

Российская академия наук  
Институт элементоорганических соединений  
имени А. Н. Несмеянова

*На правах рукописи*



**Ревян Павел Олегович**

**«Водородно-связанные интермедиаты в реакциях протонирования  
пентаметилциклопентадиенильных гидридов железа, молибдена и вольфрама с  
дифосфиновыми лигандами»**

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

02.00.04 - Физическая химия

**Автореферат**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Москва 2006

Работа выполнена в лаборатории гидридов металлов  
Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН

Научные руководители:

доктор химических наук  
доктор химических наук, профессор

**Шубина Елена Соломоновна**  
**Леменовский Дмитрий Анатольевич**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
доктор химических наук, профессор

**Либрович Николай Брониславович**  
**Устынюк Николай Александрович**

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится 21 марта 2006 г. В 10 часов на заседании диссертационного совета К 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Институте элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова 28

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН

Автореферат разослан 20 февраля 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета К 002.250.01  
кандидат химических наук

 Ольшевская В.А.

2006А  
46-19

## Общая характеристика работы

Актуальность проблемы Комплексы с молекулярным водородом со времени их открытия вызывают все более значительный интерес, как из-за их фундаментальной значимости, так и вследствие их (возможной) каталитической активности. Так, лабильность ( $\eta^2\text{-H}_2$ )-комплексов определяет их активность во многих каталитических процессах. С другой стороны, гетеролитическое расщепление  $\text{H}_2$  является важной стадией активации диводорода в процессе каталитического ионного гидрирования, где катионные гидридные комплексы служат источником  $\text{H}^+$ . При этом многие ( $\eta^2\text{-H}_2$ )-комплексы генерируются при протонировании гидридных комплексов переходных металлов различными протонодонорами. Поэтому процессы перехода протона к гидридному лиганду или металлическому центру очень активно изучаются в последние два десятилетия. В настоящее время установлено, что протонирование гидридов переходных металлов происходит через интермедиаты, которые имеют характерные спектральные проявления и включают новые неклассические типы водородных связей между протонодонорами и гидридным лигандом (диводородная связь) или атомом металла. Появились первые примеры, указывающие, что водородно-связанные комплексы новых типов могут выступать в качестве активных интермедиатов в каталитических процессах, а также определять селективность процессов.

Ранее в работах Лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН было показано существование двух путей протонирования гидридов переходных металлов, где водородная связь с гидридным лигандом ( $\text{XH}\dots\text{HM}$ ) предшествует генерации неклассического гидрида (комплекса с молекулярным водородом), а  $\text{H}$ -связь с атомом металла ( $\text{XH}\dots\text{M}$ ) - образованию классических ди- или полигидридов. При этом основное внимание уделялось системам, в которых комплекс с молекулярным водородом является термодинамическим продуктом протонирования. Однако существует большое число систем, где ( $\eta^2\text{-H}_2$ )-комплекс выступает в роли кинетического продукта протонирования, а конечным продуктом реакции является классический полигидрид. Изучение механизма протонирования таких систем практически не проводилось. поэтому исследование трехстадийных реакций, включающих образование  $\text{H}$ -комплексов, комплексов с молекулярным водородом и их трансформацию в классические гидриды, безусловно, актуально. Изучение структуры  $\text{H}$ -комплексов и определение их энергии для ряда систем - позволит понять реальный



механизм протонирования гидридных комплексов и установить его зависимость от природы атома металла, лигандного окружения и среды.

**Цель работы.** Установление механизма реакций протонирования моногидрида железа  $\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}$  и тригидридов молибдена и вольфрама  $\text{Cr}^*\text{M}(\text{dppe})\text{H}_3$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ ). Выявление различных водородно-связанных интермедиатов, определение их спектральных и структурных характеристик, а также факторов их стабилизации. Получение термодинамических и кинетических параметров различных стадий реакции. Установление влияния природы атома металла, силы кислоты и среды на поверхность потенциальной энергии перехода протона.

**Научная новизна и практическая ценность работы.** В результате проведенного исследования впервые установлен 3-х стадийный механизм протонирования гидрида железа  $\text{Cr}^*\text{FeH}(\text{dppe})$  фторированными спиртами, *n*-нитрофенолом и ТФК (НА). Установлено, что первой стадией процесса является образование водородной связи с гидридным лигандом. Диводородно-связанный комплекс  $\text{FeH}\dots\text{НА}$  определяет направление реакции перехода протона с образованием  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ -комплекса на второй стадии. Показано образование ионных пар состава 1:2, стабилизированных водородной связью  $(\eta^2\text{-H}_2)$ -комплекса с гомосопряженным анионом:  $([\text{Fe}(\eta^2\text{H}_2)]^+\dots[\text{АНА}]^-$  в малополярных средах. Установлено, что слабоосновный гомосопряженный анион стабилизирует комплекс с молекулярным водородом, препятствуя депротонированию. Определены термодинамические характеристики образования диводородно-связанных комплексов и комплексов с молекулярным водородом. Установлено, что третья стадия, трансформация комплекса с молекулярным водородом в дигидрид является необратимым внутримолекулярным процессом, требующим диссоциации ионных пар. Определены кинетические характеристики перехода протона и трансформации комплекса с молекулярным водородом в классический дигидрид, получены активационные параметры этих стадий. Впервые представлен полный энергетический профиль реакции по экспериментальным и теоретическим данным. Выявлено влияние силы кислоты, противоиона и среды на поверхность потенциальной энергии реакции.

Впервые на примере гидридов  $\text{Cr}^*\text{MH}_3(\text{dppe})$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) показано, что в зависимости от природы атома металла реализуются различные пути протонирования, ведущие к одному и тому же продукту – катионному классическому тетрагидриду  $[\text{Cr}^*\text{MH}_4(\text{dppe})]^+\text{A}^-$ . Переход протона от фторированных спиртов происходит для

комплекса вольфрама через образование интермедиата, содержащего водородную связь с атомом металла (ОН...W), а для комплекса молибдена через такие интермедиаты, как диводородно-связанный комплекс (ОН...HMo) и комплекс с молекулярным водородом. В обоих случаях определены термодинамические характеристики образования водородно-связанных комплексов и классических тетрагидридов. Показано, что катионные тетрагидриды образуют ионные пары, стабилизированные водородными связями с анионами состава 1:1:  $[\text{Cr}^*\text{Mn}_4(\text{dppe})]^+\text{A}^-$ .

Поверхности потенциальной энергии реакции представлены как на основании экспериментальных, так и теоретических результатов. Показано, что для всех исследованных гидридов образование на первой стадии водородно-связанных интермедиатов вносит существенный вклад в общую энергию протонирования.

Проведен теоретический анализ частот и форм валентных колебаний связей M-H и их изменений при образовании водородных связей с гидридным лигандом и атомом металла в координационной сфере металлокомплекса. Показана необходимость сочетания теоретического анализа и экспериментальных данных для определения центра координации в случае полигидридов. Предложенные подходы к исследованию реакции протонирования могут быть использованы для других практически важных систем. Полученные результаты полезны для понимания реакционной способности гидридов переходных металлов не только в реакциях протонирования, но и в каталитических процессах.

**Апробация работы.** Материалы исследования докладывались на конференции-конкурсе молодых ученых ИНЭОС РАН (2003), конкурсе научных работ ИНЭОС РАН (2005), XV Европейской конференции по металлоорганической химии (Цюрих 2003), Международной конференции посвященной 50-летию ИНЭОС РАН (Москва 2004), XXI Международной конференции по металлоорганической химии (Ванкувер 2004), Международной конференции по водородной связи (Москва 2004), Международной конференции по неорганической химии (Ньюпорт 2004), Международной конференции "От молекул к материалам" (Нижний Новгород 2005)

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 11 научных работ (в том числе: статей – 3, тезисов - 8).

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста; включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов,

экспериментальную часть, выводы и список литературы (105 наименований); содержит 79 рисунков и 42 таблицы.

