичный комплекс, содержащий ниобий и железо, состава  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{HFe}(\text{CO})_4$  (XXI), получен при действии  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  на  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$  [130]. Исходя из коротких расстояний связи металл—водород (рис. 2), авторами предполагается наличие связей  $\text{Nb}—\text{H}—\text{Fe}$ , а не прямой связи  $\text{Nb}—\text{Fe}$ . Однако близость спектральных характеристик связи  $\text{Nb}—\text{H}$  в  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{HFe}(\text{CO})_4$  аналогичным параметрам в мономерном  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$  (табл. 2), а также применение правила 18-ти электронов указывает на малую вероятность существования мостика  $\text{Nb}—\text{H}—\text{Fe}$ . Концевая связь  $\text{Nb}—\text{H}$  предполагается в комплексе  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{H})(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)\cdot\text{Fe}(\text{CO})_5$  [127].

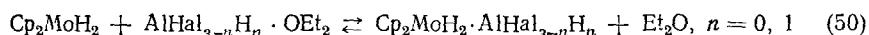
### 3. VIa и VII группы

Вследствие заполнения всех незанятых в образовании связи металл—водород орбиталей неподеленными парами электронов бисцикlopента-диенилгидриды металлов VIa (Mo, W) и VIIa группы (Te, Re) являются основаниями и легко образуют аддукты состава 1:1 с кислотами Льюиса ( $\text{H}^+$ , галогениды и алкилы бора и алюминия, соли переходных металлов и др.).

Аддукты с галогенидами бора (диборан и  $\text{BMe}_3$  в реакцию не вступают) и алюминия соединениями магния и переходных металлов практически не растворимы в  $\text{Et}_2\text{O}$  и ароматических углеводородах. Комплексы с переходными металлами растворимы в ТГФ, ДМСО, ДМФА и пиридине [30], а с алюминийалкилами и в ароматических углеводородах [27, 82, 131]. Последние по данным криоскопии, мономерны в растворе [27].  $\text{Cp}_2\text{ReH}$ , как и в реакции протонирования [126, 132], при соединяет только одну молекулу кислоты Льюиса [28, 133].

Нестойкий аддукт  $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{AlH}_3$ , видимо, образуется при взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  и гидрида алюминия [27], однако все попытки выделить его, как и комплекс  $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{AlHMe}_2$ , оказались безуспешными. С гидридом галлия реакция вообще не идет, хотя  $\text{GaMe}_3$  дает нестойкий аддукт [131].

Более стабильные комплексы  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  с галогенидами алюминия и дигалогеналанами получены по реакции (50) [24]:

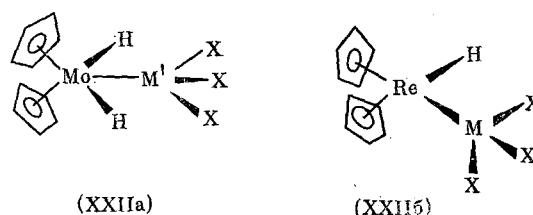


Реакция (50) была изучена в растворителях с различной сольватирующей способностью и сделан вывод, что основность  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  лишь незначительно превышает основность  $\text{Et}_2\text{O}$  [24]. Ранее высказанное мнение о соизмеримости основностей  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  и пиридина [82], по-видимому, ошибочно.

Равновесие реакции  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  с соединениями переходных металлов полностью сдвинуто вправо, что может быть объяснено либо большой кислотностью этих соединений, либо образованием иного типа связи между компонентами.

Из растворов в сильно сольватирующих растворителях эти аддукты, как правило, кристаллизуются в виде моносольватов состава  $\text{Cp}_2\text{MH}_2 \cdot \text{M}'\text{X}_n \cdot \text{L}$  [29, 30, 134—136].

Спектроскопические характеристики связей М—Н в аддуктах  $\text{Cp}_2\text{MH}_2 \cdot \text{M}'\text{X}_n$  приведены в табл. 3. Из этих данных следует, что параметры связи металл—водород практически не изменяются при образовании аддуктов с соединениями IIIa-группы. Значения химического сдвига метильных протонов (смещение в низкое поле [26]) в  $\text{Cp}_2\text{MH}_2 \cdot \text{AlMe}_3$  и частот  $\nu_{(\text{B}-\text{H})}$  в комплексах с  $\text{BHal}_3$  соответствуют четырехкоординационным атомам алюминия и бора [27, 28]. Отсюда следует, что в полученных аддуктах переходный металл имеет два концевых атома водорода и связан с неперходным элементом (B, Al) прямой донорно-акцепторной связью (БГК четвертого типа).



Для комплексов  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  с дигалоидаланами [24] наблюдается смещение  $\nu_{(\text{Al}-\text{H})}$  в длинноволновую область (табл. 3), связанное, видимо, либо с изменением к. ч. алюминия до 5 (связь через галоидные мостики), либо, что более вероятно, с существенным уменьшением прочности связи Al—H.

ТАБЛИЦА 5

Изменение спектроскопических характеристик связи М—Н при комплексообразовании  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  (М=Mo, W) с кислотами Льюиса

Кислота Льюиса	$\Delta\tau_{\text{MH}}$	$\nu(\text{M—H}), \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu(\text{M—H}), \text{см}^{-1}$	Ссылки
Комплексы с $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$				
$\text{BF}_3$	—	1855	+5	[28]
$\text{AlHCl}_2^*$	—	1855	+5	[30]
$\text{AlCl}_3$	—	1850	0	[24]
$\text{AlHBr}_2^{**}$	—	1850	0	[24]
$\text{AlEt}_3$	+0,27	—	—	[27]
$\text{ZnCl}_2$	+1,3 ***	1810, 1780	-55	[30]
$\text{ZnI}_2$	—	1795, 1740	-80	[30]
$\text{ZnI}_2 \cdot \text{TGF}$	—	1830, 1780	-45	[30]
$\text{FeCl}_2$	—	1760, 1720	-110	[29, 135]
$\text{FeBr}_2$	—	1750, 1680	-135	[29, 135]
$\text{FeI}_2$	—	1703, 1653	-170	[29, 135]
$\text{FeI}_2 \cdot \text{TGF}$	—	1820, 1740	-70	[29, 135]
$\text{CoI}_2$	—	1708	-142	[29, 135]
$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3$	+5,52	—	—	[136]
$\text{CuCl}$	—	1690, 1650	-180	[29, 135]
$\text{CuI}$	—	1660, 1650	-195	[29, 135]
Комплексы с $\text{Cp}_2\text{WH}_2$				
$\text{BF}_3$	—	1937	+17	[28]
$\text{AlHCl}_2^*$	—	1952	+32	[24]
$\text{AlCl}_3$	—	1945	+25	[24]
$\text{AlHMe}_2$	+0,19	—	—	[131]
$\text{AlMe}_3$	+1,00	1905	-15	[131]
$\text{ZnCl}_2$	+0,7 ***	1895, 1855	-45	[30]
$\text{ZnI}_2$	+0,2 ***	1885, 1845	-55	[30]
$\text{ZnI}_2 \cdot \text{TGF}$	—	1920, 1870	-25	[30]
$\text{FeCl}_2$	—	1860, 1807	-85	[29, 135]
$\text{FeI}_2$	—	1830	-90	[29, 135]
$\text{FeI}_2 \cdot \text{TGF}$	—	1900, 1825	-55	[29, 135]
$\text{CoCl}_2$	—	1868	-52	[29, 135]
$\text{CuCl}$	—	1775, 1723	-170	[29, 135]
$\text{Rh}(\text{PPh}_3)$	+5,83	—	—	[136]

\*  $\nu(\text{Al—H}) = 1910 \text{ см}^{-1}$ .

\*\*  $\nu(\text{Al—H}) = 1890 \text{ см}^{-1}$ .

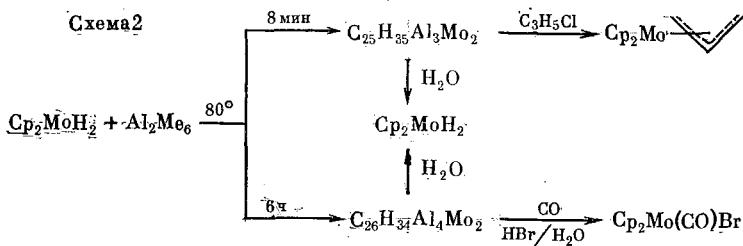
\*\*\* Раствор в ДМФА.

