

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

на правах рукописи



Кирина Владислава Александровна

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПЕРЕНОС ПРОТОНА
С УЧАСТИЕМ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
6, 10 ГРУПП КАК КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

02.00.04 – Физическая химия

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2012

3 МАЙ 2012



005016047

Работа выполнена в Лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научные руководители: д.х.н., профессор
Шубина Елена Соломоновна
ИНЭОС РАН, г. Москва
д.х.н.
Белкова Наталия Викторовна
ИНЭОС РАН, г. Москва

Официальные оппоненты: д.х.н., профессор
Устыпюк Николай Александрович
ИНЭОС РАН (Лаборатория металлоорганических соединений), г. Москва
д.ф.-м.н., профессор
Венер Михаил Владимирович
РХТУ, г. Москва

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Защита диссертации состоится 23 мая 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению учёной степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. 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 _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.01
кандидат химических наук



Ларина Т. А.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Гидриды переходных металлов в роли кислот и оснований взаимодействуют с органическими субстратами в реакциях, имеющих важное значение в каталитических и биохимических процессах. Водородно-связанные комплексы различных типов являются интермедиатами этих процессов и могут определять направление и селективность реакций, стабилизировать или дестабилизировать образующиеся продукты. Ранее в лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС было проведено систематическое исследование механизмов реакций переноса протона к гидридам переходных металлов (6 – 8 групп) и установлено, что гидриды металлов могут выступать в роли акцепторов протона при образовании водородно-связанных комплексов $MH^{\delta-} \cdots H^{\delta+}X$, которые являются интермедиатами процесса протонирования гидрида металла, приводящего к образованию катионного комплекса с молекулярным водородом $[M(\eta^2-H_2)]^+$. Однако, для гидридов металлов 10 группы такие исследования не проводились.

Многие нейтральные гидриды переходных металлов известны как довольно сильные кислоты, поэтому выдвигалось предположение, что так же как и для органических ХН-кислот, процессу переноса протона от гидридов металлов предшествует образование межмолекулярного водородно-связанного комплекса $MH \cdots B$, где гидридный комплекс металла выступает в качестве донора протона. Было найдено, что катионные гидриды металлов могут выступать в роли доноров протона при образовании ион-молекулярных $[MH]^+ \cdots B$ (B – органическое основание) водородных связей. Однако, образование водородной связи с участием нейтральных гидридов переходных металлов в качестве доноров протона не только не было зафиксировано, но и возможность ее образования ставилась под сомнение. Исследования эффектов металла, лигандного окружения и среды на реакционную способность гидридов в стехиометрических реакциях чрезвычайно актуальны, поскольку могут дать ключ к пониманию сути аналогичных процессов, проходящих в каталитических условиях, что, в итоге, может привести к более эффективному использованию гидридов металлов в органическом синтезе и промышленном катализе.

Цель работы. В настоящей работе поставлены следующие цели:

1) установление возможности и условий образования межмолекулярных водородных связей $M-H \cdots B$ между нейтральными гидридами переходных металлов и основаниями; изучение механизма реакций с переносом протона от гидридов переходных металлов к органическим основаниям; исследование влияния среды;

2) изучение взаимодействия гидридных комплексов переходных металлов 10 группы с протонодонорами, установление их протоноакцепторных свойств и влияния на них атома металла;

3) установление принципиальной возможности образования диводородной связи между двумя гидридами переходных металлов, выступающими в качестве кислоты и основания, и выявление ее роли в реакции переноса протона.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны комплексы $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), азотные основания, фосфиноксиды, гидрид бора (BH_3NEt_3), пинцетные комплексы $(\text{PCP})\text{M}'\text{H}$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{PCP} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}_2)_2$) и фторированные спирты. Исследование проводилось методами ИК и ЯМР спектроскопии при температурах $190 \div 300 \text{ K}$ в средах различной полярности с привлечением квантово-химических расчетов методом функционала плотности¹.

Научная новизна и практическая ценность работы. Впервые доказано образование водородных связей между гидридами переходных металлов $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ как протонодонорами и органическими основаниями (В). Эти межмолекулярные взаимодействия $\text{MH}\cdots\text{B}$ относятся к слабым водородным связям, энтальпии их образования составляют $-2.4 \div -4.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Протонодонорная способность гидридов $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ сопоставима с такими СН-кислотами, как CH_2Cl_2 и CHCl_3 . Показано, что $\text{MH}\cdots\text{B}$ комплексы являются интермедиатами процессов переноса протона от металлокомплекса к органическому основанию. Установлено, что ключевым фактором, определяющим реакционную способность гидридов $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ при переносе протона, является высокая поляризуемость связей М–Н, которые активируются при значительно более низких энергиях взаимодействия по сравнению со связями С–Н. Установлено, что конкурирующие специфические взаимодействия партнеров с растворителем средней полярности ($\text{MH}\cdots\text{S}$, $\text{B}\cdots\text{HS}$) на первой стадии кислотно-основного равновесия превосходят эффект увеличения полярности среды, понижая активность гидридов $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ или оснований и приводя к уменьшению степени переноса протона в сравнении с неполярной средой.

Впервые установлено образование и охарактеризованы диводородные связи (ДВС) гидридов металлов 10 группы $(\text{PCP})\text{M}'\text{H}$ со фторированными спиртами, определены термодинамические параметры этих связей и расстояния $\text{H}\cdots\text{H}$ в комплексах $(\text{PCP})\text{M}'\text{H}\cdots\text{HOR}^F$. Было показано, что протоноакцепторная способность гидридного лиганда изменяется в ряду $\text{Pt} < \text{Ni} < \text{Pd}$.

¹ Квантово-химические расчеты были проведены к.х.н Филипповым О.А.

Впервые установлено образование диводородной связи между двумя гидридами металлов, выступающими в роли кислот и оснований, на примере взаимодействия гидрида вольфрама $\text{CrW}(\text{CO})_5\text{H}$ с гидридами бора BH_3NEt_3 и никеля $(\text{PCP})\text{NiH}$. Показано, что ДВС комплекс типа $\text{MH}\cdots\text{HM}'$ является интермедиатом реакции переноса протона. В отличие от переноса протона в других изученных ранее диводородно-связанных системах, координате реакции в данном случае соответствует линейное движение протона по оси, соединяющей два металлоцентра, через интермедиат, в котором молекула H_2 связывает между собой два атома металла очень необычным $\mu, \eta^{1:1}$ «end-on» образом. Получены кинетические характеристики реакции, свидетельствующие о том, что скорость-определяющей стадией является перенос протона. Процесс сопровождается выделением водорода, а продуктом реакции является биметаллическая ионная пара. Подобные системы являются хорошей моделью для выявления закономерностей активации молекулярного водорода в металлосодержащих Льюисовых парах.

Полученные данные углубляют понимание природы водородной связи и роли водородно-связанных интермедиатов в реакциях переноса протона. Выработанные подходы могут быть использованы для исследования реакций с переносом протона и эффектов среды в разнообразных практически важных стехиометрических и каталитических процессах.

Апробация работы. Материалы исследования докладывались на 5^{ой} Международной школе-конференции по металлоорганической химии (Камерино, Италия, 2005), Международной конференции «Проблемы металлоорганической и координационной химии» (Разуваевские чтения, Нижний Новгород, 2005, 2008, 2010), Международной конференции-встрече «Эксперимент и теория в химии переходных металлов» (Беллатерра, Испания, 2006), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), 9^{ой} Международной конференции по неорганической химии FIGIPAS (Вена, Австрия, 2007), XXIII Международной конференции по металлоорганической химии (Ренн, Франция, 2008), Конференции-конкурсе молодых ученых ИНЭОС РАН (Москва, 2008, 2010), XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009), Международной конференции «Горизонты водородной связи» (Геттинген, Германия, 2011), 1^{ой} Европейской конференции по неорганической химии (Манчестер, Великобритания 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ (в том числе: 3 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК, 12 тезисов в сборниках докладов научных конференций).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста; включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы (172 наименования); содержит 71 рисунок, 21 схему и 34 таблицы.