Автор выражает благодарность проф. Л.М. Эпштейн, проф. Р. Поли (Франция), к.х.н. Н.В. Белковой за участие в обсуждении результатов, проф. А. Ледос (Испания) за проведение квантово-химических расчетов и помощь при обсуждении их результатов, к.х.н. Е.В. Воронцову за ЯМР исследования.

Данная работа выполнена в Лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН.

Работа по теме диссертации выполнена при поддержке грантов Отделения химии и науки о материалах РАН, РФФИ (02-03-32194, 05-03-32415 и 05-03-22001) INTAS (00-00179), гранта Европейского Союза HYDROCHEM (HPRN-СТ-2002-00176).

## Содержание работы

### Глава 1. Литературный обзор

Литературный обзор посвящен протонированию гидридов переходных металлов с образованием классических полигидридов и комплексов с молекулярным водородом. В обзоре на примере гидридов переходных металлов VIII группы рассмотрены факторы, влияющие на устойчивость и предпочтительное образование обоих типов комплексов, такие как природа лигандного окружения и природы атома металла, а также проанализированы работы по протонированию гидридов переходных металлов через водородно-связанные интермедиаты новых типов.

### Глава 2. Обсуждение результатов.

В работе представлены результаты исследования протонирования моногидрида железа  $\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dprpe})\text{H}$  и тригидридов молибдена и вольфрама  $\text{Cr}^*\text{M}(\text{dprpe})\text{H}_3$ , ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ). Проведены спектральные (ИК, УФ и ЯМР) исследования взаимодействия гидридов с набором кислот (НА) различной силы:  $\text{CFH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (МФЭ),  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (ТФЭ),  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$  (ГФИП), *p*-нитрофенол (ПНФ),  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  (ПФТБ),  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (ТФК) в малополярных растворителях ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ТГФ, толуол) в широком диапазоне температур (180-290К). Варьирование силы протонодонора, растворителя и температуры позволяет останавливать реакцию на каждой стадии и исследовать равновесие между интермедиатами процесса. Для определения кинетических характеристик процесса перехода протона использовалась УФ спектроскопия при низких температурах (200-250 К), а также метод остановленной струи<sup>1</sup> с УФ детектором (288-308 К).

<sup>1</sup> Синтез комплексов и исследования методом Stopped-Flow проведены автором в университете Бургундии, г. Дижон, Франция.

Экспериментальные данные дополнены результатами теоретического исследования<sup>2</sup> строения и энергии водородно-связанных интермедиатов, а также расчетом потенциальной поверхности перехода протона методами DFT/B3LYP или QM/IMMOM с использованием Gaussian98. Учет влияния растворителя проведен с помощью модели поляризованного континуума (PCM), свободные энергии сольватации в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> рассчитаны для структур, оптимизированных в газовой фазе.

### Протонирование (пентаметилциклопентадиенил)гидrido[1,2-бис(дифенилфосфино)этан]железа Cr\*Fe(dppe)H

Известно<sup>3</sup>, что протонирование гидрида железа Cr\*Fe(dppe)H (1) HBF<sub>4</sub> при температуре 200 К приводит к образованию комплекса с молекулярным водородом [Cr\*Fe(dppe)(η<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)]BF<sub>4</sub> (2), который переходит в дигидрид [Cr\*Fe(dppe)H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (3) при 270 К. В зависимости от центра образования водородной связи может реализовываться один из двух возможных путей реакции, или оба пути одновременно (схема 1).

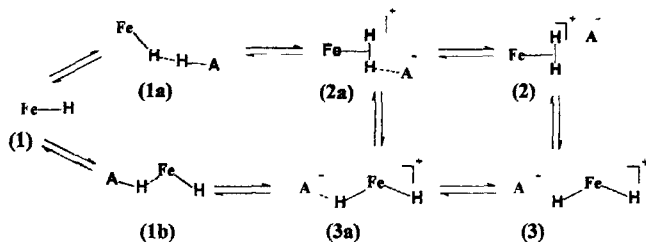


Схема 1

Ключевой задачей этой части нашего исследования является установление условий образования водородно-связанных интермедиатов, их структуры и энергии, а также характера трансформации 2 в 3. Является ли трансформация 2 в 3 внутримолекулярной изомеризацией или происходит через обратимое депротонирование [Fe(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>-комплекса с последующим протонированием атома металла.

Нами установлено, что использование слабых протонодоноров МФЭ и ТФЭ позволяет остановить реакцию на первой стадии образования водородной связи 1a и (или) 1b. В ИК спектре в области ν(OH) фторированных спиртов (0.015-0.02M) в

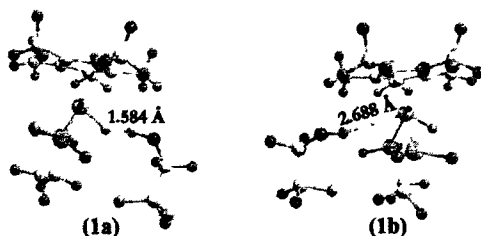
<sup>2</sup> Теоретические расчеты проведены сотрудниками лаборатории проф. A. Lledos, Университет Барселоны, Испания. Анализ этих результатов выполнен в нашей лаборатории.

<sup>3</sup> Hamon, I., Tourpet, J.-R. Hamon, C. Lapinte, Organometallics 11 (1992) 1429.

избытке 1 (0.1M) появляются новые широкие низкочастотные полосы, характерные для образования водородных связей. Спектральные характеристики: смещение полос  $\Delta\nu(\text{OH}) = \Delta\nu(\text{OH})_{\text{своб}} - \Delta\nu(\text{OH})_{\text{связ}}$  и полуширина  $\Delta\nu_{1/2}$  увеличивается с ростом протониацепторной способности спирта. Для МФЭ величина  $\Delta\nu(\text{OH})$  составляет 246  $\text{см}^{-1}$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 232 \text{ см}^{-1}$ ), а для ТФЭ - 354  $\text{см}^{-1}$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 300 \text{ см}^{-1}$ ). При понижении температуры равновесие смещается в сторону образования Н-комплексов, так, например константа равновесия образования Н-связи с ТФЭ при 250К составляет  $K_{250} = 52 \text{ M}^{-1}$ , а при 200К  $K_{200} = 282 \text{ M}^{-1}$ . Однако ИК спектры в области  $\nu(\text{OH})$  свидетельствуют лишь об образовании водородной связи, но не дают информации о центре координации.

Поэтому нами изучены спектры в области  $\nu(\text{FeH})$  (1839  $\text{см}^{-1}$   $\epsilon = 88.1 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$  200К). В присутствии фторированных спиртов при температуре 200К, когда равновесие согласно величинам констант полностью смещено в сторону образования водородно-связанного комплекса, наблюдается низкочастотное смещение полосы  $\nu(\text{FeH})$ , которое увеличивается от 4 до 12  $\text{см}^{-1}$  в ряду МФЭ – ПФТБ. Это свидетельствует о том, что центром координации является гидридный лиганд.

Теоретические расчеты структуры и энергии модельных водородно-связанных комплексов  $\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dhpe})\text{H}$  ( $\text{dhpe} = \text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ ) с МФЭ, ТФЭ, ГФИП, ПФТБ, ТФК позволили сравнить характеристики двух Н-комплексов: с водородной связью по гидридному лиганду (1a) и атому металла (1b) (рис. 1).



**Рисунок 1.** Структуры водородно-связанных комплексов 1/ТФЭ с центром координации по гидридному лиганду (1a) и атому металла (1b).

Структура Н-комплекса 1a характеризуются укороченным расстоянием Н...Н (меньше суммы Ван дер Вальсовых радиусов = 2.4 Å) и удлинением связи Fe-H по сравнению с исходным гидридом на 0.007-0.012Å (табл. 1). Образование водородной связи по атому металла в 1b характеризуется расстоянием Fe...Н 2.418 - 2.949 Å и приводит к укорочению связи на 0.004-0.007Å. Значения угла X...Н-О (X = Н, Fe)



лежат в интервале 173.2-142.3°. Причем в случае комплексов **1a** этот угол ближе к 180°. Образование комплексов **1a** приводит к низкочастотному смещению полосы  $\nu(\text{FeH})$  на 3-15  $\text{см}^{-1}$ , в то время как образование водородной связи с атомом металла **1b** приводит к высокочастотному смещению полосы  $\nu(\text{FeH})$  на 10-20  $\text{см}^{-1}$  в зависимости от силы протонодонора.

