

# Структурно-динамические особенности тетрагидроборатных комплексов

В.Д.Махаев

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

Рассмотрены результаты изучения строения тетрагидроборатных комплексов методами рентгеноструктурного анализа, нейтронографии, электронографии, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР. Показано, что комплексы переходных металлов III и IV групп наряду с разнообразием стабилизирующих лигандов характеризуются разнообразием типов координации ( $\eta^1$ ,  $\eta^2$  и  $\eta^3$ ) концевых и мостиковых (между нейтральными молекулярными единицами) тетрагидроборатных групп. Среди комплексов есть соединения с группами  $\text{BH}_4$  разной дентатности. Отмечено, что для большинства тетрагидроборатов этих металлов в степенях окисления +3, +4 соблюдается принцип максимального заполнения координационной сферы. Тетрагидробораты металлов III и IV групп обладают ярко выраженной стереохимической нежесткостью: в шкале времени ЯМР протоны лиганда  $\text{BH}_4$  эквивалентны. Переходные металлы I и V–VIII групп образуют в основном  $\eta^2$ -комплексы, которые обладают значительно более высокой стереохимической жесткостью по сравнению с комплексами металлов III и IV групп. Предполагается, что основным фактором, определяющим различие в строении и стереохимическом поведении тетрагидроборатных комплексов, является электронная конфигурация центрального атома. Показано, что данные о строении и свойствах тетрагидроборатов постпереходных и  $s$ -элементов также согласуются с высказанным предположением.

Библиография — 248 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	795
II. Общая характеристика тетрагидроборатных комплексов	796
III. Комплексы переходных металлов с концевыми лигандами $\text{BH}_4$	805
IV. Возможные причины различий структурных и динамических свойств тетрагидроборатных комплексов	807
V. Комплексы постпереходных металлов с концевыми лигандами $\text{BH}_4$	809
VI. Комплексы металлов подгрупп IA и IIA, а также алюминия с концевыми лигандами $\text{BH}_4$	809
VII. Тетрагидроборатные комплексы с мостиковыми лигандами $\text{BH}_4$	810
VIII. Заключение	811

## I. Введение

Координационные соединения, содержащие в качестве лиганда простейший бороводородный анион  $\text{BH}_4^-$ , обладают многими практически важными свойствами. Тетрагидроборатные комплексы применяют в качестве селективных восстановителей, исходных веществ в синтезе комплексных и металлоорганических соединений, прекурсоров при получении боридов, гидридов и других неорганических материалов, катализаторов процессов гидрирования, изомеризации, олигомеризации, полимеризации и т.д. В то же время для этих комплексов характерны необычные структурные и динамические свойства, такие как способность к образованию многоцентровых связей металл–водород–бор и чрезвычайно низкие барьеры внутримолекулярного обмена мостиковых и концевых атомов водорода тетрагидроборатного лиганда.

В моноядерных комплексах тетрагидроборатный лиганд может присутствовать в виде иона  $\text{BH}_4^-$ , либо участвовать в связи с металлом посредством одного, двух или трех мостиков  $\text{M} - \text{H} - \text{B}$  (координация соответственно  $\eta^1$ ,  $\eta^2$  и  $\eta^3$ ). Еще более многообразны способы координации тетрагидроборатных лигандов в полиядерных комплексах. Анион  $\text{BH}_4^-$  изоэлектронен молекуле метана. С учетом этого предположено, что тетрагидробораты могут служить структурными моделями некоторых стадий процессов активации связей  $\text{C} - \text{H}$  насыщенных углеводородов. Существование комплексов с лигандами  $\eta^1$ -,  $\eta^2$ - и  $\eta^3$ - $\text{BH}_4$  доказано различными структурными методами. Однако спектры ЯМР многих тетрагидроборатных комплексов указывают на эквивалентность всех четырех протонов лиганда  $\text{BH}_4^-$ , что свидетельствует о стереохимической нежесткости этих соединений, т.е. способности к участию в быстрых (в шкале времени ЯМР) внутримолекулярных процессах обмена между мостиковыми и концевыми протонами тетрагидроборатных лигандов.<sup>1–5</sup> Таким образом, большинство тетрагидроборатных комплексов постоянно находится в состоянии быстрых динамических превращений, приводящих к изменению взаимной ориентации иона-комплексобразователя и тетрагидроборатного лиганда.

Неоднократно предпринимались попытки объяснить необычные свойства тетрагидроборатных комплексов влия-

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

Дата поступления 9 марта 2000 г.

нием таких факторов, как кулоновское взаимодействие иона металла и аниона, стремление центрального атома к достижению заполненной внешней электронной оболочки, влияние стабилизирующих лигандов и т.п. Большую информацию о строении тетрагидроборатов легких элементов дали квантовохимические расчеты *ab initio*. Для комплексов переходных металлов такие расчеты весьма трудоемки и к настоящему времени выполнены для ограниченного круга объектов. Часто они не позволяют однозначно определить наиболее выгодную конфигурацию комплекса вследствие небольшого различия энергий разных типов координации лигандов  $\text{BH}_4$  и поэтому необходимо сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными (см. статьи <sup>6–10</sup> и приведенную в них библиографию).

Тетрагидроборатные комплексы различных металлов исследованы не в одинаковой степени. Наиболее изучены в структурном отношении тетрагидробораты переходных металлов III и IV групп, особенно производные урана, а также соединения титана и циркония. Менее изучены комплексы переходных металлов I, V–VIII групп и щелочных, щелочноземельных и постпереходных металлов. Поэтому в обзоре сначала дана краткая характеристика физических свойств тетрагидроборатных комплексов и методов их исследования, а также рассмотрена способность различных лигандов стабилизировать тетрагидробораты переходных металлов. Затем обсуждены структурные и динамические свойства тетрагидроборатов переходных металлов III и IVB групп с концевыми лигандами  $\text{BH}_4$ , проведено их сравнение со свойствами комплексов переходных металлов I и V–VIII групп и сделана попытка объяснить наблюдаемые закономерности. Данные по строению тетрагидроборатов щелочных, щелочноземельных и постпереходных металлов, а также полиядерных комплексов с мостиковыми группами  $\text{BH}_4$  использованы для проверки и уточнения обнаруженных корреляций. Результаты определения структуры тетрагидроборатных комплексов методами электронографии, рент-

геноструктурного анализа (РСА), дифракции нейтронов, ИК-спектроскопии, а также данные о комплексах переходных металлов IV–VIII групп, тип координации тетрагидроборатных лигандов в которых охарактеризован методом спектроскопии ЯМР, представлены в таблицах. Менее надежные результаты определения дентатности лигандов лишь на основании данных ИК-спектроскопии, не подтвержденных дифракционными методами, использованы в минимальной степени — там, где это необходимо для полноты рассмотрения материала.

Ежегодно публикуют сотни работ по исследованию или применению тетрагидроборатных комплексов. Около 200 таких комплексов структурно охарактеризованы, в последние годы для них получены новые экспериментальные результаты. Однако вопросы о том, какими факторами определяются структурные (тип координации) и динамические (стереохимическая жесткость или нежесткость) свойства лигандов  $\text{BH}_4$  в комплексах и связаны ли указанные свойства между собой (если связаны, то — каким образом), до настоящего времени не решены.

В данном обзоре проанализированы результаты экспериментального определения координации групп  $\text{BH}_4$  в комплексах разных типов методами электронографии, нейтронографии, РСА и спектроскопии ЯМР. На основании этого анализа высказано предположение об основных факторах, обуславливающих структурно-динамические особенности тетрагидроборатных комплексов.

## II. Общая характеристика тетрагидроборатных комплексов

Соединения, содержащие тетрагидроборатные лиганды, известны для всех металлов подгрупп IA, IIA, IIIA и всех переходных металлов, за исключением технеция, прометия, платины, золота, франция, радия и некоторых актинидов — в основном подгруппы берклия.<sup>1–5</sup> В табл. 1–3 приведены

**Таблица 1.** Структурно охарактеризованные комплексы с концевыми лигандами  $\text{BH}_4$ .

Комплекс	Расстояние, Å			Частота колебаний группы BH <sub>4</sub> (ИК-спектроскопия), см <sup>−1</sup>	Ссылки
	M – H <sub>b</sub>	M...B	B – H <sub>b</sub>		
Комплексы переходных металлов III и IV групп					
Sc(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub>	2.09(5) ср.	2.330(5) (η <sup>3</sup> ) 2.229(5) (η <sup>3</sup> ) 2.551(5) (η <sup>2</sup> )	1.08(5) ср.	2508, 2420, 2377, 2304, 2242, 2154, 2061, 1348, 1250, 1185, 1124, 1044	11, 12
[(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Sc(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )	2.03(4)	2.52(2)	1.19(4)	2415, 2125	13
Y(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub>		2.58 (η <sup>3</sup> ) 2.68 (η <sup>2</sup> )	—	—	14
Y(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 2 THF				2482, 2300, 2220, 2165, 1250, 1192, 1103, 1042	12, 15
[Y(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>−</sup>	—	2.41 ср.	—		
[Y(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	—	2.52 ср.			
(MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Y(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )	2.26(5), 2.27(5)	2.773	1.11(5), 1.11(5)	2419, 2367, 2294, 2226, 2197, 2174	16
(EtMe <sub>4</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Y(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(THF)	2.35 ср.	2.669(4)	—	—	17
La(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 3.5 THF				—	18
[La(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	2.47, 2.59, 2.28	2.730(2)	0.94, 1.15, 1.12	—	
[La(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] <sup>−</sup>	2.43, 2.74, 2.55, 2.40, 2.55	2.760(2) (η <sup>3</sup> ) 2.900(2) (η <sup>2</sup> )	0.93, 0.96, 1.49 1.03, 1.13		
(MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pr(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )	—	2.757(18)	—	2404, 2254, 2190	19
(MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Nd(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )	—	2.664(25)	—	2404, 2260, 2184	19
(Pr <sup>i</sup> Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Sm(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )(THF)	2.36(3), 2.51(3), 2.49(3)	2.624(3)	1.18(3), 1.13(3), 1.13(3)	—	20
(MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Yb(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )	—	2.800	—	—	19
[Me <sub>2</sub> Si(3-Me <sub>3</sub> SiC <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Yb(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )(THF)	2.25, 2.22, 2.06	2.470	1.15, 1.20, 1.09	2475, 2385–2240, 2195, 2125	21
Yb(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>4</sub>	2.46, 2.52, 2.33	2.666(6)	1.19, 1.05, 1.09	2363, 2310, 1604, 1176, 1109	22
Yb(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub>	—	2.692(4)	—	2390, 2360, 2342, 2337, 2248, 2216, 1948, 1876, 1869	22

Таблица 1 (продолжение).

Комплекс	Расстояние, Å			Частота колебаний группы ВН <sub>4</sub> (ИК-спектроскопия), см <sup>-1</sup>	Ссылки
	М—Н <sub>b</sub>	М...В	В—Н <sub>b</sub>		
U(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (DMPE) <sub>2</sub>	—	2.84(3) (η <sup>2</sup> ) 2.68(4) (η <sup>3</sup> )	—	2440, 2360, 2340, 2300, 2200, 1125	23
U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Ph <sub>2</sub> Ppy) <sub>2</sub>	—	2.61(2) 2.656(8)	—	2420, 2300, 2200, 1120	24
(C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	—	2.54(3) 2.49(4) 2.69(3)	—	2493, 2199, 2122	25
[U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (DME)(μ-H)] <sub>2</sub>	—	2.64(4) 2.53(6)	—	2480, 2210, 2140, 1195, 1170, 1095, 1035	26
[Na(THF) <sub>6</sub> ][Cp*U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	—	2.61(2) 2.57(2) 2.68(2) 2.58(2) 2.64(2) 2.59(2)	—	—	27
[U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>5</sub> ][[(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )U <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] [U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	—	2.72(4) 2.71(4)	—	—	28
[U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	—	2.58(2)	—	—	29
[[UCl <sub>5</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )]U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (DC18C6)] <sub>2</sub>	—	—	—	—	
[UCl <sub>5</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )] <sup>2-</sup>	—	2.70(9)	—	—	
[U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (DC18C6)] <sup>+</sup>	—	2.44(12) 2.69(16)	—	—	30
U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub>	2.16, 2.39, 2.70	2.53(6)	1.15, 1.15, 1.15	—	
U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> PO) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	—	2.55(3) (η <sup>3</sup> ) 2.75(3) (η <sup>2</sup> )	—	—	31
U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(Ph <sub>3</sub> PO) <sub>2</sub>	2.0, 2.5, 2.8 2.0, 2.5, 2.8 2.0, 2.5, 2.8 2.1	2.51(5) (η <sup>3</sup> ) 2.58(6) (η <sup>3</sup> ) 2.65(6) (η <sup>3</sup> ) 2.84(5) (η <sup>2</sup> )	—	—	32
CpU(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	—	2.57(5) 2.46(4)	—	2528, 2156, 2087, 1208	33, 34
Cp <sub>2</sub> U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	2.61, 2.58	—	—	35
[1,3-(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.42, 2.36, 2.37	2.56(1)	1.13, 1.11, 1.20	2498, 2198, 2120, 1165	36
Cp <sub>2</sub> *U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	2.58(3)	—	—	37
Cp <sub>3</sub> U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )	—	2.48	—	—	38
(2,4-Me <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	—	2.50(3) 2.52(3) 2.54(3)	—	2518, 2156, 2090	34
(C <sub>4</sub> Me <sub>4</sub> P) <sub>2</sub> U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.29(20)	2.553(1)	1.10(15)	—	39
Ind <sub>2</sub> U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	2.51(2) 2.53(2)	—	—	40
U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OCHPh <sub>2</sub> )(THF) <sub>2</sub>	—	2.629(7) 2.587(6) 2.599(9)	—	—	41
U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OCHPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub>	2.527(8), 2.483(9), 2.63(1)	2.711(6)	1.115(8), 1.02(3), 1.03(1)	—	41
(triox)U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF)	—	2.51(2) 2.65(2)	—	—	42
(triox) <sub>3</sub> U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )	—	2.58(2)	—	—	42
(COT)U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OPPh <sub>3</sub> )	—	2.57(1) 2.66(1)	—	—	43
U{PhC[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.26(3), 2.27(3), 2.31(3)	—	1.08(2), 1.11(3), 1.12(3)	2509, 2209, 2139	44
[(Me <sub>3</sub> SiNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N]U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )(THF)	—	2.68(2)	—	2452, 2256, 2201, 2163, 2135, 1246	45
[(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> Th(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )	—	2.61(3)	—	2500, 2345, 2240, 2180	46
Np(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	2.3(5), 2.1(3), 2.1(3)	2.46(3)	1.0(3), 1.1(2), 1.1(2)	см. <sup>a</sup>	47, 48
Ti(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (см. <sup>b</sup> )	1.984(5)	2.175(4)	1.276(5)	2585, 2400, 2230, 2155, 2030, 1345, 1265, 1210, 1075, 595, 450	49
Ti(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (DME)	1.93(2), 2.01(2) 1.92(2), 1.87(2) 1.94(2), 1.88(2)	2.424(3) 2.403(2) 2.405(2)	1.22(2), 1.16(2) 1.18(2), 1.16(2) 1.03(2), 1.16(2)	2470, 2420, 2130, 2060	50, 51

Таблица 1 (продолжение).

Комплекс	Расстояние, Å			Частота колебаний группы BH <sub>4</sub> (ИК-спектроскопия), см <sup>-1</sup>	Ссылки
	M—H <sub>b</sub>	M...B	B—H <sub>b</sub>		
Ti(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.90(6) 1.73(7), 2.25(7), 2.62(7)	2.40(1) 2.27(1)	1.03(7) 0.95(6)	2532, 2401, 2358, 2110	52
Ti(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (DMPE) <sub>2</sub>	2.04(2), 2.09(2)	2.534(3)	1.15(2)	2332, 2297, 2220, 2138, 2062	53, 54
Cp*Ti(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ){(Me <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiBu <sup>t</sup> }	2.00(5)	2.445(7)	0.98(6), 1.05(5)	—	55
Cp <sub>2</sub> Ti(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )	1.75(8)	2.37(1)	1.23(8)	2438, 2400, 2050, 1940, 1315, 1115	56, 57
Cp <sub>2</sub> Ti(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) (см. <sup>b</sup> )	1.89(5)	2.31(4)	—	—	58
[CpTi(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )(μ-Cl)] <sub>2</sub>	1.89, 1.90, 2.05	2.17(1)	1.07, 1.18, 1.11	—	59
{PhC[N(SiMe <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Ti(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )	1.92	2.426(4)	1.14	2420, 2395, 2110	60
[(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> Ti(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(THF)	2.08(5), 2.13(5)	2.454(4)	—	2440, 2400, 2270, 2195	61
[(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N]Ti(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub>	1.98(4), 2.03(4) 2.059(4), 1.99(4)	2.476(6) 2.482(5)	—	2380, 2340, 2220, 2140	61
{[2,6-Pr <sup>i</sup> <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O]Ti(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> }	—	2.166(4) 2.162(4)	—	2569, 2560, 2214, 2139, 2097, 2068	62
[2,6-Pr <sup>i</sup> <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O]Ti(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	2.457(6) 2.444(6)	—	2412, 2401, 2377, 2368, 2164, 2130	62
[2,6-Pr <sup>i</sup> <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O] <sub>3</sub> Ti(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )	—	2.207(13)	—	2528, 2207, 2196, 2140	62
(Bu <sup>t</sup> NCH=CHNBu <sup>t</sup> )TiCl(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )	1.87(3), 1.90(4), 1.97(3)	2.175(4)	1.12(4), 1.09(4), 1.18(4)	2546, 2173, 2121, 1213	63
(Bu <sup>t</sup> NCH=CHNBu <sup>t</sup> )Ti(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )	1.88(3), 1.87(3) 1.90(3), 1.89(3), 1.91(3)	2.304(3) (η <sup>2</sup> ) 2.175(3) (η <sup>3</sup> )	1.08(3), 1.06(3) 1.02(4), 1.07(3), 1.14(4)	2545, 2178, 2099, 1212	63
(BP)Ti(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.978, 1.870, 1.951 1.875, 2.013, 1.984	2.184(7) 2.205(8)	—	2559, 2542, 2209, 2118	64
[Ti(CO) <sub>4</sub> (η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )] <sup>-</sup> [K(18C6)] <sup>+</sup>	2.02(4) ср.	2.158(7)	1.11(2) ср.	2495, 2132, 2058	65
Zr(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (см. <sup>b</sup> )	2.211(19)	2.308(3)	1.272(16)	—	66
Zr(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	—	2.34(3)	—	2567, 2180, 2115, 1286, 1213, 1170, 1098, 1056, 575, 504	67, 68
Cp <sub>2</sub> Zr(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	2.59(2)	—	2431, 2375, 2216, 2137, 1294, 1108	69, 70
[(MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zr(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(THF)][BPh <sub>4</sub> ] (см. <sup>c</sup> )	1.87(9), 1.93(9) 1.98(9), 1.92(8)	2.54(1) 2.55(1)	1.10(9), 1.30(9) 1.24(8), 1.27(9)	2472–2429, 2119	71
(BP)Zr(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )(THF)	2.068, 2.036, 2.162	2.354(8) (η <sup>3</sup> )	—	2539, 2458, 2400, 2219, 2117, 2020	64
Zr(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> {Me <sub>3</sub> SiN[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> }	2.125, 1.999 2.04(7), 2.10(5), 2.03(6)	2.572(12) (η <sup>2</sup> ) 2.370(7)	—	2519, 2494, 2236, 2214, 2162	72
Zr(COT)''(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )	—	2.605 (η <sup>2</sup> ) 2.368 (η <sup>3</sup> )	—	—	73
Zr <sub>2</sub> (COT)'' <sub>2</sub> (μ-H)(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )	—	2.33(2)	—	—	73
Zr(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )[(3,5-Me <sub>2</sub> Ph)N(Ad)] <sub>3</sub>	2.16(4), 2.21(4), 2.23(4)	2.400(4)	—	2500, 2234, 2180, 2154	74
Zr <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2.16(5), 2.20(5)	2.59(1)	—	—	75
Zr <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2.05(3), 2.11(4), 2.21(3)	2.352(4) (η <sup>3</sup> )	1.17(4), 1.18(4), 1.19(3)	2530, 2495, 2430, 2400, 2385, 2320, 2230, 2135, 2095	76
	2.14(3), 2.15(4) 2.19(3), 2.12(4) 2.08(3), 2.24(3), 2.08(3)	2.610(4) (η <sup>2</sup> ) 2.655(4) (η <sup>2</sup> ) 2.363(6) (η <sup>3</sup> )	1.14(4), 1.14(4) 1.14(4), 1.13(4) 1.21(4), 1.10(4), 1.14(4)		
	2.06(4), 2.10(4), 2.19(4)	2.361(6) (η <sup>3</sup> )	1.08(4), 1.03(4), 1.19(4)		
	2.35(4), 2.19(3), 2.11(4)	2.394(6) (η <sup>3</sup> )	1.14(4), 1.12(4), 1.14(4)		
Zr <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.98(6), 2.23(7), 2.02(6)	2.336(7) (η <sup>3</sup> )	1.27(6), 1.05(7), 1.05(6)	2550, 2505, 2435, 2390, 2220, 2155, 2102, 1520	77
	2.05(5), 2.22(6) 2.05(7), 2.17(6), 2.14(5)	2.604(8) (η <sup>2</sup> ) 2.361(8) (η <sup>3</sup> )	1.18(5), 1.03(7) 1.03(8), 1.23(6), 1.01(6)		
	2.17(5), 2.04(5), 2.21(5)	2.332(7) (η <sup>3</sup> )	1.11(5), 1.19(5), 1.00(5)		
	2.14(5), 2.09(6), 2.36(7)	2.357(8) (η <sup>3</sup> )	1.07(6), 0.97(6), 1.11(7)		

Таблица 1 (продолжение).