Аддукты  $\text{Cp}_2\text{Mo(W)H}_2$  с алюминийалкилами термически неустойчивы и постепенно разлагаются в растворе с выделением алканов и осаждением твердых продуктов. Соединения вольфрама, как и следовало ожидать, устойчивее соединений молибдена, а метильные комплексы — устойчивей этильных [132].

Разложение  $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{AlMe}_3$  может происходить параллельно по двум направлениям: элиминирование водорода от Ср-группы с образованием  $\sigma$ -связи  $\text{Al—C}$  и элиминирование гидридного атома водорода вольфрама с образованием прямой связи  $\text{W—Al}$  [132]. Эти реакции являются общими для сильных алкилирующих агентов — алюминий- и литийалкилов, реактивов Гриньяра.

При проведении реакции  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  с  $\text{Al}_2\text{Me}_6$  в толуоле при  $80^\circ$  образуются оранжевые кристаллы соединения состава  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{Al}_3\text{Mo}_2$  (XXIIIa) [137].  $\text{Cp}_2\text{WH}_2$  реагирует подобным же образом, давая желтые кристаллы состава  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{Al}_3\text{W}_2$ , но не изоморфные соединению молибдена [138]. Длительное кипячение реагентов позволяет получить желтые кристаллы  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Al}_4\text{Mo}_2$  (XXIIIb) (схема 2) [137].

Строение обоих молибденовых комплексов установлено методом РСА (рис. 3) [139, 140]. Хотя положение атомов водорода установить не удалось, большое расстояние  $\text{Mo—Al}$  (2,95—3,00 Å) по сравнению с расстоянием  $\text{Mo—Al}$  в «негидридной» части молекулы (2,65 Å) и присутствие в ИК-спектре полосы поглощения при  $1825 \text{ см}^{-1}$  позволили



авторам работ [137, 139, 140] предположить, что атомы водорода находятся между атомами Mo и Al (3) (XXIIIa), связанными, таким образом, водородными мостиками. Однако значение  $\nu_{\text{Mo}-\text{H}}$  более близко

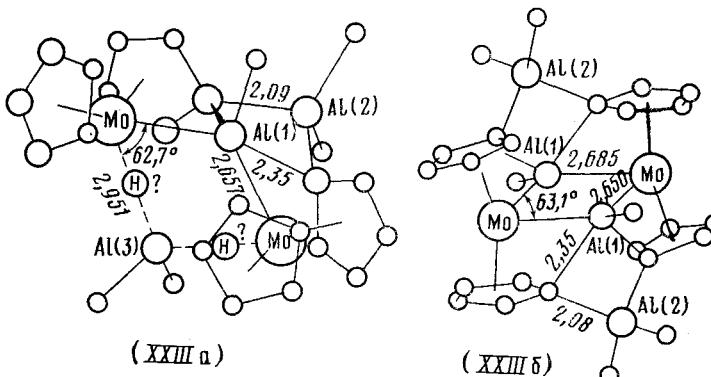
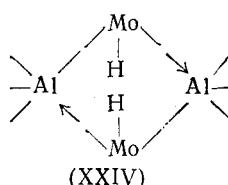
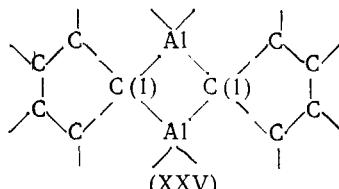


Рис. 3. Строение молекул  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{Al}_3\text{Mo}_2$  (XXIIIa) и  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Al}_4\text{Mo}_2$  (XXIIIb) по данным РСА [139, 140]

значению  $\nu_{\text{Mo}-\text{H}}$  в  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  ( $1853 \text{ см}^{-1}$ ), чем к  $\nu_{\text{Al}-\text{H}}$  ( $1750 \text{ см}^{-1}$ ) [116], и не характерно для мостиковых атомов водорода. Поэтому можно допустить, что в структуре  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{Al}_3\text{Mo}_2$  присутствуют концевые атомы водорода, связанные с молибденом. Расстояние Mo—Mo ( $4,75 \text{ \AA}$ ) вполне достаточно для размещения двух атомов водорода (XXIV). Интересно, что в этих соединениях циклопентадиенильная группа



$\text{C}_5\text{H}_4$ , как и в алюмотитановых гидридах [17, 54], является тридентатной, связывая, помимо атома переходного металла  $\pi$ -связью, два атома алюминия четырехцентровой  $\sigma$ -связью (XXVI). При этом все атомы алюминия и атомы углерода C(1)



находятся в одной плоскости [139, 140]. Аналогичный тип связи наблюдается в ферроценилаланах  $\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Fe}\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{AlMe}_2$  [141, 142].

При взаимодействии растворов  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  ( $\text{Cp}_2\text{WH}_2$ ) с избытком реагента Гриньяра  $\text{RMgX}$  в эфире осаждаются желтые кристаллы состава

$[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{Mg}(\text{R})-\mu\text{-X}_2\text{Mg}(\text{OEt}_2)]_2$  (XXVI) [138, 143, 144]. Для соединения с R-циклогексил проведено рентгеноструктурное исследование [144] (рис. 4). Положение гидридных атомов водорода не установлено. В ИК-спектре соединения присутствуют полосы поглощения при 1740 и 1720  $\text{cm}^{-1}$ , смещающиеся при дейтерировании до 1260  $\text{cm}^{-1}$ . Предполагается, что концевые атомы водорода находятся в плоскости  $\text{Mg}_a\text{MoMg}_b$ , т. е. как и в комплексе с trimетилалюминием [73], и не образуют связи с атомом Mg. Все три орбитали  $\text{Cp}_2\text{Mo}$  расходятся на образование связей с водородом и двумя атомами магния (длина ковалентной связи Mo—Mg на  $\sim 0,1 \text{ \AA}$  меньше координационной) [144].

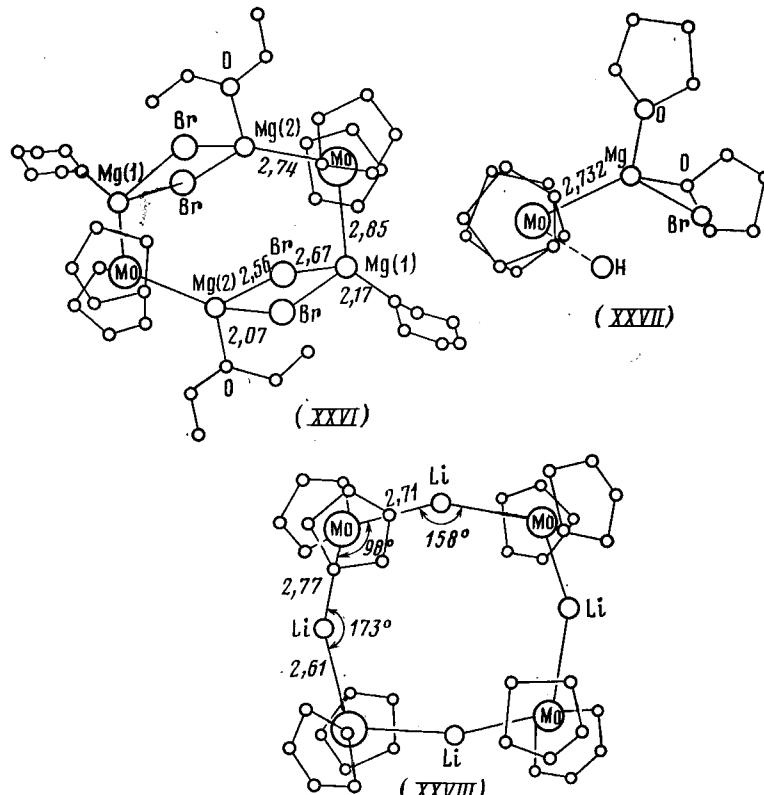
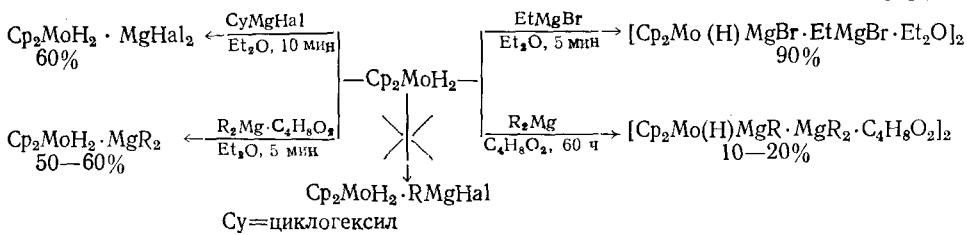