Работа выполнена в Лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (ОХНМ-1), РФФИ (гранты № 05-03-32415, 08-03-00464, 11-03-01210), гранта президента РФ (МК-314.2010.3) и Соглашения между Российской академией наук и Национальным советом исследований (CNR) Италии.

Автор выражает искреннюю благодарность проф. Л.М. Эппштейн, доктору М. Перуцchini и доктору А. Россин (ICCOM CNR, Италия), к.х.н. Е.И. Гуцулу и к.х.н. О.А. Филиппову за участие в обсуждении результатов.

Основное содержание работы

Во введении обозначена актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены свойства гидридов переходных металлов как протонодоноров и протоноакцепторов при образовании водородной связи и в процессах переноса протона, а также влияние природы и свойств растворителя на перенос протона в органических и металлоорганических системах.

2 Обсуждение результатов

2.1 Водородные связи гидридных комплексов переходных металлов $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) с органическими основаниями и перенос протона

2.1.1 Водородные связи $\text{MH}\cdots\text{B}$

В данной главе представлены результаты исследования взаимодействия гидридов $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ (**1a** $\text{M} = \text{Mo}$, **1b** $\text{M} = \text{W}$; $\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) с основаниями (**B**) различной природы: триоктилфосфиноксид ($((\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}, \text{O}_3\text{P}=\text{O})$, гексаметилфосфорамид $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}$, ГМФА), пиридин (**Py**) и триэтиламин (Et_3N). Изучение взаимодействия гидридов **1** с основаниями проводилось методом ИК спектроскопии ($190 \div 300 \text{ K}$) в областях валентных колебаний ν_{MH} , ν_{CO} , а для фосфиноксидов ν_{PO} , в гексане в комбинации с квантово-химическими расчетами. Спектральные изменения во всех трех областях свидетельствуют об образовании водородных связей **1** с фосфиноксидами $\text{MH}\cdots\text{OPR}_3$ (Схема 1).

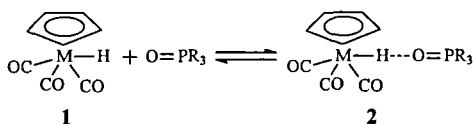


Схема 1

Так, в избытке фосфиноксидов, добавленных к раствору гидрида **1** в гексане, наблюдается новая низкочастотная полоса поглощения в области валентного колебания ν_{MH} ($\Delta\nu_{\text{MH}} = -15 \div -28 \text{ см}^{-1}$) (Рисунок 1а). В области ν_{PO} при добавлении избытка **1** к раствору фосфиноксида появляется низкочастотная полоса ν_{PO} ($\Delta\nu_{\text{PO}} = -12 \div -14 \text{ см}^{-1}$) (Рисунок 1б), как и при образовании водородных связей с OH- и NH-кислотами.

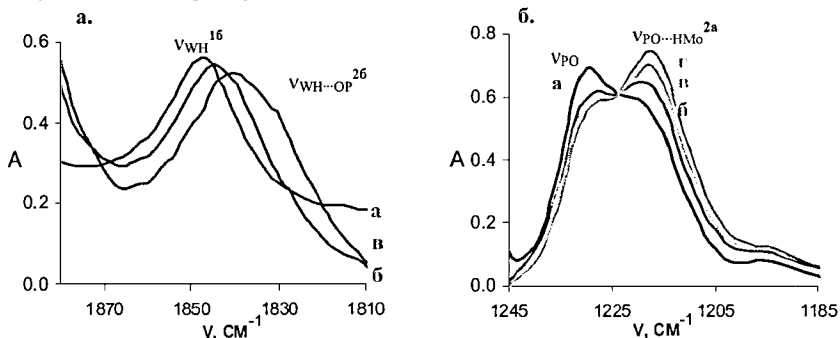


Рисунок 1. а. ИК спектры в области ν_{MH} **16** (0.0025 М – а) в присутствии O_3PO (0.0125 М – б, 0.025 М – в). Гексан, 290 К, $l = 0.12 \text{ см}$;
б. ИК спектры в области ν_{PO} ГМФА (0.005 М – а) в присутствии **1a** (0.1 М) при 290 К – б, 270 К – в, 260 К – г. Гексан, $l = 0.12 \text{ см}$.

В области валентных колебаний карбонильных групп образование комплекса $\text{MH}\cdots\text{V}$ приводит к появлению низкочастотных полос ($\Delta\nu_{\text{CO}} = -4 \div -12 \text{ см}^{-1}$). При увеличении концентрации и понижении температуры интенсивность низкочастотных полос растет, что свидетельствует о смещении равновесия в сторону образования водородно-связанных комплексов (Схема 1). В присутствии пиридина спектральные изменения менее выражены, наблюдается уширение полос и низкочастотные плечи, что связано с меньшими значениями констант комплексообразования. Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ = -2.4 \div -4.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) свидетельствуют об образовании слабых водородных связей. Протонодонорные свойства данных гидридов ($P_i = 0.44$ для **1a** и 0.35 для **1б**)² сопоставимы со свойствами таких СН-кислот, как CH_2Cl_2 ($P_i = 0.25$), CHCl_3 ($P_i = 0.36$).

Результаты квантово-химических расчетов комплексов **1**·В, где В = Ру, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (Me_3N), $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ (Me_3PO), проведенных методом DFT/M05, показывают, что межмолекулярные взаимодействия $\text{MH}\cdots\text{V}$ проявляют свойства, характерные для водородных связей. Расстояние гетероатом-водород в комплексах типично для слабых водородных связей и короче, чем для близких по прочности водородных связей $\text{CH}\cdots\text{V}$.

² Протонодонорная способность гидридов **1** рассчитана по правилу факторов Иогансена: $P_i = \Delta H_{ij} \cdot (\Delta H_{11} \cdot E_j)^{-1}$, где P_i – фактор кислотности протонодонора, ΔH_{ij} – экспериментально определенная энтальпия образования водородной связи, ΔH_{11}° – энтальпия образования водородной связи для стандартной пары фенол – диэтиловый эфир в выбранном растворителе, E_j – фактор основности протоноакцептора.

Строение фрагмента М–Н…В близко к линейному ($166 \div 178^\circ$). Связь М–Н удлиняется при образовании Н-комплекса, что приводит к низкочастотному смещению соответствующих валентных колебаний, например, для $1\text{-Me}_3\text{N}$ $\Delta\nu_{\text{МН}} = -48 \div -56 \text{ см}^{-1}$. При образовании водородной связи полосы ν_{CO} смещаются в низкочастотную область, причем величины смещения $\Delta\nu_{\text{CO}}$ для комплексов молибдена больше, чем для аналогичных комплексов вольфрама, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Образование Н-комплекса приводит к росту отрицательного заряда (q) на гетероатоме основания ($\Delta q(\text{X}) = -0.006 \div -0.024$), а также к увеличению частичного положительного заряда на атоме водорода, связанном с металлом ($\Delta q(\text{H}_\text{М}) = 0.053 \div 0.084$). Такие изменения аналогичны изменениям в молекулах протодоноров и протонакцепторов при образовании водородных связей. Сравнение водородно-связанных комплексов МН…В и $\text{Hal}_3\text{CH}\cdots\text{B}$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$; $\text{B} = \text{Py}, \text{NR}_3$) показывает, что поляризация связей С–Н и М–Н при образовании водородной связи возрастает аналогичным образом. Однако, в случае МН-кислот эти значения достигаются при значительно меньших энергиях донирования электронов с неподеленной пары основания на НСМО кислоты $\text{pB:} \rightarrow \sigma^*_{\text{ХН}}$, что свидетельствует о более легкой активации МН-связи и обуславливает легкость переноса протона в этих системах.

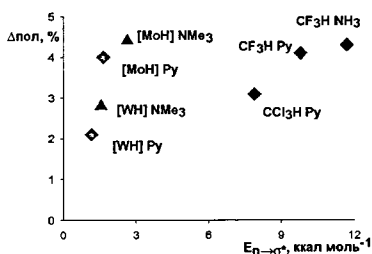


Рисунок 2. Зависимость увеличения поляризации связи ХН протодоноров от энергии донирования $\text{pB:} \rightarrow \sigma^*_{\text{ХН}}$ в водородно-связанных комплексах гидридов **1** и галлометанов CF_3H , CCl_3H ³ с азотными основаниями.