Энергии Н-комплексов, полученные для газовой фазы, демонстрируют, что образование водородной связи с гидридным лигандом энергетически более выгодно, чем с атомом металла (табл. 1). Значения  $\Delta G(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  показывают, что существование комплексов **1b** в растворе маловероятно. Это согласуется с результатами эксперимента, которые свидетельствуют об образовании в растворе только Н-комплексов **1a**.

**Таблица 1.** Структурные (Å) и энергетические (ккал/моль) параметры **1a** и **1b**

НА		$d(\text{H}\cdots\text{X})$	$\Delta(\text{Fe-II})^{(1)}$	$\Delta E$ газ	$\Delta E$ газ BSSE <sup>(2)</sup>	$\Delta G(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
МФЭ	H...H	1.617	0.007	-10.6	-6.1	-3.7
	H...Fe	2.949	-0.004	-6.8	0.2	-0.7
ТФЭ	H...H	1.584	0.012	-12.2	-6.1	-4.1
	H...Fe	2.688	-0.004	-7.2	-1.0	0.7
ГФИП	H...H	1.513	0.016	-13.8	-7.4	-4.2
	H...Fe	2.593	-0.005	-8.1	-0.9	1.2

<sup>1</sup> $\Delta(\text{Fe-H}) = d(\text{Fe-H})_{\text{комплекса}} - d(\text{Fe-H})_{\text{гидрида}}$ ; <sup>2</sup> с учетом суперпозиционной ошибки BSSE.

Энтальпии образования диводородно-связанных комплексов **1a** определены из корреляционного уравнения  $1: -\Delta\text{H}^\circ = \frac{18\Delta\nu}{\Delta\nu + 720}$  и из температурной зависимости констант образования (методом Вант-Гоффа) и составляют 4.6-6.5 ккал/моль (табл. 2).

**Таблица 2.** Спектральные ( $\Delta\nu$   $\text{см}^{-1}$ ) и термодинамические ( $\Delta\text{H}^\circ$  ккал/моль,  $\Delta\text{S}^\circ$  э.е.) характеристики диводородно-связанных комплексов **1a**.

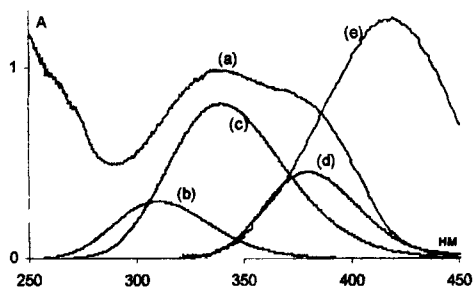
НА	теория (газ)		эксперимент ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )		
	$\Delta\nu(\text{OH})$	$\Delta\text{H}^\circ(1)$	$\Delta\nu(\text{OH})$	$\Delta\text{H}^\circ(2)$	$\Delta\text{H}^\circ(\Delta\text{S}^\circ)^{(3)}$
МФЭ	330	-5.7	246	-4.6	
ТФЭ	432	-6.8	354	-5.7	-5.4±0.3 (-13.6±0.7)
ГФИП	571	-8.0			-6.5±0.3 (-18.6±0.9)

(1), (3) - по уравнению 1, (2) - методом Вант-Гоффа

Величины энтальпии образования **1a**, полученные из экспериментальных и теоретических значений  $\Delta\nu(\text{OH})$ , хорошо согласуются. Фактор основности  $E_j$ ,

определяющий протоноакцепторную способность гидридного центра в **1** при образовании водородной связи, в независимости от силы кислоты и среды, определен по уравнению 2:  $E_j = \Delta H^\circ / \Delta H^\circ_{11} P_1^4$ . Гидрид **1** достаточно основный ( $E_j = 1.34 \pm 0.02$ ) и уже при взаимодействии с избытком ТФЭ, ГФИП и ПФТБ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $T < 260\text{K}$  наблюдается образование катионного комплекса  $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})]^+\text{A}^-$  (**2**). В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре появляется новый гидридный сигнал при  $-12.39$  мд,  $T_{1\text{min}}$  которого составляет  $9.6$  мс ( $223\text{K}$ ), что характерно для неклассической структуры. Полосы  $\nu(\text{FeH})$  в ИК спектре, относящиеся к **1** и **1a** исчезают.

Однако катионный комплекс **2** существует в виде ионной пары **2a**, в которой  $(\eta^2\text{-H}_2)$ -лиганд связан водородной связью с противоионом. Образование ионной пары показано методами ИК (с ТФК) и УФ спектроскопии (с ПНФ). В двукратном избытке гидрида полосы  $\nu(\text{CO})$  мономера ( $1810\text{ см}^{-1}$ ) и димера ( $1780\text{ см}^{-1}$ ) ТФК исчезают, и появляются полосы  $\nu^{\text{as}}(\text{COO})$  трифторацетат-иона ( $1692\text{ см}^{-1}$ ) и полоса  $\nu(\text{COO})^{\text{as}}$  ( $1713\text{ см}^{-1}$ ), соответствующая образованию ионных пар **2a**, стабилизированных Н-связью с  $(\eta^2\text{-H}_2)$ -комплексом. В пятикратном избытке кислоты происходит диссоциация ионных пар и наблюдается широкая полоса  $1620\text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $\nu(\text{COO})^{\text{as}}$  в анионе  $[(\text{AH})_2\text{A}]^-$ .

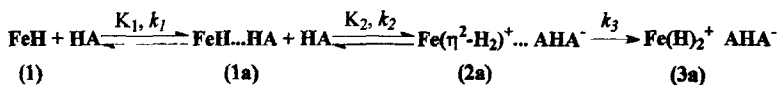


**Рисунок 2.** УФ спектр ПНФ (0.001M) в присутствии  $\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}$  (0.0015M) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 200K (а). Разделение полосы (а) на полосы ПНФ (b), Н-комплекса ПНФ-(1) (c), ионной пары *n*-нитрофенолят-аниона с (**2a**) (d). *n*-Нитрофенолят калия (0.001M) (e).

Образование и состав ионной пары **2a** установлены методом УФ-спектроскопии при изучении взаимодействия **1** с *n*-нитрофенолом, который по своим протоноакцепторным свойствам близок к ПФТБ (рис. 2).

<sup>4</sup>  $\Delta H^\circ$  - энтальпия Н-комплекса,  $\Delta H^\circ_{11}$  - энтальпия стандартной пары  $\text{PhOH}/\text{Et}_2\text{O}$  ( $-4.6$  ккал/моль в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $P_1$ -фактор кислотности протонодоноров.

В спектре можно выделить полосы исходного ПНФ (312 нм), ПНФ связанного водородной связью (340 нм), а также полосу *п*-нитрофенолята, образующего ионную пару с  $(\eta^2\text{-H}_2)$ -комплексом (380нм). Последняя полоса находится в более коротковолновой области ( $\Delta\lambda = 40$  нм), чем полоса аниона ( $\lambda_{\text{max}} = 420$  нм), что и свидетельствует об образовании ионной пары. На основании концентрационной зависимости (равновесная концентрация **2а** от мольной доли) был определен состав ионных пар 1:2, который соответствует катионному комплексу с гомосопряженным анионом:  $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dppe})(\eta^2\text{H}_2)]^+ \dots [\text{ORHOR}]^-$ . Комплекс **2а** находится в равновесии с Н-комплексом **1а** и исходным гидридом (схема 2). При понижении температуры равновесие смещается в сторону образования **2а**. Таким образом, ионная пара **2а**, стабилизированная Н-связью, термодинамически более стабильна, чем диводородно-связанный комплекс **1а**.