Рис. 4. Молекулярная структура  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\mu\text{-Br})_2\cdot\text{Mg}(\text{OEt}_2)]_2$  (XXVI) [144],  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{MgBr}\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (XXVII) [23, 145] и  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{Li}]_4$  (XXVIII) [148]

Более сильное основание Льюиса, чем  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$ , например ТГФ, вытесняет его из комплекса с  $\text{RMgX}$ . Так, при растворении БГК  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{Hg}(\text{Pr})\mu\text{-Br}_2\text{Mg}(\text{OEt}_2)]_2$  в ТГФ образуется красный раствор, из которого выделен мономерный БГК  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{MgBr}\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (XXVII) [23, 145, 146]. РСА этого соединения показывает наличие прямой связи Mo—Mg (рис. 4). Магний сольватирован двумя молекулами ТГФ и имеет к. ч.=4. Атомы гидридного водорода не локализованы, однако значение  $\nu_{(\text{Mo}-\text{H})} = 1850 \text{ cm}^{-1}$  очень близко  $\nu_{(\text{Mo}-\text{H})}$  в  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  ( $1853 \text{ cm}^{-1}$ ) [23]. Как полагают авторы работы [108], аналогичные соединения образуются, при взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  с  $\text{RMgX}$  в отношении 1:1. Согласно [143], взаимодействие  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  с реактивами Гриньяра в зависимости от условий может протекать по трем направлениям (схема 3) с образованием сольватированных или несольватированных веществ, но никогда не приводит к получению аддуктов состава  $\text{Cp}_2\text{MH}_2\cdot\text{RMgX}$ . Реакция  $\text{Cp}_2\text{MH}_2$  с  $\text{BeX}_2$  в эфире существенно обратима.

Обработка  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{W})\text{H}_2$  бутиллитием в толуоле при  $50^\circ$  дает желто-оранжевые кристаллы состава  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{W})(\text{H})\text{Li}]_4$  (XXVIII) [147].

Схема 3



PCA установлено, что комплекс (XXVIII) тетрамерен, а ассоциация осуществляется через литиевые мостики (рис. 4). Угол  $\text{Li}—\text{Mo}—\text{Li}$  ( $97—98^\circ$ ) слишком велик и позволяет предположить нахождение в его биссектриальной плоскости атомов водорода [148].

Аналогично реагирует с  $\text{LiBi}$  фульваленовый комплекс  $[\text{CpMo}(\text{H})]_2 \cdot (\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ , давая литиевое производное  $[\text{CpMo}(\text{Li})]_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ , близкое по свойствам к  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{Li}]_4$  [149]. Как и  $\text{Mg}$ -производные —  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{W})(\text{H})\text{Li}]_4$  — сильные нуклеофилы, подобные по свойствам литиорганическим соединениям [147]. При взаимодействии их с  $\text{R}_3\text{M}'\text{Hal}$  ( $\text{M}'=\text{Ge}, \text{Sn}; \text{R}=\text{Me}, \text{Et}$ ) образуется БГК  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{W})(\text{H})\text{M}'\text{R}_3$  с прямой связью  $\text{M}—\text{M}'$  [150].

С  $\text{ZnR}_2$  ( $\text{R}=\text{Et}, \text{Bu}$ )  $\text{Cp}_2\text{Mn}_2$  образуют полимерные комплексы  $[(\text{Cp}_2\text{M})_2\text{Zn}]_n$ , не содержащие связей  $\text{M}—\text{H}$  [140]. Как и все БГК молибдена и вольфрама с прямыми связями  $\text{M}—\text{M}'$ , они при гидролизе регенерируют исходные дигидриды [138, 147, 149].

Характерной особенностью структур  $\text{Cp}_2\text{Mn}_2$  с соединениями непереходных металлов III-группы и в некоторых случаях II-группы, является образование прямой связи  $\text{M}—\text{M}'$  и отсутствие водородных мостиковых связей. Положение существенно меняется при переходе к кислотам Льюиса, образованным тяжелыми переходными металлами.

Слаборастворимые или нерастворимые аддукты  $\text{Cp}_2\text{Mn}_2$  с соединениями  $\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Rh}$  были получены в ДМФА, ТГФ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  [29, 30, 134–136]. С сильными основаниями, как правило, образуются сольватированные комплексы состава  $\text{Cp}_2\text{Mn}_2 \cdot \text{M}'\text{Hal}_{2-n} \cdot \text{L}$  ( $n=0,1$ ), из  $\text{Et}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_6$  кристаллизуются несольватированные вещества.

Как видно из табл. 3, комплексообразование  $\text{Cp}_2\text{Mn}_2$  с исследованными соединениями ПМ и цинка приводит к существенному сдвигу полосы поглощения  $\nu_{(\text{M}-\text{H})}$  ( $50—250 \text{ см}^{-1}$ , а в соединениях с  $\text{AgCl}, \text{MoOCl}_3$  не менее  $350 \text{ см}^{-1}$ , так как эти полосы уже маскируются полосами растворителя и Ср-кольца) в низкочастотную область и ее расщеплению на  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  [29, 135], а  $\tau_{\text{M}-\text{H}}$  смещается в область сильных полей (для  $\text{Rh}(\text{RPh})_3 \Delta\tau_{\text{M}-\text{H}}=+5,5—+5,8 \text{ м.д.}$  [136]). Это безусловно характерно для образования мостиковых водородных связей, аналогичных связям  $\text{M}—\text{H}—\text{B}$  в боргидридах ПМ [11].

PCA ряда соединений  $\text{Cp}_2\text{WH}_2\text{Rh}(\text{PPh})_3$  [136],  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2\text{ZnBr}_2 \cdot \text{ДМФА}$  [134],  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2\text{CuI}]_2$  [101],  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2\text{FeI}_2 \cdot \text{ТГФ}$  [151] и  $[(\text{Cp}_2\text{MoH}_2)\text{Cu}] \cdot \text{CuCl}_2$  [152] подтвердил выводы работ [29, 30, 135] о наличии в этих соединениях мостиковых связей  $\text{M}—\text{H}—\text{M}'$ , причем в отличие от «классического» симметричного мостика [11] в последних четырех соединениях обнаружены несимметричные водородные мостики (табл. 4) (рис. 5, координаты атомов водорода в [136] не определены, а в [134] определены с большой погрешностью).

Остается открытым вопрос о степени участия  $d^2$ -электронов атомов Mo и W в образовании связи с атомами  $\text{M}'$ . Авторы работ [101, 151, 152], основываясь на теоретической модели Алкока — Грина [85, 86], полагают, что мерой степени прямого связывания  $\text{M}—\text{M}'$  будет являться не только межатомное расстояние, но и угол  $\text{H}(1)\text{MH}(2)$ . В соединениях с углом  $\text{H}(1)\text{MH}(2)>90^\circ$  (А) преимущественно осуществляется прямая интерметаллическая связь (аддукты с галогеналанами). При угле  $\text{H}(1)\text{MH}(2)$ , равном  $80—90^\circ$  (Б), и соответствующем межатомном