Анализ электронной плотности методом «Атомы в молекулах» (АМ) показывает наличие критической точки (3,–1) между атомом водорода гидрида металла и электроотрицательным атомом основания (N или O), что свидетельствует об образовании водородной связи. Значения эллиптичности связей ($\epsilon = 0.01 \div 0.07$) демонстрируют линейный характер пути связывания атома водорода гидридов **1** и электроотрицательного атома оснований. Энергии М–Н…В связей, полученные методом АМ $E_{\text{конт}}$ ⁴ = $-2.1 \div -3.8$

³ I.V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody, F. Weinhold *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5973-5987

⁴ $E_{\text{конт}} = \frac{1}{2} V(r)$, где $V(r)$ – плотность потенциальной энергии в соответствующей критической точке (3,–1).

ккал·моль⁻¹, близки к ΔE_{BSSE} ($-1.7 \div -4.1$ ккал·моль⁻¹) и изменяются в ряду $\text{Ru} < \text{Me}_3\text{N} < \text{Me}_3\text{PO}$, согласуясь с экспериментальными значениями энтальпии образования водородных связей ($-2.4 \div -4.3$ ккал·моль⁻¹).

Таким образом, впервые зафиксировано и охарактеризовано образование водородной связи между нейтральным гидридом металла, выступающим в качестве донора протона, и органическими основаниями. Водородные связи являются слабыми, протондонорная способность гидридов **1** сопоставима с такими СН-кислотами, как CH_2Cl_2 и CHCl_3 .

2.1.2 Перенос протона от гидридов переходных металлов к органическим основаниям

Высокая поляризуемость связи М–Н в комплексах $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ обуславливает легкость переноса протона, который наблюдается в гексане при взаимодействии гидридов **1** с 10-тикратным избытком ГМФА при низкой температуре. В этих условиях в ИК спектрах кроме полос валентных колебаний карбонильных групп исходных гидридов **1** и Н-комплексов **2**, появляются новые полосы ν_{CO} в низкочастотной области при 1894 и 1776 см⁻¹ для молибдена и 1890 и 1772 см⁻¹ для вольфрама, относящиеся к ν_{CO} ионных комплексов **3** (Рисунок 3). Таким образом, при низких температурах в равновесии находятся три формы: исходный гидрид **1**, водородно-связанный комплекс **2** и ионная пара **3** (Схема 2).

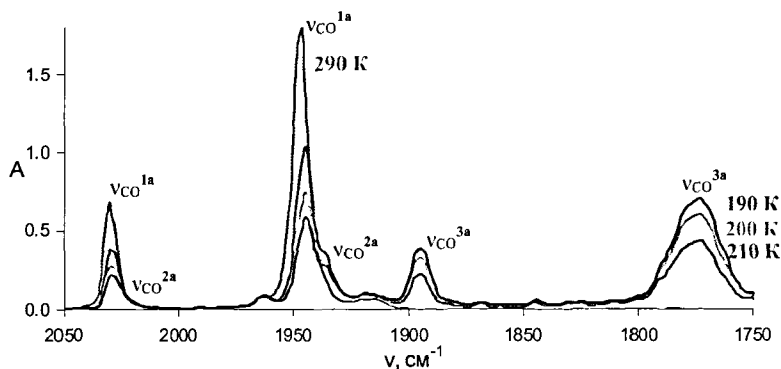


Рисунок 3. ИК спектры в области ν_{CO} **1a** (0.001 М) в присутствии ГМФА (0.01 М). Гексан, $l = 0.12$ см.

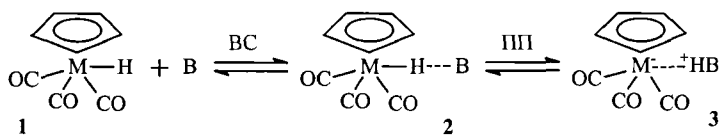


Схема 2

Термодинамические параметры процесса переноса протона, полученные из температурной зависимости констант равновесия соответствующих стадий (Таблица 1), свидетельствуют о двухъямном энергетическом профиле реакции, в котором первый минимум принадлежит Н-комплексам $MH \cdots B$, а второй, энергетически более выгодный, – ионным парам $M \cdots ^+NB$. Перенос протона более выгоден в случае **1a**, что согласуется с его большей кислотностью по сравнению с **1b**.

Таблица 1. Термодинамические параметры процесса переноса протона от гидридов металлов **1** к ГМФА.

			BC	ПП ^a	Σ
	pK_a	P_i	ΔH° (ккал·моль ⁻¹) / ΔS° (кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)		
1a	13.9	0.44	-3.2±0.6 / -10±2	-6.3 / -25.3	-9.7±0.9 / -35±5
1b	16.1	0.35	-2.4±0.6 / -5±2	-5.8 / -24.3	-7.8±0.3 / -30±1

^a Рассчитано по разнице между $\Delta H^\circ_{\Sigma}/\Delta S^\circ_{\Sigma}$ и $\Delta H^\circ_{BC}/\Delta S^\circ_{BC}$.

Несмотря на то, что константы образования водородных связей пиридина с гидридами **1** ниже, чем в случае фосфиноксидов, низкотемпературный перенос протона к пиридину протекает легче, о чем свидетельствуют более высокие константы равновесия. Так, например, при 190K $K_E = [M \cdots ^+NB] \cdot ([MH] \cdot [B])^{-1}$ составляет 72 M⁻¹ для системы **1a**/Py по сравнению с 53 M⁻¹ для **1a**/ГМФА.

По данным квантово-химических расчетов перенос протона от гидрида металла к азотному основанию проходит линейно по пути водородной связи M–H–N, с образованием ионной пары $M \cdots ^+HN$. Энергетические барьеры переноса протона для пар **1a**/Py, **1b**/Py, **1a**/Me₃N и **1b**/Me₃N, рассчитанные как разница энергий переходного состояния (ПС) и водородно-связанного комплекса $\Delta E_a = E_{ПС} - E_{BC}$, составляют 8,9, 10,9, 4.7 и 6.2 ккал·моль⁻¹, соответственно (Рисунок 3). Высота барьера в случае **1a** ниже, чем для **1b**, что согласуется с его депротонированием в более мягких условиях. Барьер переноса протона к более сильному основанию триметиламину на 2.2 ккал·моль⁻¹ ниже, чем к пиридину. Только для самой прочной системы **1a**/Me₃N ионная форма энергетически более выгодна в газовой фазе.

Продукт переноса протона – ионный комплекс **A** (Рисунок 4), стабилизированный водородной связью $M \cdots ^+HN$, – может превращаться в комплексы **Б** и **В**. Ионная пара **Б**, стабилизированная водородной связью с одной из карбонильных групп $NH^+ \cdots OC$, найдена только для $[Ru]^{+}$. Ионная пара **В** также образована за счет водородной связи с атомом металла $M \cdots ^+HN$, но отличается от **A** расположением протонированного основания. На основании данных ИК спектроскопии мы предполагаем образование наиболее энергетически выгодной ионной пары **В**.

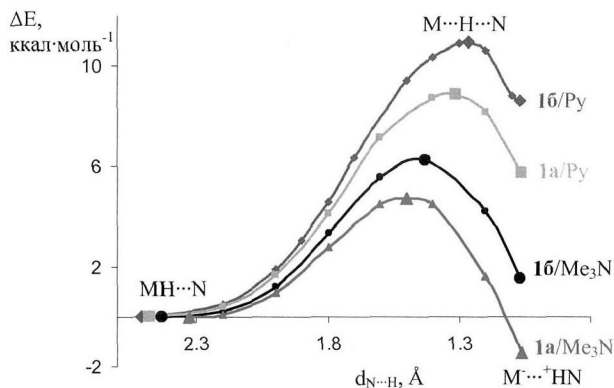


Рисунок 3. Энергетический профиль процесса переноса протона от **1** к азотным основаниям в газовой фазе.