Комплекс	Расстояние, Å			Частота колебаний группы BH <sub>4</sub> (ИК-спектроскопия), см <sup>-1</sup>	Ссылки
	M—H <sub>b</sub>	M...B	B—H <sub>b</sub>		
Zr <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (DMPE) <sub>2</sub>	2.32(8), 2.33(9) 2.08–2.47	2.70(1) (η <sup>2</sup> ) 2.40(2) (η <sup>3</sup> )	1.21(10), 1.06(9) 0.94–1.38	2490, 2370, 2300, 2200, 2175, 2140	76
(Bu <sup>t</sup> NCH=CHNBu <sup>t</sup> )Zr(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2.26(5), 2.03(4), 2.15(5) 2.09(5), 2.06(4), 2.30(5)	2.380(6)  2.331(5)	1.16(5), 1.04(4), 1.04(6) 1.26(5), 1.11(4), 1.08(5)	2530, 2216, 2109, 1219, 1208	63
Zr <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (SBu <sup>t</sup> ) <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF) <sub>2</sub>	—	2.53(2) (η <sup>2</sup> ) 2.33(2) (η <sup>3</sup> ) 2.35(2) (η <sup>3</sup> ) 2.35(2) (η <sup>3</sup> )	—	—	78
Zr <sub>6</sub> S <sub>6</sub> (SBu <sup>t</sup> ) <sub>4</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (THF) <sub>2</sub>	—	2.511(11) (η <sup>2</sup> ) 2.279(2) (η <sup>3</sup> ) 2.325(11) (η <sup>3</sup> ) 2.276(12) (η <sup>3</sup> )	—	—	78
Hf(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (см. <sup>d</sup> )	2.130(9)	2.281(8)	1.235(10)	2570, 2197, 2123, 1290, 1218, 1140, 480	79–81
(MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Hf(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (см. <sup>d</sup> )	2.069(7), 2.120(8)	2.553(6)	1.255(9), 1.208(13)	2444, 2398, 2235, 2160, 1340, 1120	82
Hf <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	2.33(2) (η <sup>3</sup> ) 2.53(3) (η <sup>2</sup> ) 2.34(3) (η <sup>3</sup> ) 2.35(3) (η <sup>3</sup> ) 2.32(3) (η <sup>3</sup> )	—	2545, 2505, 2430, 2385, 2210, 2160, 2105	77
Hf <sub>2</sub> (NPP) <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (η <sup>3</sup> , η <sup>2</sup> , η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1.93, 2.43 2.01, 2.25 2.25 ср.	2.636(7) (η <sup>1</sup> ) 2.583(6) (η <sup>2</sup> ) 2.322(8) (η <sup>3</sup> )	1.29 ср.	2520, 2425, 2400, 2144	83
<i>Комплексы переходных металлов I и V–VIII групп с бидентатной координацией лигандов BH<sub>4</sub></i>					
V(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.83(3)	2.365(5)	1.14(3)	2431, 2385, 2353, 2227, 2218, 2087	84, 85
[V(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	1.97(3)ср	2.383(6) ср.	1.15(4) ср.	2408, 2397, 2359, 2229, 2106	85
CpV(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(DMPE)	1.78(4)	2.254(9)	1.17(4), 1.12(8)	2380, 2345, 2255, 1855	86, 87
[V(μ-Cl)(μ-DPPM)(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.78(8), 1.69(10)	2.314(14)	1.24(9), 1.36(10)	—	88
[(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> V(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(THF)	1.711(7), 1.916(6)	2.38(2)	0.943, 1.43(7)	2434, 2396, 2240, 2134	89
Cp <sub>2</sub> Nb(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )	2.0	2.26	1.1	2460, 2423, 1745, 1628, 1382, 1162	90, 57
Me <sub>2</sub> C(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Nb(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )	1.94(7)	2.36(1)	1.25(7)	2461, 2419	91
Ta <sub>2</sub> (μ-BH <sub>3</sub> )(μ-DMPM)(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	2.16(7), 2.17(7)	2.578(8)	1.09(7), 1.09(7)	—	91
Ta <sub>2</sub> (μ-BH <sub>3</sub> )(μ-DMPM)(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.82(7), 2.25(8) 2.04(8), 2.12(7)	2.539(10) 2.585(10)	1.13(13), 1.19(7) 1.12(8), 1.16(7)	2376, 2341, 2203, 2122, 2090, 2052	92
(TMEDA)Cr(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.931, 2.094 1.875, 2.081	2.44(1) 2.42(1)	—	2380, 2230, 2120	93
CrH(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(DMPE) <sub>2</sub>	—	2.45	—	2460, 2430, 2060, 1650, 1060, 2330, 2071, 1056	94 54
Cr(CO) <sub>4</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> N	1.96(7), 1.80(6)	2.29(1)	1.25(8), 1.01(6)	2415, 2365, 2210	95
Mo(CO) <sub>4</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> N	1.99(9), 2.04(8)	2.413(20)	1.26(11), 1.14(9)	2390, 2375, 2330, 2280	96
MoH(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1.96	2.468(12)	1.12	2340, 2290, 1935, 1885, 1360, 1165	97
W(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(CO)(NO)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.8(1), 2.1(1)	2.36(2)	—	2450, 2415	98
Mn(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub>	2.04(4)	2.438(3)	1.1 ср.	2390, 2140, 1115	99
(Ph <sub>4</sub> P)[Mn(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (THF)]	1.95, 1.98 1.95, 2.18 1.87, 2.24	2.368(3) 2.335(2) 2.362(2)	1.10 ср.	2395, 2210, 2135, 1110	100, 101
FeH(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )[MeC(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.58(11), 1.65(11)	2.16(2)	1.32(12), 1.18(10)	2380, 2320, 1910, 1440, 1182	102, 103
RuH(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.81(4), 1.85(4)	—	—	2383, 2369, 2318, 1932	104
OsH <sub>3</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )[P(cyclo-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1.90	2.30(1)	1.31	2448, 2427, 2130, 2112	105
Co(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(terpy)	1.81(5), 1.80(5)	—	1.44(6), 1.27(4)	2420, 2403, 2325, 2000, 1985, 1927, 1893, 1190	106
Co(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(terpy) (см. <sup>d</sup> )	1.707(12), 1.740(12)	—	1.290(9), 1.287(10)	—	106
CoH(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )[P(cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1.80(8), 1.87(9)	2.14(1)	1.30(7), 1.39(9)	2390, 2368, 1958, 1379	107, 108
Co(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )[MeC(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.55(15), 1.45(15)	2.21(3)	1.27(16), 1.38(17)	2370, 2330, 2015	109
Rh <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (μ-CO)(Ph <sub>2</sub> Ppy) <sub>2</sub>	—	2.29(5) 2.23(5)	—	2421, 2383, 1383, 1138	110
NiH(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )[P(cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1.73(5), 1.76(6)	2.201(8)	1.27(5), 1.30(5)	2360, 2050, 2020, 1868, 1140	111, 112
Cu(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(dmphen)	1.58(5)	2.08(2)	—	—	113
Cu(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(dmdphen)	1.50(5)	2.116(12)	—	2385, 2350, 2245, 1982, 1128	114
Cu(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(phen)(PPh <sub>3</sub> ) (см. <sup>d</sup> )	2.03(9), 1.63(7)	2.29(2)	1.24(3), 1.17(3)	2360, 2330, 2245, 2070, 1910, 1120	114

Таблица 1 (продолжение).

Комплекс	Расстояние, Å			Частота колебаний группы BH <sub>4</sub> (ИК-спектроскопия), см <sup>-1</sup>	Ссылки
	M—H <sub>b</sub>	M...B	B—H <sub>b</sub>		
Cu(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(phen)[P(OEt) <sub>3</sub> ]	2.16(10), 1.98(10)	2.34(1)	0.81(16), 0.83(13)	2360, 2330, 2080	115
Cu(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.82(3)	2.185(6)	1.07(3)	2392, 2350, 2262, 1984, 1924	3, 116
Cu(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(PBuPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1.60(10), 1.80(10)	2.20(1)	1.00(10), 1.40(10)	2404, 2394, 1995, 1937, 1139	117, 118
Cu(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(DPPF)	1.65(6), 1.60(6)	2.158(8)	1.17(7), 1.23(6)	2397, 2354, 2013, 1970	119
{CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> }	1.683, 1.681	2.247(6)	—	2365, 2010, 1120	120
<i>Комплексы переходных металлов I и V–VIII групп с монодентатной координацией лигандов BH<sub>4</sub></i>					
V(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (DMPE) <sub>2</sub>	1.88	2.833	1.12(3)	2341, 2312, 2110, 2095, 1060	54, 84
Py <sub>4</sub> Cr(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.94	3.253	1.16	2300, 2180, 2120, 2080,	93
	2.33	3.309	0.98	1080–1040	
FeH(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> )(DMPE) <sub>2</sub>	1.72	2.84	1.14	2350, 2075, 1060	121–123
RuH(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> ){Me <sub>8</sub> [16]aneS <sub>4</sub> }	1.83	2.895(16)	1.09	2320, 2265, 1055	124
Cu(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> )(PMePh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1.83(8)	2.578(10)	1.19	2315, 2045, 1060	125, 126
Cu(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> )(PMePh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (см. <sup>d</sup> )	1.697(1)	2.518(3)	1.170(5)		125
Cu(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> ){MeC(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> }	1.60(4)	2.44(2)	—	2300, 1980	109, 127
Ag(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> )(PMePh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1.76(7)	2.80(1)	1.2(1)	2300, 2050, 1070	128, 129
Cu(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Cyclam)	2.28(1)	3.09(1)	0.98(9)	2315, 2227, 2156, 1104	130–132
Cu(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (TMAC)	2.25(1)	3.18(1)	1.16(6)	2377, 2333, 2321, 2160, 1118	130–132
<i>Комплексы постпереходных металлов</i>					
Zn(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(Cl)(TMEDA)	1.983(2), 1.963(2)	2.29(2)	—	2422, 2368, 2207, 2120	133
(Ph <sub>4</sub> P)[Zn(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.80	2.22	1.1	2455, 2438, 2410, 2060	134, 135
V <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PMePh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1.78(5), 1.82(5)	—	—	—	136
CpNb(CO)(μ-H)Zn(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.839, 1.871	—	0.986, 1.056	2445, 2420, 2100	137
	1.736, 1.942		1.067, 1.026		
Cd(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )[HB(3,5-Me <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> ]	—	2.423(5)	—	2426, 2384, 2037	138
H <sub>2</sub> Ga(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) (см. <sup>e</sup> )	1.826	2.179	1.334	—	139
HGa(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (см. <sup>e</sup> )	1.762–1.891	2.172	1.250–1.456	2566, 2550, 2488, 2478, 2471,	140
				2042, 2026, 1984, 1976, 1971, 1961	
Me <sub>2</sub> Ga(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) (см. <sup>e</sup> )	1.791	2.163	1.217	2540, 2470, 1980, 1922	141, 142
Cp(CO) <sub>2</sub> FeGa(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NMe <sub>2</sub>	—	2.374(3)	—	2419, 2376	143
Me <sub>2</sub> In(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) (см. <sup>e</sup> )	—	—	—	—	144
<i>Комплексы s-элементов и алюминия</i>					
Li(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )[HC(3,5-Me <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> ]	—	2.223(7)	—	2374, 2314, 2223, 2163	145
[Li(η <sup>1</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ](18C6)	1.7(2)	2.36(3)	1.1(2)	—	146
Li(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(DME) <sub>2</sub>	1.7(2)	2.470(4)	1.17(2)	2373, 2281, 2258, 2134	147
{Li(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(TG)} <sub>∞</sub>	—	2.478(6)	—	2560, 2382, 2330, 2295, 2264, 2198	147
Li(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )(THF) <sub>3</sub>	2.02(4), 2.10(5), 2.12(4)	2.319(7)	1.15(3)	2382, 2334, 2272, 2237, 2176, 2127, 2111	147
Li(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(Py) <sub>3</sub>	2.06, 1.90	2.401(7)	1.15, 1.07	2354, 2309, 2279, 2245	148
Li(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )(py*) <sub>3</sub>	2.07, 2.08, 2.26	2.279(4)	1.15, 1.11, 1.12	2231, 2230, 2209, 2149	148
Li(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(coll) <sub>2</sub>	1.83	2.252(6)	1.17(2)	2421, 2330, 2268	148
Li(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )(PMDETA) (см. <sup>e</sup> )	2.05(4), 2.04(4)	2.29(2)	1.07(4), 1.07(4)	2324, 2284, 2210, 2198, 2181,	148, 149
	1.92(4), 1.92(2)	2.35(2)	1.31(4), 1.30(4)	2163, 2102	
NaBH <sub>4</sub> (15C5)	—	2.70	—	—	150
CpBe(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) (см. <sup>a</sup> )	1.78(9)	1.88(1)	1.29(5)	2475, 2424, 2170, 1477, 1131, 990, 823	151, 152
(Bu <sup>t</sup> O) <sub>4</sub> Be <sub>3</sub> (η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.47(8), 1.63(9)	1.93(1)	1.04(7), 0.89(7)	—	153
Mg(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>3</sub>	2.09(4), 1.97(4)	2.451(4)	1.10(4), 1.23(4)	2400, 2370, 2310, 2250, 2090	154
Ca(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (DME) <sub>2</sub>	2.474(30), 2.451(29)	2.646(4)	1.121(34), 1.086(34)	2370, 2350, 2250, 2210, 2160	155
	2.475(28)		1.085(29)		
	2.345(29), 2.429(31)	2.665(5)	1.135(33), 1.153(29)		
	2.577(29)		1.041(31)		
Ca(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> )(Diglyme) <sub>2</sub> (см. <sup>e</sup> )	2.41(4), 2.44(3), 2.60(3)	2.716(4) (η <sup>3</sup> )	1.17(4), 1.11(4), 0.91(5)	—	156
	2.32(3), 2.44(3)	2.884(4) (η <sup>2</sup> )	1.10(3), 1.15(3)		
	2.41(4), 2.47(4), 2.51(4)	2.710(4) (η <sup>3</sup> )	1.05(4), 1.03(4), 1.06(5)		
	2.38(4), 2.41(4)	2.873(5) (η <sup>2</sup> )	1.04(5), 0.98(4)		
Sr(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Diglyme) <sub>2</sub>	2.64(4), 2.65(4), 2.77(4)	2.916(7)	—	2347, 2247, 2167	157
Sr(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (18C6)	2.60(3)	2.833(6)	—	2351, 2297, 2254, 2221, 2164	157
Ba(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Diglyme) <sub>2</sub>	2.69(3), 2.74(4), 2.95(5)	3.058(7)	—	2340, 2274, 2233, 2204, 2153	157
Ba(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (18C6)	2.66(4)	2.975(9)	—	2340, 2285, 2237, 2206, 2154	157
Al(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (см. <sup>b</sup> )	1.801(6)	2.143(3)	1.283(12)	2555, 2490, 2218, 2135, 2030, 1930, 1505, 1425, 1112, 605	158–160



Таблица 2 (окончание).

Соединение	$\delta(\text{BH}_i)$ , м.д.	$\delta(\text{MH}_x\text{B})$ , м.д.	$T'$ , К	$T''$ , К	$\Delta G^\ddagger$ , ккал · моль <sup>-1</sup>	Частота колебания групп $\text{BH}_4$ (ИК-спектро- скопия), см <sup>-1</sup>	Ссылки
$\text{ReH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$	—	— 2.92, — 4.53	—	—	—	2482, 2446, 1810	176
$\text{FeH}(\eta^2\text{-BH}_4)[\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$	—	— 14.7	< 253	> 306	—	См. <sup>a</sup>	102, 103
$\text{FeH}(\eta^1\text{-BH}_4)(\text{DMPE})_2$	0.8	— 22.4	197 <sup>b</sup>	~ 240	—	См. <sup>a</sup>	123
$\text{FeH}(\eta^1\text{-BH}_4)(\text{DEPE})_2$	—	— 21.2	197 <sup>b</sup>	—	—	—	123
$\text{FeH}(\eta^1\text{-BH}_4)(\text{DPrPE})_2$	—	— 21	197 <sup>b</sup>	—	—	—	123
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{H}(\text{BH}_4)$	3.2	— 12.8, — 15.8	173	—	—	2335	177
$(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$	3.2	— 13.4	213	—	—	См. <sup>a</sup>	178
$\text{CpRu}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-BH}_4)$	—	— 17.2	—	—	—	2380	179
$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-BH}_4)$	2.14, — 3.5	— 11.05	303	—	—	2438, 2362, 2282	180
$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PEt}_3)(\eta^2\text{-BH}_4)$	2.10, — 3.22	— 11.63	303	—	—	2433, 2352, 2284	180
$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPr}_3^i)(\eta^2\text{-BH}_4)$	—	— 12.54	303	—	—	2393, 2318	180
$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PCy}_3)(\eta^2\text{-BH}_4)$	—	— 12.36	303	—	—	2408, 2329	180
$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Me})(\eta^2\text{-BH}_4)$	—	— 12.0	303	—	—	2387, 2292, 2223	180
$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-BH}_4)$	—	— 12.03	303	—	—	2450, 2386, 2326	180
$\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PMe}_3)_3$	6.1 — 4.5	— 6.1 ÷ — 9.6	298	< 353	—	2383, 2369, 2318, 1932	104
$\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$	5.45	— 5.91, — 9.08	298	—	—	2402, 2395, 2312	181
$\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PMePh}_2)_3$	—	— 5.1, — 9.1	308	—	—	2395, 2375, 2315, 1945, 1370, 1180	182
$\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PPh}_3)_3$	—	— 6.87	—	—	—	2382, 2340, 2080, 1119	183
$\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]_2$	5.1	— 5.8, — 7.9	300 <sup>b</sup>	348	—	2390, 2380, 2330, 1180	184
$\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)[\text{PhP}(\text{CH}_2)_3\text{PCy}_2]_2$	4.8	— 6.8, — 9.2	—	—	—	2395, 2330, 1960	185
$\text{RuH}(\eta^1\text{-BH}_4)[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$	1.35	— 10.28	168	203	—	2360, 2270, 1980, 1052	186
$\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PP}_3\text{CyBH}_3)$	5.5	— 7.0	298	—	—	—	187
$\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})(\text{PPr}_3^i)_2$	4.55	— 4.90, — 7.78	233	> 243	—	2420, 2320	188
$\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})(\text{PMeBu}_2^i)_2$	4.70	— 4.40, — 7.20	233	> 243	—	2400, 2390	188
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPr}_3^i)_2]_2(\text{BH}_4)(\text{BF}_4)$	—	— 2.85 (2H) — 5.76 (2H)	223	> 243	—	—	189
$\text{RuH}(\eta^1\text{-BH}_4)(\text{PNP})(\text{PPh}_3)$	2.5	— 8.9	193	—	—	2360, 2322, 1915, 1845, 1058	190
$\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(S\text{-biphemp})(\text{PPh}_3)$	5.8	— 4.0, — 9.1	293	373	—	2403, 2380, 2333, 1966, 1331, 1178	191
$\text{OsH}_3(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PPr}_3^i)_2$	8.78 8.79	— 6.78 — 10.14	213 360	300( $\text{H}_b - \text{OsH}$ ), 13.2 > 360( $\text{H}_b - \text{H}_t$ ) > 20	—	2447, 2351	10, 192
$\text{OsH}_3(\eta^2\text{-BH}_4)[\text{P}(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_3]_2$	9.05 8.8	— 6.83 — 10.19 <sup>b</sup>	193 363	—	—	См. <sup>a</sup>	105
$\text{OsH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})(\text{PPr}_3^i)_2$	6.10	— 6.50, — 8.10	233	> 243	—	2430, 2330	188
$\text{OsH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})(\text{PMeBu}_2^i)_2$	6.35	— 6.15, — 7.75	233	> 243	—	2440, 2420	188
$[\text{OsH}(\text{CO})(\text{PPr}_3^i)_2]_2(\text{BH}_4)(\text{BF}_4)$	—	— 3.82 (2H) — 5.39 (2H)	223	> 243	—	—	189
$\text{Co}(\eta^2\text{-BH}_4)\text{terpy}$	1.73	— 9.97	213	> 254	11.1	См. <sup>a</sup>	193
$\text{Rh}(\eta^2\text{-BH}_4)\text{H}_2(\text{PMeBu}_2^i)_2$	3.9	— 4.53	300	—	—	—	194
$\text{Ir}(\eta^2\text{-BH}_4)\text{H}_2(\text{PMeBu}_2^i)_2$	6.86	— 6.86	300 <sup>b</sup>	> 300	—	2458, 2347, 2150, 1308, 1188	195
$\text{Ir}(\eta^2\text{-BH}_4)\text{H}_2(\text{PBu}_3^i)_2$	6.17	— 7.76	300 <sup>b</sup>	> 300	—	2460, 2367, 2142, 1330, 1196	195
$\text{Cp}^*\text{Ir}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$	5.5	— 14.2	298	—	—	См. <sup>a</sup>	196

**Примечание.** Приняты следующие обозначения:  $\delta(\text{BH}_i)$  и  $\delta(\text{MH}_x\text{B})$  — соответственно сигналы концевых и мостиковых атомов водорода тетрагидроборатных лигандов;  $T'$  — температура, при которой регистрировали спектр;  $T''$  — температура коалесценции сигналов мостиковых и концевых протонов;  $\Delta G^\ddagger$  — энергия активации обмена мостиковых и концевых протонов; TEDIP — тетраэтилпиррофосфит; DPPE — 1,2-бис(дифенилфосфино)этан; DEPE — 1,2-бис(диэтилфосфино)этан; DPrPE — 1,2-бис(дипропилфосфино)этан;  $\text{PP}_3\text{Cy}$  — трис(дициклогексилфосфиноэтил)фосфин,  $\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2]_3$ ; PNP — 1,2-бис[*N,N*-бис(2-дифенилфосфиноэтил)амино]этан; *S*-biphemp — (*S*)-2,2'-диметил-6,6'-бис(дифенилфосфино)бифенил.