#### Схема 2

Равновесие (схема 2) в системе 1/ГФИП изучено методами УФ и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии в интервале температур 200-265К. При расчете термодинамических характеристик перехода протона использованы значения констант равновесия  $K_1$ , полученные методом ИК. В УФ спектре равновесие **1а-2а** было изучено по изменению интенсивности полосы электронного перехода металл-лиганд (1) при 380 нм. Термодинамические характеристики перехода протона составляют:  $\Delta\text{H}^\circ = -4.8 \pm 0.7$  ккал/моль,  $\Delta\text{S}^\circ = -10.8 \pm 2.1$  э.е.

При повышении температуры комплекс **2а** необратимо изомеризуется в классический дигридрид **3а**. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре появляется новый сигнал при -7.89 м.д. T1min гидридного сигнала составляет 176 мс (230 К), что характерно для классической структуры **3а**. В ИК спектре при этом наблюдается появление малоинтенсивной полосы **3а**  $\nu^{\text{as}}(\text{MH}) = 1940 \text{ см}^{-1}$  ( $\epsilon = 16.6 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$ ).

Кинетика протонирования гидрида **1** фторированными спиртами и ТФК исследована методом остановленной струи в условиях реакции псевдопервого порядка при T=290 К. Образование водородных связей в **1а** происходит с диффузионно-контролируемой скоростью, и кинетика этой стадии не может быть исследована данным методом. Установлено, что вторая стадия - внутрикомплексный переход

протона с образованием **3a** является равновесным процессом, наблюдаемая константа скорости которого линейно зависит от концентрации спирта ( $k_{2obs} = \frac{k_2 K_1 [HOR]^2}{1 + K_1 [HOR]} \approx k_2 [HOR]$ ). Это доказывает участие в реакции второй молекулы протонодонора, что согласуется с полученными данными о составе комплекса (**3**) 1:2. Константы скорости этой стадии увеличиваются с ростом силы протонодонора, также как и прочность водородной связи, и составляют  $k_{2obs} = (1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \text{ M}^{-1}$  для ТФЭ,  $5.4 \pm 0.9 \text{ с}^{-1} \text{ M}^{-1}$  для ГФИП и  $156 \pm 5 \text{ с}^{-1} \text{ M}^{-1}$  для ПФТБ. При усилении протонодоноров величины свободной энергии  $\Delta G^\circ$  (298 К) уменьшаются от 21.3 (ТФЭ) -14.5 (ПФТБ) ккал/моль.

Константа скорости следующей стадии трансформации (**2a**) в (**3a**) не зависит от концентрации и силы протонодонора  $k_{3obr} = (6.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Это доказывает, что образование дигирида является процессом внутримолекулярной изомеризации. Для протонирования 1 ГФИП и трансформации **2a** в **3a** получены активационные параметры перехода протона, которые составляют  $\Delta H^\ddagger = 2.6 \pm 0.3$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -44.5 \pm 1.1$  э.е. и  $\Delta H^\ddagger = 20.0 \pm 0.3$  ккал/моль  $\Delta S^\ddagger = 4.0 \pm 1.0$ , соответственно.

Совокупность полученных термодинамических и активационных параметров даст возможность представить полный энергетический профиль реакции протонирования гидрида железа ГФИП в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (рис. 3).

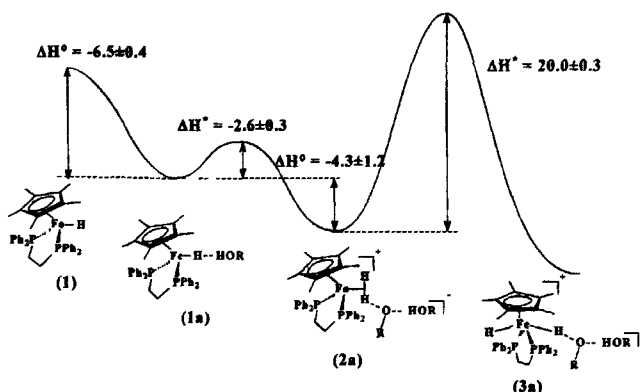
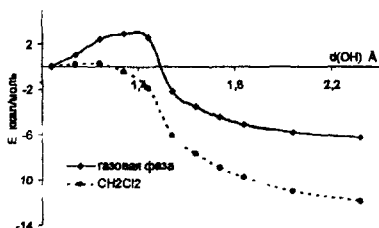


Рисунок 3. Энергетический профиль реакции протонирования гидрида железа ГФИП ( $\Delta H^\circ$ , ккал/моль).

Стадия перехода протона от **1a** к **2a** изучена теоретически для систем  $\text{CrFe}(\text{dhppe})\text{H}/\text{ТФК}$  и  $\text{ГФИП}$ . Показано, что для ТФК перенос протона может происходить с участием

как одной, так и двух молекул кислоты, в то время как для ГФИП локальный минимум был найден только для ионной пары  $[\text{Cr}(\text{dppe})\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2)]^+[\text{ANA}]^-$ . Присоединение второй молекулы протодонора к диводородно-связанному комплексу увеличивает силу водородной связи (так называемый кооперативный эффект), тем самым, понижая барьер перехода протона на 7.9 ккал/моль (для ТФК). Кроме того, образование гомосопряженного аниона уменьшает протонакцепторные свойства аниона, способствуя делокализации отрицательного заряда и препятствуя депротонированию.

Расчет поверхности потенциальной энергии перехода протона в газовой фазе и с учетом влияния среды (рис. 4) показали, что растворитель облегчает переход протона (на 3.1 и 3.0 ккал/моль для ГФИП и ТФК соответственно) и стабилизирует образующийся ионный комплекс  $[\text{Cr}(\text{dppe})\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2)]^+ \dots [\text{ANA}]^-$ , а главное сильно понижает барьер (от 80 до 10.4 ккал/моль для взаимодействия 1 с ТФК), относящийся к разделению зарядов, необходимому для трансформации комплекса с молекулярным водородом **2a** в дигидрид **3a**.



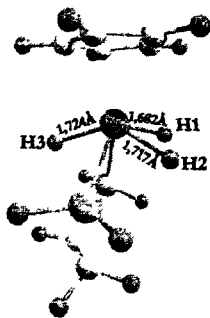
**Рисунок 4.** Теоретический профиль потенциальной энергии перехода протона от **1a**/ТФК к **2** в газовой фазе и в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований найден механизм протонирования гидрида железа НА-кислотами различной силы. Впервые установлено, что переходу протона к гидриду железа предшествует образование водородных связей по гидридному лиганду. Показано, что комплекс с молекулярным водородом стабилизирован водородной связью с гомосопряженным анионом. Получены кинетические и термодинамические характеристики всех стадий протонирования. Впервые строго доказан внутримолекулярный механизм трансформации  $(\eta^2\text{-H}_2)$ -комплекса **2a** в дигидрид **3a**.

**Протонырование (пентаметилциклопентадиенил)тригидридо[1,2-  
бис(дифенилфосфино)этан]молибдена  $\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{dppre})\text{H}_3$**

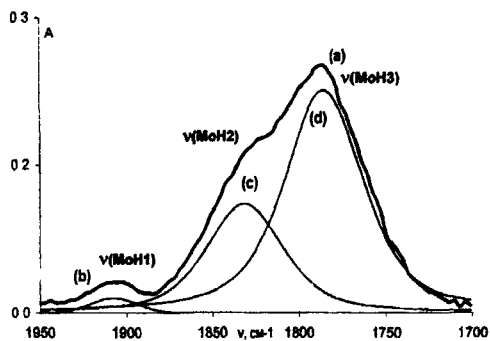
Известно, что взаимодействие  $\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{dppre})\text{H}_3$  (4) с  $\text{HBF}_4$  приводит к образованию классического тетрагидрида  $[\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{dppre})\text{H}_4]^+\text{BF}_4^-$  (5), который является нестабильным и теряет молекулу водорода при нагревании до комнатной температуры<sup>5</sup>.

Согласно данным РСА<sup>5</sup> и теоретическим данным три гидридных атома в 4 неэквивалентны (длины Mo-H связей и заряды на гидридных атомах составляют  $d = 1.682 \text{ \AA}$ ,  $q = -0.017$  для H1,  $d = 1.717 \text{ \AA}$ ,  $q = -0.003$  для H2,  $d = 1.724 \text{ \AA}$ ,  $q = -0.053$  для H3) (рис. 5). В <sup>1</sup>H спектре в нашей работе наблюдается только один триплетный сигнал (-6.02 мд), а в <sup>31</sup>P спектре синглет при 93 мд. В отличие от гидрида 1 в ИК спектре 4 в области  $\nu(\text{MoH})$  наблюдается достаточно сложная спектральная картина, представляющая собой суперпозицию трех полос:  $\nu_1=1908$ ,  $\nu_2=1831$ ,  $\nu_3=1785 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям связей M-H (рис. 6). Теоретические расчеты показали, что колебания  $\nu(\text{MoH})$  являются смешанными по форме, однако связи Mo-H1, Mo-H2, Mo-H3 вносят основной вклад в колебания  $\nu_1(\text{MoH1})$ ,  $\nu_2(\text{MoH2})$ ,  $\nu_3(\text{MoH3})$  соответственно.



**Рисунок 5.**  
 $\text{Cr}^*\text{MoH}_3(\text{dppre})$

Структура

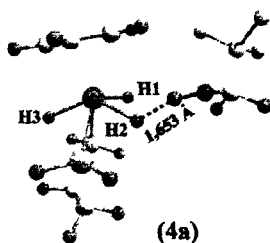


**Рисунок 6.** ИК спектр 3 в области  $\nu(\text{MoH})$  (0.084M), 200K в ТФФ (а). Разделение полос:  $\nu_1(\text{MoH1})$  – (b),  $\nu_2(\text{MoH2})$  – (c),  $\nu_3(\text{MoH3})$  – (d).

Данное соединение имеет четыре потенциальных центра образования H-связи: три гидридных лиганда и атом металла. В присутствии МФЭ и ТФЭ суммарная полоса  $\nu(\text{Mo-H})$  в ИК спектрах претерпевает небольшое низкочастотное смещение. Разделение полос показывает, что низкочастотное смещение происходит благодаря появлению двух

<sup>5</sup> В. Pleune, R. Poli, J. Fettingер, *Organometallics* 16 (1997) 1581.

низкочастотных полос ( $1829, 1782 \text{ см}^{-1}$  для МФЭ и  $1820, 1777 \text{ см}^{-1}$  для ТФЭ). Величины смещений полос  $\Delta\nu(\text{MoH})$  увеличиваются при переходе к более сильному протонодонору (от МФЭ к ТФЭ). Низкочастотное смещение полос  $\nu(\text{Mo-H})$  свидетельствует об образовании водородной связи по гидридному лиганду (**4а**). Вывод о строении комплекса сделан на основании совокупности экспериментальных и теоретических данных. Теоретические расчеты Н-связанных аддуктов  $\text{CrMoH}_3(\text{dhpce})$  с ТФЭ предлагают пять структур, в которых имеются контакты как с гидридными лигандами, так и с атомом металла. Анализ соотношения структуры, энергии водородно-связанных комплексов и величин смещений атомов позволил выделить наиболее стабильную структуру, для которой характерна близкая к линейной монодентатная координация с гидридным атомом водорода  $\text{H}_2$  (рис. 7).  $\nu_2(\text{MoH})$  смещается в низкочастотную область  $\Delta\nu(\text{MoH})=36 \text{ см}^{-1}$ , а полоса  $\nu_3(\text{MoH})$  претерпевает высокочастотное смещение на  $17 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом суммарная полоса смещена на  $3 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область, что согласуется с экспериментальной картиной.



**Рисунок 7.** Структура  $\text{CrMoH}_3(\text{dhpce})/\text{ТФЭ}$

Таким образом, при исследовании взаимодействия **4** с фторированными спиртами найдено, что первой стадией протонирования является образование водородно-связанных комплексов с гидридным лигандом **4а**. Энтальпии образования Н-комплексов показывают, что комплекс **4** образует более прочные водородные связи, чем **1** (табл. 3).

**Таблица 3.** Спектральные ( $\Delta\nu \text{ см}^{-1}$ ) и термодинамические ( $\Delta\text{H}^\circ$  ккал/моль,  $\Delta\text{S}^\circ$  э.е.) характеристики комплексов (**4а**) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

ROH	$\Delta\nu(\text{OH})$	$\Delta\text{H}^\circ$ <sup>(1)</sup>	$\Delta\text{H}^\circ, (\Delta\text{S}^\circ)$ <sup>(2)</sup>	$\text{E}_j$ <sup>(3)</sup>
МФЭ	244	-4.9	$-4.9 \pm 0.2$ ( $-15.7 \pm 0.7$ )	1.44
ТФЭ	364	-5.9	$-6.1 \pm 0.3$ ( $-20.4 \pm 1$ )	1.46

<sup>(1)</sup> по уравнению 1. <sup>(2)</sup> методом Вант-Гоффа, <sup>(3)</sup> по уравнению 2

$\text{Cr}^*\text{MoH}_3(\text{drpe})$  является сильным основанием ( $E_j=1.45\pm 0.01$ ), поэтому протонируется достаточно слабыми фторированными спиртами в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . В ИК спектрах наблюдается образование классического тетрагидрида **5**, и появление полос относящихся к симметричным и антисимметричным  $\nu(\text{MoH})$  1818, 1839 и 1920  $\text{cm}^{-1}$ . Степень протонирования возрастает с увеличением силы и концентрации протонодонора в ряду  $\text{MФЭ} < \text{TФЭ} < \text{ГФИП}$ . Образование **5** в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре характеризуется появлением нового триплетного сигнала при -3.52 мд, в  $^{31}\text{P}$  спектре синглета при 75.2 мд. Для комплекса с  $\text{BF}_4^-$  анионом  $T_{1\text{min}}$  гидридного сигнала составляет 174 мс при 230 К, а для комплекса с  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  191 мс. Увеличение  $T_{1\text{min}}$  для ТФЭ по сравнению с  $\text{HBF}_4$  позволяет предположить образование ионной пары  $\text{MoH}_4^+ \dots \text{OCH}_2\text{CF}_3$  **5a**.

Образование ионной пары **5a** доказано, и ее состав 1:1 определен на примере взаимодействия **4** с ПНФ методом УФ спектроскопии (схема 3).

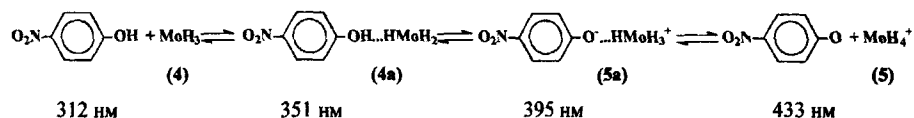


Схема 3

Полоса Н-комплекса ПНФ с **4** ( $\lambda = 351$  нм) батохромно смещена по сравнению с положением аналогичной полосы Н-комплекса ПНФ с **1** ( $\lambda=340$  нм), то есть **4** образует более прочные водородные связи с ПНФ. Это определяется большей основностью гидридного лиганда в комплексе молибдена ( $E_j = 1.45$  по сравнению с **1** ( $E_j = 1.34$ )).

Равновесие перехода протона от ТФЭ к **4** (схема 4) исследовано в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200-260К) методами УФ по полосе электронного перехода металл-лиганд ( $\lambda=400\text{нм}$ ) и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

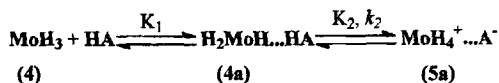


Схема 4

Из температурных зависимостей констант образования  $[\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{drpe})\text{H}_4]^+\text{OCH}_2\text{CF}_3$  получены термодинамические характеристики перехода протона **4a**→**5a**:  $\Delta\text{H}^\circ = -2.8\pm 0.1$  ккал/моль,  $\Delta\text{S}^\circ = -15.0\pm 0.7$  – по УФ данным,  $\Delta\text{H}^\circ = -2.7\pm 0.1$  ккал/моль,  $\Delta\text{S}^\circ = -10.7\pm 0.5$  - по ЯМР данным.



Кинетика протонирования 4 ТФЭ исследована методом УФ в хлористом метиле при низких температурах. Константы скорости  $k_2$  составляют  $2.45 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  при 210К,  $6.89 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  при 220К, и  $3.56 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  при 230К. Активационные параметры перехода протона для ТФЭ:  $\Delta H^\ddagger = 12.4 \pm 0.6 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta S^\ddagger = -15.7 \pm 0.8 \text{ э.е.}$  Отметим, что величина свободной энергии перелома от ТФЭ составляет для (4):  $\Delta G^\ddagger(298\text{К}) = 17.1 \text{ ккал/моль}$ . Значение  $\Delta G^\ddagger$  возрастает с уменьшением протондонорной способности гидрида, составляя 21.3 ккал/моль для 1.

На основании термодинамических данных и активационных параметров, полученных методами ИК, ЯМР, УФ спектроскопии, можно представить энергетический профиль реакции протонирования 4 ТФЭ (рис. 8).

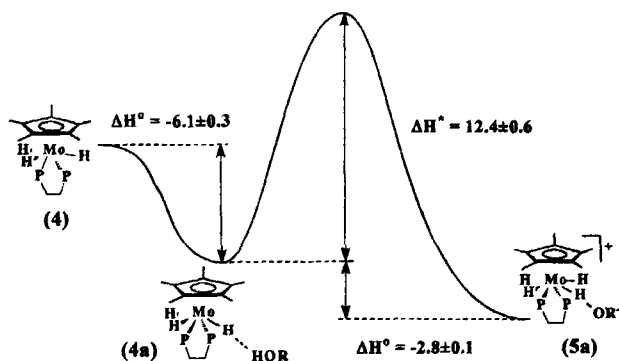


Рисунок 8. Энергетический профиль реакции протонирования  $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_3$  ТФЭ ( $\Delta H^\circ$ , ккал/моль).

Однако образование диводородно-связанного комплекса (4а) на первой стадии реакции, дает возможность предполагать образование  $(\eta^2\text{-H}_2)$ -комплекса (6) в качестве интермедиата (схема 5).

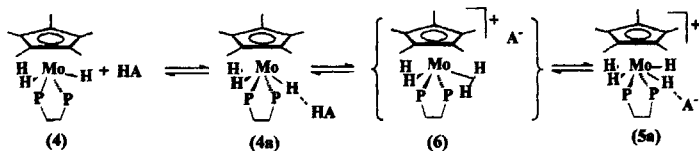
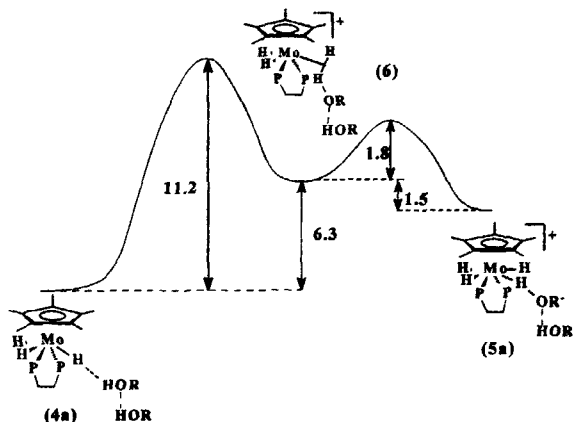


Схема 5

Косвенным подтверждением существования 6 является тот факт, что тетрагидрид 5а при повышении температуры до 270К разлагается с выделением водорода, образуя органооксипроизводное. Комплекс 6 не удалось зафиксировать экспериментально при

$T > 190\text{K}$ , но он был обнаружен теоретически в качестве интермедиата на координате реакции протонирования  $\text{CrMoH}_3(\text{dhppe})$  ГФИП (рис. 9). На координате реакции имеются минимумы **4а**, **6** и **5а**. Так же как для протонирования **1** локальный минимум для **6** найден только для ионной пары, включающий гомосопреженный анион  $[\text{MoH}_2(\eta^2\text{-H}_2)]^+ \dots \text{ANA}^-$ . Барьер между **4а** и **6** составляет 11 ккал/моль для газовой фазы и 9 ккал/моль для  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . В отличие от **1** трансформация  $(\eta^2\text{-H}_2)$  комплекса в тетрагидрид характеризуется маленькой величиной барьера (1.8 ккал/моль), небольшой разницей в энергии двух форм (1.5 ккал/моль) и не требует диссоциации ионных пар (рис. 7).



**Рисунок 9.** Профиль потенциальной энергии реакции протонирования  $\text{CrMoH}_3(\text{dhppe})$  ГФИП в газовой фазе ( $\Delta E$ , ккал/моль).

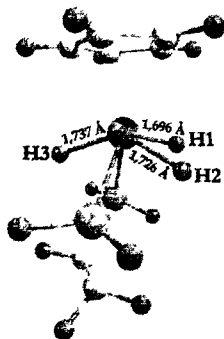
Эти результаты объясняют особенности трансформации интермедиата **6** в **5а** и позволяют понять легкость перехода одной формы в другую, которая ведет к невозможности экспериментального обнаружения  $[\text{MoH}_2(\eta^2\text{-H}_2)]\text{ANA}$  в использованном интервале температур (190-270K).

Таким образом, сочетание спектральных и теоретических исследований позволило установить механизм протонирования тригидрида молибдена фторированными спиртами и *п*-нитрофенолом и показать образование диводородно-связанного комплекса **4а** и комплекса с молекулярным водородом **6** в качестве интермедиатов, ведущих к классическому тетрагидриду.

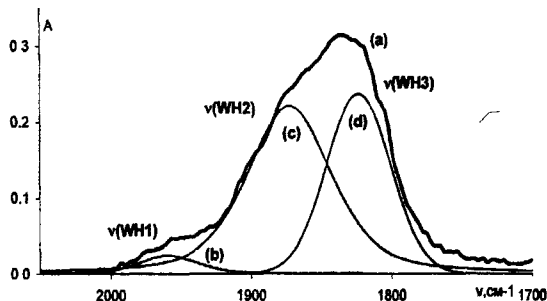
**Протонирование (пентаметилциклопентадиенил)тригидридо[1,2-  
бис(дифенилфосфино)этан]вольфрама  $\text{Cr}^*\text{W}(\text{dprpe})\text{H}_3$**

Известно что, протонирование  $\text{Cr}^*\text{W}(\text{dprpe})\text{H}_3$  (7) сильными кислотами<sup>5</sup> приводит к образованию тетрагидрида  $[\text{Cr}^*\text{W}(\text{dprpe})\text{H}_4]\text{A}$  (8).

Мы показали, что структурные и спектральные характеристики  $\text{Cr}^*\text{W}(\text{dprpe})\text{H}_3$  6 сходны с тригидридом молибдена 4 (Рис 10, 11). Согласно расчетам длины W-H связей и заряды на гидридных атомах неравноценны и составляют  $d = 1.696 \text{ \AA}$ ,  $q = -0.031$  для H1,  $d = 1.726 \text{ \AA}$ ,  $q = -0.011$  для H2,  $d = 1.737 \text{ \AA}$ ,  $q = -0.061$  для H3. В ИК спектре тригидрида в области  $\nu(\text{MH})$  (рис. 11) выделены три полосы, относящиеся к колебаниям различных WH связей:  $\nu_1(\text{WH}_1)=1964 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2(\text{WH}_2)=1871 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3(\text{WH}_3)=1820 \text{ см}^{-1}$ . Согласно данным теоретических расчетов основной вклад в каждую из полос вносит индивидуальное колебание каждой связи.

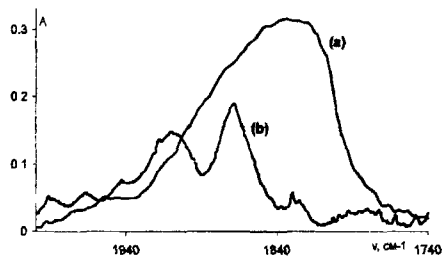


**Рисунок 10.** Структура  $\text{Cr}^*\text{WH}_3(\text{dprpe})$

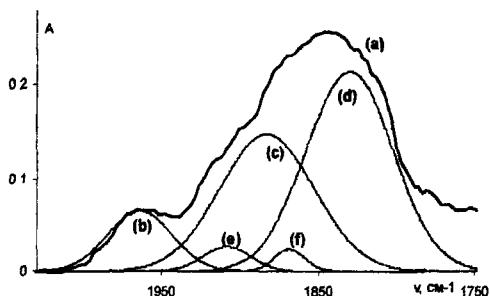


**Рисунок 11.** ИК спектр 3 в области  $\nu(\text{WH})$  (0.025M), 200K в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (a). Разделение полос:  $\nu_1(\text{WH}_1)$  – (b),  $\nu_2(\text{WH}_2)$  – (c),  $\nu_3(\text{WH}_3)$  – (d).

Слабые фторированные спирты – МФЭ и ТФЭ на первой стадии реакции с 7 образуют водородные связи с атомом металла о чем свидетельствуют изменения в области  $\nu(\text{OH})$ . В присутствии МФЭ полосы  $\nu(\text{WH})$  в ИК спектрах претерпевают высокочастотные смещения. Это связано как с образованием H связи по атому металла, так и с частичным протонированием (рис. 12, рис.13). Разделение суммарной полосы показывает появление двух полос  $\nu(\text{MH})$  H-комплекса с атомом металла при 1830 и 1872  $\text{см}^{-1}$  ( $\Delta\nu=7$  и 10  $\text{см}^{-1}$ ) и двух полос  $\nu(\text{MH})$  тетрагидрида (8) при 1867 и 1908  $\text{см}^{-1}$  ( $\Delta\nu= 44, 46 \text{ см}^{-1}$ ). Вывод о центре образования водородных связей согласуется с результатами квантово-химических расчетов модельных комплексов  $\text{Cr}^*\text{WH}_3(\text{dprpe})/\text{ГФИП}$  и ТФЭ.

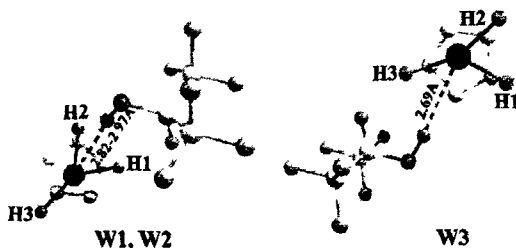


**Рисунок 12.** ИК спектры в области  $\nu(\text{WH})$  7 – (a) и 8 – (b) (0.025M) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 200 К.



**Рисунок 13.** ИК спектр 7 в области  $\nu(\text{WH})$  (0.025M) в присутствии МФЭ (0.25M) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 200 К – (a). Выделенные полосы  $\nu(\text{WH})$  в 7a – (b), (c), (d). Выделенные полосы  $\nu(\text{WH})$  в 8 – (e), (f).

Расчеты предлагают пять структур Н-комплексов, в которых имеются контакты протонодонора как с гидридными лигандами так и с атомом металла, из которых выбраны три структуры W1-W3 наиболее выгодные по энергии (рис. 14).



**Рисунок 14.** Структуры Н-комплексов  $\text{CrWH}_3(\text{dhp})/\text{ГФИП}$ .

Основным в этих структурах является сильное взаимодействие с атомом металла: расстояния  $\text{W}\dots\text{HOR}$  составляют 2.821-2.690Å, угол  $\text{W}\dots\text{HO} = 174\text{-}167^\circ$  близок к  $180^\circ$ . В структурах W1, W2 также имеются дополнительные взаимодействия по гидридным лигандам H1 и H2:  $d(\text{WH}\dots\text{HOR}) = 2.067\text{-}1.688$  Å, углы  $\text{H}\dots\text{HO} = 130\text{-}154^\circ$ , а в W3 - с гидридом H3  $d(\text{WH}_3\dots\text{HOR}) = 2.032$  Å,  $\text{H}_3\dots\text{HO} = 133^\circ$ . Анализ изменений спектральных характеристик при образовании Н- комплексов показывает, что все три комплекса могут вносить вклад в образование водородной связи по металлу, однако структура W3 наилучшим образом описывает изменения экспериментального спектра.

Энтальпии образования Н-комплексов МФЭ и ТФЭ с 7 в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  получены по корреляционному уравнению 1 ( $\Delta\text{H}^\circ = -6.0, -6.7$  ккал/моль) и методом Вант-Гоффа с ТФЭ ( $\Delta\text{H}^\circ = -6.5 \pm 0.3, \Delta\text{S}^\circ = -17.9 \pm 0.9$ ). Гидрид 7 на первой стадии реакции образует

более прочные Н-связи, чем гидриды 1 и 4, а фактор основности, протоноакцепторного центра ( $E_j=1.70\pm 0.06$ ) максимален среди всех известных гидридных комплексов. Поэтому переход протона происходит уже в избытке самого слабого из использованных протонодоноров — МФЭ.

Протонирование  $\text{Cr}^*\text{WH}_3(\text{dppe})$  фторированными спиртами также как и  $\text{HBF}_4$  приводит к образованию классического тетрагидрида 8а. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре образование 8а характеризуется появлением нового триплетного сигнала при  $-2.88$  мд и большим временем релаксации ( $T_{\text{min}} = 173$  мс, 230 К), что характерно для образования классической структуры.

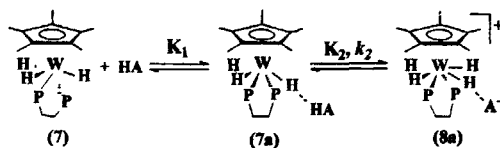


Схема 6

Кинетика протонирования 7 ГФИП исследована в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  методом остановленной струи в условиях реакции псевдопервого порядка, определена константа скорости  $k_2 = 1250 \text{ c}^{-1}$  и свободная энергия перехода протона при комнатной температуре  $\Delta G^\ddagger (298\text{K}) = 13.19$  ккал/моль. Отметим, что свободная энергия для этого гидрида с наибольшей протонодонорной способностью минимален.

Для исследования равновесия  $7 \rightleftharpoons 7a \rightleftharpoons 8a$  (схема 6) в качестве растворителя использовался толуол, который обладает меньшей диэлектрической постоянной, чем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , и позволяет наблюдать равновесие в более широком интервале температур. Для установления состава ионных пар изучалось взаимодействие 7 с *n*-нитрофенолом методом УФ-спектроскопии. Показано образование молекулярного Н-комплекса (334 нм) и ионной пары 8а, стабилизированной водородной связью с анионом (377 нм). Найден состав ионного комплекса равный 1:1 —  $[\text{Cr}^*\text{W}(\text{dppe})\text{H}_4]^+ \dots \text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$ .

Равновесие перехода протона в системе 7/ГФИП изучено методом УФ спектроскопии по изменению интенсивности полосы электронного перехода металл-лиганд 7 при  $\lambda = 420\text{ нм}$  в интервале температур 200-260К. Определены термодинамические характеристики образования 8а. Они составили  $\Delta H^\circ = -3.0 \pm 0.1$  ккал/моль  $\Delta S^\circ = -11.7 \pm 0.6$  э.е.

Результаты теоретических расчетов о характере процесса хорошо согласуются с экспериментальными данными и показывают единственный путь перехода протона

через Н-комплекс **7a** с атомом металла. При этом локальный минимум для ( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>) комплекса найден не был.

Таким образом, механизм протонирования гидрида вольфрама **7** оказался более простым, чем в случае гидрида молибдена. Согласно экспериментальным и теоретическим исследованиям вслед за образованием водородной связи с атомом вольфрама **7a** происходит внутримолекулярный переход протона к этому центру с генерацией классического тетрагидрида **8a** в виде ионных пар состава 1:1.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые установлен 3-х стадийный механизм протонирования гидрида железа Cr\*FeH(dppe) фторированными спиртами, фенолами и ТФК.
  - а. Показано, что на первой стадии реакции образуются водородно-связанные интермедиаты с центром координации по гидридному лиганду, которые и определяют дальнейший путь перехода протона.
  - б. Установлено, что вторая стадия включает внутримолекулярный переход протона к гидридному лиганду с образованием катионного комплекса с молекулярным водородом, стабилизированного водородной связью с гомосопрежженным анионом  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2)]^+ \dots [\text{ANA}]^-$ .
  - в. Установлено, что третья стадия реакции трансформация  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ -комплекса в дигидрид  $[\text{Fe}(\text{H})_2]^+$  является внутримолекулярным процессом и требует диссоциации ионных пар.
2. Теоретически установлено, что присоединение второй молекулы протодонора к диводородно-связанному комплексу понижает барьер перехода протона. Гомосопреженный анион стабилизирует комплекс с молекулярным водородом, препятствуя депротонированию.
3. Впервые получены как равновесные, так и активационные термодинамические параметры реакции протонирования гидрида железа Cr\*FeH(dppe) ГФИП и представлен полный энергетический профиль реакции.
4. Впервые на примере гидридов Cr\*MH<sub>3</sub>(dppe), (M= Mo, W) показано, что в зависимости от природы атома металла реализуются различные пути протонирования, ведущие к одному и тому же продукту - классическому катионному тетрагидриду. Установлено, что протонированию гидрида W предшествует образование водородной

связи по атому металла, а протонирование гидрида Мо происходит через образование водородной связи по гидридному лиганду.

5. Впервые проведен теоретический анализ изменений частот и форм валентных колебаний МН при образовании водородных связей с гидридным лигандом и атомом металла, который позволил определить центр координации в исследуемых полигидридах.

6. Получены термодинамические и кинетические характеристики всех стадий реакции протонирования. Установлено, что в случае фторированных спиртов и фенолов продукт протонирования существует в виде ионных пар, стабилизированных водородной связью между катионным классическим тетрагидридом и анионом.

7. На основании экспериментальных и теоретических данных представлен профиль потенциальной энергии реакции протонирования  $\text{Cr}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ , с образованием классического тетрагидрида, включающий такие интермедиаты, как диводородно-связанный комплекс  $(\text{OH}\dots\text{HMo})$  и нестабильный комплекс с молекулярным водородом. Установлено, что трансформация неклассического гидрида в классический является низкобарьерной и не требует диссоциации ионных пар.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. N.V. Belkova, P.O.Revin, L.M. Epstein, E.V. Vorontsov, V.I. Bakhmutov, E.S .Shubina, E. Collange, R. Poli, "Kinetics and Mechanism of the Proton Transfer to  $\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}$ : Absence of a Direct Protonation at the Metal Site", J. Am. Chem Soc., **125** (2003) 11106.
2. Ж. Андре, Н.В. Белкова, М.Бесора, Э. Колланж, Л.М. Эпштейн, А. Ледос, Р. Поли, П.О. Ревин, Е.С. Шубина, Е.В. Воронцов, "Водородная связь и переход протона включающий тригидридные комплексы  $\text{Cr}^*\text{MH}_3(\text{dppe})$  (M=молибден, вольфрам) и фторированные спирты: конкуренция между гидридными лигандами и атомом металла", Изв. акд. наук, сер. хим. (2003) 2535.
3. N.V. Belkova, E. Collange, P. Dub, L.M. Epstein, D.A. Lemenovskii, A. Lledós, O. Maresca, F. Maseras, R. Poli, P.O. Revin, E.S. Shubina, E.V. Vorontsov, "Experimental and Computational Studies of Hydrogen Bonding and Proton Transfer to  $\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}$ ", Chem. Eur. J. **11** (2005) 873.
4. N.V. Belkova, P.O. Revin, L.M. Epstein, E.V. Vorontsov, E.S. Shubina, E. Collange, R. Poli, O. Maresca, A. Lledós, "Protonation of  $\text{Cr}^*\text{FeI}(\text{dppe})$ : Kinetic, Thermodynamic And

- Theoretical Studies”, International Conference on Organometallic Chemistry “FECHEM XV”, Zurich, Switzerland, August 10-15, 2003, abstract OP2.
5. P.O. Revin, P.A. Dub, N.V. Belkova, E.S. Shubina, L.M. Epstein E.V. Vorontsov, D.A. Lemenovskii, E. Collange, R. Poli, M. Besora, A. Lledós, “Protonation study of Cp\*MH<sub>3</sub>(dppe) (M = Mo, W). Role of hydrogen-bonded intermediates in proton transfer process”, International Conference dedicated to 50<sup>th</sup> anniversary of INEOS, Moscow, Russia, May 30 – June 4, 2004, abstract P171.
6. M. Baya, N.V. Belkova, J. Daran, L.M. Epstein, R. Poli, P.O. Revin, E.S. Shubina, “Synthesis of New Very Basic Hydride Complexes and Study of their Oxidation and Protonation Processes”, International Inorganic Gordon Research Conference, Newport, Rhode Island, USA, July 18-23, 2004, abstract P41.
7. P.O. Revin, N.V. Belkova, L.M. Epstein, E.V. Vorontsov, E.S. Shubina, E. Collange, R. Poli, O. Maresca, A. Lledós, “Protonation of Cp\*FeH(dppe): Kinetic, Thermodynamic and Theoretical Studies”, XXIst International Conference on Organometallic Chemistry, Vancouver, Canada, July 25-30, 2004, abstract O129.
8. O. Maresca, F. Maseras, A. Lledos, P.O. Revin, N.V. Belkova, L.M. Epstein, E.V. Vorontsov, E.S. Shubina, E. Collange, R. Poli, “Theoretical study of the dihydrogen-dihydride isomerization mechanism in the [Cp\*Fe(dppe)(“H”)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complex”, XXIst International Conference on Organometallic Chemistry, Vancouver, Canada, July 25-30, 2004, abstract 277.
9. N.V. Belkova, P.O. Revin, D.A. Lemenovskii, E.V. Vorontsov, L.M. Epstein, E.S. Shubina, E. Collange, R. Poli, M. Besora, O. Maresca, A. Lledós, “The M-H bond dichotomy in hydrogen bonding and proton transfer to transition metal hydrides”. International Conference on Hydrogen Bonding, Moscow, Klyaz'ma, October 6-10, 2004, abstract O20.
10. P.A. Dub, P.O. Revin, N.V. Belkova, L.M. Epstein, A.I. Krylova, E.S. Shubina, E. Collange, R. Poli, O. Maresca, A. Lledós, “Hydrogen bonding and protonation reactions of Cp\*RuH(dppe) comparing with Cp\*FeH(dppe)”, International Conference on Hydrogen Bonding, Moscow, Klyaz'ma, October 6-10, 2004, abstract P08.
11. P.A. Dub, P.O. Revin, N.V. Belkova, L.M. Epstein, E.S. Shubina, E. Collange, R. Poli, O. Maresca, A. Lledós “Influence of metal atom on protonation of metal hydride complexes Cp\*M(dppe)H. M = Fe, Ru”, International Conference “From molecules towards materials”, Nizhny Novgorod, September 3-11, 2005, abstract O24.







Принято к исполнению 17/02/2006  
Исполнено 20/02/2006

Заказ № 87  
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900  
Москва, Варшавское ш , 36  
(495) 975-78-56  
(495) 747-64-70  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

2006A  
4619

**B-4619**