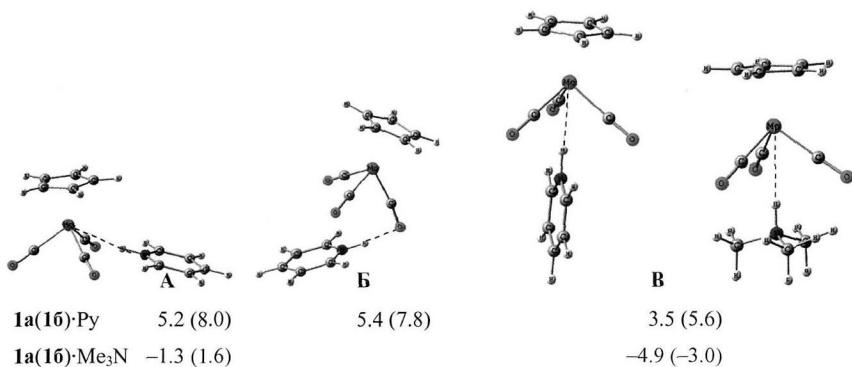


Рисунок 4. Структуры и энергии образования ($\Delta E_{зpe}$ в ккал·моль⁻¹, относительно нейтральных реагентов) водородно-связанных ионных пар между $[\text{CrM}(\text{CO})_3]^-$ и $[\text{PyH}]^+$ и $[\text{Me}_3\text{NH}]^+$.

2.2 Влияние растворителя на перенос протона от $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ к органическим основаниям

Для исследования влияния растворителя на процесс переноса протона от гидридов

	P_i / E_f	α / β ⁵	ϵ , 298 K	металлов к органическим основаниям
Гексан	- / -	0.4 / 0.3	1.89	выбраны растворители различной полярности
ТГФ	- / 1.04	0.9 / 5.3	7.58	(диэлектрической проницаемости, ϵ) и
ДХМ	0.25 / -	1.1 / 1.9	8.93	способности к образованию водородных
CH_3CN	- / 0.75	1.7 / 4.7	35.94	

⁵ Параметры водородной связи доноров (α) и акцепторов (β) протона; Hunter, C. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 5310–5324

связей в качестве протонодоноров (P_i / α) и протоноакцепторов (E_j / β) – гексан, дихлорметан (ДХМ), тетрагидрофуран (ТГФ) и ацетонитрил.

Расчет энергии молекулярных и ионных водородно-связанных комплексов, а также переходных состояний процесса переноса протона для систем I/Py и I/Me_3N в различных растворителях проведен методом CPCM (континуальная теория реактивного поля) с использованием геометрий, полученных в газовой фазе. Структура ионной пары типа **B** была принята в качестве продукта переноса протона. Рисунок 5 графически иллюстрирует влияние полярности растворителя на примере системы **1a**/ Py .



Рисунок 5. Энергетический профиль переноса протона от **1a** к пиридину в газовой фазе и различных растворителях.

При переходе от газовой фазы к раствору энергетический минимум, соответствующий водородно-связанному комплексу, становится менее выраженным (ΔE_{BC} уменьшается на 4 ккал·моль⁻¹). Второй минимум, принадлежащий ионной паре, становится более глубоким с увеличением полярности среды в ряду гексан < ТГФ $\approx$ ДХМ < ацетонитрил. Барьер переноса протона при переходе от газовой фазы к раствору и с ростом полярности растворителя немного понижается (< 2 ккал·моль⁻¹), достигая минимума в наиболее полярном CH_3CN в соответствии с ионным характером переходного состояния. Низкий барьер переноса протона от **1** к триметиламину (< 5 ккал·моль⁻¹) и высокая энергия стабилизации ионной пары ($8 \div 13$ ккал·моль⁻¹) показывают возможность протекания реакции в любом растворителе, что соответствует экспериментальным данным.

Степень переноса протона χ (%) = $(1 - [MН]/C(MН)) \cdot 100$ к органическим основаниям (Рисунок 6) и значения констант равновесия K_{Σ} (Таблица 2) в зависимости от растворителя изменяются для I/Py в ряду ТГФ < ДХМ $\ll$ гексан < ацетонитрил; для $I/ГМФА$: ДХМ < ТГФ $\ll$ гексан < ацетонитрил. Результаты расчёта методом CPCM и эксперимента согласуются только в случае неполярного гексана и сильно полярного

ацетонитрила. Для растворителей средней полярности, ТГФ и ДХМ, полученные значения K_{Σ} существенно меньше, чем в гексане (Таблица 2). Таким низким значениям K_{Σ} соответствуют положительные значения свободной энергии реакции, что приводит к необходимости использования больших избытков оснований для смещения равновесия в сторону ионных форм. Величины K_{Σ} (или ΔG_{Σ}) зависят от природы основания: в ТГФ K_{Σ} 1/ГМФА > 1/Ру, а в ДХМ 1/ГМФА < 1/Ру. В первом случае ряд коррелирует с уменьшением протоноакцепторной способности оснований В (E_j); в последнем с увеличением кислотности сопряженных кислот ($pK_a(BH^+)$).

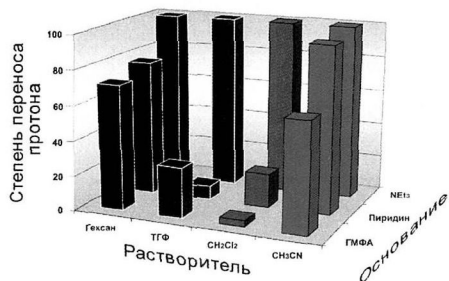


Рисунок 6. Степень переноса протона от гидрида **1a** в зависимости от используемого основания и растворителя.

Таблица 2. Константы равновесия переноса протона (K_{Σ}) и свободные энергии реакции (ΔG_{Σ}) в различных растворителях ($T = 190\text{ K}$).

		ТГФ	ДХМ	Гексан
$K_{\Sigma} = [M \cdots^+NB]/([MN] \cdot [B]), M^{-1}$				
ГМФА	1a	8.4 ± 1.3	0.7 ± 0.1	53 ± 2
	1b	0.16 ± 0.01	нет ПП ^a	23 ± 1
Ру	1a	1.8 ± 0.2	5 ± 2	72 ± 1
	1b	нет ПП ^a	$(5.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	32 ± 4
$\Delta G_{\Sigma, 190\text{ K}}, \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$				
ГМФА	1a	-0.8 ± 0.1	0.14 ± 0.08	-1.5 ± 0.2
	1b	0.70 ± 0.01	нет ПП ^a	-1.2 ± 0.1
Ру	1a	-0.22 ± 0.04	-0.6 ± 0.1	-1.6 ± 0.1
	1b	нет ПП ^a	1.09 ± 0.03	-1.3 ± 0.5

^a перенос протона не происходит при избытках основания вплоть до 200 эквивалентов

Такие изменения положения кислотно-основного равновесия объясняются различными специфическими взаимодействиями между растворителем и участниками реакции (Схема 3).

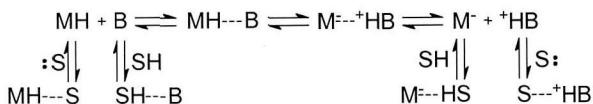


Схема 3

В зависимости от полярности растворителя, частицы ионной природы могут существовать как сольватно-разделенные или контактные ионные пары. В наиболее полярном растворителе ацетонитриле положение и полуширина ($\Delta\nu_{1/2}$) полос ν_{CO} анионов **3а** и **3б** не зависят от противоиона, что доказывает образование сольватно-разделенных ионных пар. В случае ТГФ и ДХМ продуктом переноса протона от **1** к основаниям является контактная ионная пара, стабилизированная водородной связью $\text{M}^{\cdots+} \text{HN}$, что приводит к различным положениям ν_{CO} **3а** и **3б** и их $\Delta\nu_{1/2}$ в ИК спектрах в присутствии разных катионов. Таким образом, в ТГФ и ДХМ взаимодействие между заряженными частицами оказывается сильнее, чем ион-молекулярное взаимодействие с растворителем.