<sup>a</sup> Данные ИК-спектроскопии приведены в табл. 1. <sup>b</sup> Регистрация спектра проводилась в условиях двойного резонанса  $^1\text{H} - \{^{11}\text{B}\}$ .

Таблица 3. Полиядерные комплексы с мостиковыми тетрагидроборатными группами.

Соединение	Тип координации группы $\text{BH}_4$ по данным PCA	См. рис. 2	Колебания групп $\text{BH}_4$ (ИК-спектроскопия), см <sup>-1</sup>	Ссылки
$\text{LiBH}_4(\text{Et}_2\text{O})$	$\{(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}[(\mu_2\text{-H})(\mu'_2\text{-H})(\mu''_2\text{-H})(\mu_4\text{-H})\text{B}]]\}_\infty$	<i>c</i>	2364, 2286, 2234, 2230	147, 197
$\text{LiBH}_4(\text{MeOBu}^t)$	$\{(\text{MeOBu}^t)\text{Li}[(\mu_2\text{-H})(\mu'_2\text{-H})(\mu_3\text{-H})(\mu'_3\text{-H})\text{B}]]\}_\infty$	<i>d</i>	2410, 2320, 2306, 2277, 2180	147
$\text{LiBH}_4(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)$	$\{(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)\text{Li}[(\mu_2\text{-H})_2(\mu'_2\text{-H})_2\text{B}]]\}_\infty$	<i>a</i>	2317, 2256, 2180	147
$\text{LiBH}_4(\text{TMEDA})$	$\{(\text{TMEDA})\text{Li}[(\mu_2\text{-H})(\mu'_2\text{-H})(\mu_3\text{-H})\text{BH}]]_2$	<i>b</i>	—	198
$\text{LiBH}_4(\text{TMTA})$	$\{(\text{TMTA})\text{Li}[(\mu_2\text{-H})(\mu'_2\text{-H})(\mu_3\text{-H})\text{BH}]]_2$	<i>b</i>	2367, 2343, 2271, 2225, 2154	148
$[\text{H}_2\text{C}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2]\text{LiBH}_4$	$\{[\text{H}_2\text{C}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2]\text{Li}[(\mu_2\text{-H})(\mu'_2\text{-H})(\mu_3\text{-H})\text{BH}]]_2$	<i>b</i>	2376, 2332, 2292, 2259, 2241, 2221, 2181, 2168, 2138	145
$(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})\text{LiBH}_4$	$\{(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})\text{Li}[(\mu_2\text{-H})(\mu'_2\text{-H})(\mu_3\text{-H})\text{BH}]]_2$	<i>b</i>	2390, 2293, 2227	145



Таблица 3 (окончание).

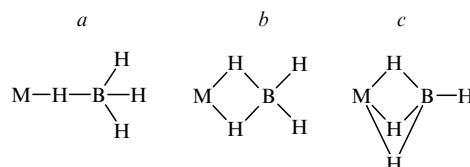
Соединение	Тип координации группы BH <sub>4</sub> по данным PCA	См. рис. 2	Колебания групп BH <sub>4</sub> (ИК-спектроскопия), см <sup>-1</sup>	Ссылки
NaBH <sub>4</sub> (Diglyme)	{(Diglyme)Na[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)(μ <sub>3</sub> -H)BH]} <sub>∞</sub>	<i>b</i>	—	199
NaBH <sub>4</sub> (PMDETA)	{(PMDETA)Na[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>3</sub> -H) <sub>2</sub> BH]} <sub>2</sub>	<i>j</i>	2316, 2249, 2184	148
NaBH <sub>4</sub> (TMTCN)	{(TMTCN)Na[(μ <sub>4</sub> -H)BH <sub>3</sub> ]} <sub>4</sub>	<i>h</i>	2398, 2304, 2227	148
Be(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	{Be(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )[(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B]} <sub>∞</sub>	<i>a</i>	2510, 2451, 2330, 2113, 2075, 1995	200, 201
Sr(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub>	{(THF) <sub>2</sub> Sr[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H')(μ <sub>3</sub> -H) <sub>2</sub> B]} <sub>∞</sub>	<i>i</i>	2372, 2313	157
Ba(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub>	{(THF) <sub>2</sub> Ba[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H')(μ <sub>3</sub> -H) <sub>2</sub> B]} <sub>∞</sub>	<i>i</i>	2353, 2308, 2241, 2216, 2186, 2169	157
Me <sub>2</sub> AlBH <sub>4</sub>	{Me <sub>2</sub> Al[(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B]} <sub>∞</sub>	<i>a</i>	—	160
Y(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (DME)	{(DME)Y(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B]} <sub>∞</sub>	<i>a</i>	2468, 2319, 2300, 2230, 2175	202
(1,3-Bu <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CeBH <sub>4</sub>	{(1,3-Bu <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ce[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)(μ <sub>3</sub> -H) <sub>2</sub> B]} <sub>2</sub>	<i>i</i>	2290, 2180, 2100	203
(1,3-Bu <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SmBH <sub>4</sub>	{(1,3-Bu <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sm[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)(μ <sub>3</sub> -H) <sub>2</sub> B]} <sub>2</sub>	<i>i</i>	2420, 2280	204
(COT)(THF) <sub>2</sub> NdBH <sub>4</sub>	{(COT)(THF) <sub>2</sub> Nd[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)(μ <sub>3</sub> -H) <sub>2</sub> B]} <sub>2</sub>	<i>i</i>	2255	205
<i>ansa</i> -Cp <sub>2</sub> 'Yb(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Li(THF) <sub>2</sub>	{ <i>ansa</i> -Cp <sub>2</sub> 'Yb[(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B][(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> ''-H) <sub>2</sub> B]Li(THF) <sub>2</sub> } <sub>∞</sub>	<i>a</i>	—	206
U(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	{U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B]} <sub>∞</sub>	<i>a</i>	2552, 2538, 2262, 2182, 2087	207–210
U(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OMe) <sub>2</sub>	{(Me <sub>2</sub> O)U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B]} <sub>∞</sub>	<i>a</i>	—	211
U(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OEt) <sub>2</sub>	{(Et <sub>2</sub> O)U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B]} <sub>∞</sub>	<i>a</i>	—	211
U(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OPr) <sub>2</sub>	{(Pr <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> U(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B]U'(η <sup>3</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> }	<i>a</i>	—	212
[Cr <sub>2</sub> (Pr <sup>i</sup> NCHNPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> ]BH <sub>4</sub>	[Cr <sub>2</sub> (Pr <sup>i</sup> NCHNPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> ][(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)BH <sub>2</sub> ]	<i>f</i>	2401, 2365, 2236, 2101	93
Cr <sub>3</sub> (BH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (TMEDA) <sub>2</sub> Py <sub>4</sub>	[(TMEDA)PyCr(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> )[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)BH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Py <sub>2</sub> Cr'(η <sup>2</sup> -BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>f</i>	—	93
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (DPPM)(H)BH <sub>4</sub>	[Mn(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -DPPM)(μ <sub>2</sub> -H)[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)BH <sub>2</sub> ]	<i>f</i>	2472, 2333	173
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> (DPPM)(H)BH <sub>4</sub>	[Mn(CO) <sub>3</sub> ](μ <sub>2</sub> -DPPM)(μ <sub>2</sub> -H)[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> BH][Mn'(CO) <sub>2</sub> ]	<i>e</i>	2487	174
HFe <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (BH <sub>4</sub> )	H[Fe(CO) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)(μ <sub>2</sub> ''-H)BH]	<i>g</i>	2335	177
[RuH(CO)(PPR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> )(BF <sub>4</sub> )	[RuH(CO)(PPR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B](BF <sub>4</sub> )	<i>a</i>	—	189
[OsH(CO)(PPR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> )(BF <sub>4</sub> )	[OsH(CO)(PPR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B](BF <sub>4</sub> )	<i>a</i>	—	189
[HC(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> RuH] <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> )(BPh <sub>4</sub> )	[HC(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> RuH] <sub>2</sub> [(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B](BPh <sub>4</sub> )	<i>a</i>	—	213
(C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (BH <sub>4</sub> )	[(C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )RuH] <sub>2</sub> [(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)(μ <sub>2</sub> ''-H)BH <sub>2</sub> ]	<i>f</i>	2355, 2220	178
Co(DPPP)(BH <sub>4</sub> )	{(DPPP)Co[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)(μ <sub>3</sub> -H)BH]} <sub>2</sub>	<i>b</i>	2415, 2030, 1985	214
Cp <sup>*</sup> Ir <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (BH <sub>4</sub> )	[(Cp <sup>*</sup> IrH) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -H)[(μ <sub>2</sub> -H)(μ <sub>2</sub> '-H)BH <sub>2</sub> ]	<i>f</i>	2430, 2360, 2290, 2115, 2040	196
{[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Cu] <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> )ClO <sub>4</sub> }	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Cu] <sub>2</sub> [(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B]ClO <sub>4</sub>	<i>a</i>	2190, 2140, 2050	215, 216
MeZnBH <sub>4</sub>	{MeZn[(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H) <sub>2</sub> B]} <sub>∞</sub>	<i>a</i>	2255, 2215	217, 218
[cyclo-( <i>o</i> -C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Hg) <sub>3</sub> ](BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> —	—	—	2300, 2035	219, 220
[cyclo-( <i>o</i> -C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> Hg) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> )(Bu <sub>4</sub> N) —	—	—	2159, 2052	219, 220
GaH <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> )	{GaH <sub>2</sub> [(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> '-H)BH](Ga'H <sub>2</sub> )(μ <sub>2</sub> -H) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> ''-H)BH <sub>2</sub> · (Ga''H <sub>2</sub> )[(μ <sub>2</sub> '-H)(μ <sub>2</sub> ''-H) <sub>2</sub> BH]} <sub>∞</sub>	<i>e, f</i>	—	221

**Примечание.** Приняты следующие обозначения: ТМТА — триметилгексагидротриазин; *bipy* — бипиридин; ТМТСН — 1,4,7-триметилтриазациклононан; *ansa*-Cp' — метилен-бис(3-триметилсилилциклопентадиенил), CH<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>SiC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; DPPP — 1,5-бис(дифенилфосфино)пентан, Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>.

результаты изучения тетрагидроборатных комплексов металлов различными методами. Атомы металла в таких комплексах имеют формальную степень окисления от 0 до +4. Некоторые металлы могут образовывать комплексы в двух разных степенях окисления (например, Cu(I) и Cu(II), Yb(II) и Yb(III), U(III) и U(IV) и т.д.), а для титана структурно охарактеризованы комплексы с центральным атомом в четырех разных степенях окисления: 0, +2, +3, +4. Ионные радиусы катионов металлов (*r*<sub>i</sub>) в тетрагидроборатах могут различаться более чем в 6 раз (например, для Be(II) *r*<sub>i</sub> = 0.27 Å, а для Cs(I) *r*<sub>i</sub> = 1.67 Å),<sup>222</sup> площади поверхности координационной сферы — в ~40 раз, а объемы центральных атомов — более чем в 200 раз. Анион BH<sub>4</sub><sup>-</sup> (*r*<sub>i</sub> = 2.04 Å) по своим размерам значительно превосходит все катионы металлов, с которыми он образует комплексы.<sup>1</sup> В зависимости от природы центрального атома, свойств стабилизирующих лигандов и внешних условий рассматриваемые соединения могут находиться в твердом, жидком или газообразном состояниях. В кристаллическом состоянии известны тетрагидробораты, имеющие ионное, молекулярное, островное (ионно-молекулярное) или полимерное (олигомерное) строение. Известны диамагнитные и парамагнитные тетрагидроборатные комплексы, как низкоспиновые, так и высокоспиновые, например, (TMEDA)Cr(η<sup>2</sup>-BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с μ<sub>ef</sub> = 4.8 мв (см.<sup>93</sup>). Некоторые тетрагидробораты устой-

чивы на воздухе, но большинство — неустойчивы, при действии воздуха или влаги разлагаются, часто со взрывом.

Важной характеристикой тетрагидроборатных комплексов является способ присоединения лиганда BH<sub>4</sub> к центральному атому. Для определения структуры этих комплексов чаще всего используют метод PCA. Этим методом во многих случаях можно определить положение атомов водорода и установить тип координации лигандов. В настоящее время структурно охарактеризованы соединения с моно-, би- и тридентатными концевыми группами BH<sub>4</sub> (рис. 1), а также полямерные комплексы с разнообразными тетрагидроборатными мостиками между атомами металла (рис. 2).



**Рис. 1.** Координация концевых тетрагидроборатных лигандов в ковалентных комплексах.

*a* — монодентатная η<sup>1</sup>; *b* — бидентатная η<sup>2</sup>; *c* — тридентатная η<sup>3</sup>.

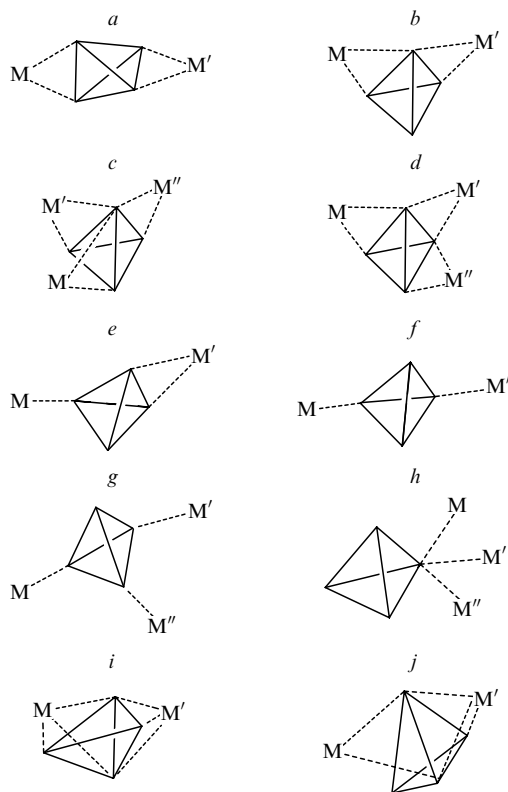


Рис. 2. Координация мостиковых тетрагидроборатных лигандов в полиядерных комплексах.

a–j — см. текст.

Если положение атомов водорода не удастся определить методом РСА, дентатность лиганда BH<sub>4</sub> можно оценить по расстоянию металл–бор. Такие расстояния в тетрагидроборатных комплексах, как правило, близки к сумме шенноновского ионного радиуса металла<sup>222</sup> и радиуса лиганда BH<sub>4</sub> соответствующей дентатности (для η<sup>3</sup>-BH<sub>4</sub>  $r_i \approx 1.36(6) \text{ \AA}$ , для η<sup>2</sup>-BH<sub>4</sub>  $r_i \approx 1.6(1) \text{ \AA}$ ).<sup>223</sup> В большинстве случаев наблюдается хорошее согласие результатов такого суммирования с экспериментальными данными. Например, для La(III) с координационным числом 12 ( $r_i = 1.36 \text{ \AA}$ )<sup>222</sup> рассчитанные этим способом расстояния лантан–бор (2.72 и 2.96 Å) близки к экспериментально определенным величинам (2.73 и 2.90 Å) в [La(η<sup>2</sup>-BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (см.<sup>18</sup>). Однако для комплексов с низкими координационными числами при наличии в них лигандов большого объема наблюдается значительное отклонение рассчитанных значений расстояний металл–бор от определенных экспериментально. По нашему мнению, такие отклонения указывают на существенное влияние пространственных факторов на структурные свойства лигандов BH<sub>4</sub> в комплексах. Для подобных соединений предложено использовать в расчетах не истинные, а так называемые эффективные координационные числа.<sup>223</sup>

Полезная информация о типе связи металл–лиганд в рассматриваемых соединениях может быть получена методами колебательной (ИК и КР) спектроскопии.<sup>2,3</sup> С учетом исследований модельных соединений с известным строением сделаны отнесения наблюдаемых полос поглощения лигандов BH<sub>4</sub> разной дентатности. Найдены определенные корреляции между спектральными характеристиками и строением комплексов. Наиболее характерной для рассматриваемых соединений является область валентных колебаний связей B–H (~1650–2600 см<sup>–1</sup>). Как правило, для тридентатной координации групп BH<sub>4</sub> характерны интенсивные полосы поглощения ~2450–2600 см<sup>–1</sup> (валентные колебания концевых связей B–H, ν(B–H<sub>l</sub>)) и дублет полос поглощения в

области 2100–2200 см<sup>–1</sup> (валентные колебания мостиковых связей B–H, ν(B–H<sub>b</sub>)). Бидентатной координации соответствует интенсивный дублет полос поглощения в области 2400–2600 см<sup>–1</sup> и интенсивная полоса (возможно, с плечом) ~1650–2150 см<sup>–1</sup>. Монодентатные комплексы характеризуются двумя уширенными полосами поглощения — ~2300–2450 и ~2000 см<sup>–1</sup> (см.<sup>2–5</sup>). Комплексы, в которых группа BH<sub>4</sub> связана с ионом металла одной или несколькими связями M–H–B, получили название ковалентных тетрагидроборатов.<sup>2</sup>

В отличие от данных РСА и ИК-спектроскопии, данные спектроскопии ЯМР для многих тетрагидроборатных комплексов, как ионных, так и ковалентных, указывают на эквивалентность всех четырех протонов лиганда BH<sub>4</sub>. Наблюдаемое противоречие результатов, полученных этими методами, объясняется различием временных шкал методов РСА и ИК-спектроскопии (характеристическое время ~10<sup>–18</sup>–10<sup>–20</sup> с), с одной стороны, и метода ЯМР (характеристическое время ~10<sup>–2</sup>–10<sup>–9</sup> с) — с другой стороны, а также стереохимической нежесткостью этих соединений в шкале времени ЯМР, т.е. способностью мостиковых и концевых протонов тетрагидроборатных лигандов к участию в быстрых внутримолекулярных процессах обмена.<sup>2–5</sup>

По составу тетрагидроборатные комплексы можно разделить на две группы — гомолептические (монолигандные) и гетеролептические (разнолигандные). Анализ богатого экспериментального материала, накопленного к настоящему времени, позволяет выявить основные типы тетрагидроборатных комплексов, характерные для металлов разных групп. Нейтральные гомолептические тетрагидробораты типа M<sup>n</sup>(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> характерны для щелочных и щелочноземельных металлов, бериллия, магния, а также алюминия. Для переходных и постпереходных металлов они известны лишь для некоторых РЗЭ в состояниях окисления +2 или +3, металлов подгруппы титана, ряда актинидов, цинка, кадмия и таллия(I).<sup>1–5,224</sup> Многие нейтральные тетрагидробораты способны присоединять дополнительные группы BH<sub>4</sub> с образованием анионных комплексов типа [M<sup>n</sup>(BH<sub>4</sub>)<sub>n+k</sub>]<sup>k–</sup> ( $k = 1–3$ ), однако заметное стабилизирующее действие этот анион оказывает лишь на тетрагидробораты 3d-металлов начала ряда переходных элементов — от Sc до Fe. Получить в индивидуальном состоянии гомолептические анионные комплексы кобальта, никеля и меди, равно как и переходных 4d- или 5d-металлов I и V–VIII групп, не удалось.<sup>225</sup>

В большинстве случаев тетрагидроборатные комплексы наряду с группами BH<sub>4</sub> содержат разнообразные стабилизирующие лиганды, среди которых наиболее часто встречаются простые эфиры и полиэфиры, амины и полиамины (циклические и ациклические), производные циклопентадиенид-аниона и соединения трехвалентного фосфора (третичные органические фосфины и фосфиты). Большое число сравнительно устойчивых комплексов с простыми эфирами получено для элементов, для которых известны несольватированные нейтральные тетрагидробораты. Устойчивый при комнатной температуре комплекс с тетрагидрофураном образует и двухвалентный марганец, ионы которого имеют наполовину заполненную d-оболочку.<sup>99</sup> Для всех остальных переходных металлов такие комплексы неустойчивы (например, комплекс хрома Cr(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> распадается при –20°C) или неизвестны.<sup>3</sup>

Сравнительно редко в химии тетрагидроборатов встречаются комплексы с такими лигандами, как галогенид-, алкокси- или арилоксианионы, NO. Комплексы с молекулами CO в качестве лиганда довольно многочисленны, но характерны в основном для металлов VI–VIII групп. Анионные лиганды (амиды, алкоксиды, арилоксиды и др.) эффективно стабилизируют лишь тетрагидробораты 3d-металлов начала ряда переходных элементов. Известны также примеры стабилизации комплексов платиновых металлов

Таблица 4. Способность лигандов различных типов к стабилизации тетрагидроборатов переходных металлов.