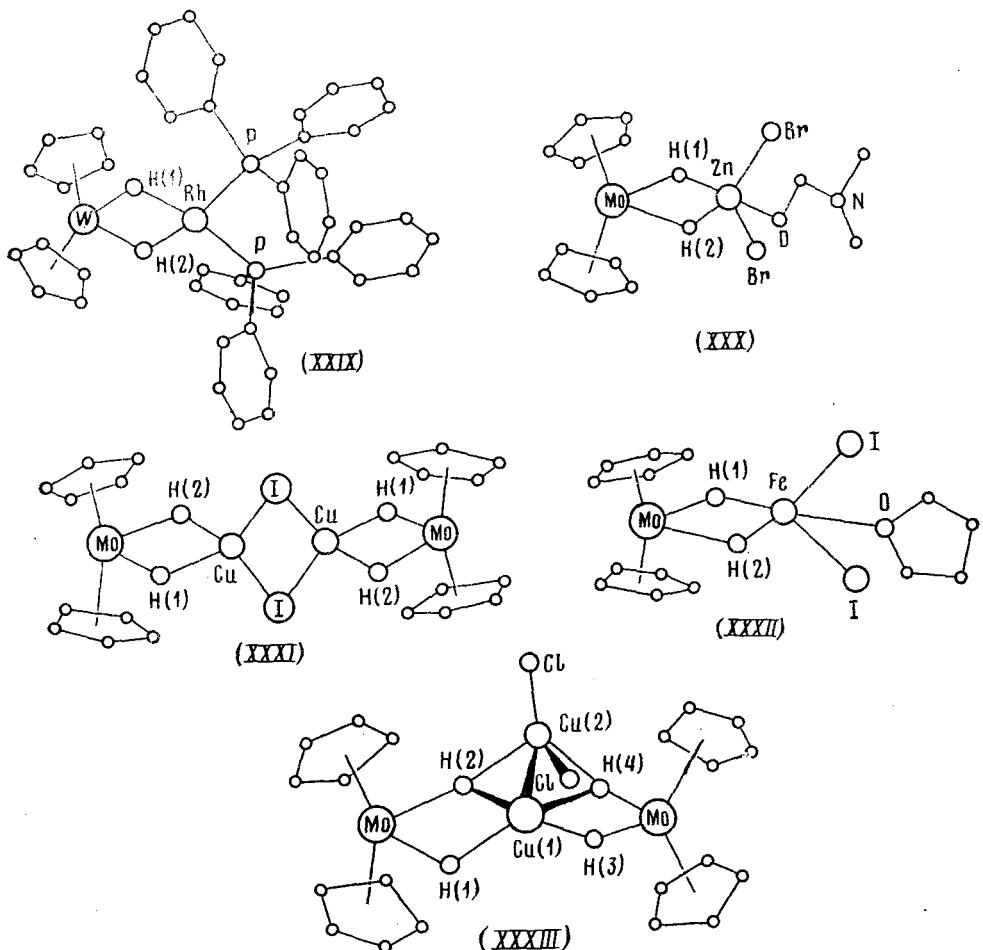


Рис. 5. Молекулярная структура  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$  (XXX) [136],  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2\text{ZnBr}_2$  · ДМФА (XXX) [134],  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2\text{CuI}]_2$  (XXXI) [101],  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2\text{FeI}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (XXXII) [151] и  $[(\text{Cp}_2\text{MoH}_2)_2\text{Cu}]\text{CuCl}_2$  (XXXIII) [152]

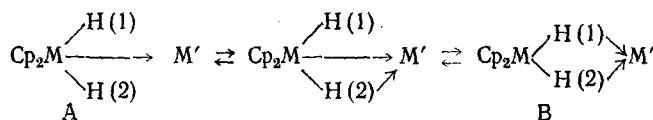
расстоянии связывание может происходить как за счет донорно-акцепторной, так и водородной мостиковой связи, тогда как в случае угла  $\text{H}(1)\text{M}\text{H}(2)$ , меньшего  $80^\circ$  (В), основной вклад в связывание компонентов вносит водородная мостиковая связь, а образующиеся комплексы являются соединениями хелатного типа ( $\text{Cp}_2\text{M}\text{H}_2$  — бидентатный лиганд), в которых  $d^2$ -электроны атома  $\text{M}$  занимают несвязывающую орбиталь. Безусловно, крайние случаи маловероятны. Скорее всего, во всех

#### ТАБЛИЦА

#### Структурные характеристики аддуктов $\text{Cp}_2\text{M}\text{H}_2$ с соединениями переходных металлов и цинка

Соединение	Межатомное расстояние $r$ , Å						Угол $\text{H}(1)\text{M}\text{H}(2)$ , °	Ссылки
	$r_{\text{M}-\text{H}(1)}$	$r_{\text{M}-\text{H}(2)}$	$r_{\text{M}'-\text{H}}$	$r_{\text{M}'-\text{H}(2)}$	$r_{\text{M}'-\text{M}}$	$r_{\text{M}'-\text{X}}$		
$\text{Cp}_2\text{MoH}_2 \cdot \text{FeI}_2 \cdot \text{ТГФ}$ $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2 \cdot \text{CuI}]_2$	1,58 1,32	1,86 1,97	2,45 2,02	1,79 1,57	2,854 2,73	2,65 2, 60, 2, 63	85,5 79	[151] [101]
$[(\text{Cp}_2\text{MoH}_2)_2\text{Cu}]\text{CuCl}_2$ $\text{Cp}_2\text{MoH}_2 \cdot \text{ZnBr}_2 \cdot \text{ДМФА}$	1,7 1,40	2,0 1,76	2,0 1,78	1,7 1,59	2,65 2,793	2,17 2, 41; 2, 43	85 63,8	[152] [134]
$\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$	—	—	—	—	—	2,16	—	[136]

рассмотренных соединениях в той или иной степени реализуются оба типа связи.



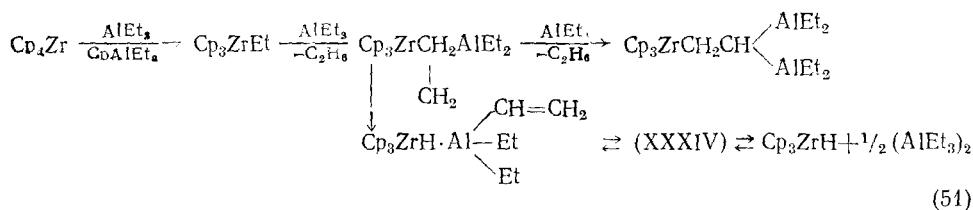
## VI. МОНО- И ТРИСЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Введение в координационную сферу атома ПМ даже одной  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-группы существенно повышает устойчивость гидридных соединений. Моноцикlopентадиенильные БГК имеют, по-видимому, строение, близкое бис-Ср-комплексам, хотя и уступают последним в стабильности.

При восстановлении  $\text{CpTiCl}_3$  металлическим магнием в присутствии  $\text{MgI}_2$  в спектре ЭПР появляется тройной ряд с соотношением интенсивностей  $1 : 2 : 1$ , аналогичный сигналу соединения  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H})\text{MgI}$  [60], и соответствующий, вероятно, БГК  $\text{Cp}(\text{Cl})\text{TiH}_2\text{-MgI}^+$ . Как и в случае бисцикlopентадиенильного комплекса, источником гидридного водорода являются  $\text{Cp}$ -кольца, так как при замене  $\text{CpTiCl}_3$  на  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_3$  сигнал ЭПР не появляется [60].

Возможность получения стабильных при обычных условиях моноциклических ди- и тривалентных БГК титана подтверждается результатами калориметрического титрования  $\text{CpTiCl}_3$  алюмогидридом лития в  $\text{Et}_2\text{O}$ : реакция идет по тем же стадиям, что и реакция с участием  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и с близкими тепловыми эффектами [37]. Интересно, что стадия замещения последнего атома хлора на атом водорода в данном случае, как и в случае  $(\text{Cp}_2\text{V})_2\text{ClAlH}_2$  [122], не сопровождается тепловым эффектом. Конечный продукт реакции — комплекс состава  $\text{CpTi}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{AlH}_3$  крайне неустойчив и через 10—20 мин разлагается с полным выделением водорода.

При исследовании полимеризации  $C_2H_4$  на системе  $Cp_2Zr-AlEt_3$  был выделен БГК (XXXV), стабилизированный тремя  $C_5H_5$ -группами [153].



На основании химических свойств и предварительных данных РСА ( $Zr-Al=3,66 \text{ \AA}$ ) предложена формула  $Cp_2Zr-H-AlEt_3$  (XXXIV).

Возможно, похожие БГК образуются и в системе  $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2-\text{AlEt}_3$  [154, 155].

Трисциклический алуминий-Уран(IV) образует в растворе биметиллические комплексы с алкильными группами и галоидными мостиками типа  $\text{Cp}_3\text{U}^{\text{IV}}\text{Cl}(\text{R})_2\text{Al}(\text{R})_3$  [156], однако БГК в индивидуальном состоянии выделить не удалось из-за быстрого восстановления У(IV) до У(III) [157].

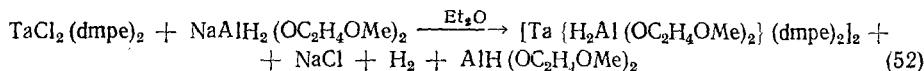
## VII. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ДРУГИМИ ЭЛЕКТРОННОДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Помимо довольно многочисленных и сравнительно хорошо изученных бисциклических БГК имеется крайне мало данных по БГК, стабилизованных другими электронодонорными лигандами, такими как алкильные группы, олефины, фосфор- и кислородсодержащие

основания Льюиса. Заключение о строении большинства из образующихся при этом комплексов носит исключительно предположительный характер, поэтому мы лишь кратко рассмотрим имеющиеся по этому вопросу литературные данные.

Так, стабилизация гидридных комплексов ПМ отмечена в сложных многокомпонентных катализитических системах типа систем Циглера — Натта, где в качестве стабилизаторов выступают растворители, субстрат и соединения непереходного металла.

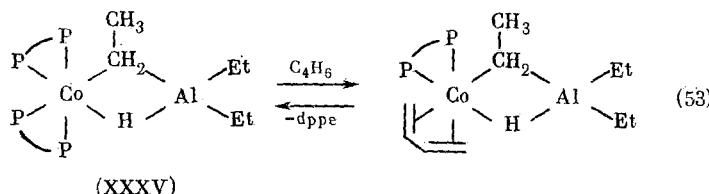
Хотя большая часть полученных в настоящее время гидридов переходных металлов содержит фосфорорганические лиганды, БГК, стабилизированные фосфинами или фосфитами, практически неизвестны. Единственным надежно охарактеризованным БГК этой группы является соединение состава  $[\text{Ta}\{\text{H}_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2\}(\text{dmpe})_2]$ , где dmpe-диметилфосфиноэтан —  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ , полученное по реакции (52) [158]. Комплекс представляет собой димер, связанный мостиками  $\text{Al}=\text{O}=\text{Al}$ .



Группа атомов  $\text{P}_4\text{TaAl}$  составляет искаженную квадратную пирамиду (вследствие образования мостика  $\text{TaH}_2\text{Al}$  угол между нормалью к плоскости  $\text{P}_4$  и связью  $\text{Ta}—\text{H}$  равен  $16^\circ$ ). Атомы  $\text{H}$  не локализованы, но в ИК-спектре имеются две равные интенсивные полосы при  $1605$  и  $1640$   $\text{cm}^{-1}$ , что авторы связывают с наличием двух мостиковых атомов водорода.

Ряд БГК обнаружен в системах  $\text{Ц}—\text{H}$ , модифицированных фосфинами. БГК состава  $[\text{Fe}(\text{dppe})_2]^+[\text{AlH}_2\text{R}_2]^-$  образуется в системе  $\text{Fe}(\text{acac})_3—\text{AlEt}_3—\text{dppe}$ , где dppe-дифенилфосфиноэтан —  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  — acac-ацетилацетон [15]. Это соединение в отличие от сходного по составу  $[\text{Fe}(\text{dppe})_2]^+[\text{AlCl}_2\text{R}_2]^-$  не разрушается при действии  $\text{Et}_2\text{O}$  [15], что указывает на более сложное взаимодействие  $\text{Fe}—\text{AlH}_2\text{R}_2$ , чем предполагалось на основании ионного механизма.

Содимеризация этилена и бутадиена в присутствии  $\text{CoCl}_2—\text{AlEt}_3—\text{dppe}$  протекает, как полагают, на комплексе (XXXV), легко отщепляющем фосфины [159]:



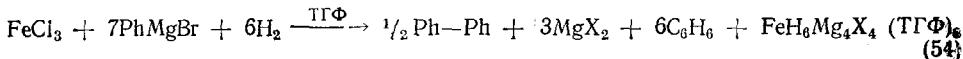
БГК общей формулы  $[\text{HNiL}_n]^+\text{AlX}_4^-$  образуются в системах  $\text{NiX}_2—\text{AlR}_3(\text{AlX}_3')\text{PR}_3'$ , активных в димеризации олефинов [22, 160—162]. Соединение непереходного металла играет роль кислоты Льюиса, и может быть заменено, например, на  $\text{TiCl}_4$  [22].

Предложенное строение БГК было подтверждено встречным синтезом из  $\text{HNiCl}(\text{PPr}_3)_2$  и  $\text{AlCl}_3$  (при этом  $\nu_{(\text{N}_1-\text{покн})} = 1937 \text{ см}^{-1}$  незначительно смешается в длинноволновую область [160], а также из  $\text{Ni}(\text{dppe})_2$  и  $\text{HAlCl}_4$  [163]. Следует отметить, что в комплексе с dppe  $\nu_{(\text{N}_1-\text{пн})} = 1949 \text{ см}^{-1}$  и  $\tau_{\text{N}_1-\text{пн}} = 23$  практически не изменяются при замене аниона  $\text{AlCl}_4^-$  на  $\text{BF}_4^-$  [163]. Сообщается также о выделении устойчивого (до  $125^\circ$ ) БГК состава  $\text{Cp}_2\text{FeH}^+\text{AlCl}_4^-$  [164]. В системе  $\text{NiCl}_2 + \text{AlEt}_3 + \text{PR}_3$  активны лишь БГК, содержащие  $\text{Ni}(\text{II})$  [161, 162]. Образование БГК предполагается также в системе  $\text{CoCl}_2—\text{RMgCl—dppe}$  [165].

При фиксации азота на системе  $\text{TiCl}_3(\text{VCl}_3) — \text{Mg} — \text{TГФ}$  образуется нитридный комплекс  $[\text{MNMg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{TГФ}]$ , который реагирует с  $\text{H}_2$  в присутствии  $\text{Mg}$  с образованием БГК состава  $[\text{TiH}_2\text{NMg}_2\text{Cl}_{4,5} \cdot (\text{TГФ})_x]$  [166, 167]. Восстановление  $\text{VCl}_3$  магнием в  $\text{TГФ}$  в атмосфере  $\text{Ar}$  дает БГК

близкого состава  $[VHMg_2Cl_{1.5}(TGF)_x]$ , а в атмосфере  $H_2$  —  $[VH_2MgCl \cdot (TGF)_2](TGF)_2$  [167, 168]. Полоса поглощения  $\nu_{(M-H)}$  в ИК-спектрах обоих комплексов не обнаружена [166]. Аналогичные БГК образуются, видимо, и в системах  $MX_n-Mg$  в случае соединений других ПМ [168]. Эти соединения катализируют гидрирование олефинов. Интересно, что введение в систему  $VCl_3-Mg$  хлорида алюминия до отношения  $Al:V=1:1$  увеличивает скорость гидрирования [167], как полагают, за счет замещения  $Mg$  алюминием в БГК.

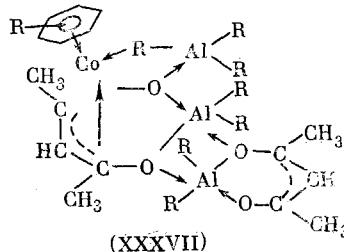
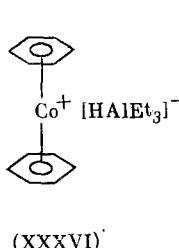
БГК, содержащие металлы VIII группы и  $Mg$ , образуются в системах  $Ц-H$  с реактивами Гриньяра. Так, система  $FeCl_3-PhMgBr$  поглощает водород, что связывается с образованием БГК второго типа [169]. Впоследствии комплекс состава  $FeH_6MgX_4(TGF)_8$  был выделен в индивидуальном состоянии в виде желтого кристаллического вещества [170]:



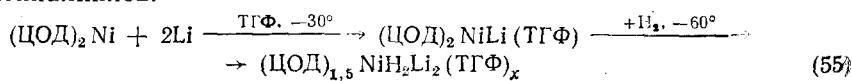
Существование катализитически активного БГК с мостиковыми связями  $Co-H-Al$ , стабилизированного  $TGF$ , предполагается в системе  $CoCl_2-NaAlH_2(OMe)_2$ , приготовленной в атмосфере  $H_2$  [171].

В системах  $Co-(Ni-, Fe-)$  стеарат —  $RMgX$  в  $Et_2O$  образуется активный в гидрировании олефинов комплексный дигидрид, стабилизированный, как полагают, продуктами взаимодействия стеарата и реактива Гриньяра [172, 173].

Взаимодействие в системах хелаты  $Co-AlR_3(LiR, RMgX)$  дает ряд комплексов  $Co$  (I) и  $Co$  (0), стабилизированных ароматическими углеводородами и соединениями переходного металла [174, 175]. Предполагается образование БГК (XXXVI) [174] и алкильного комплекса (XXXVII) [175], который в процессе гидрирования, по-видимому, образует ( $XL$ )



Необычный БГК, стабилизированный олефином и  $TGF$ , состава  $(ЦОД)_{1.5}NiLi_2H_2(TGF)_x$  ( $ЦОД$  — циклооктадиен) получен по уравнению (55). Этот комплекс реагирует с  $CO$  с выделением циклооктадиена, но без выделения  $H_2$  [176]. По химическим свойствам он ведет себя как переносчик гидрида лития (например с  $AlEt_2$  дает  $Li[AlEt_3]$ ), но в отличие от индивидуального  $LiH$ , реагирует с олефинами с образованием литийалкилов.



Представляет интерес рассмотреть возможные пути поиска новых БГК, что связано, очевидно, с применением для их стабилизации, помимо  $C_5H_5$ -групп, других эффективных лигандов. Как отмечалось ранее (стр. 77), стабильность алюмогидридов ПМ  $M(AlH_4)_n$  изменяется симметрично стабильности соответствующих боргидридов. Та же картина наблюдается и для других БГК: устойчивым боргидридам моноциклогептадиениллиттана [177], бисциклогептадиенилборгидридам  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $V$ ,  $Nb$  [11] соответствуют устойчивые алюмогидридные производные. Следовательно, устойчивые боргидридные комплексы ПМ можно рассматривать как модельные по отношению к алюмогидридным. Следует отметить, однако, что поскольку координационные возможности атома  $Al$

богаче, чем В, а  $\text{AlH}_4^-$ -группа является более сильным восстановителем, чем  $\text{BH}_4^-$ , то можно ожидать, что строение алюмогидридных БГК в большинстве случаев будет существенно отличаться от боргидридных (например [122] и [178]).

Боргидриды ПМ, стабилизированные фосфинами, а также арсинами описаны для Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Pd, Cu, Ag [11] и Mo [179]. Известны также карбонильные соединения — стабильная соль  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{N}]^+[\text{Mo} \cdot (\text{CO})_4\text{BH}_4]^-$  и нестойкий комплекс  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{BH}_4$  [11]. Следует отметить устойчивые трисдиалкиламидоборгидриды Ti(IV) [180] и Th(IV) [181], боргидрид урана(III), стабилизированный краун-эфиrom [182].

Учитывая получение в последние годы большого количества стабильных алкилов ПМ с радикалами, не содержащими  $\beta$ -атомов H, можно ожидать синтеза БГК, содержащих такие алкильные группы. Так, ряд алюмогидридных комплексов цинка общей формулы  $M\text{Zn}_n\text{Me}_{2n}\text{AlH}_4$ , где  $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $n=1,2$ , устойчивых в растворе ТГФ, получен Эшби и Уоткинсом [183—185].

Другим возможным путем синтеза устойчивых БГК является взаимодействие соединений непереходных металлов с молекулярными гидридами ПМ. Среди них отметим известные пентагидриды  $M\text{H}_5(\text{dmpe})_2$  ниобия [186] и тантала [187], которые по химическим свойствам очень напоминают  $\text{Cp}_2\text{MH}_3$ : они катализируют H—D обмен между  $\text{D}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , с CO и  $\text{C}_2\text{H}_4$  дают комплексы  $M\text{HL}_2(\text{dmpe})_2$ . Аналогичные комплексы состава  $M\text{H}_3(\text{dmpe})$  получены и для Ti и Zr [188]. Сообщается о синтезе  $\text{CpNb}(\text{PPH}_3)_2(\text{CO})\text{H}_2$ , изоэлектронного  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  [189] и  $\text{CpMo}(\text{dppe})\text{H}_3$ , изоэлектронного  $\text{CpNbH}_3$  [190]. Видимо довольно плодотворной будет химия БГК, связанная с изучением реакций комплексообразования  $\text{Cp}_2\text{MH}_n$  и изоэлектронных им соединений  $(\text{Cp}_2\text{NbH}_n(\text{PR}_3)_4\text{MH}_4$  [191] и т. п.) с соединениями переходных металлов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коффи Р. С. Последние достижения в области гомогенного гидрирования кратных углерод — углеродных связей. В кн.: Аспекты гомогенного катализа. Ред. Уго Р. М.: Мир, 1973.
2. Джеймс Б. Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976.
3. Сокольский Д. В., Носкова Н. Ф. Катализаторы типа Циглера — Натта в реакции гидрирования. Алма-Ата: Наука, 1977.
4. Kaesz H. D., Saillant R. B. Chem. Rev., 1972, v. 72, p. 231.
5. Dolcetti G., Hoffman N. W. Inorg. Chim. Acta, 1974, v. 9, p. 269.
6. Толман К. Роль гидридов переходных металлов в гомогенном катализе. В кн.: Гидриды переходных металлов. Ред. Мюттертиз Е. М.: Мир, 1975.
7. Breslow D. S., Newburg N. R. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 81.
8. Uetsuki M., Fujiwara Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 3530.
9. Tanai K. Ibid., 1965, v. 38, p. 1575.
10. Шунн Р. Химия гидридов переходных металлов. В кн.: Гидриды переходных металлов. Ред. Мюттертиз Е. М.: Мир, 1975.
11. Marks T. J., Kolb J. R. Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 263.
12. Kadlec V., Kadlecova H., Masek J. Chem. Listy., 1976, v. 70, p. 673.
13. Кост М. Е., Голованова А. И. Ж. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 832.
14. Кост М. Е., Голованова А. И. Там же, 1977, т. 22, с. 977.
15. Сараев В. В., Шмидт Ф. К., Грузных В. А., Бакунина Т. И., Миронова Л. В. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 1472.
16. Atwood J. B., Rogers R. D., Kutal C., Grutsch P. A. Chem. Commun., 1977, p. 593.
17. Tebbe F. N., Guggenberger L. J. Ibid., 1973, p. 227.
18. Tebbe F. N. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5412.
19. Шилов А. Е., Зефирова А. К., Тихомирова Н. Н. Ж. физ. химии, 1959, т. 33, с. 2113.
20. Labinger J. A., Kwai Sam Wong. J. Organometal. Chem., 1979, v. 170, p. 373.
21. Brintzinger H. H. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4305.
22. Обещалова Н. В. Ж. орг. химии, 1968, т. 4, с. 1014.
23. Davies S. G., Chem. Commun., 1977, p. 135.
24. Ариповский А. В., Булычев Б. М. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 2191.
25. James B. D., Nanda P. K., Wallbridge M. G. H. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1979.
26. Wailes P. C., Weigold H., Bell A. P. J. Organometal. Chem., 1972, v. 43, p. C29.
27. Storr A., Thomas B. S. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 2504.
28. Johnson M. P., Shriver D. F. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 301.
29. Ариповский А. В., Булычев Б. М., Кривдин Л. Б., Полякова В. Б. Ж. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 409.
30. Ариповский А. В., Булычев Б. М. Там же, 1980, т. 25, с. 1687.
31. Bercow J. E., Brintzinger H. H. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 7301.
32. Shoer L. J., Gell K. I., Schwartz J. J. Organometal. Chem., 1972, v. 136, C19.