Важное влияние на положение равновесия (Схема 3) оказывают специфические межмолекулярные взаимодействия молекул растворителя с исходными реагентами (**1** и органическими основаниями). При переходе из «инертного» гексана в другие растворители наблюдается низкочастотный сдвиг ($-7 \div -18 \text{ см}^{-1}$) и уширение полос ν_{CO} (**1**) и рост их интегральной интенсивности в ряду: гексан $\ll$ ацетонитрил $<$ ТГФ $<$ ДХМ. Такая последовательность коррелирует со способностью растворителей к образованию водородных связей в качестве СН-кислот. Взаимодействия $\text{CH} \cdots \text{OC}$ между растворителем и **1** присутствуют даже в тех растворителях, которые принято считать акцепторами протона (ТГФ, ацетонитрил), что показано квантово-химическими расчетами. Энергия этих взаимодействий составляет $-1.5 \div -2.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и лишь немногим уступает энергиям $\text{MH} \cdots \text{B}$ связей.

Но главными межмолекулярными взаимодействиями, препятствующими переходу протона в ТГФ и ДХМ, являются, согласно полученным экспериментальным и расчетным данным, водородные связи $\text{SH} \cdots \text{B}$ (SH хлористый метилен) и $\text{MH} \cdots \text{S}$ (S = N ацетонитрила или O ТГФ) (Схема 3). Например, наиболее сильный акцептор протона ТГФ ($E_j = 1.04$) образует комплексы $\text{MH} \cdots \text{O}$ с **1а** и **1б** ($\Delta H^\circ = -2.6$ и $-2.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно, в гексане) по прочности сравнимые с $\text{MH} \cdots \text{B}$. Энтальпии образования Н-комплексов ДХМ с ГМФА и пиридином, составляют -2.0 и $-1.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. Н-комплексы с растворителями $\text{SH} \cdots \text{B}$ и $\text{MH} \cdots \text{S}$ конкурируют с $\text{MH} \cdots \text{B}$, что объясняет зависимость K_2 или

степени переноса протона от природы основания/кислоты/растворителя. Таким образом, конкурирующие взаимодействия **1** и органических оснований с растворителем на первой стадии, блокирующие образование активных интермедиатов реакции, понижают активность гидридов **1** или оснований в реакции переноса протона.

2.3 Диводородные связи с гидридными комплексами переходных металлов 10 группы (PCP)M'H (M' = Ni, Pd, Pt)

С целью установления условий образования, спектральных и энергетических характеристик диводородных связей (ДВС) гидридов металлов 10 группы проведено спектральное исследование взаимодействия изоструктурных гидридных комплексов (PCP)M'H (**4**, M' = Ni (**a**), Pd (**б**), Pt (**в**); PCP = 2,6-C₆H₃(CH₂P^tBu₂)₂) с фторированными спиртами (HOR^F = CF₃CH₂(OH) (ТФЭ); (CF₃)₂CH(OH) (ГФИП)).

При взаимодействии HOR^F с гидридами **4** в толуоле образуется диводородно-связанный комплекс M—H^{δ-}...H^{δ+}—OR^F (**5**, Схема 4). При этом наблюдается появление новой низкочастотной широкой полосы валентного колебания связанной OH-группы, ν_{OH^{связ}}. В спектрах ЯМР ¹H в толуоле-d₈ образование водородно-связанного комплекса **5** с ТФЭ приводит к смещению гидридного резонанса M'H в сильное поле (Δδ = -0.3 ÷ -0.5 м.д.) и уменьшению времени продольной спин-решеточной релаксации T_{1min} в 1.8 ÷ 2.4 раза (Таблица 3), что, согласно установленным ранее критериям, означает образование водородной связи именно с гидридным лигандом.

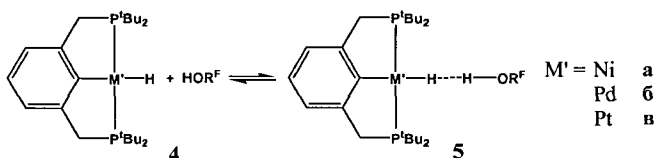


Схема 4

Расстояния H...H в ДВС комплексах **5** оценены из данных T_{1min} и составляют 1.85 ÷ 2.20 Å (Таблица 3), что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов двух атомов водорода (2.4 Å) и сопоставимо с найденными ранее для других диводородно-связанных комплексов.

Из температурной зависимости константы образования диводородно-связанного комплекса **5** получены термодинамические параметры и оценена протонакцепторная способность (E_p) гидридных лигандов комплексов **4** (Таблица 4). Полученные величины факторов основности E_p свидетельствуют о том, что протонакцепторная способность гидридов **4** изменяется в ряду Pd > Ni >> Pt.

Таблица 3. ^1H ЯМР спектральные характеристики гидридов 4 и их комплексов с ТФЭ 5.

	NiH		PdH		PtH	
	4a	5a	4б	5б	4в	5в
T, K ^a	210	220	190	230	200	220
δ , м.д. ^б	-9.7	-10.0	-3.8	-4.2	-1.4	-1.9
$T_{1\text{min}}$, мс	583	244	400	220	965	528
$d_{\text{H-H}}$, Å ^б	—	1.85	—	1.90	—	2.20

^a температура, при которой достигается минимальное значение времени продольной спин-решеточной релаксации T_1 гидридного резонанса; ^б положение гидридного резонанса при данной температуре

Таблица 4. ИК спектральные и термодинамические характеристики диводородно-связанных комплексов 5 и факторы основности гидридного лиганда.

гидрид	HOR ^F	$\Delta\nu_{\text{OH}}$, см ⁻¹	ΔH , ккал·моль ⁻¹	ΔS , кал·моль ⁻¹ ·K ⁻¹	E_f
4a	ТФЭ	-113	-2.5±0.2	-4±1	0.71
4б	ТФЭ	-152	-3.2±0.5	-9±2	0.89
4в	ТФЭ	-62	-1.4±0.2	-3±1	0.41
	ГФИП	-80	-1.8±0.3	-1±1	

Взаимодействие гидридов 4 с ТФЭ приводит к нестандартным изменениям в ИК спектрах в области валентных колебаний связей ν_{MH} . В присутствии ТФЭ наблюдается появление новых высокочастотных полос ν_{MH} : $\nu_{\text{PtH}} = 1910 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu_{\text{PtH}} = 21 \text{ см}^{-1}$), $\nu_{\text{NiH}} = 1769 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu_{\text{NiH}} = 30 \text{ см}^{-1}$) и $\nu_{\text{PdH}} = 1752 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu_{\text{PdH}} = 34 \text{ см}^{-1}$). Интересно отметить, что величины высокочастотных смещений полос ν_{MH} при образовании ДВС ($\Delta\nu_{\text{PtH}} \ll \Delta\nu_{\text{NiH}} < \Delta\nu_{\text{PdH}}$) коррелируют с увеличением протоноакцепторной способности гидридного лиганда E_f .

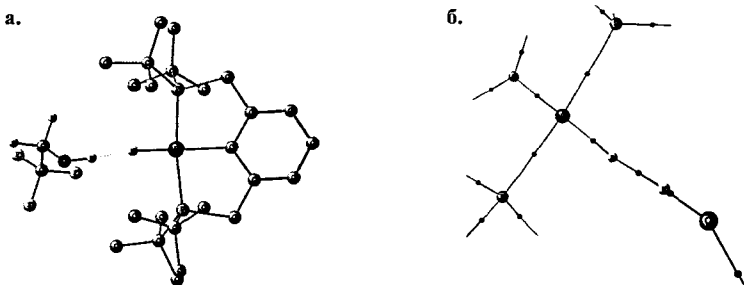


Рисунок 7. а. Оптимизированная геометрия диводородно-связанного комплекса 5a (PCP)NiH...ТФЭ. На рисунке не приведены атомы водорода, принадлежащие трет-бутильным группам;

б. Фрагмент молекулярного графа комплекса 5a. • - критические точки связей (3,-1).