М	$M^n(BH_4)_n$	$[M^n(BH_4)_{n+1}]^-$	L в комплексах $M(BH_4)_nL_x$							Прочие лиганды
			эфиры	$NR_2^-$	производные Cr	CO	амины	H	$PR_3$	
PЗЭ	+	+	+	—	+	—	+(Ln <sup>II</sup> )	—	—	+
Актиниды	+	+	+	+	+	—	+(U)	+	+	+
Ti, Zr, Hf	+	+	+	+	+	+(Ti)	+	+	+	+
V, Nb, Ta	—	+(V)	—	+(V)	+	+(Ta)	—	+	+	+
Cr, Mo, W	—	+(Cr)	+(Cr)	+(Cr)	—	+	+(Cr)	+	+	+
Mn, Re	—	+(Mn)	+(Mn)	—	—	+	+(Mn)	+	+	+
Fe, Ru, Os	—	+(Fe)	—	—	+(Ru)	+	+	+	+	+
Co, Rh, Ir	—	—	—	—	+(Ir)	+(Rh, Ir)	+(Co)	+	+	+
Ni, Pd	—	—	—	—	—	—	+(Ni)	+	+	+
Cu, Ag	—	—	—	—	—	—	+(Cu)	—	+	+
Pt, Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn, Cd	+	+	+	—	—	—	+	+	—	+
Hg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+

**Примечание.** Знак плюс означает, что для данной группы металлов известны тетрагидроборатные комплексы с лигандами указанного типа, а знак минус означает, что такие комплексы неизвестны; в скобках указан металл (или ион), к которому относится знак плюс.

циклопентадиенильными лигандами. В отличие от указанных выше лигандов, амины и полиамины в большей степени стабилизируют комплексы металлов середины и конца каждого переходного ряда.

Самыми эффективными стабилизирующими лигандами для тетрагидроборатов являются третичные органические фосфины. Во многих случаях наряду с фосфинами в комплексах одновременно присутствуют гидридные лиганды. Тетрагидроборатные комплексы с этими лигандами известны для большинства переходных металлов, но не для РЗЭ. Широкому спектру стабилизирующих возможностей фосфинов способствует широкий диапазон изменения стерических и электронных свойств этих лигандов. Для заполнения валентной оболочки атомов металлов начала ряда переходных элементов требуется большое число электронодонорных лигандов, и в этом случае эффективны такие сильные доноры электронов, характеризующиеся достаточно малым объемом, как триметилфосфин и бис(диметилфосфино)этан. Для стабилизации комплексов металлов VIII группы, напротив, необходимо с помощью небольшого числа лигандов экранировать центральный атом, у которого много валентных электронов, от контактов с внешнесферными акцепторами электронов. В этом случае стабильность комплексов повышается при наличии лигандов большого объема (cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, PBu<sub>3</sub><sup>1</sup>).

Наиболее разнообразные типы тетрагидроборатных комплексов образуют переходные металлы I, III и IV групп, хотя для металлов III группы не найдены комплексы с СО-лигандами, а для металлов I группы — комплексы с СО- и Ср-лигандами. Наименее разнообразны тетрагидроборатные комплексы никеля и палладия (для платины такие комплексы неизвестны), что резко контрастирует с чрезвычайно богатой химией координационных соединений этих металлов со многими другими лигандами (Ni, Pd, Pt — типичные элементы-комплексобразователи). В зависимости от положения металлов в Периодической системе меняются и характерные стабилизирующие лиганды. Если для комплексов переходных металлов III и IV групп типичными лигандами являются простые эфиры или амины, то для тетрагидроборатов металлов I и V–VIII групп соединения с такими лигандами не характерны. Для них наиболее распространенными лигандами являются производные третичных органических фосфинов, представленные лишь единичными примерами в случае комплексов переходных металлов III и IV групп.

Зависимость типов стабилизирующих лигандов и образуемых ими комплексов от природы центрального атома

переходного металла можно проследить при анализе данных табл. 4. Видно, что число типов лигандов, способных эффективно стабилизировать тетрагидроборатные комплексы, уменьшается при переходе от переходных металлов III и IV групп к металлам VIII группы, особенно — к никелю и палладию, для которых известны лишь единичные примеры тетрагидроборатных комплексов. Еще более заметно понижение устойчивости тетрагидроборатных комплексов при переходе от 3d- к 4d- и 5d-металлам. Результатом двух этих тенденций является отсутствие охарактеризованных тетрагидроборатных комплексов 5d-металлов конца переходного ряда — платины, золота.

### III. Комплексы переходных металлов с концевыми лигандами BH<sub>4</sub>

Для комплексов переходных металлов III и IV групп характерно наибольшее разнообразие способов присоединения лигандов BH<sub>4</sub> к центральному атому (см. табл. 1). Можно найти примеры комплексов этих металлов со всеми указанными выше (см. рис. 1) основными типами координации. Известны и соединения, в молекулах которых у одного атома металла лиганды BH<sub>4</sub> координированы двумя различными способами — Sc(η<sup>2</sup>-BH<sub>4</sub>)(η<sup>3</sup>-BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>,<sup>11</sup> Y(η<sup>2</sup>-BH<sub>4</sub>)(η<sup>3</sup>-BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>3</sub>,<sup>14</sup> (BP)Zr(η<sup>3</sup>-BH<sub>4</sub>)(η<sup>2</sup>-BH<sub>4</sub>)·(THF),<sup>64</sup> а комплекс Hf<sub>2</sub>(NPP)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> одновременно содержит моно-, би- и тридентатные группы BH<sub>4</sub>.<sup>83</sup>

Для комплексов переходных металлов I, V–VIII групп (см. табл. 1) получено значительно меньше структурных данных, что можно объяснить высокой чувствительностью многих из них к кислороду и влаге, а также термической неустойчивостью и связанными с этим трудностями их синтеза и исследования. Структурная химия тетрагидроборатов переходных металлов I, V–VIII групп значительно беднее, чем III и IV групп: не найдено комплексов с тридентатными группами BH<sub>4</sub>, в большинстве соединений лиганды BH<sub>4</sub> имеют бидентатную координацию.

Среди соединений переходных металлов I, V–VIII групп довольно много комплексов со сравнительно мало изученной монодентатной координацией тетрагидроборатных лигандов (~25% от общего числа структурно охарактеризованных комплексов указанных металлов). В настоящее время существование комплексов с группами η<sup>1</sup>-BH<sub>4</sub> надежно установлено методами РСА и нейтронографии. В литературе описаны структуры около 10 таких соединений, определенные методом РСА; одно из них изучено также с использованием нейтронографии. Учитывая данные спектроскопии

ЯМР, отметим, что для переходных металлов I, IV–VIII групп можно привести хотя бы по одному примеру  $\eta^1$ -комплексов для каждой группы.

Характерно, что во всех  $\eta^1$ -комплексах присутствуют Р-, N- или S-донорные лиганды (третичные органические фосфины, амины, тиа- или азамакроциклы), обладающие сильными электронодонорными свойствами. В большинстве этих соединений центральный атом связан с тремя и более атомами фосфора, азота или серы.

В зависимости от типа стабилизирующих лигандов рассматриваемые соединения можно разделить на две группы — комплексы с Р- и N-донорными лигандами, — заметно отличающиеся по своим физико-химическим характеристикам. Длина связи М–Н<sub>б</sub> в соединениях первого типа изменяется от 1.60 до 1.88 Å, а расстояние М–В — от 2.44 до 2.84 Å. Связь М–Н–В изогнута и угол МНВ меняется от 121 до 164°. В ИК-спектрах этих соединений наблюдаются широкие полосы поглощения в диапазоне 2300–2350 ( $\nu(\text{BH}_1)$ ) и ~2000–2100 см<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{BH}_b)$ ), что соответствует значениям, предсказанным для  $\eta^1$ -комплексов.<sup>3</sup> С помощью указанной корреляции между строением и спектральными свойствами методом ИК-спектроскопии показано наличие монодентатных групп ВН<sub>4</sub> в комплексах типа L<sub>3</sub>CuВН<sub>4</sub> (L = РНPh<sub>2</sub>, Р(OPR<sup>i</sup>)<sub>2</sub>Ph, РMe<sub>2</sub>Ph). Исследование зависимости строения соединений меди L<sub>n</sub>CuВН<sub>4</sub> от электронных и пространственных свойств фосфиновых лигандов L показало, что образование комплексов L<sub>3</sub>Cu( $\eta^1$ -ВН<sub>4</sub>) с монодентатными тетрагидроборатными лигандами происходит только при использовании электронодонорных лигандов L умеренного объема. Уменьшение электронодонорной способности лигандов, как и увеличение их объема, приводит к образованию комплексов L<sub>2</sub>Cu( $\eta^2$ -ВН<sub>4</sub>).<sup>118</sup>

В то же время для соединений с N-донорными лигандами характерны иные закономерности. Данные РСА указывают на необычно большое расстояние металл–бор (3.09–3.31 Å) в этих соединениях, а ИК-спектры — на присутствие анионов ВН<sub>4</sub><sup>-</sup> (см.<sup>130,131</sup>). В растворах такие комплексы, видимо, имеют ионное строение.<sup>132</sup>

Для соединений с Р-донорными лигандами разность между экспериментально определенным расстоянием металл–бор и ионным радиусом центрального атома составляет 2.0 ± 0.2 Å. Для комплексов с N-донорами она близка к 2.4 Å, т.е. значительно превышает радиус аниона ВН<sub>4</sub><sup>-</sup> (2.04 Å). Такое большое расстояние металл–бор, вероятно, указывает на отсутствие ковалентного взаимодействия между центральным атомом и лигандом, а монодентатная координация лиганда ВН<sub>4</sub> в кристаллах этих соединений связана с эффектами упаковки.

В спектрах ЯМР некоторых монодентатных комплексов наблюдают отдельные сигналы концевых и мостиковых протонов, т.е. эти соединения обладают большей стереохимической жесткостью, чем комплексы с тридентатными группами ВН<sub>4</sub>. На примере соединений железа показано, что увеличение объема стабилизирующих лигандов приводит к повышению стереохимической жесткости комплексов, т.е. к стабилизации  $\eta^1$ -координации.<sup>123</sup> В то же время сравнение структур Ti( $\eta^2$ -ВН<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(DMPE)<sub>2</sub> (*d*<sup>2</sup>-конфигурация титана) и V( $\eta^1$ -ВН<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(DMPE)<sub>2</sub> (*d*<sup>3</sup>-конфигурация ванадия)<sup>53,54</sup> или CrH( $\eta^2$ -ВН<sub>4</sub>)(DMPE)<sub>2</sub> (*d*<sup>4</sup>-конфигурация хрома) и FeH( $\eta^1$ -ВН<sub>4</sub>)(DMPE)<sub>2</sub> (*d*<sup>6</sup>-конфигурация железа),<sup>94,123</sup> содержащих близкие по радиусу ионы Ti(II) и V(II) или Cr(II) и Fe(II), показывает, что не только пространственные факторы ответственны за  $\eta^1$ -координацию. Можно предположить, что  $\eta^1$ -координации способствует и выгодная для образования октаэдрических комплексов *d*<sup>3</sup>-конфигурация V(II) и *d*<sup>6</sup>-конфигурация Fe(II). Энергетическая предпочтительность тетраэдрической геометрии для ионов с конфигурацией *d*<sup>10</sup>, вероятно, способствует образованию монодентатных комплексов Cu( $\eta^1$ -ВН<sub>4</sub>)(РMePh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и Ag( $\eta^1$ -ВН<sub>4</sub>)(РMePh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, несмотря на то, что ионный радиус Ag(I) больше радиуса

Cu(I), а объем координационной сферы серебра достаточен для реализации  $\eta^2$ -координации.<sup>125,129</sup> Наличие  $\eta^1$ -координации лиганда ВН<sub>4</sub> ранее предполагалось также для комплекса RuH( $\eta^2$ -ВН<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,<sup>183</sup> однако отличие его ИК-спектра от ИК-спектров, типичных для  $\eta^1$ -комплексов, и схожесть со спектром охарактеризованного методом РСА комплекса RuH( $\eta^2$ -ВН<sub>4</sub>)(РMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (см. табл. 1) указывают на бидентатную координацию группы ВН<sub>4</sub> в этом комплексе.

Таким образом, монодентатная координация групп ВН<sub>4</sub> во всех известных случаях связана с наличием стабилизирующих лигандов, обладающих определенными свойствами (сильные доноры электронов большого объема), т.е. такая координация является вынужденной. Можно предположить, что при введении в координационную сферу достаточного числа электронодонорных лигандов большого объема могут быть получены комплексы с  $\eta^1$ -координацией групп ВН<sub>4</sub> и для ионов с другой электронной конфигурацией. В то же время имеющиеся данные не позволяют однозначно предсказать, в каких случаях должна реализоваться  $\eta^1$ -координация.

Результаты ИК-спектроскопических исследований показывают, что в большинстве случаев наблюдается хорошее согласие экспериментальных результатов с прогнозируемыми для групп ВН<sub>4</sub> соответствующей координации,<sup>2–5</sup> однако в ряде случаев полосы поглощения валентных колебаний концевых связей В–Н имеют значительно более низкую частоту по сравнению с ожидаемой (см. табл. 1, 2). Экспериментальные данные по строению тетрагидроборатных комплексов показывают, что представление о трех основных типах координации лигандов ВН<sub>4</sub> в так называемых ковалентных тетрагидроборатах является идеализацией. Среди комплексов переходных металлов как III, IV групп, так и I, V–VIII групп имеются соединения с искаженной геометрией координированных лигандов ВН<sub>4</sub> (с неодинаковыми расстояниями М–Н<sub>б</sub> и углами МН<sub>б</sub>В), что затрудняет однозначное определение типа координации. Например, в структуре Ti( $\eta^2$ -ВН<sub>4</sub>)( $\eta^3$ -ВН<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(РMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> тридентатная координация двух лигандов ВН<sub>4</sub> настолько искажена, что эти группы можно рассматривать как координированные по связи В–Н (расстояние Ti–В равно 2.27 Å, Ti–Н<sub>б</sub> — 1.73 Å, угол МН<sub>б</sub>В = 112°).<sup>52</sup>

Отмечено, что такая координация может рассматриваться как характерная для модели возможного переходного состояния в процессе активации изоэлектронной тетрагидроборат-аниону молекулы метана. Аналогичное искажение симметричной координации наблюдается и для некоторых  $\eta^2$ -комплексов, например, для (phen)(PPh<sub>3</sub>)Cu( $\eta^2$ -ВН<sub>4</sub>) (расстояние Cu–В равно 2.29 Å, Cu–Н<sub>б</sub> — 1.63 Å).<sup>114</sup> Такой тип координации, вероятно, играет важную роль в процессах обмена мостиковых атомов водорода и гидридных лигандов в комплексах МН<sub>3</sub>(ВН<sub>4</sub>)L<sub>2</sub>.<sup>10</sup> Выше указывалось, что в монодентатных комплексах мостик М–Н<sub>б</sub>–В изогнут, и угол МН<sub>б</sub>В изменяется в широких пределах (от 120 до 164°), так что в некоторых случаях (например, в структуре Hf<sub>2</sub>(NPP)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>( $\eta^3$ ,  $\eta^2$ ,  $\eta^1$ -ВН<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) экспериментально определенная координация групп ВН<sub>4</sub> может рассматриваться как промежуточная между моно- и бидентатной.<sup>83</sup> Искажение геометрии координированных лигандов существенно влияет на спектральные свойства комплексов, поэтому иногда по данным колебательной спектроскопии нельзя однозначно определить дентатность групп ВН<sub>4</sub>, например, для рассмотренных выше соединений меди и титана.<sup>52,114</sup>

Соединения переходных металлов III и IV групп обладают ярко выраженной стереохимической нежесткостью, так что в шкале времени ЯМР все протоны лигандов ВН<sub>4</sub> эквивалентны.<sup>2–5</sup> До недавнего времени ни для одного из таких комплексов не удавалось различить методом ЯМР отдельные сигналы концевых и мостиковых протонов тетрагидроборатных лигандов даже при низких температурах (для некоторых соединений исследования проводили при ~150 К).<sup>3</sup> Энергия активации процесса обмена концевых и

мостиковых протонов в этих соединениях, по оценкам для  $\text{Cr}_2\text{U}(\eta^3\text{-BH}_4)_4$ , составляет  $\sim 5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  (см.<sup>3</sup>). Не удалось обнаружить отдельные сигналы мостиковых и концевых протонов и для соединений металлов подгруппы IV.<sup>226</sup> Лишь недавно описано первое соединение титана (комплекс  $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-BH}_4)] - [\text{K}(\text{18C6})]^+$ ), для которого при 178 К удалось достигнуть предела медленного обмена протонов и наблюдать отдельные сигналы концевых и мостиковых протонов лиганда  $\eta^3\text{-BH}_4$ .<sup>65</sup> Практически полное отсутствие искажений тетраэдрической геометрии аниона  $\text{BH}_4^-$  в этом комплексе указывает на малый вклад ковалентной составляющей во взаимодействие центрального атома с этим лигандом. Отметим, что в аналогичных комплексах хрома и молибдена  $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-BH}_4)]^-$  тетрагидроборатный лиганд имеет бидентатную координацию. Уникальность структурно-динамических свойств комплекса титана (единственный пример тридентатной тетрагидроборатной группы, для которой наблюдались отдельные сигналы концевых и мостиковых протонов), вероятно, обусловлена сочетанием в молекуле карбонильных групп (активных  $\pi$ -акцепторов и наиболее «мощных» лигандов сильного поля) и «раннего» 3d-металла в низкой степени окисления.