33. *Mach K., Antropiusova H., Hanus V., Dosedlova A.* Trans. Met. Chem., 1980, v. 5, p. 5.
34. *Neumaier H., Büchel D., Ziegelmaier G.* Z. anorg. allgem. Chem., 1966, B. 345, S. 46.
35. Голованова А. И., Кост М. Е., Мухеева В. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1448.
36. *Bulychev B. M., Kostenko A. L., Yakovleva N. A., Soloveichik G. L., Evdokimova E. V.* Proceedings XIX Internat. Conf. on Coordination Chemistry. Prague, 1978, v. 2, p. 24a.
37. *Bulychev B. M., Tokareva S. E., Soloveichik G. L., Evdokimova E. V.* J. Organometal. Chem., 1979, v. 179, p. 263.
38. *Monnier G.* Ann. de Chemie, 1957, t. 13, № 2, p. 14.
39. *Henrici-Olive G., Olive S. J.* Organometal. Chem., 1970, v. 23, p. 155.
40. *Kentworthy J. W., Myatt J., Symons M. C. R.* J. Chem. Soc., A, 1971, p. 1020.
41. Сизов А. И., Булычев Б. М. Ж. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 2652.
42. Шилов А. Е., Зефирова А. К., Тихомирова Н. Н. Ж. физ. химии, 1959, т. 33, с. 2113.
43. Зефирова А. К., Тихомирова Н. Н., Шилов А. Е. Докл. АН СССР, 1960, т. 132, с. 1082.
44. Шмидт Ф. К., Сараев В. В., Краснопольская С. М., Липович В. Г. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 617.
45. *Allen P. E. M., Brown J. K., Obaid R. S. M.* Trans. Farady Soc., 1963, v. 59, p. 1803.
46. *Maki A. H., Randall E. W.* J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4109.
47. *Henrici-Olive G., Olive S. J.* Organometal. Chem., 1970, v. 21, p. 377.
48. *Ballard D. G. H., Pearce R.* Chem. Commun., 1975, p. 621.
49. *Holton J., Lappert M. F., Ballard D. G. H., Pearce R., Atwood J. L., Hunter W. E.* J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979, p. 45.
50. Булычев Б. М., Соловейчик Г. Л., Костенко А. Л., Полякова В. Б. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 2134.
51. *Bulychev B. M., Soloveichik G. L., Kostenko A. L., Yakovleva N. A.* Trans. Met. Chem., 1981, v. 6, p. 32.
52. Сараев В. В., Шмидт Ф. К., Рютина Н. М., Макарова В. А., Грузных В. А. Координац. химия, 1977, т. 3, с. 1364.
53. Евдокимова Е. В., Булычев Б. М., Соловейчик Г. Л. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 170.
54. *Guggenberger L. J., Tebbe F. N.* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7870.
55. Нечипоренко Г. Н., Табрина Г. М., Шилова А. К., Шилов А. Е. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 1062.
56. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
57. *Laverly D. T., Roney J. J., Stewart A. J.* Cataiysis, 1976, v. 45, p. 110.
58. *Brintzinger H. H.* J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 6871.
59. *Lappert M. F., Rilev P. I., Yarrow P. I. W.* Chem. Commun., 1979, p. 305.
60. *Henrici-Olive G., Olive S.* Angew. Chem. Int. Ed., 1968, v. 7, p. 386.
61. *Volpin M. E., Belyi A. A., Shur V. B., Lyakhovetsky Yu. I., Kudryavtsev R. V., Bubnov N. N.* J. Organometal. Chem., 1971, v. 27, С5.
62. Вольгин М. Е., Белый А. А., Шур В. Б., Ляховецкий Ю. И., Кудрявцев Р. В., Бубнов Н. Н. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 579.
63. *Henrici-Olive G., Olive S. J.* Organometal. Chem., 1969, v. 19, p. 309.
64. Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М. Тезисы IV Всесоюз. конф. «Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах». Иваново, 1980, т. 1, с. 117.
65. *Parshall G. W.* Acc. Chem. Res., 1970, v. 3, p. 139.
66. *Schaeffer G. W., Roscoe J. S., Stewart A. C.* J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 729.
67. *Wiberg E., Neumaier H.* Angew. Chem., 1964, B. 76, S. 597.
68. *Wiberg E., Henle W. Z.* Naturforsch., 1952, B. 7b, S. 250.
69. *Jander G., Krafczyk K.* Z. anorg. allgem. Chem., 1956, B. 283, S. 217.
70. *Reid W. E., Bish J. J., Brenner A. J.* Electrochem. Soc., 1957, v. 104, p. 21.
71. *Wiberg E., Neumaier H.* Z. anorg. allgem. Chem., 1965, B. 340, S. 189.
72. Кост М. Е., Голованова А. И. Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер., 1978, с. 1732.
73. Семененко К. Н., Кравченко О. В., Шилкин С. Н., Полякова В. Б. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 1372.
74. Кост М. Е., Голованова А. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 991.
75. *Aubry J., Monnier G.* Bull. soc. chim. France, 1954, t. 9, p. 1037.
76. *Ashby E. C., Covar R. A.* Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 1437.
77. Мухеева В. И., Кост М. Е. Ж. неорг. химии, 1958, т. 3, с. 260.
78. Аллатова Н. М., Гавриленко В. В., Кесслер Ю. М., Осипов О. Р., Маслин Д. Н. Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия. М.: Наука, 1970.
79. Булычев Б. М., Семененко К. Н., Бицоев К. Б. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 374.
80. *Green M. G. H., Jones D. J.* Ady. Inorg. Chem. and Radiochem., 1965, v. 7, p. 115.
81. Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 507.
82. *Ballhausen C. J., Dahl J. P.* Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 1333.
83. *Alcock N. W.* J. Chem. Soc., A, 1967, p. 2001.
84. *Green J. C., Green M. G. H., Prout C. K.* Chem. Commun., 1972, p. 421.
85. *Lauher J. W., Hoffmann R.* J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1729.
86. Булычев Б. М., Токарева С. Е., Соловейчик Г. Л., Семененко К. Н. Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер., 1978, т. 14, с. 1741.

87. Соловейчик Г. Л., Токарева С. Е., Савченкова А. П., Семененко К. Н., Булычев Б. М. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 1211.
88. Булычев Б. М., Соловейчик Г. Л., Костенко А. Л., Яковлева Н. А. Ж. неорг. химии, в печати.
89. Salzmann J. J. *Helv. chim. Acta*, 1968, B. 51, S. 526.
90. Yungst R., Sekutowski D., Stucky G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 8108.
91. Sekutowski D., Yungst R., Stucky G. D. *Inorg. Chem.*, 1978, v. 17, p. 1848.
92. Nöth H., Hartwimmer R. *Chem. Ber.*, 1960, B. 93, S. 2238.
93. Henrici-Olive G., Olive S. J. *Organometal. Chem.*, 1969, v. 17, p. 83.
94. Henrici-Olive G., Olive S. *Makromol. Chem.*, 1969, B. 121, S. 70.
95. Schmidt F. K., Ryutina N. M., Saraev V. V., Gruznykh V. A., Makarov V. A. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1976, v. 5, p. 101.
96. Токарева С. Е., Пергушов В. И., Костенко А. Л., Булычев Б. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 1384.
97. Evans A. G., Evans J. C., Moon E. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, p. 2390.
98. Evans A. G., Evans J. C., Mortimer J. J. *Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 3204.
99. Евдокимова Е. В., Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 1053.
100. Gorloch M., Mason R. *J. Chem. Soc.*, A, 1965, p. 304.
101. Бельский В. К., Фомичева Е. Б., Ариповский А. В., Булычев Б. М. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 1137.
102. Семененко К. Н., Савченкова А. П., Булычев Б. М. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, с. 1882.
103. Семененко К. Н., Булычев Б. М., Яковлева Н. А., Белов В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1921.
104. Natta G., Mazzanti G. *Tetrahedron*, 1960, p. 86.
105. Holton J., Lappert M. F., Scollary G. R., Ballarde D. G. H., Pearce R., Atwood J. L., Hanter W. E. *Chem. Commun.*, 1976, p. 425.
106. Corradini P., Sirigu A. *Inorg. Chem.*, 1967, v. 6, p. 601.
107. Wailes P. C., Weigold H. J. *Organometal. Chem.*, 1970, v. 24, p. 713.
108. Olthof J. *Ibid.*, 1977, v. 128, p. 367.
109. Razumov G. A., Latyaeva V. N., Vishinskaya L. I., Samarina T. P. *Ibid.*, 1979, v. 164, p. 41.
110. Brintzinger H. H., Bercow J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 6182.
111. Bulychev B. M., Kostenko A. L., Soloveichik G. L., Polyakova V. B. *Trans. Met. Chem.*, 1981, v. 6, p. 240.
112. Соловейчик Г. Л., Савченкова А. П., Булычев Б. М., Семененко К. Н. Тезисы XII Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Новосибирск, 1975, т. 3, с. 466.
113. Isagawa K., Tatsumi K., Kosugi H., Otsuji Y. *Chem. Letters*, 1977, p. 1017.
114. Watt G. W., Drummond F. O. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 5926.
115. Wailes P. C., Weigold H. J. *Organometal. Chem.*, 1970, v. 24, p. 405.
116. Roszinski H., Dautel R., Zeil W. Z. *Phys. Chem. (Frankfurt)*, 1963, B. 36, S. 26.
117. Marks T. J., Konnely W. J., Kolb J. R., Shimp L. A. *Inorg. Chem.*, 1972, v. 11, p. 2540.
118. Johnson P. L., Cohen S. A., Marks T. J., Williams J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 100, p. 2709.
119. Брайнина Э. М., Стрункина Л. И., Локшин Б. В., Езерницкая М. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 447.
120. Пасынский А. А., Скрипкин Ю. В., Бременко И. Л., Калинников В. Т., Анцышкина А. С., Александров Г. Г., Кириллова Н. И., Стручков Ю. Т. Тезисы XIII Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. М., 1978, с. 306.
121. Marks T. J., Konnely W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 1439.
122. Ерофеев А. Б., Булычев Б. М., Соловейчик Г. Л. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 2634.
123. Tebbe F. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 5412.
124. Green M. G. H., Moreau J. J. E. *J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 161, p. C25.
125. Порай-Кошиц М. А., Анцышкина А. С., Садиков Г. Г., Скрипкин Ю. В., Пасынский А. А., Острикова В. Н. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 1103.
126. Kwai Sam Wong, Schneidt W. R., Labinder J. A. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 136.
127. Скрипкин Ю. В. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Долгопрудный, МФТИ, 1978.
128. Федин В. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М., МГУ, 1980.
129. Porai-Koshitz M. A., Antsyshkina A. S., Pasynskii A. A., Sadikov G. G., Skripkin Yu. V., Ostrikova V. N. *Inorg. Chim. Acta*, 1979, v. 34, L285.
130. Labinder J. A., Kwai Sam Wong, Schneidt W. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 3254.
131. Brunner H., Wailes P. C., Kaesz H. D. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1965, v. 1, p. 125.
132. Green M. G. H., Pratt L., Wilkinson G. J. *Chem. Soc.*, 1958, p. 3916.
133. Abu Salah O. M., Bruce M. J. *Austral. J. Chem.*, 1977, v. 30, p. 2293.
134. Grotty D., Anderson T. J., Glick M. D., Oliver J. P. *Inorg. Chem.*, 1977, v. 16, p. 2346.
135. Ариповский А. В., Булычев Б. М., Полякова В. Б. Ж. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 2722.
136. Alcock N. W., Howarth O. W., Moore P., Morris G. E. *Chem. Commun.*, 1979, p. 1160.
137. Bentfield F. W., Francis B. R., Green M. G. H., Luong-Thi N. T., Moser G., Poland J. C. *J. Less-Common Met.*, 1974, v. 36, p. 187.
138. Forder R. A., Green M. G. H., McKenzie R. E., Poland J. C., Prout K. *Chem. Commun.*, 1973, p. 426.

139. Forder R. A., Prout K. *Acta Cryst.*, 1974, v. B30, p. 2312.
140. Pettig S. J., Storr A., Thomas B. S., Troffer J. *Ibid.*, 1974, v. B30, p. 666.
141. Rogers R. D., Cool W. J., Atwood J. L. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 279.
142. Atwood J. L., Shoemaker A. L. *Chem. Commun.*, 1976, p. 536.
143. Ариповский А. В., Булычев Б. М., Кривдин Л. Б., Полякова В. Б. Ж. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 3282.
144. Green M. G. H., Moser G. A., Packer J., Petit F., Forder R. A., Prout K. *Chem. Commun.*, 1974, p. 839.
145. Green M. G. H., Luong-Thi N. T., Moser G. S., Packer J., Petit F., Roe D. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, p. 1988.
146. Coda A., Prant K., Tazzoli D. *Acta Cryst.*, 1979, v. B35, p. 1587.
147. Francis B. R., Green M. G. H., Luong-Thi T., Moser G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, p. 1339.
148. Forder R. A., Prout K. *Acta Cryst.*, 1974, v. B30, p. 2318.
149. Green M. G. H., Simpson S. J. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 173, p. 287.
150. Перевозчиков Н. В., Смирнов А. С., Сорокин Ю. А., Каплина Р. В., Додонов В. А. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 945.
151. Бельский В. К., Фомичева Е. Б., Ариповский А. В., Булычев Б. М. Координац. химия, 1981, т. 7, с. 1722.
152. Лобковский Э. Б., Ариповский А. В., Бельский В. К., Булычев Б. М. Там же, 1981, т. 7, с. 141.
153. Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J., Woldt R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1980, v. 19, p. 390.
154. Kaminsky W., Kopf J., Thierese G. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1974, S. 1531.
155. Kaminsky W., Kopf J., Sinn H., Vollmer H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1976, v. 15, p. 629.
156. Васильев В. К., Соколов В. Н., Кондратенков Г. П. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 360.
157. Marquett-Ellis H., Folcher G. J. *Organometal. Chem.*, 1977, v. 131, p. 257.
158. McNeese T. J., Wreford S. S., Foxman B. M. *Chem. Commun.*, 1978, p. 500.
159. Henrici-Olive G., Olive S. J. *Organometal. Chem.*, 1971, v. 35, p. 381.
160. Петрушанская Н. В., Куранова А. И., Родионова Н. М., Фельдблом В. Ш. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 1402.
161. Shmidt F. K., Mironova L. V., Saraev V. V., Tkach W. S., Katalina A. V. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1976, v. 4, p. 73.
162. Сараев В. В., Шмидт Ф. К., Грузных В. А., Миронова Л. В., Бакунина Т. И. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 897.
163. Schunn R. A. *Inorg. Chem.*, 1970, v. 9, p. 394.
164. Rosenblum M., Santer J. O. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 5517.
165. Henrici-Olive G., Olive S. J. *Chem. Commun.*, 1969, p. 1482.
166. Yamamoto A., Go S., Okawa M., Takahashi M., Ikeda S., Keii T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, v. 45, p. 3110.
167. Sobota P., Jeżowska-Trzebiatowska B., Utka J. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1976, v. 4, p. 113.
168. Sobota P., Jeżowska-Trzebiatowska B., Pluzinski T., Rummel S. J. *Organometal. Chem.*, 1980, v. 185, p. 69.
169. Takegami Y., Ueno T., Kawayiri K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1966, v. 39, p. 1.
170. Gibbins S. G. *Inorg. Chem.*, 1977, v. 16, p. 2571.
171. Ueno T., Mija H. *Chem. Letters*, 1973, p. 39.
172. Speier G., Babos B., Markó L. *Magy. Kem. Foly.*, 1970, v. 76, p. 59.
173. Üngvári F., Babos B., Markó L. J. *Organometal. Chem.*, 1967, v. 8, p. 329.
174. Сараев В. В., Шмидт Ф. К., Липович В. Г., Краснопольская С. М. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 477.
175. Shmidt F. K., Saraev V. V., Levkoskii Y. S., Lipovich V. G., Gruznykh V. A., Ratovskii G. V., Dmitrieva T. V. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1979, v. 10, p. 195.
176. Jonas K., Pörschke K. R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1979, v. 18, p. 488.
177. Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М., Семененко К. Н. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 1216.
178. Marks T. J., Kennedy W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 1439.
179. Atwood J. L., Hunter W. E., Carmona-Guzman E., Wilkinson G. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, p. 467.
180. Korniker W. A., Bensing E. P., Raleigh W. C. Пат. США 3394156 (1968); РЖХим., 1970, 10Н 255.
181. Turner H. W., Andersen R. A., Zalkin A., Templeton D. H. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 1221.
182. Moody D. C., Penneman R. A., Salazar K. V. *Ibid.*, 1979, v. 18, p. 208.
183. Ashby E. C., Watkins J. J. *Ibid.*, 1977, v. 16, p. 1445.
184. Watkins J. J., Ashby E. C. *Ibid.*, 1977, v. 16, p. 2062.
185. Ashby E. C., Watkins J. J. *Ibid.*, 1977, v. 16, p. 2070.
186. Schrock R. R. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 121, p. 373.
187. Tebbe F. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 5823.
188. Tebbe F. N. Пат. США 3933876 (1974); РЖХим., 1976, 20Н100.
189. Кирilloва Н. И. Ж. структ. химии, 1974, т. 15, с. 288.
190. Aviles T., J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 1371.
191. Борисов А. П., Махаев В. Д., Семененко К. Н. Координац. химия, 1980, т. 6, с. 1139.