$$^6 d_{\text{H-H}} = 5.817 \cdot \left[\nu \left(\frac{1}{T_{1\text{min}}^{\text{свсв}}} - \frac{1}{T_{1\text{min}}^{\text{свсв}}} \right) \right]^{\frac{1}{6}}, \text{ где } d_{\text{H-H}} - \text{расстояние между взаимодействующими атомами водорода (Å), } \nu - \text{рабочая частота прибора (МГц), } T_{1\text{min}}^{\text{свсв}} - \text{время релаксации гидридного резонанса водородно-связанного комплекса (с), } T_{1\text{min}}^{\text{свсв}} - \text{время релаксации гидридного резонанса исходного комплекса (с)}$$

Квантово-химические расчеты (DFT/B3LYP и DFT/M06) дают представление о строении комплексов **5** (Рисунок 7). Расстояние H...H в оптимизированных комплексах **5** находится в диапазоне 1.535 ÷ 1.550 Å, а угол O-H...H (160 ÷ 175°) близок к линейному (Рисунок 7а), что характерно для диводородно-связанных комплексов. При образовании ДВС комплексов **5** происходит удлинение M-H ($\Delta d_{M-H} = 0.003 \div 0.005$ Å) и O-H ($\Delta d_{O-H} = 0.019 \div 0.021$ Å) связей. Образование водородно-связанного комплекса приводит к перераспределению электронной плотности во взаимодействующих молекулах. Происходит уменьшение частичного отрицательного заряда на атоме металла ($\Delta q(M) = 0.081 \div 0.088$) и увеличение частичного отрицательного заряда на гидридном водороде ($\Delta q(H_M) = -0.077 \div -0.109$). Анализ электронной плотности методом АМ показывает наличие критической точки (3,-1) между атомами водорода гидрида **4** и спирта, что свидетельствует об образовании диводородной связи (Рисунок 7б). Несмотря на удлинение связи M-H при образовании ДВС комплекса расчет подтверждает наблюдаемое экспериментально высокочастотное смещение полос ν_{MH} , что нехарактерно для образования ДВС и, по видимому, является особенностью поведения гидридов металлов 10 группы.

Таким образом, впервые было показано, что гидриды металлов 10 группы **4** с OH-протонодонорами образуют диводородно-связанные комплексы, прочность которых уменьшается в ряду Pd > Ni > Pt.

2.4 Диводородно-связанные комплексы между двумя гидридами и перенос протона

Установление возможности образования ДВС между двумя гидридами и выяснение их роли в процессе переноса протона являлось одной из задач данного исследования. В качестве протонодонора нами выбран гидрид вольфрама **1б**, а в качестве протоноакцепторов – BH_3NEt_3 и гидрид никеля **4а**.

BH_3NEt_3 является слабым акцептором протона ($E_j = 0.53$). Взаимодействие **1б** с BH_3NEt_3 приводит к образованию ДВС комплекса $WH \cdots HBH_2NEt_3$, что вызывает появление новых низкочастотных полос ν_{MH} ($\Delta \nu_{MH} = -20$ см⁻¹) и ν_{CO} ($\Delta \nu_{CO} = -4 \div -8$ см⁻¹) (Рисунок 8). Такие спектральные изменения сопоставимы с изменениями в присутствии фосфиноксидов. Энергия образования слабого ДВС комплекса $WH \cdots HB$, рассчитанная с помощью правила факторов Иогансена ($\Delta H^\circ = -1.1$ ккал·моль⁻¹), хорошо согласуется с энергией, полученной из температурной зависимости констант равновесия по методу Вант-Гоффа ($\Delta H^\circ = -1.0 \pm 0.1$ ккал·моль⁻¹).

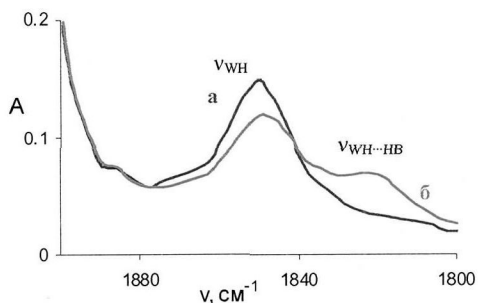


Рисунок 8. ИК спектр в области ν_{WH} **16** (0.05 М – а) в присутствии BH_3NEt_3 (0.5 М – б). Гексан, 290 К, $l = 0.12$ см.

Взаимодействие гидрида вольфрама **16** с гидридом никеля **4a** также приводит к образованию диводородной связи, которую можно наблюдать при низких температурах методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии. Изменения полос ν_{WH} в ИК спектрах и гидридного резонанса в спектрах ЯМР ^1H аналогичны найденным для взаимодействия **4** с ТФЭ, однако менее выражены. Так, в ИК спектрах при эквимолярном соотношении реагентов в ТГФ при низкой температуре наблюдается увеличение интенсивности полосы валентного колебания ν_{NiH} при 1739 см^{-1} , а увеличение избытка гидрида вольфрама до $4 \div 12$ эквив. приводит к появлению новой высокочастотной полосы валентного колебания ν_{NiH} при 1750 см^{-1} ($\Delta\nu_{\text{NiH}} = 11\text{ см}^{-1}$). Наблюдаемое уменьшение времени релаксации гидридного сигнала T_{imin} позволило определить расстояние $\text{H}\cdots\text{H}$ равное $2.09\text{ \AA}$, что существенно больше, чем в комплексе с ТФЭ, но, как и в других ДВС комплексах, оно меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов водорода. При измерении спектров гидрида, в котором атом водорода связи Ni-H заменен на дейтерий, в области валентных колебаний ν_{NiD} ($\nu_{\text{NiD}} = 1257\text{ см}^{-1}$) в присутствии $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$ также появляется новая высокочастотная полоса $\nu_{\text{NiD}}^{\text{связ}}$ ($\Delta\nu_{\text{NiD}} = 23\text{ см}^{-1}$), наблюдаемая в виде плеча при избытке комплекса **16**. Энергия образования комплекса $\text{WH}\cdots\text{HNi}$, оцененная по правилу факторов, составляет $\Delta H^\circ = -1.0\text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ в толуоле.

Структура ДВС комплекса **6**, полученная из квантово-химических расчетов (DFT/M05), показывает, что гидридный лиганд комплекса **4a** связан с гидридным лигандом и одним из атомов водорода Cr-кольца комплекса **16** (Рисунок 9a). Анализ электронного строения комплекса **6** методом АМ показал наличие двух критических точек (3,-1) между взаимодействующими атомами водорода (Рисунок 9б). Рассчитанные энергии $\text{H}\cdots\text{H}$ связей составляют -0.67 и $-1.48\text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ для $\text{NiH}\cdots\text{HW}$ и $\text{NiH}\cdots\text{HC}$ соответственно, в согласии с большей длиной связи $\text{NiH}\cdots\text{HW}$ по сравнению с $\text{NiH}\cdots\text{HC}$

(2.58 и 2.16 Å соответственно). Несмотря на более сильное связывание с СН протоном, дальнейшее взаимодействие и перенос протона идет по связи W–H из-за её меньшей прочности и большей поляризуемости.

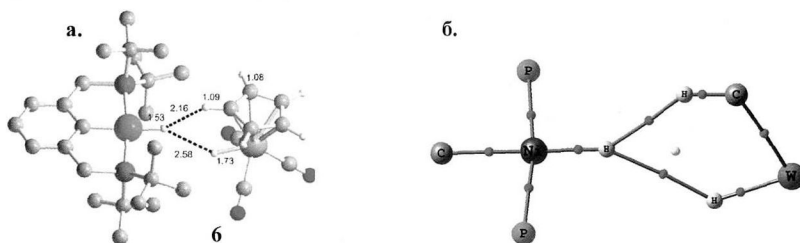


Рисунок 9. а. Оптимизированная геометрия ДВС комплекса **6**. Ni – оранжевый, W – голубой, P – фиолетовый, C – серый, O – красный, H – светло-серый; б. Фрагмент молекулярного графа комплекса **6**. • – критические точки связей (3,-1), - кольцевые критические точки (3,+1).