Многие тетрагидробораты металлов V–VIII групп обладают значительно более высокой стереохимической жесткостью, чем комплексы переходных металлов III и IV групп (см. табл. 2). При пониженной температуре в спектрах ЯМР таких соединений удается обнаружить отдельные сигналы концевых и мостиковых протонов, как для  $\eta^2$ -, так и для  $\eta^1\text{-BH}_4$ -групп. Интересно, что в ряде случаев мостиковые протоны  $\eta^2\text{-BH}_4$ -групп дают два отдельных сигнала и обмен этих неэквивалентных мостиковых протонов с концевыми протекает с различными скоростями.<sup>171</sup> В некоторых комплексах такой обмен протонов не происходит с заметной скоростью даже при комнатной и более высокой температурах. Так, для одного из наиболее стереохимически жестких тетрагидроборатов  $\text{Os}(\eta^2\text{-BH}_4)\text{H}_3(\text{PPr}_3)_2$  этот процесс не наблюдается даже при 360 К. Энергию активации процесса обмена концевых и мостиковых протонов для этого соединения экспериментально определить не удалось, поскольку при более высоких температурах вещество разлагается. Согласно оценкам,<sup>10</sup> эта энергия больше 20  $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . При 300 К в рассматриваемом соединении происходит быстрый обмен мостиковых протонов с гидридными лигандами ( $\text{Os})\text{H}_3$  (энергия активации  $\sim 13 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Результаты экспериментальных исследований и квантовохимических расчетов дают основание предположить, что обмен мостиковых атомов водорода ( $\text{B})\text{H}_2$  и гидридных лигандов ( $\text{Os})\text{H}$  в  $\text{Os}(\eta^2\text{-BH}_4)\text{H}_3(\text{PPr}_3)_2$ , протекающий без участия концевых атомов водорода ( $\text{B})\text{H}$ , происходит через переходное состояние с координацией металла по связи  $\text{B}-\text{H}$ .<sup>10</sup>

Основываясь на приведенных выше данных, можно отметить, что существующее представление об исключительно высокой стереохимической нежесткости тетрагидроборатных комплексов переходных металлов требует корректировки. Отдельные сигналы концевых и мостиковых протонов не наблюдаются (за единственным исключением<sup>65</sup>) лишь для соединений переходных металлов I, III и IV групп. Среди соединений переходных металлов V–VIII групп можно найти много комплексов, в спектрах ЯМР которых обнаружены отдельные сигналы концевых и мостиковых протонов лигандов  $\text{BH}_4$ . Повышению стереохимической жесткости способствует увеличение объема стабилизирующих лигандов. Это показано на примере соответственно комплексов железа  $\text{FeH}(\text{BH}_4)\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{DMPE}, \text{DEPE}, \text{DPrPE}$ ) и ниобия с Cr- и Cr\*-лигандами.<sup>123, 169</sup> На основании анализа значений энергии активации процесса обмена мостиковых и концевых протонов можно предположить, что стереохимическая жесткость комплексов возрастает также при переходе от металлов V группы к металлам VIII группы и от 3d-металлов к 4d- и 5d-металлам (см. табл. 2). Таким образом, повышение сте-

реохимической жесткости происходит в том же направлении, что и отмеченное выше снижение термической устойчивости тетрагидроборатов. Возможно, наблюдаемая корреляция между этими свойствами связана с тем, что повышение стереохимической жесткости указывает на повышение степени ковалентности связи  $\text{M}-\text{H}_\text{б}$ , ведущее к увеличению вероятности распада тетрагидроборатных комплексов по механизму окислительного присоединения ( $\text{MBH}_4 \rightarrow \text{HMBH}_3$ ).

#### IV. Возможные причины различий структурных и динамических свойств тетрагидроборатных комплексов

Чем вызвано такое резкое различие в типах координации лигандов и структурно-динамических свойствах комплексов переходных металлов III и IV групп, с одной стороны, и I, V–VIII групп — с другой? Попытки объяснить строение тетрагидроборатных комплексов кулоновским взаимодействием между анионами  $\text{BH}_4^-$  и катионом металла (в предположении, что с усилением кулоновских сил ковалентность связи металл–бор и дентатность лиганда  $\text{BH}_4$  должны увеличиваться<sup>227</sup>) приводят к неудовлетворительным результатам. В этом случае для многих комплексов переходных металлов I, V–VIII групп сила притяжения аниона к центральному атому должна быть больше, чем для комплексов металлов III и IV групп, поскольку отношение заряда иона к квадрату его радиуса  $z/r^2$ , например для  $\text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ , больше, чем для  $\text{U}(\text{III})$  и лантанидов подгруппы церия. Несмотря на это, дентатность лиганда  $\text{BH}_4$  в первых комплексах ниже.

Поскольку в большинстве тетрагидроборатов переходных металлов I, V–VIII групп центральные атомы имеют степень окисления +2, а в комплексах переходных металлов III и IV групп — степень окисления +3, +4, то можно предположить, что отличие в дентатности лигандов связано со степенью окисления центрального атома. Однако такому предположению противоречит тот факт, что существует ряд бидентатных комплексов переходных металлов V–VIII групп с центральным атомом в степени окисления +3 и +4 (например,  $\text{Ir}(\eta^2\text{-BH}_4)\text{H}_2(\text{PBu}_3)_2$ ,  $\text{WH}_3(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PMe}_3)_3$ ,  $\text{OsH}_3(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PPr}_3)_2$ ), тогда как комплексы двухвалентного иттербия, напротив, содержат тридентатно координированные тетрагидроборатные группы (см. табл. 1).

Наиболее широкое распространение получила гипотеза, согласно которой тетрагидроборатный лиганд в комплексах связан с центральным атомом посредством ковалентных двухэлектронных трехцентровых связей  $\text{M}-\text{H}-\text{B}$  и изолирован хлоридному, аллилному или циклопентадиенильному анионам, т.е. в зависимости от дентатности является донором двух, четырех или шести электронов. Согласно этой гипотезе, тип связывания ( $\eta^n$ ) лиганда  $\text{BH}_4$  соответствует числу  $n$  электронных пар, предоставляемых этим лигандом, а дентатность лиганда определяется «стремлением» центрального атома к заполнению внешней электронной оболочки и может быть предсказана на основе правила эффективного атомного номера (ЭАН).<sup>228–230</sup>

Однако попытки применить этот подход к широкому кругу объектов показали, что во многих случаях предсказания на основании этой гипотезы не соответствуют экспериментальным данным как по химическим, так и по физическим свойствам тетрагидроборатных комплексов, а также правилу ЭАН. Например, в соответствии с рассмотренной гипотезой комплексы  $\text{Cu}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{phen})(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{Cr}_2\text{M}(\eta^2\text{-BH}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) должны быть 20-электронными,  $\text{Y}(\eta^2\text{-BH}_4)(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{THF})_3$  — 22 электронным,  $\text{M}(\eta^3\text{-BH}_4)_4$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) — 24-электронными, а  $[\text{Zn}(\eta^2\text{-BH}_4)_4]^{2-}$  — даже 26-электронным.<sup>231</sup> Она непригодна также для объяснения смены типа координации в парах изоэлектронных комплексов  $\text{Sc}(\eta^2\text{-BH}_4)(\eta^3\text{-BH}_4)_2(\text{THF})_2$ ,  $\text{Y}(\eta^3\text{-BH}_4)_3(\text{THF})_2$  и  $(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Pr}(\eta^3\text{-BH}_4)$ ,  $(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Yb}(\eta^2\text{-BH}_4)$ . С позиций этой гипотезы

парамагнетизм комплексов ванадия  $V(\eta^2-BH_4)_3(PMe_3)_2$  ( $\mu_{\text{эф}} = 2.5 \mu_B$ ),<sup>84</sup> хрома  $(TMEDA)Cr(\eta^2-BH_4)_2$  ( $\mu_{\text{эф}} = 4.8 \mu_B$ ),<sup>93</sup> кобальта  $Co(\eta^2-BH_4)[MeC(CH_2PPh_2)_3]$  ( $\mu_{\text{эф}} = 3.1 \mu_B$ )<sup>109</sup> не согласуется с найденной для них дентатностью лигандов  $BH_4$ . Невозможно объяснить и наличие льюисовской кислотности якобы 18-электронного комплекса  $Zn(\eta^2-BH_4)_2$  (см.<sup>231</sup>) и 24-электронных комплексов  $M(\eta^3-BH_4)_4$  ( $M = Zr, Hf$ ).<sup>232, 233</sup> Расхождение с правилом ЭАН при таком подсчете числа электронов наблюдается для многих структурно охарактеризованных тетрагидроборатов переходных металлов, при этом расхождение возрастает с увеличением числа лигандов  $BH_4$  в комплексе и их дентатности, что указывает на завышение данным методом расчета числа электронов, донируемых тетрагидроборатным лигандом.

Отметим также, что в соответствии с рассмотренными выше представлениями,<sup>222–230</sup> прочность связи металл–тетрагидроборатный лиганд должна возрастать с увеличением числа «ковалентных» связей  $M-H$ , т.е. с увеличением дентатности лиганда. В свою очередь, это должно приводить к повышению стереохимической жесткости комплексов при переходе от монодентатной к би- и далее к тридентатной координации групп  $BH_4$ . Однако экспериментальные результаты свидетельствуют о противоположной тенденции: комплексы с  $\eta^2$ - и даже  $\eta^1$ - $BH_4$ -группами являются стереохимически более жесткими, чем комплексы с  $\eta^3$ - $BH_4$ -лигандами.

Таким образом, гипотеза об изолюбальности группы  $BH_4$  хлоридному, аллильному или циклопентадиенильному лигандам в зависимости от ее дентатности не способна объяснить и верно предсказать химические, физические и структурные свойства тетрагидроборатов переходных металлов. Данные о повышении стереохимической жесткости комплексов с группами  $\eta^3$ - $BH_4$  по сравнению с комплексами с группами  $\eta^2$ - $BH_4$  и  $\eta^1$ - $BH_4$  указывают на малый вклад ковалентного взаимодействия в связь металла с анионами  $BH_4^-$ , по крайней мере для переходных металлов III и IV групп. Этот вывод согласуется с результатами расчетов, проведенных для комплексов  $L_{4-n}Cu-H_n-BH_{4-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ), которые показали в основном ионный характер связи  $Cu-H_n-BH_{4-n}$  и электростатическую природу взаимодействия координированного атома меди с анионом  $BH_4^-$  при весьма малом вкладе ковалентной связи.<sup>234</sup> С таким выводом согласуются и результаты исследования тетрагидроборатных комплексов меди методом масс-спектрометрии с экстракцией ионов из раствора (electro-spray mass spectrometry).<sup>235, 236</sup>

Изменение типа координации лигандов  $BH_4$  в комплексах переходных металлов III и IV групп значительно лучше можно объяснить влиянием чисто пространственных свойств лигандов, если предположить, что для этих комплексов характерна тенденция к максимальному заполнению координационной сферы центрального атома и наиболее выгодна тридентатная связь группы  $BH_4$  с атомом металла, при которой эта группа занимает наибольший объем. Предполагается, что этот тип координации реализуется всегда, когда позволяют пространственные условия в комплексе, а переход к другим типам координации вызывается действием стерических факторов. На этой основе была разработана методика расчета степени заполнения координационного пространства металла и приведены убедительные примеры, подтверждающие эффективность и предсказательную способность развитого подхода (см.<sup>237</sup>).<sup>†</sup> Тенденция к максимальному заполнению координационной сферы центрального атома и высокие координационные числа, характерные для тетрагидроборатов переходных металлов III и IV групп,

указывают на большую степень ионности связи  $M-BH_4$ , что согласуется с высокой стереохимической нежесткостью этих соединений.

Тем не менее ряд примеров показывает ограниченные возможности и такого подхода. Данный подход применим в основном для соединений переходных металлов III и IV групп, хотя и здесь есть исключения. Так, в анионе  $[La(\eta^3-BH_4)_2(\eta^2-BH_4)_2(THF)_2]^-$  лишь половина  $BH_4$ -групп имеет  $\eta^3$ -координацию, несмотря на то, что координационная сфера металла в нем заполнена только на 86%.<sup>18</sup> Не применим этот подход и к объяснению строения комплексов переходных металлов других групп: например, в анионах  $[Mn(\eta^2-BH_4)_3(THF)]^-$  и  $[Zn(\eta^2-BH_4)_3]^-$  лиганды  $BH_4$  имеют  $\eta^2$ -координацию,<sup>100, 101, 134</sup> хотя координационная сфера центрального атома заполнена только на 86 и 75% соответственно.

Таким образом, в общем случае нельзя объяснить различие типов координации лигандов  $BH_4$  в соединениях переходных металлов ни влиянием состояния окисления центрального атома, ни различием сил электростатического взаимодействия металла с лигандами, ни «стремлением» центрального атома к заполнению внешней электронной оболочки либо действием пространственных факторов.

Анализ данных, представленных в табл. 1, 2, позволяет высказать предположение, что основным фактором, определяющим различие структурной химии и динамических свойств тетрагидроборатных комплексов переходных металлов III и IV групп, с одной стороны, и I, V–VIII групп, с другой, является различие электронных конфигураций центральных атомов.

Переходные металлы III и IV групп в соединениях с тридентатными тетрагидроборатными лигандами (за исключением комплекса нульвалентного титана с карбонильными группами<sup>65</sup>) имеют электронную конфигурацию  $d^0$  ( $d^1$  — в случае комплексов трехвалентного титана). В то же время в комплексах переходных металлов I, V–VIII групп центральный атом с конфигурацией  $d^n$  ( $n = 2–10$ ) имеет на внешней  $d$ -оболочке по крайней мере два электрона, не участвующих в образовании химической связи. Учитывая отсутствие примеров структурно охарактеризованных комплексов этих металлов с тридентатными лигандами  $BH_4$ , можно предположить, что наличие двух или большего числа электронов на внешней  $d$ -оболочке дестабилизирует  $\eta^3$ -координацию, и в результате энергетически более выгодной становится  $\eta^2$ -координация. Таким образом, если в комплексах, имеющих центральные ионы с электронной конфигурацией  $d^0$  и  $d^1$ , бидентатная координация является стерически вынужденной, то в случае ионов с конфигурацией  $d^n$  ( $n = 2–10$ ) в отсутствие стерических затруднений реализуется именно  $\eta^2$ -координация.

Возрастание стереохимической жесткости комплексов при переходе к соединениям металлов V–VIII групп можно объяснить наличием электронов на внешней  $d$ -оболочке, не участвующих в образовании химической связи и снижающих энергетическую выгодность наиболее вероятного маршрута перегруппировки  $\eta^2-\eta^3-\eta^2$  (см.<sup>57</sup>). Действительно, квантовохимические расчеты показали,<sup>10</sup> что для обмена мостиковых и концевых протонов группы  $BH_4$  в комплексе  $Os(\eta^2-BH_4)_3H_3(PPt_3)_2$  энергетически более предпочтителен маршрут  $\eta^2-\eta^1-\eta^2$ .

В соответствии с отмеченным выше определяющим влиянием электронной конфигурации центрального атома на структурно-динамические свойства тетрагидроборатного лиганда в комплексе, производные металлов подгруппы титана в степени окисления +2 должны иметь бидентатные лиганды  $BH_4$ . Действительно, примеры соединений  $Ti(II)$  с тридентатными группами  $BH_4$  отсутствуют: в  $d^2$ -комплексах  $Cr^*Ti(\eta^2-BH_4)[(Me_2PCH_2)_3SiBu]$  и  $Ti(\eta^2-BH_4)_2(DMPE)_2$  группы  $BH_4$  бидентатны.<sup>54, 55</sup> В то же время в  $d^0$ -комплексе  $Yb(\eta^3-BH_4)_2(Py)_4$  эти лиганды тридентатны,<sup>22</sup> несмотря на

<sup>†</sup> К сожалению, в работе<sup>237</sup> приведен очень ограниченный набор стерических констант лигандов, что сужает область применения предложенного метода.

значительно больший ионный радиус центрального атома, вследствие чего уменьшается кулоновское взаимодействие.

В связи с этим укажем на широко известное влияние неподеленных электронных пар на строение координационных соединений, объясняемое отталкиванием координированных лигандов несвязывающими электронами.<sup>238</sup> Отмечено, что при числе несвязывающих  $d$ -электронов от 1 до 3 их влияние на структурные свойства молекул обычно слишком мало, чтобы его можно было экспериментально обнаружить. Однако рассмотренные выше примеры показывают, что тип координации и динамическое поведение лиганда  $\text{BH}_4$  радикально меняются уже при наличии двух несвязывающих внешних  $d$ -электронов.

Как и любой вывод, сделанный на основании обобщения экспериментальных данных, указанное предположение допускает наличие исключений, обнаружение и анализ которых приведет к дальнейшему развитию представлений о строении рассматриваемых соединений. Для проверки высказанного предположения о причинах различий в способах координации и динамических свойствах лигандов  $\text{BH}_4$  необходимы, в частности, исследования комплексов переходных металлов IV группы с центральным атомом в низких степенях окисления, а также разработка методов синтеза и изучение соединений металлов V–VIII групп в высоких степенях окисления.

## V. Комплексы постпереходных металлов с концевыми лигандами $\text{BH}_4$

Предположение о более сильном дестабилизирующем влиянии  $d$ -электронов металла на  $\eta^3$ -координацию групп  $\text{BH}_4$ , чем на их  $\eta^2$ -координацию, высказывалось на основании анализа результатов квантовохимических расчетов для комплексов с центральными  $d^{10}$ -ионами (см.<sup>239, 240</sup>). Предполагали, что эта дестабилизация должна приводить к уменьшению различий энергий  $\eta^2$ - и  $\eta^3$ -координированных групп и тем самым к повышению стереохимической нежесткости тетрагидроборатных комплексов. Действительно, в литературе отсутствуют данные о неэквивалентности концевых и мостиковых протонов в тетрагидроборатных комплексах с  $d^{10}$ -конфигурацией центрального атома. Более того, экспериментальные данные свидетельствуют об особых свойствах комплексов, в которых ионы металла имеют наполовину или полностью заполненную внешнюю  $d$ -оболочку ( $d^5$  или  $d^{10}$ ). Так, комплексы  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  значительно многочисленнее и термически заметно устойчивее комплексов других переходных металлов V–VIII групп и постпереходных металлов.

Можно было бы предположить, что наличие заполненной  $d$ -оболочки влияет не только на термическую устойчивость комплекса, но и на способ координации групп  $\text{BH}_4$ . Однако видно, что для постпереходных металлов ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ), имеющих замкнутую внешнюю  $d^{10}$ -оболочку, как и для переходных металлов I и V–VIII групп с электронными  $d^n$ -конфигурациями ( $n = 2–10$ ), характерна бидентатная координация лигандов  $\text{BH}_4$  даже в том случае, когда стерические факторы благоприятствуют  $\eta^3$ -координации (см. табл. 1). Так, в комплексах  $\text{Zn}(\eta^2\text{-BH}_4)_2$  и  $[\text{Zn}(\eta^2\text{-BH}_4)_3]^-$  лиганды  $\text{BH}_4$  бидентатны, несмотря на то, что координационная сфера металла заполнена не на 100% (в  $[\text{Zn}(\eta^2\text{-BH}_4)_3]^-$  — лишь на 75%). По-видимому, даже замкнутая внешняя  $d$ -оболочка дестабилизирует  $\eta^3$ -координацию, хотя вследствие ее более высокой симметрии в этом случае можно было бы ожидать менее сильной дестабилизации комплекса.

Малочисленность структурно охарактеризованных комплексов постпереходных металлов можно объяснить их термической неустойчивостью (см. табл. 1). Комплекс  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeGa}(\eta^2\text{-BH}_4)[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]$  — единственный среди тетрагидроборатных комплексов галлия с концевыми группами  $\text{BH}_4$ , строение которого установлено методом РСА.<sup>143</sup>

Для остальных комплексов галлия, приведенных в табл. 1, структурные данные получены методом газовой электронографии. Примеры структурно охарактеризованных тетрагидроборатных комплексов ртути, индия и таллия в литературе отсутствуют. Однако на основании данных ИК-спектроскопического исследования сделан вывод о бидентатной координации лиганда  $\text{BH}_4$  в  $\text{Me}_2\text{In}(\eta^2\text{-BH}_4)$ .<sup>144</sup> ИК-Спектры описанных в литературе тетрагидроборатных комплексов постпереходных металлов в области валентных колебаний связи В–Н в целом тоже соответствуют ожидаемым для бидентатно координированных групп  $\text{BH}_4$  (см. табл. 1).

В статье<sup>241</sup> сообщено о синтезе тетрагидроборатов четырехвалентных германия и олова  $\text{M}(\eta^3\text{-BH}_4)_4$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) в виде твердых устойчивых на воздухе до 473 К соединений с тридентатными (по данным ИК-спектроскопии) тетрагидроборатными лигандами. Оценка степени заполнения координационной сферы в этих соединениях, проведенная нами с использованием данных, опубликованных в работах<sup>223, 237</sup>, показала, что для  $\text{Ge(IV)}$   $\eta^3$ -координация четырех групп  $\text{BH}_4$  маловероятна из-за перегруженности координационной сферы центрального атома и что координационная сфера  $\text{Sn(IV)}$  в  $\text{Sn}(\eta^3\text{-BH}_4)_4$  должна быть максимально заполнена. Ковалентные тетрагидробораты с заполненной координационной сферой атома металла должны быть летучими, неустойчивыми на воздухе соединениями, подобно  $\text{Zr}(\eta^3\text{-BH}_4)_4$ . Поэтому описанные свойства тетрагидроборатов четырехвалентных германия и олова, да и само их существование, вызывают сомнение. Следует отметить, что раньше появлялись и неоднократно цитировались сообщения о синтезах необычных тетрагидроборатных комплексов переходных металлов, таких как  $\text{Cr}_3\text{CeBH}_4$  (см.<sup>242</sup>) и  $\text{Cr}_2\text{MO}(\eta^2\text{-BH}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ),<sup>243</sup> которые впоследствии воспроизвести не удалось.<sup>244, 245</sup>

## VI. Комплексы металлов подгрупп IA и IIA, а также алюминия с концевыми лигандами $\text{BH}_4$

Структуры тетрагидроборатных комплексов щелочных и щелочноземельных металлов мало изучены. Среди комплексов щелочных металлов наиболее исследованы соединения лития. В табл. 1 приведено несколько примеров комплексов одновалентного лития с  $\eta^2$ - и  $\eta^3$ -координированными лигандами  $\text{BH}_4$ . По мнению авторов работы<sup>146</sup>, комплекс  $\text{LiBH}_4(18\text{C6})$  имеет в кристаллическом состоянии  $\eta^1$ -координированную группу  $\text{BH}_4$ . Такое же строение предполагается<sup>146</sup> для комплекса  $\text{NaBH}_4(15\text{C5})$ .<sup>150</sup> Однако выводы о моодентатной координации тетрагидроборатных лигандов не согласуются с экспериментальными данными о расстояниях  $\text{M} \cdots \text{B}$  в этих комплексах, которые близки к ожидаемым для групп  $\eta^2\text{-BH}_4$  (см.<sup>223</sup>). Несмотря на то, что в настоящее время структурные данные для тетрагидроборатов более тяжелых щелочных металлов ( $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ) отсутствуют, можно предположить, что для них, как и для лития, существуют соединения со всеми основными типами координации лигандов  $\text{BH}_4$ . С учетом предположения о дестабилизирующем влиянии внешних  $d$ -электронов становится понятным отмеченное в работе<sup>145</sup> различие в строении комплексов  $\text{Li}(\eta^3\text{-BH}_4)[\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$  и  $\text{Cd}(\eta^2\text{-BH}_4)[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]$ , в которых больший по размерам и имеющий более высокий заряд ион  $\text{Cd(II)}$  бидентатно координирован с группой  $\text{BH}_4$ , в отличие от иона  $\text{Li(I)}$ , тридентатно координированного с этой группой.

Сходство структурных и спектральных свойств  $\text{TiBH}_4$  с аналогичными свойствами тетрагидроборатов щелочных металлов<sup>1, 2</sup> также согласуется с указанным предположением, поскольку у иона  $\text{Ti(I)}$  замкнутая  $5d^{10}$ -оболочка экранирована заполненной  $6s^2$ -оболочкой, что уменьшает ее дестабилизирующее влияние.

По результатам электронографического исследования  $\text{CrBe}(\eta^2\text{-BH}_4)$  не удалось однозначно определить тип коор-

динации лиганда  $\text{BH}_4$ . Вывод о его бидентатной координации с атомом бериллия сделан на основании данных ИК-спектроскопии.<sup>151, 152</sup> Дентатность лигандов  $\text{BH}_4$  в комплексах щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) соответствует ожидаемой на основе стерических соображений: при наличии пространственных возможностей группы  $\text{BH}_4$  реализуют тридентатную координацию. Структурные данные о возможности  $\eta^3$ -координации групп  $\text{BH}_4$  в комплексах магния и алюминия в настоящее время отсутствуют. В связи с этим напомним, что ионные радиусы  $\text{Al(III)}$  и особенно  $\text{Be(II)}$  значительно меньше, чем ионные радиусы переходных металлов.<sup>222</sup>

Данные спектроскопии ЯМР комплексов рассматриваемых металлов не позволяют определить тип координации тетрагидроборатных лигандов, они указывают на эквивалентность всех четырех протонов в лиганде  $\text{BH}_4$ .<sup>145, 147, 148, 157, 161</sup> Данные ИК-спектроскопии для комплексов щелочных и щелочноземельных металлов также не соответствуют какому-либо определенному типу координации тетрагидроборатных групп.<sup>145, 147, 148, 157</sup>

Для объяснения строения тетрагидроборатных комплексов с центральными  $d^0$ -ионами металлов в степени окисления +1, а также комплексов с центральными  $d^n$ -ионами ( $n = 2-10$ ) принцип максимального заполнения координационной сферы неприменим. Расчеты с использованием этого принципа<sup>237</sup> дают наилучшие результаты для комплексов с центральными  $d^0(d^1)$ -ионами металлов в состояниях окисления +3, +4 и ионными радиусами от 0.7 до  $\sim 1 \text{ \AA}$ . Расчеты, проведенные в соответствии с данными работы<sup>223</sup>, показывают, что для тридентатной координации групп  $\text{BH}_4$  в тетрагидроборатах металлов с ионным радиусом меньше  $0.68 \text{ \AA}$  (разность между радиусами ионной и тридентатной форм  $\text{BH}_4$ ) расстояния металл–бор должны быть меньше радиуса аниона  $\text{BH}_4^-$ . Поэтому можно считать, что наблюдаемые для таких ионов отклонения от принципа максимального заполнения координационной сферы связаны со взаимным отталкиванием лигандов. Для  $d^0$ -ионов металлов в степени окисления +2 этот принцип позволяет оценить вероятную дентатность лигандов  $\text{BH}_4$ , однако максимальное заполнение координационной сферы металла при этом наблюдается редко. По-видимому, такие ионы в нормальных условиях не способны удерживать в своей координационной сфере необходимое для ее максимального заполнения число нейтральных (например, эфирных) лигандов. Таким образом, область применения принципа максимального заполнения координационной сферы центрального атома для предсказания строения тетрагидроборатных комплексов ограничена в основном комплексами с центральными  $d^0$ -ионами металлов в степенях окисления +3 и +4.

## VII. Тетрагидроборатные комплексы с мостиковыми лигандами $\text{BH}_4$

Структурно охарактеризованные соединения с мостиковыми тетрагидроборатными группами приведены в табл. 3. Сопоставление данных, представленных в табл. 1 и 3, показывает, что комплексы щелочных металлов с мостиковыми группами  $\text{BH}_4$  так же распространены, как и комплексы с концевыми тетрагидроборатными лигандами. При переходе к щелочноземельным металлам, РЗЭ и актинидам доля соединений с мостиковыми группами  $\text{BH}_4$  в общем числе структурно охарактеризованных соединений постепенно уменьшается, а структурно охарактеризованные би- или полиядерные комплексы переходных металлов IV и V групп с тетрагидроборатными мостиками между атомами металла в настоящее время неизвестны. Затем тенденция к образованию комплексов с мостиковыми группами  $\text{BH}_4$  вновь начинает возрастать, и для металлов VIII группы доли структурно охарактеризованных комплексов с концевыми и мостиковыми группами  $\text{BH}_4$  почти равны. На основании этих

данных можно предположить, что образованию мостиковых соединений способствуют уменьшение заряда и увеличение радиуса иона-комплексобразователя.

Наиболее распространены полиядерные комплексы (14 из 39, см. табл. 3), в которых два атома металла  $\eta^2$ -координированы по противоположным ребрам тетраэдра  $\text{BH}_4$  (см. рис. 2,а). Общие для двух атомов металла вершины тетраэдра при этом отсутствуют. Каждый из атомов водорода образует  $\mu_2$ -мостики между атомом бора и металлом, т.е. группы  $\text{BH}_4$  в целом тетрадентатны. В зависимости от степени окисления металла, числа тетраэдров  $\text{BH}_4$ , природы стабилизирующих лигандов и условий кристаллизации такая координация мостиковых групп приводит к образованию димеров,<sup>189, 212, 213, 216</sup> бесконечных полимерных цепей,<sup>160, 200, 202, 217</sup> двумерной<sup>210</sup> либо трехмерной пространственной сетки.<sup>147, 207, 208</sup> Подобные пространственные структуры, вероятно, образуются и в некоторых несольватированных соединениях  $\text{M}^n(\text{BH}_4)_n$  («ионные» тетрагидробораты).

Менее распространен (шесть комплексов) тип координации, при котором группа  $\text{BH}_4$  координирована по двум ребрам с двумя атомами металла, причем участвующие в координации ребра имеют общую вершину ( $\mu_3\text{-H}$ ). Один из атомов водорода остается не связанным с атомами металла, поэтому группы  $\text{BH}_4$  в целом тридентатны (см. рис. 2,б). Такой тип координации наиболее часто приводит к димерным комплексам,<sup>145, 148, 198, 214</sup> а иногда — к образованию полимерных цепей.<sup>199</sup>

Имеется единственный пример соединения  $(\text{LiBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O})$ , в котором группа  $\text{BH}_4$  координирована с тремя атомами металла (с каждым из них — по ребру), причем эти три ребра имеют одну общую вершину ( $\mu_4\text{-H}$ , см. рис. 2,с).<sup>147, 197</sup> В кристаллах комплекса  $\text{LiBH}_4(\text{MeOBu})$  группа  $\text{BH}_4$  также координирована с тремя атомами металла по ребру, однако общая вершина у этих ребер отсутствует (см. рис. 2,д). В этих случаях (см. рис. 2,с,д) в образование мостиковых связей также вовлечены все четыре атома водорода, т.е. группа  $\text{BH}_4$  тетрадентатна.

Двумя примерами —  $\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{DPPM})\text{H}(\text{BH}_4)$ ,  $\text{GaH}_2(\text{BH}_4)$  — представлена  $\eta^1, \eta^2$ -мостиковая координация, при которой один атом металла координирован по ребру тетраэдра, а другой — по противолежащей вершине (см. рис. 2,е).<sup>174, 221</sup>  $\eta^1, \eta^1$ -Координация, при которой два атома металла связаны каждый с одной из вершин тетраэдра (см. рис. 2,ф), представлена шестью примерами.<sup>93, 173, 178, 196, 221</sup> При этом образуются цепочка или цикл со связью  $\text{M}-\text{H}-\text{BH}_2-\text{H}-\text{M}$ , а два атома водорода остаются концевыми.

Комплекс  $\text{GaH}_2(\text{BH}_4)$  в кристаллическом состоянии образует полимерную цепочку, в которой тетраэдры  $\text{BH}_4$  с координациями таких типов, какие представлены на рис. 2,е,ф, чередуются так, что ионы галлия имеют координационные числа 4 и 6.<sup>221</sup>

Имеется один пример  $(\text{HFe}_3(\text{CO})_9(\text{BH}_4)) \eta^1, \eta^1, \eta^1$ -координации лиганда  $\text{BH}_4$ , при которой каждый из трех атомов металла кластера связан с одной из вершин тетраэдра  $\text{BH}_4$  (три связи  $\mu_2\text{-H}$ , общая дентатность тетрагидроборатного лиганда  $\eta^3$ , см. рис. 2,г).<sup>177</sup> Напротив, в гетерокубановом остове  $\text{Na}_4\text{B}_4$  тетрамера  $[\text{NaBH}_4(\text{TMTCN})]_4$  каждые три соседних атома натрия связаны с одной и той же вершиной тетраэдра  $\text{BH}_4$  (связь  $\mu_4\text{-H}$ , общая дентатность  $\text{BH}_4$ -группы  $\eta^1$ , рис. 2,и).<sup>148</sup>

Среди комплексов ртути два —  $[\text{cyclo}-(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3] \cdot (\text{BH}_4)(\text{Bu}_4\text{N})_2$  и  $[\text{cyclo}-(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2(\text{BH}_4)(\text{Bu}_4\text{N})$  — выделены в индивидуальном состоянии.<sup>219</sup> Их структура не определена, но на основании результатов квантовохимических расчетов предполагается, что в комплексе  $[\text{cyclo}-(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]_2 \cdot (\text{BH}_4)(\text{Bu}_4\text{N})$  лиганд  $\text{BH}_4$  связан с одним ртутным макроциклом так, как показано на рис. 2,г, а с другим — как показано на рис. 2,и,<sup>220</sup> т.е. с шестью атомами металла одновременно.



Сравнительно широко (шесть структур) среди полиядерных комплексов представлена координация, при которой один или два атома металла связаны с тетраэдром  $\text{BH}_4$  по грани, что соответствует  $\eta^3$ -координации в моноядерных комплексах (см. рис. 2, *i*, общая дентатность  $\eta^4$  и рис. 2, *j*, общая дентатность  $\eta^3$ ). Однако, как и в случае моноядерных комплексов, такой тип координации встречается лишь для металлов, ионы которых не имеют внешних  $d$ -электронов — натрия,<sup>148</sup> стронция(II), бария(II),<sup>157</sup> церия(III),<sup>203</sup> самария(III),<sup>204</sup> неодима(III),<sup>205</sup> тогда как для  $d^n$ -ионов ( $n = 2-10$ ) примеры координации по грани ( $\eta^3$ ) отсутствуют (см. табл. 3).

В спектрах ЯМР комплексов металлов I, II, III и IV групп с мостиками  $\text{BH}_4$  отдельные сигналы концевых и мостиковых протонов не наблюдались. Неэквивалентность протонов мостиковых лигандов  $\text{BH}_4^-$  в спектрах ЯМР наблюдалась для комплексов переходных металлов VII–VIII групп.<sup>173, 174, 177, 178, 188, 196</sup> Таким образом, строение и динамическое поведение полиядерных соединений с мостиковыми группами  $\text{BH}_4$  также не противоречат предположениям, высказанным в настоящей работе.

Из данных, приведенных в табл. 3, видно еще одно принципиальное отличие комплексов с центральными  $d^0$ -ионами от комплексов с  $d^n$ -ионами ( $n = 2-10$ ) переходных металлов: для щелочных или щелочноземельных металлов, лантанидов и урана тетрагидроборатные мостики соединяют нейтральные моноядерные молекулярные единицы, что приводит к более полному заполнению координационной сферы металлов и соответствует ненаправленности и ненасыщаемости преимущественно ионной связи  $\text{M}-\text{BH}_4$  в этих соединениях. Для переходных металлов I и V–VIII групп тетрагидроборатные мостики образуются между катионными частицами либо, в большинстве случаев, между связанными в кластер и расположенными близко друг к другу атомами металла. Пример комплекса кобальта  $[\text{Co}(\text{DPPP})(\text{BH}_4)]_2$ , казалось бы, противоречит этому выводу. Однако низкое значение магнитного момента данного комплекса указывает на образование в нем связи металл–металл.<sup>214</sup> Значит, и в этом случае образованию тетрагидроборатных мостиков способствует наличие связи между атомами переходного металла. Среди комплексов постпереходных металлов есть соединения с полимерными цепями из нейтральных молекул, в образовании которых участвуют тетрагидроборатные мостики, например,  $[\text{MeZnBH}_4]_\infty$ ,<sup>217, 218</sup>  $[\text{GaH}_2(\text{BH}_4)]_\infty$ .<sup>221</sup>

Стереохимическая нежесткость,  $\eta^3$ -координация и тенденция к максимальному заполнению координационной сферы для комплексов лантанидов и актинидов характерны так же, как и для комплексов  $d$ -металлов с центральными  $d^0$ -ионами. Поэтому можно сделать вывод, что электроны  $f$ -оболочки не оказывают такого существенного влияния на свойства тетрагидроборатных комплексов, как внешние  $d$ -электроны. В работах<sup>5, 207</sup> высказано предположение об участии  $f$ -орбиталей в образовании связей центрального атома с группами  $\text{BH}_4$ . Однако мы считаем, что имеющиеся данные не дают оснований для такого предположения.

К настоящему времени определены структуры, в которых от одного до трех ионов металла связаны вершинами или ребрами с одной группой  $\text{BH}_4$ , либо один или два иона металла координированы по граням с этой группой. Сами ионы металла могут иметь как одинаковую, так и различную координацию, однако не все возможные сочетания различных типов координации подтверждены экспериментально. Так, известен комплекс, в котором три иона металла монодентатно связаны с одной и той же вершиной тетраэдра  $\text{BH}_4$ , однако отсутствуют примеры комплексов, в которых два или более ионов металла координированы бидентатно по одному и тому же ребру или тридентатно связаны с одной и той же гранью тетраэдра. Примеры структурно охарактеризованных комплексов, в которых с одной группой  $\text{BH}_4$  связаны

четыре и более ионов металла, а также примеры гетероядерных комплексов, в которых такая группа служит мостиком между ионами различных металлов, пока привести нельзя. Для большинства изученных полиядерных комплексов (~60% от общего числа) в координации участвуют все четыре атома водорода групп  $\text{BH}_4$ , т.е. они формально тетрадентатны (см. рис. 2, *a, c, d, f*). Около четверти изученных комплексов (см. рис. 2, *b, e, g*) содержат лиганды  $\text{BH}_4$  с одним некоординированным атомом водорода. Полиядерных комплексов с тетрагидроборатными мостиками, образованными за счет одного (см. рис. 2, *h*) или двух (см. рис. 2, *f*) атомов водорода, немного.

В отличие от соединений с концевыми тетрагидроборатными лигандами, для мостиковых комплексов не удается найти корреляцию между ИК-спектральными данными и типом координации мостиковых групп.

В работе<sup>198</sup> отмечено, что предположение о трехцентровом двухэлектронном характере связи  $\text{M}-\text{H}-\text{B}$  для подсчета ЭАН в соединениях с мостиковыми группами  $\text{BH}_4$  неприменимо.

## VIII. Заключение

Анализ экспериментальных данных по строению тетрагидроборатных комплексов позволяет выявить ряд зависимостей структурных и динамических свойств этих соединений от природы центрального атома и стабилизирующих лигандов.

Наиболее полно изучены соединения переходных металлов III и IV групп (PЗЭ, U, Ti, Zr, Hf). Для них наряду с разнообразием стабилизирующих лигандов характерно разнообразие способов координации тетрагидроборатных лигандов ( $\eta^1$ -,  $\eta^2$ - и  $\eta^3$ - $\text{BH}_4$ , различные типы мостиков  $\text{BH}_4$  между нейтральными частицами); известны также комплексы с лигандами  $\text{BH}_4$  разной дентатности у одного атома металла. Для большинства комплексов с указанными металлами в степенях окисления +3 и +4 соблюдается принцип максимального заполнения координационной сферы металла. Изученные тетрагидробораты таких металлов обладают ярко выраженной стереохимической жесткостью (в шкале времени ЯМР все протоны групп  $\text{BH}_4$  эквивалентны). Лишь для комплекса  $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-BH}_4)]-[\text{K}(\text{18C6})]^+$  в спектре ЯМР при пониженных температурах удалось различить сигналы концевых и мостиковых протонов  $\eta^3\text{-BH}_4$ .

Строение тетрагидроборатов щелочных и щелочноземельных металлов изучено не достаточно полно. Имеющиеся данные показывают, что для них характерны стереохимическая нежесткость, разнообразие способов координации тетрагидроборатных лигандов с металлами и образование мостиков  $\text{BH}_4$  между нейтральными молекулярными единицами, но принцип максимального заполнения координационной сферы часто не соблюдается.

Структурная химия тетрагидроборатов переходных металлов I и V–VIII групп значительно беднее, чем переходных металлов III и IV групп: более узок круг стабилизирующих лигандов, не найдено комплексов с группами  $\eta^3\text{-BH}_4$  и с мостиками  $\text{BH}_4$  между нейтральными молекулярными единицами. Принцип максимального заполнения координационной сферы для них не соблюдается.

Для комплексов переходных металлов I и V–VIII групп характерны моно- и бидентатная координация лигандов  $\text{BH}_4$ . Монодентатная координация наблюдается только при наличии в координационной сфере сильных электронодонорных лигандов большого объема (фосфины, макроциклические соединения), т.е. является вынужденной. Факторы, приводящие к образованию комплексов таких металлов с моно- и бидентатной координацией лигандов  $\text{BH}_4$ , еще не вполне выяснены. Если для щелочных, щелочноземельных металлов, PЗЭ и урана характерно образование полиядерных комплексов за счет тетрагидроборатных мостиков между

нейтральными моноядерными молекулами, то для переходных металлов I и V–VIII групп мостики  $\text{BH}_4$  образуются либо между катионными частицами, либо между связанными в кластер и расположенными близко друг к другу атомами металла.

Тетрагидробораты переходных металлов V–VIII групп обладают более высокой стереохимической жесткостью, чем комплексы металлов подгрупп IA, IIA, IIIB и IVB. Для многих из них при пониженной температуре в спектрах ЯМР удается обнаружить отдельные сигналы концевых и мостиковых протонов как моно-, так и бидентатно координированных групп  $\text{BH}_4$ . В некоторых из рассматриваемых соединений обмен концевых и мостиковых протонов не происходит с заметной скоростью даже при комнатной и более высокой температуре. В ряде случаев мостиковые протоны дают два отдельных сигнала в спектре ЯМР и обмен неэквивалентных мостиковых протонов с концевыми протекает с различными скоростями.

Отсутствие тенденции к максимальному заполнению координационной сферы, низкие координационные числа и возрастание стереохимической жесткости указывают на увеличение степени ковалентности связи  $\text{M} - \text{BH}_4$  в тетрагидроборатах металлов V–VIII групп по сравнению с аналогичными комплексами металлов подгрупп IA, IIA, IIIB и IVB.

Ни привлечение широко используемых в настоящее время представлений о трехцентровом двухэлектронном характере связей  $\text{M} - \text{H} - \text{B}$ , ни учет стерических факторов не позволяют в общем случае объяснить наблюдаемое строение и некоторые химические и физические свойства тетрагидроборатных комплексов.

Анализ приведенных выше экспериментальных данных позволил предположить, что основным фактором, определяющим различие в строении и динамических свойствах тетрагидроборатных комплексов переходных металлов, является электронная конфигурация их центральных ионов:  $d^0$  ( $d^1$ ) для большинства рассмотренных соединений металлов III и IV групп или  $d^n$  ( $n = 2 - 10$ ) для комплексов металлов I и V–VIII групп. Высокие координационные числа, тенденция к максимальному заполнению координационной сферы и стереохимическая жесткость тетрагидроборатов металлов подгрупп IA, IIA, IIIB и IVB указывают в основном на ионный характер связи  $\text{M} - \text{BH}_4$  в этих соединениях. Вероятно, стереохимическая жесткость этих комплексов связана с тем, что сферически симметричная электронная оболочка  $d^0$ -ионов не создает барьеров для свободного вращения аниона  $\text{BH}_4^-$  в координационной сфере металла. В комплексах с центральными  $d^n$ -ионами ( $n = 2 - 8$ ) взаимное отталкивание несвязывающих  $d$ -электронов и координированных анионов  $\text{BH}_4^-$  дестабилизирует  $\eta^3$ -координацию групп  $\text{BH}_4$ , что делает энергетически менее выгодным наиболее вероятный маршрут перегруппировки  $\eta^2 - \eta^3 - \eta^2$  и приводит к повышению стереохимической жесткости комплексов металлов V–VIII групп. Кроме того, указанный фактор препятствует образованию тетрагидроборатных мостиков между нейтральными моноядерными молекулами тетрагидроборатов  $d^n$ -ионов ( $n = 2 - 8$ ). Комплексы с центральными  $d^{10}$ -ионами, обладающие заполненной  $d$ -электронной оболочкой, занимают промежуточное положение — среди них отсутствуют комплексы с  $\eta^3$ -группами, но не обнаружено и стереохимически жестких комплексов.

Аналогия между структурными и динамическими свойствами комплексов  $f$ -элементов и тетрагидроборатных комплексов с центральными  $d^0$ -ионами ( $\eta^3$ -координация, стереохимическая жесткость и тенденция к максимальному заполнению координационной сферы металла) позволяет сделать вывод, что электроны  $f$ -орбиталей не оказывают такого существенного влияния на свойства тетрагидроборатных комплексов, как внешние  $d$ -электроны и, по-видимому, не участвуют в образовании связей центрального атома и лиганда  $\text{BH}_4$ .

Рассмотренные выше данные дают информацию не только о зависимости структурных и динамических свойств тетрагидроборатного лиганда от электронной конфигурации центрального атома, но также и о зависимости координационных и, соответственно, каталитических свойств центрального атома от строения его внешней электронной оболочки.

Изоэлектронность тетрагидроборатного аниона и молекулы метана позволяет рассматривать тетрагидробораты как модели некоторых стадий процессов активации связей  $\text{C} - \text{H}$  насыщенных углеводородов.<sup>3</sup> В связи с этим отметим, что принципиальное различие координационных (и, соответственно, каталитических) свойств комплексов с центральными  $d^0$ - и  $d^n$ -ионами ( $n = 2 - 10$ ) проявляется также во многих системах, связанных с превращениями углеводородных лигандов. Так, активация метана и реакции циклометаллирования с участием комплексов  $d^0$ -ионов протекают по механизму, включающему многоцентровое переходное состояние,<sup>246</sup> тогда как реакции активации связей  $\text{C} - \text{H}$  с участием комплексов с центральными  $d^n$ -ионами протекают во многих случаях по механизму окислительного присоединения, аналогично тому, как происходит обмен гидридных лигандов и мостиковых атомов водорода в  $\text{OsH}_3(\text{BH}_4)(\text{PPR}_3)_2$ .<sup>10</sup>

Известно также, что металлоценовые комплексы переходных металлов с центральными  $d^0$ -ионами являются в определенных условиях активными катализаторами полимеризации  $\alpha$ -олефинов по механизму так называемого металлоценового катализа.<sup>247</sup> Аналогичные комплексы с  $d^n$ -ионами в тех же условиях не проявляют заметной каталитической активности, а катализаторы полимеризации  $\alpha$ -олефинов на основе  $d^n$ -ионов имеют иной состав, «работают» в иных условиях и по другому механизму.<sup>248</sup> Можно предположить, что и углеводородные лиганды по аналогии с лигандом  $\text{BH}_4$  обладают различной стереохимической жесткостью и дентатностью при их координации с  $d^0$ - или  $d^n$ -ионами.

Дальнейшие исследования структурных и динамических свойств тетрагидроборатных комплексов с центральными  $d^0$ - и  $d^n$ -ионами необходимы для понимания природы связи металл–лиганд в этих комплексах. Они нужны также для развития представлений о стереохимической жесткости координационных соединений в целом, для более глубокого изучения зависимости координационных и каталитических свойств металлов от электронного строения их атомов и для моделирования переходных состояний в реакциях активации углеводородов.

## Литература

1. А.Ф.Жигач, Д.С.Стасиневич. *Химия гидридов*. Химия, Ленинград. 1969
2. B.D.James, M.G.H.Wallbridge. *Progr. Inorg. Chem.*, **11**, 99 (1970)
3. T.J.Marks, J.R.Kolb. *Chem. Rev.*, **77**, 263 (1977)
4. K.B.Gilbert, S.K.Boocock, S.G.Shore. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 6. (Eds G. Wilkinson, J.G.A. Stone, E.N. Abel). Pergamon Press, Oxford, 1982. P. 879
5. Т.Н.Дымова, У.Мирсаидов. *Борогидриды переходных металлов*. Дониш, Душанбе, 1985
6. A.Lledos, M.Duran, Y.Jean, F.Volatron. *Inorg. Chem.*, **30**, 4440 (1991).
7. F.Volatron, M.Duran, A.Lledos, Y.Jean. *Inorg. Chem.*, **32**, 951 (1993)
8. D.G.Musaev, K.Morokuma. *Organometallics*, **14**, 3327 (1995)
9. Y.Oishi, T.A.Albright, H.Fujimoto. *Polyhedron*, **14**, 2603 (1995)
10. I.Demachy, M.A.Esteruelas, Y.Jean, A.Lledos, F.Maceras, L.A.Oro, C.Valero, F.Volatron. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8388 (1996)
11. Э.Б.Лобковский, С.Е.Кравченко, К.Н.Семенов. *Журн. структур. химии*, **18**, 389 (1977)

12. О.В.Кравченко, С.Е.Кравченко, В.Б.Полякова, К.Н.Семенов. *Координац. химия*, **6**, 76 (1980)
13. M.F.Lappert, A.Singh, J.L.Atwood, W.E.Hunter. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 206 (1983)
14. G.Segal, S.J.Lippard. *Inorg. Chem.*, **17**, 844 (1978)
15. Э.Б.Лобковский, С.Е.Кравченко, О.В.Кравченко. *Журн. структур. химии*, **23**(4), 111 (1982)
16. D.A.Laske, R.Duchateau, J.H.Teuben, A.L.Spek. *J. Organomet. Chem.*, **462**, 149 (1993)
17. H.Schumann, M.R.Keitsch, J.Demtschuk, S.H.Muhle. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1811 (1998)
18. В.К.Бельский, А.Н.Соболев, Б.М.Булычев, Т.Х.Алиханова, А.Курбонбеков, У.Мирсаидов. *Координац. химия*, **16**, 1693 (1990)
19. L.Deng, X.F.Zheng, C.T.Qian, J.Sun, L.Zhang. *J. Organomet. Chem.*, **466**, 95 (1994)
20. H.Schumann, M.R.Keitsch, S.H.Muhle. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **56**, 48 (2000)
21. A.V.Khvostov, V.V.Nesterov, B.M.Bulychev, A.I.Sizov, M.Yu.Antipin. *J. Organomet. Chem.*, **589**, 222 (1999)
22. J.P.White, H.B.Deng, S.G.Shore. *Inorg. Chem.*, **30**, 2337 (1991)
23. H.G.Wasserman, D.C.Moody, R.R.Ryan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532 (1984)
24. H.G.Wasserman, D.C.Moody, R.T.Pain, R.R.Ryan, K.V.Salazar. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 533 (1984)
25. D.Baudry, E.Bulot, P.Charpin, M.Ephritikhine, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner. *J. Organomet. Chem.*, **371**, 155 (1989)
26. D.Baudry, P.Charpin, M.Ephritikhine, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 739 (1987)
27. R.R.Ryan, K.V.Salazar, N.N.Sauer, J.M.Ritchey. *Inorg. Chim. Acta*, **162**, 221 (1989)
28. T.Arliguie, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner, M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 847 (1994)
29. A.Dejean, P.Charpin, G.Folcher, P.Rigny, A.Navaza, G.Tsoucaris. *Polyhedron*, **6**, 189 (1987)
30. P.Charpin, M.Nierlich, D.Vigner, M.Lance, D.Baudry. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43**, 1630 (1987)
31. P.Charpin, M.Lance, E.Soulie, D.Vigner, H.Marquet-Ellis. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **41**, 1723 (1985)
32. P.Charpin, M.Nierlich, G.Chevrier, D.Vigner, M.Lance, D.Baudry. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43**, 1255 (1987)
33. D.Baudry, P.Charpin, M.Ephritikhine, G.Folcher, J.Lambard, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1553 (1985)
34. D.Baudry, E.Bulot, P.Charpin, M.Ephritikhine, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner. *J. Organomet. Chem.*, **371**, 163 (1989)
35. P.Zanella, G.DePaoli, G.Bombieri, C.Zanotti, R.Rossi. *J. Organomet. Chem.*, **142**, C21 (1977)
36. P.C.Blake, M.F.Lappert, R.G.Taylor, J.L.Atwood, W.E.Hunter, H.Zhang. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3335 (1995)
37. P.Gradoz, D.Baudry, M.Ephritikhine, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner. *J. Organomet. Chem.*, **466**, 107 (1994)
38. P.Zanella, N.Brianese, U.Casellato, F.Ossola, M.Porchia, G.Rossetto, R.Graziani. *Inorg. Chim. Acta*, **144**, 129 (1988)
39. D.Baudry, M.Ephritikhine, F.Nief, L.Ricard, F.Mathey. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 1485 (1990)
40. J.Rebizant, M.R.Spirlet, S.Bettonville, J.Goffart. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **45**, 1509 (1989)
41. R.Adam, C.Villers, M.Ephritikhine, M.Lance, M.Nierlich, J.Vigner. *New J. Chem.*, **17**, 455 (1993)
42. C.Baudin, D.Baudry, M.Ephritikhine, M.Lance, A.Navaza, M.Nierlich, J.Vigner. *J. Organomet. Chem.*, **415**, 59 (1991)
43. D.Baudry, E.Bulot, M.Ephritikhine, M.Nierlich, M.Lance, J.Vigner. *J. Organomet. Chem.*, **388**, 279 (1990)
44. M.Muller, V.C.Williams, L.H.Doerr, M.A.Leech, S.A.Mason, M.L.H.Green, K.Prout. *Inorg. Chem.*, **37**, 1315 (1998)
45. P.Scott, P.B.Hitchcock. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 603 (1995)
46. H.W.Turner, R.A.Andersen, A.Zalkin. *Inorg. Chem.*, **18**, 1221 (1979)
47. R.H.Banks, N.M.Edelstein, B.Spencey. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 620 (1980)
48. R.H.Banks, N.M.Edelstein, R.R.Rietz, D.H.Templeton, A.Zalkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1957 (1978)
49. C.J.Dain, A.J.Downs, M.J.Goode, D.G.Ewans, K.T.Nicholls, D.W.H.Rankin, H.E.Robertson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 967 (1991)
50. Э.Б.Лобковский, В.Д.Махаев, А.П.Борисов, К.Н.Семенов. *Журн. структур. химии*, **27**(1), 173 (1986)
51. А.П.Борисов, В.Д.Махаев, Э.Б.Лобковский, К.Н.Семенов. *Журн. неорг. химии*, **31**, 86 (1986)
52. J.A.Jensen, S.R.Wilson, G.S.Girolami. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4977 (1988)
53. J.A.Jensen, S.R.Wilson, A.J.Schultz, G.S.Girolami. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 8094 (1987)
54. J.A.Jensen, G.S.Girolami. *Inorg. Chem.*, **28**, 2107 (1989)
55. Y.J.You, S.R.Wilson, G.S.Girolami. *Organometallics*, **13**, 4655 (1994)
56. K.M.Melmed, D.Coucounanis, S.J.Lippard. *Inorg. Chem.*, **12**, 232 (1973)
57. T.J.Marks, W.J.Kennelly. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1439 (1975)
58. G.I.Mamaeva, I.Hargittai, V.P.Spiridonov. *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L123 (1977)
59. К.Н.Семенов, Э.Б.Лобковский, А.И.Шумаков. *Журн. структур. химии*, **17**, 1073 (1976)
60. D.G.Dick, R.Duchateau, J.J.H.Edema, S.Gambarotta. *Inorg. Chem.*, **32**, 1959 (1993)
61. L.Scoles, S.Gambarotta. *Inorg. Chim. Acta*, **235**, 375 (1995)
62. H.Nothe, M.Schmidt. *Organometallics*, **14**, 4601 (1995)
63. W.A.Herrmann, M.Denk, W.Scherer, F.R.Klingan. *J. Organomet. Chem.*, **444**, C21 (1993)
64. F.Corazza, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Guastini. *Inorg. Chem.*, **30**, 145 (1991)
65. P.J.Fischer, V.G.Young Jr, J.E.Ellis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **39**, 189 (2000)
66. V.Plato, K.Hedberg. *Inorg. Chem.*, **10**, 590 (1971)
67. P.H.Bird, M.R.Churchill. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 403 (1967)
68. B.E.Smith, H.F.Shurwell, B.D.James. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 710 (1977)
69. B.E.Smith, B.D.James, J.A.Dilts. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1973 (1976)
70. B.Sztaray, E.Rosta, Z.Bocskay, L.Szepes. *J. Organomet. Chem.*, **582**, 267 (1999)
71. R.Choukroun, B.Douziech, B.Donnadieu. *Organometallics*, **16**, 5517 (1997)
72. F.G.N.Cloke, P.B.Hitchcock, J.B.Love. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 25 (1995)
73. S.C.P.Joseph, F.G.N.Cloke, C.J.Cardin, P.B.Hitchcock. *Organometallics*, **14**, 3566 (1995)
74. A.Kazani, S.Gambarotta, C.Bensimon. *Can. J. Chem.*, **75**, 1494 (1997)
75. S.C.Mayo, M.Brown, V.K.Lloyd. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **50**, 367 (1994)
76. J.E.Gozum, S.R.Wilson, G.S.Girolami. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9483 (1992)
77. J.E.Gozum, G.S.Girolami. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3829 (1991)
78. D.Coucounanis, A.Hadjikiriakou, R.Lester, G.G.Kanatzidis. *Inorg. Chem.*, **33**, 3645 (1994)
79. R.W.Broach, I.S. Chuang, T.J.Marks, J.M.Williams. *Inorg. Chem.*, **22**, 1081 (1983)
80. T.A.Keiderling, W.T.Wozniak, R.S.Gay, D.Jurkowitz, E.R.Bernstein, S.J.Lippard, T.G.Spiro. *Inorg. Chem.*, **14**, 576 (1975)
81. N.Davies, M.G.H.Wallbridge, B.E.Smith, B.D.James. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 162 (1973)
82. P.L.Johnson, S.A.Cohen, T.J.Marks, J.M.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2709 (1978)
83. M.D.Fryzuk, A.J.Rettig, A.Westerhaus, H.D.Williams. *Inorg. Chem.*, **24**, 4316 (1985)
84. J.A.Jensen, G.Girolami. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4450 (1988)
85. J.A.Jensen, G.Girolami. *Inorg. Chem.*, **28**, 2114 (1989)
86. B.Hessen, J.H.Teuben, T.H.Lemmen, J.C.Huffman, K.G.Caulton. *Organometallics*, **4**, 946 (1985)
87. B.Hessen, T.H.Lemmen, M.G.H.Luttikhedde, J.H.Teuben, J.L.Petersen, J.C.Huffman, S.Jagner, K.G.Caulton. *Organometallics*, **6**, 2354 (1987)
88. F.A.Cotton, S.A.Duraj, W.J.Roth. *Inorg. Chem.*, **23**, 4113 (1984)

89. P.Berno, M.Moore, R.Minhas, S.Gambarotta. *Can. J. Chem.*, **74**, 1930 (1996)
90. Н.И.Кириллова, А.И.Гусев, Ю.Т.Стручков. *Журн. структур. химии*, **15**, 718 (1974)
91. N. J.Bailey, M.L.H.Green, M.A.Leech, J.F.Saunders, H.M.Tidswell. *J. Organomet. Chem.*, **538**, 111 (1997)
92. F.A. Cotton, C.A.Murillo, X.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9594 (1998)
93. M.Dionne, S.Hao, S.Gambarotta. *Can. J. Chem.*, **73**, 1126 (1995)
94. A.R.Barron, J.E.Salt, G.Wilkinson, M.Motewalli, M.B.Hursthouse. *Polyhedron*, **5**, 1833 (1986)
95. M.Y.Darensbourg, R.Bau, M.W.Marks, R.R.Burch, J. C.Deaton, S.Slater. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6961 (1982)
96. S.W.Kirtley, M.A.Andrews, R.Bau, G.W.Grynkeiwich, T. J.Marks, D.L.Tipton, B.P.Whittlesey. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7154 (1977)
97. J.L.Atwood, W.E.Hunter, E. Carmona-Guzman, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 467 (1980)
98. A.A.H.van der Zeiden, V.Shklover, H.Berke. *Inorg. Chem.*, **30**, 4393 (1991)
99. В.Д.Махаев, А.П.Борисов, Т.П.Гниломедова, Э.Б.Лобковский, А.Н.Чехлов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1712 (1987)
100. Э.Б.Лобковский, А.Н.Чехлов, В.Д.Махаев, А.П.Борисов. *Координац. химия*, **15**, 377 (1989)
101. В.Д.Махаев, А.П.Борисов, Т.П.Карпова, Э.Б.Лобковский, Б.П.Тарасов, А.Н.Чехлов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 432 (1989)
102. C.A.Ghilardi, P.Innocenti, S.Midollini, A.Orlandini. *J.Organomet. Chem.*, **231**, C78 (1982)
103. C.A.Ghilardi, P.Innocenti, S.Midollini, A.Orlandini. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 605 (1985)
104. J.A.Statler, G.Wilkinson, M.Thornton-Pett, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1731 (1984)
105. P.W.Frost, J.A.K.Howard, J.L.Spencer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1362 (1984)
106. E. J. Corey, N. J. Cooper, W.M. Canning, W.N.Lipscomb, T.F.Koetzle. *Inorg. Chem.*, **21**, 192 (1982)
107. M.Nakajima, H.Munakata, A.Kobayashi, T.Saito, Y.Sasaki. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 80 (1975)
108. M.Nakajima, T.Saito, A.Kobayashi, Y.Sasaki. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 385 (1977)
109. P.Dapporto, S.Midollini, A.Orlandini, L.Sacconi. *Inorg. Chem.*, **15**, 2768 (1976)
110. F.Shafiq, R.Eisenberg. *Inorg. Chem.*, **32**, 3287 (1993)
111. T.Saito, M.Nakajima, A.Kobayashi, Y.Sasaki. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 482 (1978)
112. M.L.H.Green, H.Munakata, T.Saito. *J. Chem. Soc., A*, 469 (1971)
113. B.E.Green, C.H.L.Kennard, C. J.Hawkins, G.Smith, B.D. James, A.H.White. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 2407 (1980)
114. B.E.Green, C.H.L.Kennard, G.Smith, M.M.Elcombe, F.H.Moore, B.D. James, A.H.White. *Inorg. Chim. Acta*, **83**, 177 (1984)
115. В.Д.Махаев, А.П.Борисов, А.С.Анцышкіна, Г.Г.Садиков, М.А.Порай-Кошиц, Н.С.Кедрова, Н.Н.Мальцева, С.Я.Истомин. *Координац. химия*, **19**, 858 (1993)
116. S. J.Lippard, K.M.Melmed. *Inorg. Chem.*, **6**, 2223 (1967)
117. Э.Б.Лобковский, В.Д.Махаев, А.П.Борисов. *Журн. структур. химии*, **25**, 172 (1984)
118. В.Д.Махаев, А.П.Борисов, Э.Б.Лобковский, В.Б.Полякова, К.Н.Семененко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1881 (1985)
119. В.Д.Махаев, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Координац. химия*, **22**, 608 (1996)
120. M.M.T.Khan, P.Paul, K.Venkatasubramanian. *Polyhedron*, **10**, 1827 (1991)
121. M.V.Baker, L.D.Field. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 996 (1984)
122. R.Bau, H.S.H.Yuan, M.V.Baker, L.D.Field. *Inorg. Chim. Acta*, **114**, L27 (1986)
123. M.V.Baker, L.D.Field. *Appl. Organomet. Chem.*, **4**, 543 (1990)
124. T.Yoshida, T.Adachi, T.Ueda, H.Akao, T.Tanaka, F.Goto. *Inorg. Chim. Acta*, **231**, 95 (1995)
125. F.Takusagava, A.Fumigalli, T.F.Koetzle, S.G.Shore, T.Schmitkons, A.V.Fratini, K.W.Morse, C.Y.Wei, R.Bau. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5165 (1981)
126. J. C.Bommer, K.W.Morse. *Inorg. Chem.*, **19**, 587 (1980)
127. C.A.Ghilardi, S.Midollini, A.Orlandini. *Inorg. Chem.*, **21**, 4096 (1982)
128. Э.Б.Лобковский, М.Ю.Антипин, А.П.Борисов, В.Д.Махаев, К.Н.Семененко, Ю.Т.Стручков. *Координац. химия*, **7**, 307 (1981)
129. В.Д.Махаев, А.П.Борисов, Э.Б.Лобковский, К.Н.Семененко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2614 (1980)
130. В.Д.Махаев, А.П.Борисов, Б.И.Саидов, Н.С.Кедрова, А.С.Анцышкіна, Н.Н.Мальцева, Ю.М.Шульга. *Координац. химия*, **18**, 469 (1992)
131. А.С.Анцышкіна, М.А.Порай-Кошиц, В.Д.Махаев, А.П.Борисов, Н.С.Кедрова, Н.Н.Мальцева. *Координац. химия*, **18**, 474 (1992)
132. В.Д.Махаев, А.С.Анцышкіна, Ю.М.Шульга. *Журн. неорг. химии*, **41**, 1022 (1996)
133. G.A.Koutsantonis, F. C.Lee, C.L.Raston. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975 (1994)
134. Б.И.Саидов, А.П.Борисов, В.Д.Махаев, Г.Н.Бойко, А.С.Анцышкіна, Н.С.Кедрова, Н.Н.Мальцева. *Журн. неорг. химии*, **34**, 626 (1990)
135. А.С.Анцышкіна, М.А.Порай-Кошиц, Б.И.Саидов, В.Д.Махаев, А.П.Борисов, Н.Н.Мальцева, Н.С.Кедрова. *Координац. химия*, **17**, 405 (1991)
136. R.L.Bansemmer, J. C.Huffman, K.G. Caulton. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6163 (1983)
137. M.A.Porai-Koshits, A.S.Antsyshkina, A.A.Pasynskii, G.G.Sadikov, Yu.V.Skripkin, V.I.Ostrikova. *Inorg. Chim. Acta*, **34**, L285 (1979)
138. D.L.Reger, S.R.Mason, A.L.Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10406 (1993)
139. C.R.Pulham, P.T.Brain, A. J.Downs, D.W.H.Rankin, H.E.Robertson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 177 (1990)
140. A. J.Downs, T.M.Greene, L.A.Harman, P.F.Souter, P.T.Brain, C.R.Pulham, D.W.H.Rankin, H.E.Robertson, M.Hoffmann, P.v.R.Schleyer. *Inorg. Chem.*, **34**, 1799 (1995)
141. A. J.Downs, P.D.P.Thomas. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 809 (1978)
142. M.T.Barlow, A. J.Downs, P.D.P.Thomas, D.W.H.Rankin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1793 (1979)
143. R.A.Fischer, T.Priermeier, W.Scherer. *J. Organomet. Chem.*, **459**, 65 (1993)
144. S.Aldridge, A. J.Downs, S.Parsons. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2055 (1996)
145. D.L.Reger, J.E. Collins, M.A.Matthews, A.L.Rheingold, L.M.Liable-Sanches, I.A.Guzei. *Inorg. Chem.*, **36**, 6266 (1997)
146. А.С.Анцышкіна, Г.Г.Садиков, М.А.Порай-Кошиц, В.Н.Коноплев, Т.А.Силина, А.С.Сизарева. *Координац. химия*, **20**, 274 (1994)
147. H.N.Giese, H.Noeth, H.Schwenk, S.Thomas. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1**, 941 (1998)
148. H.N.Giese, T.Habereder, H.Noeth, W.Ponikwar, S.Thomas, M.Warchhold. *Inorg. Chem.*, **38**, 4188 (1999)
149. J.E.Espidel, R.K.Harris, K.Wade. *Mag. Reson. Chem.*, **31**, 166 (1994)
150. А.И.Горбунов, П.А.Стороженко, Л.В.Ивакина, Б.Н.Булычев, А.И.Гусев. *Докл. АН СССР*, **285**, 129 (1985)
151. D.A.Drew, G.Gundersen, A.Haaland. *Acta Chem. Scand.*, **26**, 2147 (1972)
152. D.A. Coe, J.W.Nibler, T.H. Cook, D.Drew, G.L.Morgan. *J. Chem. Phys.*, **63**, 4842 (1975)
153. V.Morosin, J.Howatson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1667 (1979)
154. Э.Б.Лобковский, Л.В.Титов, С.Б.Психа, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. *Журн. структур. химии*, **23**, 172 (1982)
155. E.A.Hanecker, J.Moll, H.Noeth. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **39**, 424 (1984)
156. Э.Б.Лобковский, А.Н.Чехлов, М.Д.Левичева, Л.В.Титов. *Координац. химия*, **14**, 543 (1988)
157. M.Bremer, H.Noeth, M.Thomann, M.Schmidt. *Chem. Ber.*, **128**, 455 (1995)
158. A.Almeningen, G.Gundersen, A.Haaland. *Acta Chem. Scand.*, **22**, 328 (1968)
159. D.A. Coe, J.W.Nibler. *Spectrochim. Acta A, Mol. Spectrosc.*, **29**, 1789 (1973)
160. S.Aldridge, A. J.Blake, A. J.Downs, R.O.Gould, S.Parsons, C.R.Pulham. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1007 (1997)
161. D.Dou, J.P.Lin, J.A.Krause Bauer, G.T. Jordan IV, S.G.Shore. *Inorg. Chem.*, **33**, 5443 (1994)

162. P.R.Oddy, M.G.H.Wallbridge. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 869 (1976)
163. M.T.Barlow, C. J.Dain, A. J.Downs, P.D.P.Thomas, D.W.H.Rankin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1374 (1980)
164. Э.Б.Лобковский, А.Л.Доросинский, К.Н.Семененко. *Журн. структур. химии*, **15**, 70 (1974)
165. N.A.Bailey, P.H.Bird, M.G.H.Wallbridge. *Inorg. Chem.*, **7**, 1575 (1968)
166. N.Davies, P.H.Bird, M.G.H.Wallbridge. *J. Chem. Soc. A*, 2269 (1968)
167. К.Н.Семененко, Э.Б.Лобковский, Б.Л.Тарнопольский, М.А.Симонов. *Журн. структур. химии*, **17**, 1076 (1976)
168. P.Bissinger, P.Mikulcik, J.Riede, A.Schier, H.Schmidbaur. *J. Organomet. Chem.*, **446**, 37 (1993)
169. R.A.Bell, S.A. Cohen, N.M.Doherty, R.S.Threlkel, J.E.Bercaw. *Organometallics*, **5**, 972 (1986)
170. M.L.H.Green, A.K.Hughes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 527 (1992)
171. M.L.H.Green, L.L.Wong. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 571 (1989)
172. M.L.Luetkens, J. C.Huffman, A.P.Sattelberger. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3361 (1985)
173. R. Carreno, V.Riera, M.A.Ruiz, Y. Jeannin, M.Philoch-Levisalles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 15 (1990)
174. R. Carreno, V.Riera, M.A.Ruiz, C.Bois, Y. Jeannin. *Organometallics*, **12**, 1946 (1993)
175. A. J.L.Pombeiro, R.L.Richards. *J. Organomet. Chem.*, **306**, C33 (1986)
176. D.Gusev, A.Llamazares, G.Artres, H. Jacobsen, H.Berke. *Organometallics*, **18**, 75 (1999)
177. J.Vites, C.F.Housecroft, C.Eigenbrot, M.L.Buhl, C. J.Long, T.P.Fehlner. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3304 (1986)
178. M. Jahncke, G.Meister, G.Rheinwald, H.Stoeckli-Evans, G.Suss-Fink. *Organometallics*, **16**, 1137 (1997)
179. T.Blackmore, M.I.Bruce, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc. A*, 2376 (1971)
180. H.Suzuki, D.H.Lee, N.Oshima, Y.Moro-oka. *J. Organomet. Chem.*, **317**, C45 (1986)
181. J.W.Bruno, J. C.Huffman, K.G.Caulton. *Inorg. Chim. Acta*, **89**, 167 (1984)
182. R.H.Crabtree, A. J.Pearman. *J. Organomet. Chem.*, **157**, 335 (1978)
183. D.G.Holah, A.N.Hughes, B. C.Hui. *Can. J. Chem.*, **54**, 320 (1976)
184. J.B.Letts, T. J.Mazanec, D.W.Meek. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3898 (1982)
185. G. C. Jia, S.D.Drouin, P.G. Jessop, A. J.Lough, R.H.Morris. *Organometallics*, **12**, 906 (1993)
186. C.Bianchini, P. J.Perez, M.Peruzzini, F.Zanobini, A.Vacca. *Inorg. Chem.*, **30**, 279 (1991)
187. G. C. Jia, D.W.Meek, J. C.Gallucci. *Inorg. Chem.*, **30**, 1409 (1991)
188. H.Werner, M.A.Esteruelas, U.Meyer, B.Wrackemeyer. *Chem.Ber.*, **120**, 11 (1987)
189. M.A.Esteruelas, M.P.Garcia, A.M.Lopez, L.A.Oro, N.Ruiz, C.Schlunken, C.Valero, H.Werner. *Inorg. Chem.*, **31**, 5580 (1992)
190. C.Bianchini, P.Innocenti, D.Masi, M.Peruzzini, F.Zanobini. *Gazz. Chim.Ital.*, **122**, 461 (1992)
191. A.Mezzetti, L. Costella, A.Del Zotto, P.Rigo. *Gazz. Chim. Ital.*, **123**, 155 (1993)
192. M.A.Esteruelas, Y. Jean, A.Lledos, L.A.Oro, N.Ruiz, F.Volatron. *Inorg. Chem.*, **33**, 3609 (1994)
193. D. J.Wink, N. J. Cooper. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1257 (1984)
194. H.D.Empall, E.Mentzer, B.L.Shaw. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 861 (1975)
195. H.D.Empall, E.M.Hyde, E.Mentzer, B.L.Shaw, M.F.Uttley. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2069 (1976)
196. T.M.Gilbert, F. J.Hollander, R.G.Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3508 (1985)
197. A.Heine, D.Stalke. *J. Organomet. Chem.*, **542**, 25 (1997)
198. D.R.Armstrong, V. Clegg, H.M. Colquhoin, J.A.Daniels, R.E.Mulvey, I.R.Stephenson, K.Wade. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 630 (1987)
199. А.С.Анцыпкина, Г.Г.Садиков, М.А.Порай-Кошиц, В.Н.Коноплев, А.С.Сизарева, Т.А.Силина. *Координац. химия*, **19**, 596 (1993)
200. D.S.Marynick, W.N.Lipscomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2322 (1971)
201. J.W.Nibler, D.F.Shriver, T.H. Cook. *J. Phys. Chem.*, **54**, 5257 (1971)
202. В.Д.Махаев, А.П.Борисов, Э.Б.Лобковский. *Журн. неорг. химии*, **29**, 1160 (1984)
203. E.B.Lobkovsky, Y.K.Gunko, B.M.Bulychev, V.K.Belsky, G.L.Soloveichik, M.Yu.Antipin. *J. Organomet. Chem.*, **406**, 343 (1991)
204. Y.K.Gunko, B.M.Bulychev, G.L.Soloveichik, V.K.Belsky. *J. Organomet. Chem.*, **424**, 289 (1992)
205. G.M. Cendrowski-Guillaume, M.Nierlich, M.Lance, M.Ephritikhine. *Organometallics*, **17**, 786 (1998)
206. A.V.Khvostov, V.K.Belsky, A.I.Sizov, B.M.Bulychev, N.B.Ivchenko. *J. Organomet. Chem.*, **564**, 5 (1998)
207. E.R.Bernstein, W. C.Hamilton, T.A.Keiderling, S. J.LaPlaca, S. J.Lippard, J. J.Mayerle. *Inorg. Chem.*, **11**, 3009 (1972)
208. E.R.Bernstein, T.A.Keiderling, S. J.Lippard, J. J.Mayerle. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2552 (1972)
209. В.В.Волков, К.Г.Мякишев. *Журн. неорг. химии*, **15**, 2861 (1970)
210. P. Charpin, M.Nierlich, D.Vigner, M.Lance, D.Baudry. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **43**, 1465 (1987)
211. R.R.Rietz, A.Zalkin, D.H.Templeton, N.M.Edelstein, L.K.Templeton. *Inorg. Chem.*, **17**, 653 (1978)
212. A.Zalkin, R.R.Rietz, D.H.Templeton, N.M.Edelstein. *Inorg. Chem.*, **17**, 661 (1978)
213. L.F.Rhodes, A.Albinati, C.Sorato, L.M.Venanzi. *Inorg. Chem.*, **25**, 3335 (1986)
214. D.G.Holah, A.N.Hughes, S.Maciaszek, V.R.Magnuson, K.O.Parker. *Inorg. Chem.*, **24**, 3956 (1985)
215. F. Cariati, L.Naldini. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2243 (1966)
216. B.E.Green, C.H.L.Kennard, G.Smith, P. C.Healy, A.H.White. *Inorg. Chim. Acta*, **81**, 147 (1984)
217. S.Aldridge, A. J.Blake, A. J.Downs, S.Parsons, C.R.Pulham. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 853 (1996)
218. J.W.Nibler, T.H. Cook. *J. Phys. Chem.*, **58**, 1596 (1973)
219. Е.С.Шубина, Е.В.Бахмутова, Л.Н.Сайткулова, И.А.Тихонова, Г.Г.Фурин, В.И.Бахмутов, В.Б.Шур, Л.М.Эпштейн. *Изв. АН. Сер. хим.*, 885 (1997)
220. L.N.Saitkulova, E.V.Bakhmutova, E.S.Shubina, I.A.Tikhonova, G.G.Furin, V.I.Bakhmutov, N.P.Gambaryan, A.L. Chistyakov, I.V.Stankevich, V.B.Shur, L.M.Epstein. *J. Organomet. Chem.*, **585**, 201 (1999)
221. A. J.Downs, S.Parsons, C.R.Pulham, P.F.Souter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 890 (1997)
222. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
223. N.Edelstein. *Inorg. Chem.*, **20**, 279 (1981)
224. В.Д.Махаев, А.П.Борисов. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1498 (1999)
225. А.П.Борисов, В.Д.Махаев. В кн. *Химия неорганических гидридов*. (Под ред. Н.Т.Кузнецова). Наука, Москва, 1990. С. 82
226. J. C.Bommer, K.W.Morse. *Inorg. Chim. Acta*, **74**, 25 (1983)
227. К.Н.Семененко, О.В.Кравченко, В.Б.Полякова. *Успехи химии*, **42**, 3 (1973)
228. J.W.Lauher, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1729 (1976)
229. A.P.Hitchcock, N.Yao, N.H.Werstiuk, M. J.McGlinchey, T.Ziegler. *Inorg. Chem.*, **21**, 793 (1982)
230. M.Mancini, P.Bougeard, R. C.Burns, M.Mlekuz, B.G.Sayer, J.I.A.Thompson, M. J.McGlinchey. *Inorg. Chem.*, **23**, 1072 (1984)
231. В.И.Михеева, Н.Н.Мальцева, Н.С.Кедрова. *Журн. неорг. химии*, **24**, 408 (1979)
232. H.Ehemann, H.Noeth. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **386**, 87 (1971)
233. В.Д.Махаев, А.П.Борисов, Г.Н.Бойко, Б.П.Тарасов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1207 (1990)
234. B.Nissen-Sobocinska, B. Jezowska-Trzebiatowska. *J. Organomet. Chem.*, **452**, 277 (1993)
235. R. Colton, B.D. James, I.D.Potter, J. C.Traeger. *Inorg. Chem.*, **32**, 2626 (1993)
236. I.D.Potter, B.D. James. *Polyhedron*, **18**, 1201 (1999)
237. Э.Б.Лобковский. *Журн. структур. химии*, **24**, 66 (1983)
238. Р.Гиллеспи. *Геометрия молекул*. Мир, Москва, 1975
239. О.П.Чаркин, Д.Г.Мусаев, Н.М.Клименко. *Координац. химия*, **11**, 728 (1985)
240. А.С.Зюбин, Д.Г.Мусаев, О.П.Чаркин. *Координац. химия*, **13**, 1329 (1987)
241. K.S.Siddiqi, F.M.A.M.Aqra, S.H.Shah, S.A.A.Zaidi. *Polyhedron*, **13**, 247 (1994)

242. S.Kapur, B.L.Kalsotra, R.K.Multani, B.D. Jain. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1689 (1973)
243. S.P.Anand, R.K.Multani, B.D. Jain. *J. Organomet. Chem.*, **26**, 115 (1971)
244. G.B.Deacon, T.D.Tuong, D.G.Vince. *Polyhedron*, **2**, 969 (1983)
245. R.H. Crabtree, G.G.Hlatky. *Polyhedron*, **4**, 521 (1985)
246. I.P.Rothwell. *Polyhedron*, **4**, 177 (1985)
247. W.Kaminsky. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1413 (1998)
248. В.Кайм. *Высокомолекулярные соединения*, **A36**, 1644 (1994)

## STRUCTURAL AND DYNAMIC FEATURES OF TETRAHYDROBORATE COMPLEXES

**V.D.Makhaev**

*Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences*

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

Data on the structures of tetrahydroborate complexes obtained by X-ray diffraction analysis, neutron and electron diffraction, and IR and NMR spectroscopy are considered. It is shown that complexes of Group III and IV transition metals are characterised by diverse stabilising ligands and diverse types of coordination of terminal ( $\eta^1$ ,  $\eta^2$ - and  $\eta^3$ ) and bridging (between neutral molecular units) tetrahydroborate groups. Compounds with  $\text{BH}_4$  groups with different dentations can be found among the complexes. For most tetrahydroborates of these metals in the oxidation states +3, +4, the principle of the maximum filling of the coordination sphere is obeyed. Tetrahydroborates of Group III and IV metals exhibit clear-cut conformational nonrigidity: the protons of the  $\text{BH}_4$  ligand are equivalent on the NMR time scale. Group I and V–VIII transition metals form mainly  $\eta^2$ -complexes, which are stereochemically much more rigid than complexes of Group III and IV metals. It is suggested that electronic configuration of the central atoms is the crucial factor determining the difference between the structures and stereochemical behaviours of the tetrahydroborate complexes. Data on the structures and properties of post-transition and s-element tetrahydroborates are also consistent with this assumption.

Bibliography — 248 references.

*Received 9th March 2000*