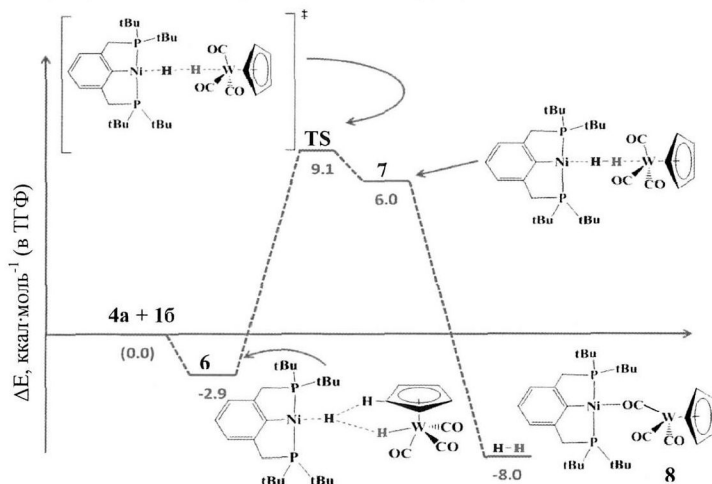


Рисунок 10. Энергетический профиль реакции между **4a** и **16** (DFT/M05 в ТГФ).

Результаты квантово-химического расчета поверхности потенциальной энергии реакции (Рисунок 10) показали существование локальных минимумов, соответствующих ДВС комплексу **6**, ионному комплексу **7** (Рисунок 11) и продукту выделения водорода **8** (Рисунок 13). Координате реакции в данном случае соответствует линейное движение протона по оси, соединяющей два металлоцентра. Структура переходного состояния **TS** близка к структуре следующего интермедиата **7**, который содержит мостиковый диводородный лиганд (Рисунок 11). Этот ионный интермедиат зафиксирован в ИК

спектре при 190 К по появлению полос ν_{CO} (1889 и 1770 cm^{-1}) связанного аниона вольфрама $[\text{CrW}(\text{CO})_3]^-$, входящего в состав ионной пары 7. При этом удлинённая молекула H_2 связывает между собой два атома металла очень необычным $\mu, \eta^{1:1}$ “end-on” образом, тогда как при переходе протона от ОН кислот к гидридам переходных металлов 6 – 8 групп установлено образование комплексов с молекулярным водородом со структурой $\eta^2\text{-H}_2$ (“side-on”).

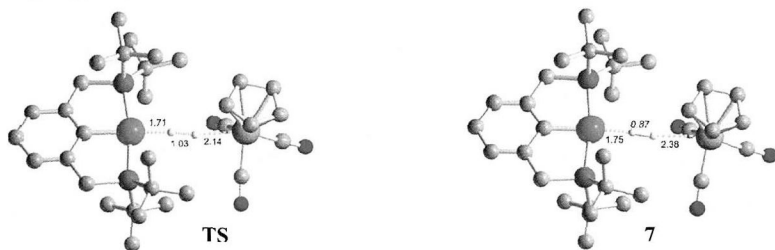


Рисунок 11. Оптимизированная геометрия переходного состояния TS и интермедиата 7.

Стоит заметить, что при взаимодействии гидрида вольфрама 16 с дейтеридом никеля 4a-d₁ дейтерообмен не наблюдается (в ИК спектре не появляется полоса ν_{NiH}). Это подтверждает механизм с участием $\mu, \eta^{1:1}\text{-H}_2(\text{HD})$ интермедиата 7 (а не $\eta^2\text{-H}_2(\text{HD})$), поскольку $\eta^2\text{-HD}$ комплекс является ключевым интермедиатом дейтерообмена.

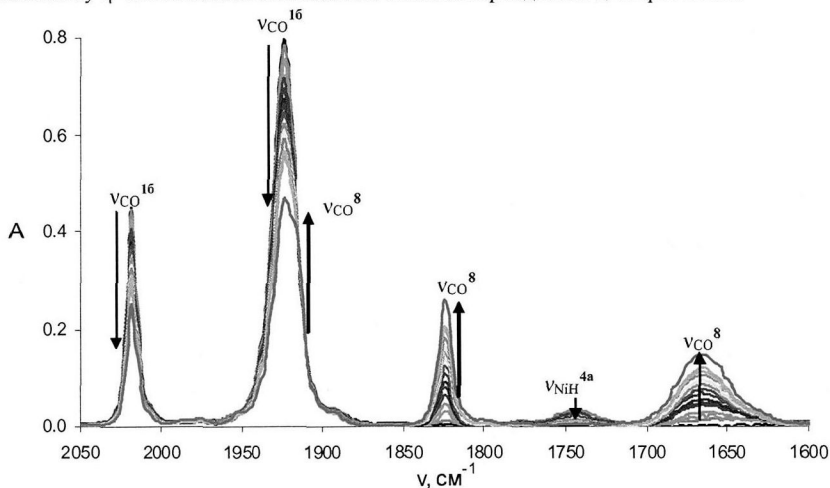


Рисунок 12. ИК мониторинг реакции 16 (0.013 M) с гидридом 4a (0.01 M). ТГФ, 306 К, спектры записаны с интервалом 10 мин, $l = 0.01$ см.

Комплекс **7** легко теряет молекулу водорода и трансформируется в стабильный продукт реакции **8** при температуре выше 230 К. В ИК спектрах полосы валентных колебаний карбонильных групп продукта **8** проявляются при 1666, 1825 и 1917 см^{-1} . Реакция подчиняется уравнению скорости второго порядка $-d(\mathbf{16})/dt = k_{\text{obs}}[\mathbf{4a}][\mathbf{16}]$. Экспериментальные и теоретические данные показывают, что скорость-определяющей стадией процесса является перенос протона. Исследования кинетики образования комплекса **8** (Рисунок 12) в ТГФ при различных температурах позволили определить значения энтальпии и энтропии активации: $\Delta H^\ddagger = 8.7 \pm 0.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -41 \pm 3 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Свободная энергия активации при 298 К составляет $\Delta G^\ddagger = 20.8 \pm 0.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Структура продукта реакции **8** установлена методом РСА (Рисунок 13). Продукт представляет биметаллическую ионную пару $[\text{CrW}(\text{CO})_2(\mu-\kappa_3\text{C}:\kappa_3\text{O}-\text{CO})\cdots\text{Ni}(\text{PCP})]$, в которой атомы вольфрама и никеля связаны через «изо-карбонильный» C–O мостик. CO группы в этом комплексе неэквивалентны, что приводит к появлению трех различных сигналов в твердофазных спектрах СРМАС ЯМР ^{13}C ⁷ при 224.0, 229.0 и 239.4 м.д., а также трех полос поглощения ν_{CO} в ИК спектрах при 1663, 1814 и 1905 см^{-1} . В ацетонитриле данный комплекс диссоциирует, присоединяя молекулу CH_3CN . Структура образующегося ионного комплекса $[(\text{PCP})\text{Ni}(\text{MeCN})]^+[\text{CrW}(\text{CO})_3]^-$ (**9**) также определена методом РСА (Рисунок 13).

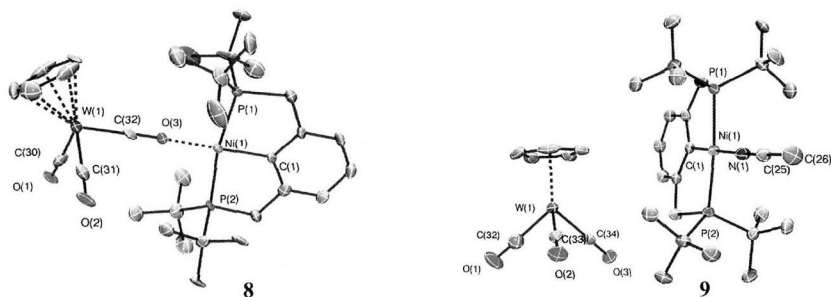


Рисунок 13. Структура биметаллической ионной пары **8** и соли **9**. Атомы водорода не приведены. Термальные эллипсоиды приведены с вероятностью 40%.

Таким образом, обнаружены и охарактеризованы ДВС комплексы между двумя гидридами переходных металлов, приводящие к образованию необычных ионных пар. Подобные системы являются хорошей моделью для выявления закономерностей активации молекулярного водорода в металлсодержащих Льюисовых парах.

⁷ Измерения твердофазных спектров СРМАС ЯМР ^{13}C проведены в лаборатории проф. Р. Гобетто, Университет г. Турина (Италия)

Выводы

1. Впервые установлено образование водородно-связанных комплексов $MH \cdots B$ между нейтральными гидридами переходных металлов $SrM(CO)_3H$ ($M = Mo, W$) и органическими основаниями (B). Показано, что эти взаимодействия относятся к слабым водородным связям, энтальпии их образования в гексане составляют $-2.4 \div -4.3$ ккал·моль $^{-1}$. Протонодонорная способность гидридного лиганда **1a** ($P_1 = 0.44$) и **1b** ($P_1 = 0.35$) сопоставима с таковой для CH_2Cl_2 и $CHCl_3$.
2. Экспериментально и теоретически показано, что образование комплексов $MH \cdots B$ является первой стадией процесса переноса протона от гидридов металлов с образованием ионных пар $M^{+} \cdots HB$. Получены термодинамические характеристики обеих стадий процесса переноса протона в различных средах, свидетельствующие о двухъямном низко-барьерном энергетическом профиле процесса.
3. Установлено, что ключевым фактором, определяющим реакционную способность гидридов $SrM(CO)_3H$ как доноров протона, является высокая поляризуемость связи $M-H$, которая активируется при значительно более низких энергиях взаимодействия по сравнению со связью $C-H$.
4. Экспериментально и теоретически установлено, что конкурирующие специфические взаимодействия партнеров с растворителем средней полярности ($MH \cdots S, B \cdots HS$) на первой стадии кислотно-основного равновесия понижают активность гидрида или основания и приводят к уменьшению степени переноса протона в сравнении с неполярной средой.
5. Охарактеризованы диводородные связи гидридных комплексов металлов 10 группы $(PCP)M'H$ ($M' = Ni, Pd, Pt$), определены их термодинамические характеристики и протоноакцепторная способность гидридного лиганда, которая изменяется в ряду $Pt < Ni < Pd$.
6. Впервые зафиксировано образование водородной связи между двумя нейтральными гидридами $MH \cdots HM'$ на примере взаимодействия $SrW(CO)_3H$ с BH_3NEt_3 и $(PCP)NiH$.
7. Показано, что ДВС комплекс типа $MH \cdots HM'$ является интермедиатом реакции переноса протона, где координате реакции соответствует линейное движение протона по оси, соединяющей два металлоцентра, с образованием необычного $\mu, \eta^{1:1}-H_2$ «*end-on*» интермедиата.
8. Показано, что скорость-определяющей стадией реакции между двумя гидридами является перенос протона. Процесс сопровождается выделением водорода, а продуктом реакции является биметаллическая ионная пара, структура которой установлена методом РСА.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. N. V. Belkova, E. I. Gutsul, O. A. Filippov, V. A. Levina, D. A. Valyaev, L. M. Epstein, A. Lledos, E. S. Shubina, "Intermolecular Hydrogen Bonding Between Neutral Transition Metal Hydrides ($\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) and Bases" *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3486-3487.
2. V. A. Levina, O. A. Filippov, E. I. Gutsul, N. V. Belkova, L. M. Epstein, A. Lledos, E. S. Shubina, "Neutral Transition Metal Hydrides as Acids in Hydrogen Bonding and Proton Transfer: Media Polarity and Specific Solvation Effects" *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 11234-11246.
3. V. A. Levina, A. Rossin, N. V. Belkova, M. R. Chierotti, L. M. Epstein, O. A. Filippov, R. Gobetto, L. Gonsalvi, A. Lledós, E. S. Shubina, F. Zanobini, M. Peruzzini, "Acid-base interaction between transition metal hydrides results in dihydrogen bonding and assists H_2 evolution", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6, 1367-1370.

Тезисы докладов:

4. V.A. Levina, N.V. Belkova, E.I. Gutsul, D.A. Valyaev, O.A. Filippov, L.M. Epstein, E.S. Shubina, A. Lledos "First instances of neutral hydride complexes as proton donors in the intermolecular hydrogen bonding" *International Conference "From molecules towards materials"*, Nizhny Novgorod, Russia, 3-10 September **2005**, P66.
5. E. Gutsul, D. Valyaev, V. Levina, N.V. Belkova, L.M. Epstein, E.S. Shubina "CpW(CO)₃H in hydrogen bonding", *5th International School of Organometallic Chemistry*, Camerino, Italy, 10-14 September **2005**, 61.
6. N.V. Belkova, V.A. Levina, A.I. Krylova, E.I. Gutsul, L.M. Epstein, E.S. Shubina, "Intermolecular hydrogen bonding of neutral transition metal hydrides with organic bases and other hydrides", *Experiment and Theory in Transition Metal Chemistry: a meeting point*, Bellaterra, Spain, 28-29 September **2006**, OB2.
7. E. Shubina, E.I. Gutsul, N.V. Belkova, V.A. Levina, O.A. Filippov, L.M. Epstein "Peculiarities of neutral transition metal hydrides as proton donors in intermolecular hydrogen bonding", *9th FIGIPAS – Meeting in Inorganic Chemistry*, 3–8 July **2007**, Vienna, Austria, OP 25.
8. В.А. Левина, Н.В. Белкова, Е.И. Гуцул, О.А. Филиппов, Д.А. Валяев, А. Лледос, Л.М. Эпштейн, Е.С. Шубина "Нейтральные гидриды металлов как доноры протона в водородной связи и реакциях переноса протона" *XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, Москва, Россия, 23-28 сентября, **2007**, стр. 1-303, №1.224.
9. V. A. Levina, N. V. Belkova, E. I. Gutsul, O. A. Filippov, A. I. Krylova, A. Lledos, L. M. Epstein, E. S. Shubina, "Solvent influence on the interaction of neutral metal hydrides with bases", *XXIII International Conference on Organometallic Chemistry*, Rennes, France, 13-18 July **2008**, P648.
10. V. Levina, N. Belkova, E. Gutsul, O. Filippov, A. Lledos, L. Epstein, E. Shubina, "Solvent Influence on Two-Step Proton Transfer from Neutral Hydrides" *International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry*, September 2-8, **2008**, N. Novgorod, Russia, Y9.
11. В.А. Левина, Н.В. Белкова, Е.И. Гуцул, О.А. Филиппов, Л.М. Эпштейн, Е.С. Шубина, «Специфическое и неспецифическое влияние растворителя на процесс перехода протона от нейтральных гидридов переходных металлов к основаниям», *XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии*, Санкт-Петербург, Россия, 15-19 июня **2009**, 453.

12. V.A. Levina, N.V. Belkova, O.A. Filippov, P. Belyakov, A. Rossin, M. Peruzzini, S. Stoccoro, A. Zucca, E.S. Shubina, L.M. Epstein, "Interaction between Hydrides of 10-group Metals and Proton Donors of Different Strength and Nature" *Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry (V Razuvaev Lectures)*, September 3-9, 2010, N. Novgorod, Russia, Y8.
13. V.A. Levina, T.A. Gor'kova, N.V. Belkova, L.M. Epstein, A. Rossin, M. Peruzzini, E.S. Shubina, "Interaction of Pincer Nickel Hydride with Fluorinated Alcohols" *Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry (V Razuvaev Lectures)*, September 3-9, 2010, N. Novgorod, Russia, P23.
14. N. Belkova, V. Levina, A. Rossin, R. Gobetto, A. Lledos, M. Peruzzini, E. Shubina "Acid-Base Interaction Between Transition Metal Hydrides: Dihydrogen Bonding and H₂ Evolution" *First EuCheMS Inorganic Chemistry Conference*, April 11-14, 2011, University of Manchester, UK, RM_O02.
15. V. A. Levina, O. A. Filippov, N. V. Belkova, A. Rossin, M. Peruzzini, L. M. Epstein, E. S. Shubina "On the Role of Group 10 Transition Metals in Dihydrogen Bonding" *XIX. Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research*, September 12-17, 2011, Georg-August-Universität Göttingen, Germany, P057.

Подписано в печать: 18.04.2012

Заказ № 7211 Тираж - 120 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru