



Н.В. Белкова, О.А. Филиппов,
Е.С. Шубина, Л.М. Эпштейн

ДИВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

МОСКВА 2025

УДК 546; 547
ББК 24,1; 24,2
Д44

Авторы

Белкова Наталия Викторовна — доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН

Филиппов Олег Андреевич — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН

Шубина Елена Соломоновна — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией Гидридов металлов ИНЭОС РАН

Эпштейн Лина Мироновна (1928—2024) — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН

Рецензенты

доктор химических наук, профессор, академик РАН *И.Л. Федюшкин*,
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, *А.А.Трифонов*

Белкова Н.В., Филиппов О.А., Шубина Е.С., Эпштейн Л.М. Диводородная связь /
Н.В. Белкова, О.А. Филиппов, Е.С. Шубина, Л.М. Эпштейн. – М.: РАН, Издательство «Наука», — 2025. — 120 с..

ISBN 978-5-907645-86-8

Диводородная связь $M-H^{\delta-} \cdots H^{\delta+}-A$ — водородная связь между частично положительно заряженным водородом донора протона ($A-H$) и частично отрицательно заряженным водородом гидрида ($M-H$) — является самым необычным видом водородной связи, поскольку гидридный атом водорода не имеет неподелённых пар электронов. Авторы этой книги – специалисты в области нековалентных взаимодействий, которые и открыли водородную связь с гидридным лигандом, внесли большой вклад в развитие данной области знаний. В книге рассмотрены различные аспекты современной концепции диводородной связи: спектральные критерии образования диводородно-связанных комплексов, природа связи, геометрическая структура, электронное строение и энергетика, а также роль диводородно-связанных комплексов в реакциях переноса протона, гидрид-иона и соответствующих каталитических процессах. Монография будет полезна студентам, аспирантам и научным сотрудникам, работающим в области органической и неорганической химии, металлокомплексного катализа, нековалентных взаимодействий и др.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КРИТЕРИИ ДИВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ	8
1.1. Кристаллографические данные о структуре ДВС	8
1.2. ИК спектральные критерии образования ДВС	12
1.3. Собственные колебания диводородной связи	16
1.4. ЯМР критерии образования ДВС	17
1.5. Энергетика диводородной связи	20
1.5.1. Зависимость между величинами энтальпии ДВС и расстояниями $\text{H}\cdots\text{H}$	21
1.5.2. Зависимость энтальпии ДВС от партнера и среды.	22
1.5.3. Зависимость фактора основности E_j от металла и лигандного окружения.	24
Глава 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ ДИВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ	26
2.1. Природа взаимодействия	26
2.2. Мультифуркатные диводородные связи	32
2.3. Роль металла в ДВС	35
2.4. Изотопный эффект в диводородной связи	38
2.5. Структурная реорганизация и реполяризация при образовании водородной связи	39
Глава 3. ДВС КОМПЛЕКСЫ КАК ИНТЕРМЕДИАТЫ РЕАКЦИЙ.....	41
3.1. Общее рассмотрение механизма реакции переноса протона	42
3.2. Дихотомия переноса протона ($[\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ vs $[\text{M}(\text{H}_2)]^+$) к гидридам переходных металлов	44
3.3. Гидриды переходных металлов — перенос протона и выделение H_2	46
3.4. Водородная связь и протонирование гидридных комплексов с пendantsным азотным центром	48
3.5. Гидриды элементов главных групп — концертный перенос протона и выделение H_2	53
3.6. Диводородные связи и перенос протона к тетрагидроборатам переходных металлов.....	60
3.7. Кинетика и термодинамика переноса протона, происходящего при посредничестве ДВС	63
3.8. Взаимосвязь активации Z–H связей с механизмом протонирования в химии гидридов.....	67
3.9. Эффект растворителя.....	71

Глава 4. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА И ДВС	74
4.1. Протон-гидридный и изотопный (H/D) обмен.....	74
4.2. Диводородная связь между двумя гидридными комплексами, MН···NM', и перенос протона.....	79
4.3. Фрустрированные Льюисовы пары.....	82
Глава 5. РОЛЬ ДИВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И ПРОТОН-ГИДРИДНОГО ПЕРЕНОСА В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ.....	87
5.1. Стехиометрические реакции.....	87
5.2. Каталитические реакции с участием гидридов переходных ме- таллов.....	88
5.3. Каталитические реакции дегидрирования амин-боранов.....	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	99
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	101

ВВЕДЕНИЕ

Водородная связь — очень важное природное явление, объединяющее три науки: химию, физику и биологию [1, 2]. Концепция водородной связи (ВС) относится к числу наиболее фундаментальных и активно развивавшихся начиная с 20-х годов XX века, когда Латимер и Родебуш ввели само название «водородная связь» [3]. Обогащение и углубление концепции водородной связи (ВС) во многом определилось появлением и развитием спектральных методов: таких как ИК, ЯМР и рентгеновская спектроскопия. Столь же значимым фактором оказалось расширение теоретической базы квантово-химических расчетов [4] и развитие компьютерной техники.

В первом определении, сформулированном Л. Полингом, считалось, что водородные связи образуются, когда атом водорода, электронодефицитный из-за связи с электроотрицательным атомом второго периода ($X = N, O, F$), притягивается к одному из тех же электроотрицательных атомов другой молекулы ($Y = N, O, F$), связываясь с ним: $X-H^{\delta+}\cdots\delta^-Y$. При этом предполагалось, что водородная связь имеет чисто электростатическую природу в связи с тем, что атом водорода не может образовывать две ковалентные связи [5]. Упрощенность представлений о чисто электростатической природе ВС была выявлена демонстрацией роли орбитальных взаимодействий и перераспределения электронной плотности взаимодействующих частиц и молекул (ковалентный вклад) [4].

В ходе активных экспериментальных исследований круг акцепторов протона (Y) в водородной связи быстро расширился, включив элементы 3–4 периодов Периодической системы (P, S, Cl и As, Se, Br), которые не обладают высокой электроотрицательностью. Оказалось, что эти атомы и фрагменты, обладающие неподеленными парами электронов, а также π -электронные системы ароматических колец и кратных связей ($XH\cdots\pi$) способны образовывать ВС. Образование меж- и внутримолекулярных водородных связей было обнаружено во всех агрегатных состояниях. Активные исследования водородных связей с металлоорганическими соединениями показали, что неподеленные пары d -электронов атомов переходных металлов также могут выступать в роли акцепторов в внутри- и межмолекулярных водородных связях. [6–8] Основные свойства водородных связей со всеми перечисленными основаниями сходны со свойствами классических ВС.

Наиболее важным событием оказалось обнаружение в середине 1990-х годов водородных связей между двумя атомами водорода: водородом донора протона ($X-H^{\delta+}$) и гидридным водородом, связанным с атомом металла ($M-H^{\delta-}$), которые могут образовать нековалентную связь: $X-H^{\delta+}\cdots\delta^-H-M$. Атом водорода не имеет неподеленных пар электронов, поэтому такая водородная связь выглядела необычной. Впервые идею о возможности такого вза-

имодействия с участием гидридов переходных металлов высказал Мильштейн [9] при рассмотрении структуры комплекса $\text{IrH}(\text{OH})(\text{PMe}_3)_4$, однако расстояние $\text{H}\cdots\text{H}$ оказалось слишком большим (больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов водорода, 2.4 Å) для подобного внутримолекулярного взаимодействия. Синтез и исследования строения бифункциональных гидридов, в которых легко могли реализоваться пяти- и шестичленные циклы, привел к обнаружению внутримолекулярных водородных связей $\text{Ir}-\text{H}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{X}$ ($\text{X} = \text{N}$ [10, 11] и O , N [12, 13]). Эти исследования проводились в группах Морриса (R.H. Morris) и Краптри (R.H. Crabtree), которые одновременно опубликовали краткие сообщения об обнаружении такой внутримолекулярной водородной связи. Статья со спектральными доказательствами образования межмолекулярной связи с гидридом вольфрама в растворе и твердом состоянии появилась немного позже (совместная работа групп Эпштейн и Берке (H. Berke) [14]), так же как и статья с анализом рентгеновской базы данных, демонстрирующих существование связей $\text{BH}\cdots\text{HN}$ гидридов бора в кристалле [15]. Моррис назвал этот интригующий тип водородной связи протон-гидридным взаимодействием, однако общепринятым стало название, предложенное Краптри: диводородная связь (ДВС). Предположение о существовании такого типа взаимодействий возникали и раньше (в 1960–1970-е годы), например в работах Брауна [16–18], но в то время эти идеи не получили развития и были забыты, так как противоречили существовавшей тогда концепции водородных связей.

Быстрое развитие и расширение круга систем, включающих разные типы водородных связей (ВС), затрудняло возможность четкого определения понятия «водородная связь». На сессии ЮПАК в 2011 г. было принято [19] следующее определение:

«Водородная связь — это взаимное притяжение между водородным атомом молекулы или молекулярного фрагмента $\text{X}-\text{H}$, в котором X является более электроотрицательным, чем H , и атомом или группой атомов в той же или другой молекуле, для которых есть свидетельства об образовании связи».

Авторы этого определения [19] приводят наборы экспериментальных и теоретических свидетельств, считая идеальной их комбинацию. Однако эта концепция размывает определение, превращая его в рассмотрение. К тому же атом X в донорной $\text{X}-\text{H}$ группе, как установлено, не обязан быть более электроотрицательным, чем атом H . Так, нами установлено, что группа $\text{M}-\text{H}$ ($\text{X} = \text{M}$) гидридов переходных металлов способна выступать в роли донора протона при образовании водородных связей [20]. Такие гидриды включают электроноакцепторные лиганды, обеспечивающие появление частичного положительного заряда на атоме водорода (например, CO лиганды). Поэтому, с нашей точки зрения, в определении правильней указать на частично положительный заряд атома водорода $\text{X}-\text{H}$ группы, сформулировав так:

«Водородная связь включает взаимное притяжение с образованием связи между частично положительно заряженным атомом водорода $\text{X}-\text{H}$ группы донора протона и частично отрицательно заряженной (электронно богатой) группой акцептора в той же или другой молекуле».

Бурное развитие экспериментальных и расчетных исследований феномена ДВС с определением спектральных, термодинамических и структурных параметров ДВС для самых разнообразных гидридов от самых простых (LiH

и BeH_2) до гидридных комплексов элементов 13 группы или переходных металлов отражено в обзорах, появившихся уже через несколько лет [21–23]. Особый интерес к ДВ связям определяется их значимостью в таких важных проблемах, как создание новых материалов, в том числе связанных с хранением водорода, а также с механизмами металлоорганических реакций переноса протона и каталитических процессах гидрирования и дегидрирования. В данной книге будут рассмотрены выработанные спектральные критерии образования ДВС комплексов, природа диводородной связи, будет обсуждена геометрическая структура, электронное строение и энергетика диводородно-связанных комплексов, а также их роль в реакциях переноса протона, гидрид-иона и соответствующих каталитических процессах.

Исследования диводородной связи способствовали пониманию природы и других межмолекулярных взаимодействий, поэтому уже в XXI веке среди разных типов межмолекулярных взаимодействий обнаружился ряд сходных с водородными связями по структуре и спектральным проявлениям, например, активно исследуемые в последние годы галогенные и халькогенные нековалентные связи ($\text{X}-\text{Hal}\cdots\text{Y}$ [24], $\text{X}-\text{S}\cdots\text{Y}$ [25]). Отметим, что так же как и в случае ДВС, предположения о существовании многих таких взаимодействий высказывались еще во второй половине XX века.

Глава 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КРИТЕРИИ ДИВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

1.1. Кристаллографические данные о структуре ДВС

Геометрические параметры традиционно рассматривались как первые (основные) критерии образования водородной связи. Для классических межмолекулярных водородных связей $X-H^{\delta+}\cdots\delta^-Y$ типично короткое (меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов) расстояние $H\cdots Y$ (а для сильных связей и $X\cdots Y$) и близкое к линейному расположение атомов $X-H\cdots Y$ (угол $160-180^\circ$). Рентгеноструктурный анализ не сразу дал возможность определять положение атома водорода. Даже при развитой к настоящему времени технике исследования эта задача не всегда надежно решается. В трудных случаях по возможности используются, как более надежные, нейтронографические данные. При этом большое значение в решении структурных задач, как и раньше, имеет качество исследуемых кристаллов.

С этой точки зрения для диводородных связей $X-H^{\delta+}\cdots\delta^-H-M$ должно наблюдаться короткое (меньше 2.4 \AA) расстояние между атомами водорода. В Кембриджской базе структурных данных [26] представлены 842 системы, включающих гидриды металлов 3–12 групп с межмолекулярными $H\cdots H$ контактами, длина которых меньше 2.4 \AA . Среди них только 208 структур имеют $H\cdots H$ контакты короче 2.2 \AA (рис. 1). Почти половина найденных систем представляет собой контакты $M-H\cdots H-C$ с расстоянием меньше 2.2 \AA и углами $H_M\cdots H-C$ меньше 150° , что свидетельствует о вынужденности таких взаимодействий в кристалле. Более того, подавляющее большинство структур представляют собой самоассоциаты, где в тесное взаимодействие с гидридным лигандом вступает та или иная $X-H$ группа лиганда соседней молекулы. Эти XH группы включают как CH_3 фрагменты, так и более кислые AgH протоны, а также OH и NH группы функционализированного лиганда. Также представлено небольшое число взаимодействий с молекулами растворителя (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, бензол, метанол), которые хотя и имеют направленность (угол $H_M\cdots H-X > 150^\circ$), но их сложно отнести к «настоящим» межмолекулярным комплексам (рис. 2) [27].

Таким образом, число структур с межмолекулярными $M-H\cdots H-X$ взаимодействиями, где $X = O, N$, которые можно рассматривать как «истинные» межмолекулярные ДВС гидридов переходных металлов очень ограничено. Детальный анализ с количественной характеристикой углов и связей в струк-

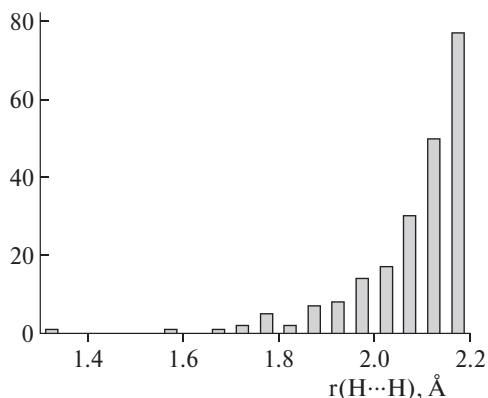


Рис. 1. Распределение расстояний для межмолекулярных $\text{H}_X\cdots\text{H}_M$ контактов

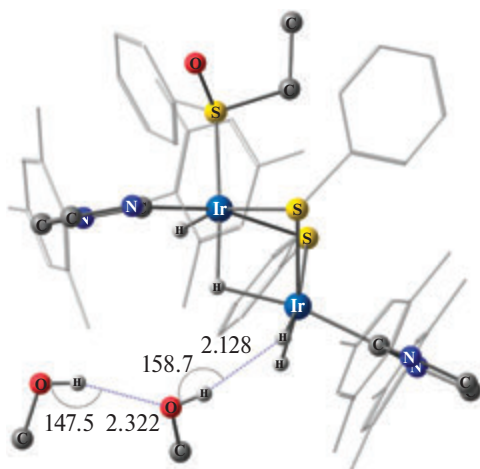


Рис. 2. Молекулярная структура $[\text{Ir}_2(\text{H})_4(\kappa^2\text{-S})(\text{IMes})_2(\text{S}(\text{O})(\text{CH}_2\text{Ph})_2)_2]$ в кристалле по данным РСИ. Водороды лигандов не показаны, медитильные и фенильные фрагменты представлены каркасом. По данным работы [27]

турах гидридов с межмолекулярным расстоянием $\text{M}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{X}$ меньше 2.2 Å выявил лишь 21 комплекс, который можно однозначно охарактеризовать как межмолекулярную диводородную связь с гидридом переходного металла. Среди этих 21 структур три относятся к сольватам (H_2O и CH_3OH), две — к взаимодействиям с аза-краунэфирами, координирующими противоион, а все остальные, за исключением трех, — к самоассоциатам, где в кристаллической упаковке наблюдается взаимодействие гидридного лиганда с функциональной группой лиганда соседней молекулы (см., например, рис. 3). Например, ДВС между NH -водородом имидазола и двумя гидридными лигандами соседнего тригидрида осмия приводит к образованию бесконечной цепи $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Im})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (рис. 4) с ДВС $\text{H}_N\cdots\text{H}(1)\text{Os}$. Длина этих контактов 1.900 Å значительно меньше, чем $\text{H}_N\cdots\text{H}(2) — 2.297(3) \text{ Å}$, а углы $\text{H}(1)\cdots\text{H}-\text{N}$ и $\text{H}(2)\cdots\text{H}-\text{N}$ составляют $174(2)^\circ$ и $137(2)^\circ$ соответственно [28]. Отметим, что эти достаточно слабые связи сохраняются в растворе толуола при температурах меньше 240 K , о чем свидетельствует кросс-пик ^1H -DOSY

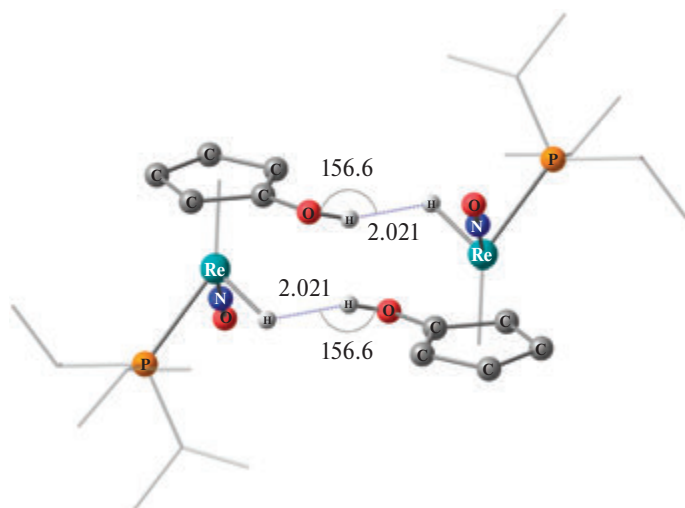


Рис. 3. Молекулярная структура димера бифункционального комплекса $[\text{Re}(\text{H})(\text{NO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{C}_5\text{H}_4\text{OH})]_2$ – катализатора трансферного гидрирования. По данным работы [29]

измерений, хотя изменения гидридного сигнала в спектрах ЯМР ^1H в таком диапазоне температур не наблюдаются.

В результате к ДВС комплексам, в которых гидрид переходного металла взаимодействует с внешним, специально введенным протонодонором, можно отнести только два комплекса гидридов рения с индолом (Ind) и один с имидазолом (Im). Структурные характеристики комплекса $\text{ReH}_5(\text{Ph}_3)_3 \cdots \text{Ind}$, определенные методом нейтронной дифракции [31], близки к описанным выше для фрагмента $\text{OsH}_2 \cdots \text{H}-\text{N}$ (рис. 4). Геометрия комплекса $\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_3 \cdots \text{Ind}$ соответствует ДВС, имеющей бифуркатную конфигурацию. Такая же бифуркатная конфигурация найдена в рентгеноструктурных исследованиях других комплексов рения, в которой одна связь существенно

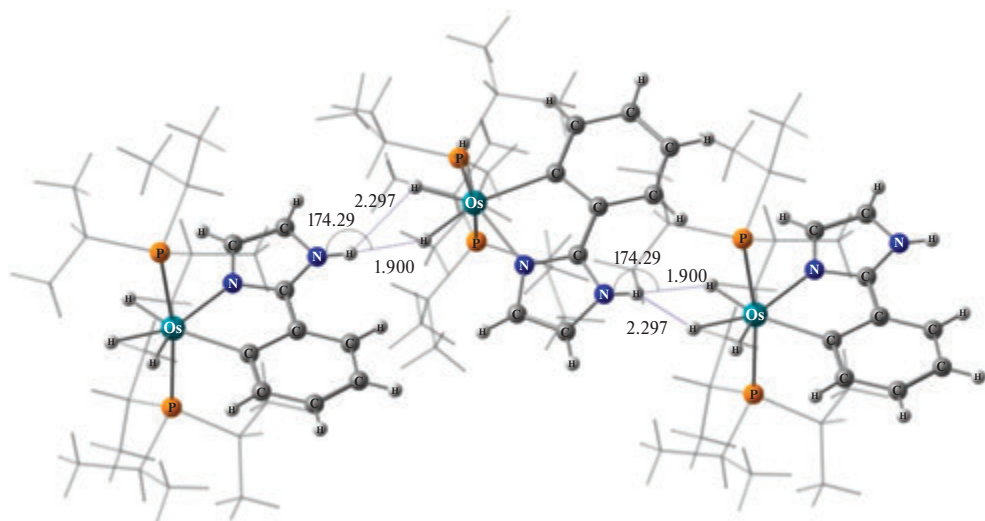


Рис. 4. Межмолекулярные диводородные связи в кристаллической структуре $\text{OsH}_3\{\kappa^2\text{-C,N-(C}_6\text{H}_4\text{-Im)}\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$. По данным работы [28]. Воспроизведено из работы [30]

укорочена, $H_X \cdots H(1)$, и соответствующий угол $X-H-H(1)$ мало отклоняется от 180° ($161-174^\circ$), тогда как углы при более длинных связях $N-H-H(2)$ составляют $130-142^\circ$. По-видимому, несимметричная бифуркатная структура характерна для диводородно-связанных полигидридов.

Таблица 1

Структурные характеристики диводородно-связанных комплексов рения

	N-H \cdots H(1)	N-H \cdots H(2)	Угол N-H-H(1)	Угол N-H-H(2)
ReH ₅ (PPh ₃) ₃ \cdots Ind ^[31]	1.734(8) Å	2.212(9) Å	163.1(6)°	130.9(5)°
ReH ₅ (PPh ₃) ₂ (Im) \cdots Im ^[32]	1.68(2) Å	1.99(8) Å	161(2)°	144(2)°
ReH ₂ (CO)(NO)(PMe ₃) ₂ \cdots Ind ^[33]	1.79(5) Å	2.21 Å	161(2)°	144(2)°

Напомним, что классические водородные связи обладают, как правило, близким к линейному расположением фрагментов $X-H \cdots Y$ с типично маленькими (до $10-12^\circ$) отклонениями угла $X-H \cdots Y$ от 180° [3]. Более значительные отклонения обычно приписываются бифуркатным взаимодействиям или слабым водородным связям. Примечательно, что гистограмма распределения углов $X-H \cdots H_M$ в ДВС структурах с короткими (<2.2 Å) контактами $H_X \cdots H_M$ (рис. 5) тождественна хорошо известному распределению углов $X-H \cdots Y$ в классических ВС [3]. Такая *направленность* является важным индикатором истинной природы водородной связи даже для взаимодействий, при которых величина $r(H \cdots X)$ стремится к значению, равному сумме ван-дер-ваальсовых радиусов (<2.4 Å) [34].

Таким образом, результаты структурных исследований свидетельствуют о коротком контакте между двумя атомами водорода с частично положительным и частично отрицательным зарядами, $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$, а также о близком к линейному расположению атомов во фрагменте $H^{\delta-} \cdots H^{\delta+}-X$, что нашло отражение в определении диводородной связи. Малое число кристаллографических данных для ДВС систем компенсируется многочисленными расчетами таких систем, которые помимо структурной информации предоставляют данные об электронных и спектральных характеристиках ДВС.

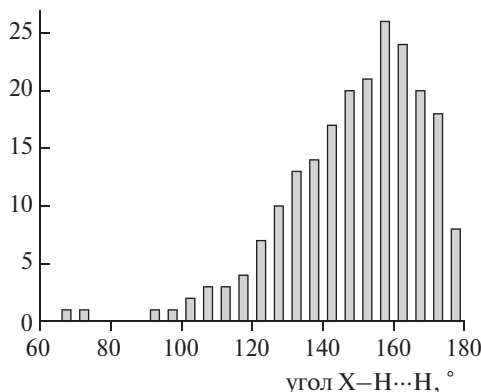


Рис. 5. Распределение углов $X-H \cdots H_M$ для межмолекулярных $H \cdots H$ контактов

1.2. ИК спектральные критерии образования ДВС

Инфракрасная спектроскопия широко использовалась и используется для изучения водородных и диводородных связей, поскольку обладает короткой временной шкалой, позволяющей регистрировать отдельно исходные и образующиеся водородно-связанные частицы в равновесиях (1) и (2).



Диводородная связь $\text{XH}\cdots\text{HX}$, как и классическая водородная связь средней или слабой силы, характеризуется появлением новой более широкой и интенсивной полосы $\nu_{\text{XH}}^{\text{связ}}$, смещенной в низкочастотную сторону (рис. 6). При этом величины сдвигов полосы: $\Delta\nu_{\text{XH}} = \nu_{\text{XH}}^{\text{связ}} - \nu_{\text{XH}}^{\text{своб}}$, определяющиеся удлинением X–H связи, достаточно велики и соответствуют сдвигам $\Delta\nu_{\text{XH}}$ до -450 см^{-1} [22, 23].

Такие изменения в ИК спектрах протонодонора в присутствии гидрида металла демонстрируют образование водородной связи и помогают определить ее прочность (см. ниже), но они неспецифичны ни для классических водородных связей, ни для $\text{H}\cdots\text{H}$ взаимодействия. В большинстве случаев гидридные комплексы содержат несколько центров, потенциально способных образовывать водородные связи с протонодонорами (схема 1).

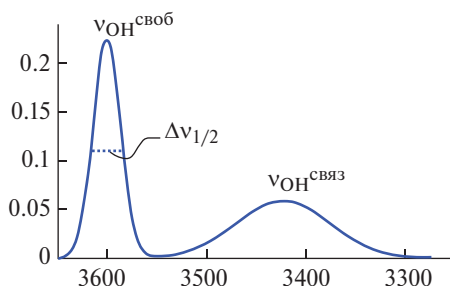


Рис. 6. Схематическое изображение типичных изменений в ИК спектрах в области ν_{OH} протонодонора при образовании водородной связи

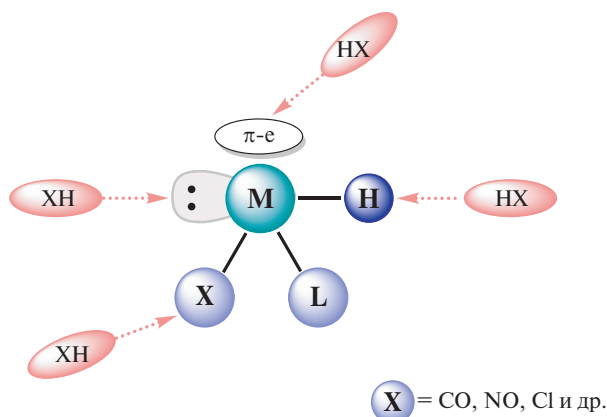


Схема 1

В классических водородных связях ХН кислот с органическими акцепторами рассматриваются полосы валентных колебаний таких заместителей как CO, NO, NO₂, CN и др. При образовании ДВС с металлоорганическими гидридами используются в совокупности полосы колебаний как гидридного, ν_{MH} , так и характеристичные полосы валентных колебаний имеющихся органических лигандов, что позволяет сделать вывод о центре координации протонодонора [22, 23]. Так можно определять центр образования водородной связи в соединениях, обладающих несколькими конкурирующими, потенциально способными к координации группами.

Правило определения центра координации очень простое: полоса, принадлежащая валентным колебаниям связанных групп акцептора, при образовании ВС или ДВС комплексов с донорами протона сдвигается к низким частотам, тогда как полосы несвязанных групп смещаются в высокочастотную область. Новые низко- и высокочастотные полосы колебаний в растворах и твердых образцах часто проявляются в виде плеча исходной полосы.

Спектральный критерий образования ДВС (MH...HX): низкочастотное смещение полосы валентных колебаний гидридного лиганда ν_{MH} в присутствии донора протона. При этом характеристичные полосы остальных лигандов металлоорганического гидрида, не участвующих в образовании Н-связи, смещаются в сторону высоких частот [35].

В качестве примера проанализируем спектральную картину в областях ν_{OH} и ν_{MH} , полученную при изучении взаимодействия одного из силанов — Et₃SiH с фторированными спиртами разной силы: ТФЭ < ГФИП < ПФТБ [36]. Об образовании очень слабых ВС в растворе свидетельствуют очень маленькое уменьшение интенсивности полосы свободного ПФТБ — 3584 см⁻¹ (самого сильного спирта) и появление новой широкой низкочастотной полосы связанных ОН-групп ($\Delta\nu = -94$ см⁻¹), которые наблюдаются лишь в большом избытке гидрида при низкой температуре -240–190 К (рис. 7). Для аниона GaH₄ — одного из наиболее сильных акцепторов протона — смещение полос связанных ОН-групп с метанолом (наиболее слабым спиртом) значительно больше ($\Delta\nu = 226$ см⁻¹; рис. 8). В этих примерах имеется только один центр образования водородной связи – гидридный лиганд, поэтому наблюдаемые спектральные изменения, очевидно, доказывают образование ДВС.

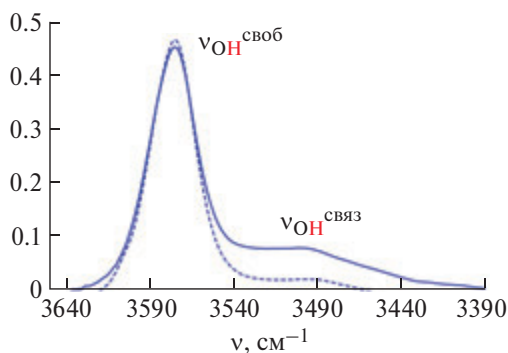


Рис. 7. ИК спектры в области ν_{OH} ПФТБ ($c = 0.02$ М, прерывистая линия) в присутствии 10 экв. Et₃SiH (сплошная линия) в гексане при 190 К, $l = 2.0$ мм. По данным работы [36]

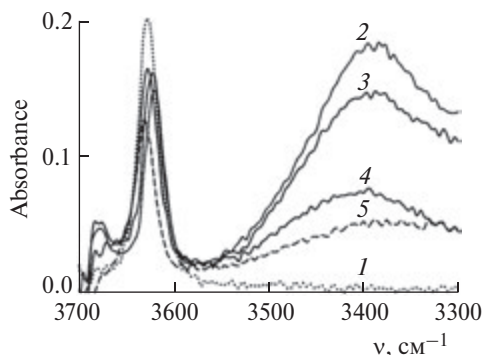


Рис. 8. ИК спектры в области ν_{OH} MeOH (0.015 M) при 260 К (1) и в присутствии $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{GaH}_4$ (0.09 M) при 200 К (2); 220 К (3); 260 К (4); 290 К (5) [37]

В области валентных колебаний SiH-групп при образовании водородной связи проявляются изменения в виде низкочастотного перегиба или плеча. Поскольку это очень слабые диводородные связи, такие изменения полосы ν_{SiH} наблюдаются при очень большом избытке протонодонора — измерения ИК спектров были проведены для растворов Et_3SiH в чистых спиртах ($\Delta\nu_{\text{SiH}} = -42 \div -44 \text{ cm}^{-1}$; рис. 9) [36].

Рассмотрим более сложный случай образования ДВС в гидридных комплексах $\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)_2$, содержащих в качестве лигандов функциональные группы: карбонильную (CO) и нитрозильную (NO), потенциально способные выступать в роли конкурентов гидридного лиганда (MH) (схема 2) [14]. При измерении ИК спектров в области ν_{OH} протонодоноров в присутствии этих комплексов (в гексане) наблюдались новые полосы $\nu_{\text{OH}}^{\text{связ}}$, смещенные на величины

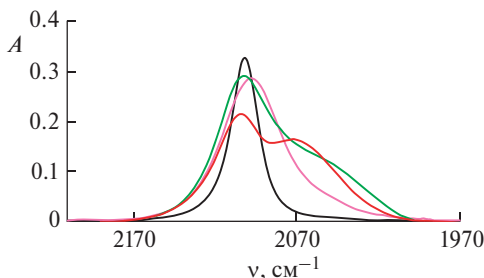
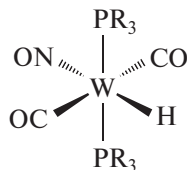


Рис. 9. ИК спектры Et_3SiH в ТФЭ (пурпурный; $c = 0.88 \text{ M}$), ГФИП (зеленый; $c = 0.65 \text{ M}$), ПФТЕ (красный; $c = 0.47 \text{ M}$) ($l = 0.068 \text{ мм}$ для всех ROH) и в гексане (черный; $c = 0.01 \text{ M}$; $l = 0.517 \text{ мм}$)



R = Me, Et, Ph, ⁱPr

Схема 2

$\Delta\nu_{\text{OH}}$ от -215 см^{-1} до -448 см^{-1} в зависимости от силы протодонора и заместителя R в фосфиновом лиганде гидридного комплекса, с ростом интенсивности полосы в полтора раза.

Данные гидриды имеют три лиганда, способных конкурировать в качестве потенциальных протонакцепторных групп: WH, CO, и NO. В присутствии спирта полосы валентных колебаний карбонильных групп комплексов существенно смещаются в высокочастотную область ($\Delta\nu_{\text{CO}} = +14 \text{ см}^{-1}$ для R = Et; рис. 10). Аналогичные изменения наблюдаются и для полос валентных колебаний NO-групп. Высокочастотный сдвиг (положительные значения $\Delta\nu_{\text{CO}}$ и $\Delta\nu_{\text{NO}}$) означает, что эти группы не являются центром образования водородной связи. В то же время у полосы ν_{MH} появляется низкочастотное плечо (рис. 11), что свидетельствует об образовании ДВС.

Важно подчеркнуть, что использование низких температур значительно увеличивает возможности метода, поэтому необходимо при исследовании образования слабых ДВС. При низких температурах равновесие смещается в сторону образования ДВС (уравнение (2)) и соответственно увеличивается интенсивность связанных полос.

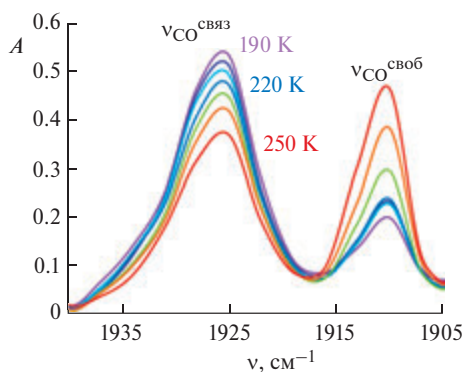


Рис. 10. ИК спектры в области ν_{CO} комплекса $\text{WH}(\text{CO}_2)(\text{NO})(\text{PEt}_3)_2$ ($c = 0.001 \text{ M}$) в присутствии ГФИП ($c = 0.008 \text{ M}$). Гексан, 190–250 К (шаг 10 К)

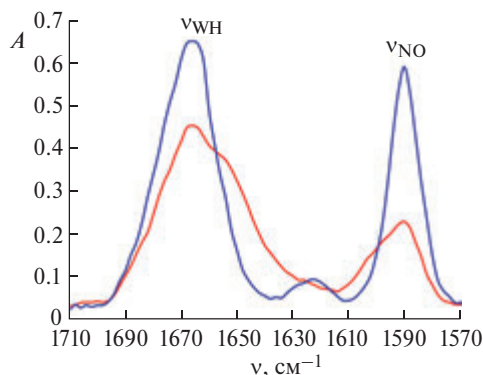


Рис. 11. ИК спектры комплекса $\text{WH}(\text{CO}_2)(\text{NO})(\text{PEt}_3)_2$ ($c = 0.004 \text{ M}$; синяя линия) и в присутствии ГФИП ($c = 0.012 \text{ M}$; красная линия). Гексан, 200 К

1.3. Собственные колебания диводородной связи

Так же как и для обычной водородной связи, прямым доказательством образования диводородной связи является наличие собственных валентных колебаний ДВС. Валентные колебания $\nu(\text{H}\cdots\text{H})$, так же как и $\nu(\text{H}\cdots\text{Y})$, обозначаемые ν_σ , проявляются в низкочастотной области (ниже 500 см^{-1}). Отнесение полос в этой области ИК спектров сделать непросто, поэтому такая задача ставится и решается редко даже теоретически. Так, теоретический анализ колебаний ДВС с отнесением полос был проведен для таких простых ДВС систем как двухатомные гидриды щелочных металлов ($\text{MH} = \text{NaH}, \text{LiH}$), взаимодействующие с галогеноводородами ($\text{HX} = \text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}$) [38], а также для модельного комплекса $\text{MoH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PH}_3)_2$ с HF [39].

Детальный анализ частот и форм нормальных колебаний систем $[\text{MH}_4]^- \cdots \text{HOR}$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{ROH} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) в низкочастотной области проведен методами квантовой химии с учетом ангармоничности [40]. На основании анализа нормальных координат для межмолекулярного колебания ν_σ (рис. 12) определена его высокая характеристичность — по распределению потенциальной энергии, РПЭ, степень участия связи $\text{H}\cdots\text{H}$ в этом колебании составляет 81–100%.

На основе расчетов проведено отнесение полос в экспериментальных ИК спектрах: широкая полоса при 324 см^{-1} (рис. 13) относится к колебанию ν_σ

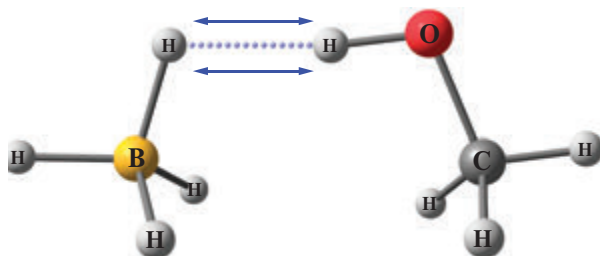


Рис. 12. Собственное валентное колебание диводородной связи $\nu_\sigma(\text{H}\cdots\text{H})$

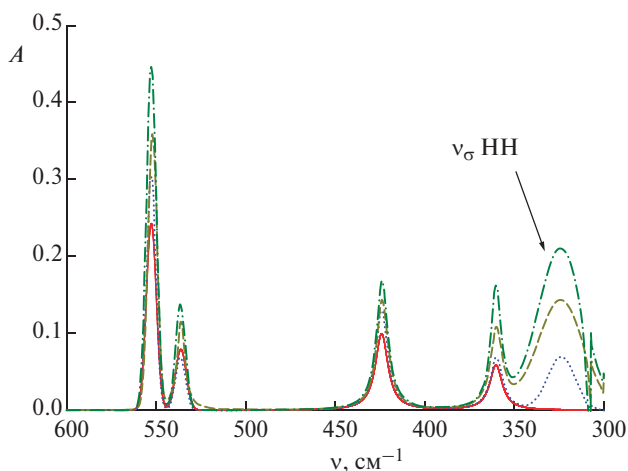


Рис. 13. ИК спектры ТФЭ ($c = 0.08\text{ М}$; красная линия) в присутствии Bu_4NBH_4 ($c = 0.4\text{ М}$) при 230 (зеленая линия), 250 и 270 К (синяя линия) в CH_2Cl_2

ДВС комплекса $\text{BH}_4^- \cdot \text{HOCH}_2\text{CF}_3$. В спектрах с двумя другими фторированными спиртами, как и в расчете, под влиянием роста кислотности спирта происходит смещение полосы в сторону высоких частот (табл. 2), подтверждая правильность отнесения полос к колебаниям ν_σ . Интересно, что данные таблицы демонстрируют существование корреляций положения полосы ν_σ со сдвигом высокочастотной полосы валентных колебаний ОН групп ($\Delta\nu_{\text{ОН}}$), а значит, и с энтальпией образования ДВС ($-\Delta H_{\text{эксп}}$; см. ниже) и с рассчитанным межмолекулярным расстоянием $\text{H} \cdots \text{H}$.

Таблица 2

Спектральные (ν_σ , $\Delta\nu_{\text{ОН}}$, см^{-1}), термодинамические ($-\Delta H_{\text{эксп}}$, ккал/моль) и структурные параметры ДВС тетрагидрида бора ($r_{\text{H} \cdots \text{H}}$, Å) с различными фторированными спиртами в CH_2Cl_2 . Воспроизведено из [40]

ROH	ν_σ	$\Delta\nu_{\text{ОН}}$	$-\Delta H_{\text{эксп}}$	$r_{\text{H} \cdots \text{H}}$
$\text{CFH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	318	247	4.6	1.63
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	324	290	5.2	1.55
$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	362	402	6.5	1.46

1.4. ЯМР критерии образования ДВС

ЯМР спектры широко используются для установления типа образующихся водородных связей [22, 23, 35, 41]. Установлены два спектральных критерия, первый из которых связан с определением факта образования ВС, а второй — с установлением места координации, как и в случае ИК спектров. При этом вовлечение в водородную связь связанного с металлом водорода, т.е. образование диводородной связи $\text{MH} \cdots \text{NH}$, должно быть подтверждено изменением параметров гидридного резонанса.

Смещение в слабое поле сигнала донора протона в спектрах ЯМР ^1H ($\delta_{\text{ХН}}$) свидетельствует об образовании водородной связи. Этот критерий неспецифичен, он в равной степени относится и к классическим водородным, и к диводородным связям. Величины сдвигов сигналов протонодоноров значительны: $\Delta\delta_{\text{ХН}} = \delta_{\text{ХН}}^{\text{связ}} - \delta_{\text{ХН}}^{\text{своб}} = 2 \div 4$ м.д.

Об образовании ДВС свидетельствует небольшое смещение в сильное поле сигнала гидридного водорода ($\delta_{\text{МН}}$), $\Delta\delta_{\text{МН}} = -0.8 \div -1.0$ м.д., доказывающее координацию по МН лиганду, то есть образование ДВС комплексов [41]. Эти сдвиги меньше, чем смещения сигналов $\delta_{\text{ХН}}$ протонодоноров ($|\Delta\delta_{\text{МН}}| < \Delta\delta_{\text{ХН}}$), так же как смещения в ИК спектрах ($|\Delta\nu_{\text{МН}}| < \Delta\nu_{\text{ХН}}$).

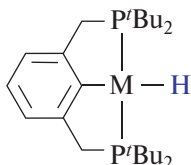
Следует иметь в виду, что в интервале температур, доступном для обычных органических растворителей, свободные и связанные молекулы находятся в состоянии быстрого обмена в шкале времени ЯМР, поэтому параметры наблюдаемых ЯМР сигналов зависят от положения равновесия образования ДВС комплексов. Такая ситуация характерна для образования внутри- и межмолекулярных водородных связей с органическими, металлоорганическими или неорганическими основаниями [41]. Измерения спектров в смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ как растворителе позволяют понизить температуру до значений < 100 К и тем самым достичь режима медленного обмена и раз-

деления сигналов свободных и связанных диводородными связями гидридов. Так, декоалесценцию усредненного сигнала Re–H на два удалось наблюдать в системе $\text{Cr}^*\text{ReH}(\text{CO})(\text{NO})/\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$ при температуре 96 К [42].

Еще одно свидетельство образования ДВС удается получить с помощью ядерного эффекта Оверхаузера: одномерного 1D NOE [14, 43] или двумерного 2D ^1H NOESY [44]. В 2D ^1H NOESY экспериментах кросс-пик между сигналами гидридного (δ_{MH}) и гидроксильного (δ_{OH}) водородов во взаимодействующих молекулах подтверждает образование межмолекулярной диводородной связи, как, например, в случае ДВС комплекса $[\text{HRe}_2(\text{CO})_9]^-$ ($\delta_{\text{MH}} = -7.90$) с ТФЭ ($\delta_{\text{OH}} = 2.95$) при 221 К [44].

Важный критерий образования ДВС комплексов — уменьшение в 1.5–3 раза времени спин-решеточной релаксации ($T_{1\text{min}}$) гидридных сигналов в спектрах ЯМР ^1H [35, 41]. Так, существование внутримолекулярной ДВС типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{M}$ в комплексах $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2\text{H}^+)\text{RuH}(\text{L}_2)]$ ($n = 2, 3$; $\text{L}_2 = \text{dppm}, (\text{PPh}_3)_2$), так же как и ее отсутствие для $\text{L}_2 = (\text{P}(\text{OPh})_3)_2$, установлены с помощью данного критерия [41, 45]. Изменения $T_{1\text{min}}$ использовались и для подтверждения образования межмолекулярных ДВС связей, например, $(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_2(\text{NO})\text{WH}\cdots\text{HOR}$ [14]. Величины параметров $\Delta\delta_{\text{MH}}$ и $\Delta T_{1\text{min}}$ из-за существования вышеупомянутого быстрого обмена следует рассматривать как средневзвешенные между величинами для свободных и диводородно-связанных молекул гидридов.

Рассмотрим более подробно пример применения $T_{1\text{min}}$ при изучении взаимодействия пинцерных гидридов металлов 10 группы $(\text{PCP})\text{MH}$ (схема 3) с различными спиртами [46]. Образование ДВС доказано по двум критериям: сильнопольному смещению МН резонанса ($-0.3 \div -0.4$ м.д.) и уменьше-



$\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$

Схема 3

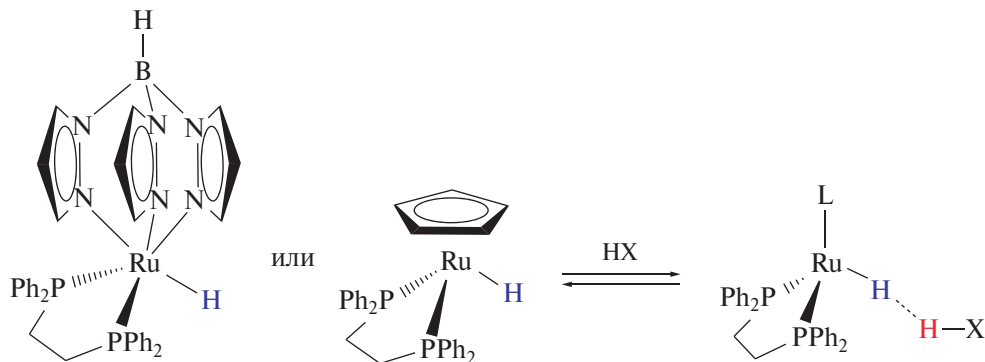


Схема 4

нию $T_{1\min}$ (примерно в 2 раза), наблюдавшимся в спектрах обоих гидридов при низких температурах (190–250 К) (табл. 3). Аналогично для LRuH(dppe) (схема 4) наблюдается сильнополюсный сдвиг и уменьшение времени релаксации $T_{1\min}$.

Таблица 3

Параметры гидридных сигналов в спектрах ЯМР ^1H (400 МГц) комплексов (PCP)MН в присутствии 5 экв. ТФЭ в толуоле- d_8

	NiH		PdH	
	свобод.	связан.	свобод.	связан.
δ , м.д.	-9.7	-10.0	-3.8	-4.2
$T_{1\min}$, мс	583	244	400	220
T, К [a]	210	220	190	230

[a] Температура, при которой наблюдались значения $T_{1\min}$.

Таблица 4

Параметры гидридных сигналов в спектрах ЯМР ^1H (400 МГц) комплексов LRuH(dppe) (L = Cp, Tp) в присутствии 5 экв. ТФЭ в толуоле- d_8 и расстояния H...H в ДВС комплексах

	CpRuH(dppe)		TpRuH(dppe)	
	свобод.	связан.	свобод.	связан.
δ , м.д.	-14.12	-14.30	-14.15	-14.57
$T_{1\min}$, мс	1050	647	636	481
T, К [a]	210	210	220	210
$r(\text{H}\cdots\text{H})$, Å		1.91		2.05

[a] Температура, при которой наблюдались значения $T_{1\min}$.

Увеличение обменных констант спин-спинового взаимодействия $J_{\text{H}_a-\text{H}_b}$ между протонами соседних M–H связей в полигидридах предлагалось использовать как способ определения силы ДВС [47–49]. На примере взаимодействия комплекса $\text{Cp}^*\text{RuH}_3(\text{PCy}_3)$ с различными протонодонорами показано, что константа $J_{\text{H}_a-\text{H}_b}$ возрастает пропорционально усредненным химическим сдвигам δ_{H_a} и δ_{H_b} с увеличением концентрации и силы протонодонора [50]. К сожалению, этот подход не нашел широкого применения.

Длины H...H связи. Возможность определить расстояние H...H в ДВС комплексах растворов с помощью измерений времени спин-решеточной релаксации T_1 (уравнение (3)) [51] можно считать важным преимуществом спектроскопии ЯМР ^1H .

$$r_{\text{H-H}} (\text{Å}) = 5.817 \left\{ \nu \left(\frac{1}{T_{1\min}^{\text{связ}}} - \frac{1}{T_{1\min}^{\text{своб}}} \right) \right\}^{-\frac{1}{6}}, \quad (3)$$

где ν — рабочая частота ЯМР спектрометра в МГц.

Такая корреляция была первоначально предложена для $\eta^2\text{-H}_2$ комплексов [52], но метод использовался многими авторами и для определения как

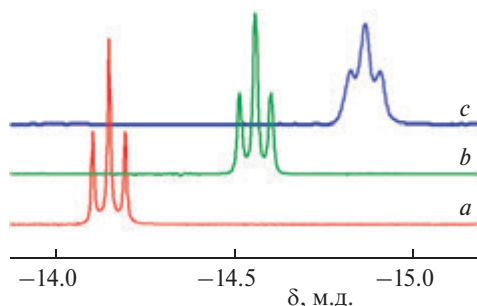


Рис. 14. Спектры ЯМР ^1H (гидридная область, 600 МГц) гидрида $\text{TpRuH}(\text{dppe})$ (a) и в присутствии 3 (b) и 5 (c) экв. ТФЭ. CD_2Cl_2 , 200 К ($\Delta\delta_{\text{MH}} = -0.42$ м.д.)

внутримолекулярных [10–13, 53], так и межмолекулярных [14, 44, 54–57] расстояний $\text{H}\cdots\text{H}$ в диводородно-связанных комплексах, поскольку короткие контакты $\text{H}_\text{M}\cdots\text{H}_\text{X}$ вызывают сильное гомоядерное дипольное взаимодействие, которое вносит дополнительный вклад в диполь-дипольную релаксацию. Величины $r_{\text{H}\cdots\text{H}}$, полученные с помощью уравнения (3), например, для комплексов (PCP)MН с ТФЭ равны 1.85 и 1.90 Å для никеля и палладия соответственно [46], и попадают в интервал, полученный из экспериментальных данных по $T_{1\text{min}}$ для большого числа ДВС комплексов: 1.6–2.2 Å [30, 51].

1.5. Энергетика диводородной связи

Термодинамические параметры ДВС такие как энтальпия, $\Delta H^\circ_{\text{BC}}$, и энтропия, $\Delta S^\circ_{\text{BC}}$, можно определять методом Вант-Гоффа из констант равновесия образования комплексов при разных температурах (уравнения (4), (5)). Сами константы могут быть определены на основе анализа соответствующих изменений как в ИК, так и в ЯМР спектрах.

$$K_{\text{BC}} = \frac{[\text{MH}\cdots\text{HX}]}{[\text{MH}][\text{HX}]}, \quad (4)$$

$$\ln K_{\text{BC}} = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{BC}}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{BC}}}{R}. \quad (5)$$

Так, при изучении ДВС комплексов $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ с $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCu}_3)$ измерялись ИК спектры в области CO колебаний при 8 температурах в диапазоне от 250 до 290 К в гексане [55]. Поскольку полосы $\nu_{\text{CO}}^{\text{своб}} = 1920$ и $\nu_{\text{CO}}^{\text{связ}} = 1935 \text{ см}^{-1}$ достаточно хорошо разрешены, легко определить концентрации свободного гидрида и рассчитать концентрации молекул, связанных в ДВС комплекс. Построение графика температурной зависимости констант равновесия (рис. 15) дает возможность определить $\Delta H^\circ_{\text{BC}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{ДВС}}$.

Кроме того, для межмолекулярных ДВС можно использовать корреляционные соотношения, позволяющие легко вычислять величины ΔH_{BC} исходя из данных ИК спектров. Уравнения (6)–(8) связывают энтальпию ΔH_{BC} (в ккал/моль) с величинами смещения полосы валентного колебания ХН донора протона ($\Delta\nu_{\text{XH}}$) или с увеличением ее интегральной интенсивности (ΔA_{XH}).

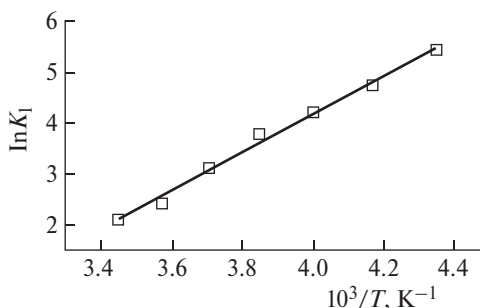


Рис. 15. Зависимость Вант-Гоффа для ДВС комплекса $CrRuH(CO)(PCy_3)$ ($c = 0.005$ M) с ПФТБ (4 экв.) в гексане

Данные корреляции первоначально были получены А. В. Иогансенем в спектральных исследованиях целого ряда классических ВС, включающих органические кислоты с органическими основаниями [58, 59]. В наших ИК исследованиях диводородных связей металлоорганических гидридов с ХН-кислотами установлена близость величин $\Delta H_{ДВС}$, определенных с помощью корреляционных уравнений (6)–(8), и величин $\Delta H_{ДВС}$, полученных по методу Вант-Гоффа [22, 23]. Тем самым была доказана применимость данных уравнений к оценке энтальпии в ДВС комплексах.

$$\Delta H^\circ = \frac{-18|\Delta v_{XH}|}{|\Delta v_{XH}| + 720}, \quad (6)$$

$$\Delta H_{ВС} = -0.30\Delta v_{NH}^{1/2}, \quad (7)$$

$$\Delta H_{ВС} = -2.9\Delta A_{NH}^{1/2} = -2.9(A_{XH_{связ}}^{1/2} - A_{XH_{своб}}^{1/2}). \quad (8)$$

1.5.1. Зависимость между величинами энтальпии ДВС и расстояниями $H\cdots H$

Короткое (меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов) расстояние $H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}$ служит не только индикатором образования диводородной связи, но и силы взаимодействия. Предваряя рассмотрение данных квантово-химических расчетов в следующей главе, скажем, что проведенный нами анализ данных теоретических расчетов продемонстрировал линейную корреляцию между изменением величин энтальпии, $\Delta H_{ДВС}$, и расстояниями для близких к линейным $M-H\cdots H_X$ связей (рис. 16) [30]. То есть для более сильных диводородных связей величины $r_{H\cdots H}$ укорачиваются.

Экспериментальные данные менее многочисленны, однако, показывают аналогичную корреляцию. Интересно, что величины энтальпий образования ДВС комплексов гидридов металлов с фторированными спиртами (ТФЭ, ГФИП и ПФТБ) в малополярном растворителе — CH_2Cl_2 (CD_2Cl_2), полученные из ИК спектров, и величины $r_{H\cdots H}$, определенные из ЯМР спектров, дают линейную корреляцию $\Delta H^\circ_{ДВС}/r_{H\cdots H}$ (рис. 17) с углом, близким к приведенной на предыдущем рис. 16 расчетной $\Delta H^{теор}/r_{H\cdots H}$ корреляции. Таким образом, расстояние, $r(H^{\delta-}\cdots H^{\delta+})$, может служить хорошим индикатором силы взаимодействия, становясь короче для диводородных связей с более высокой энергией.

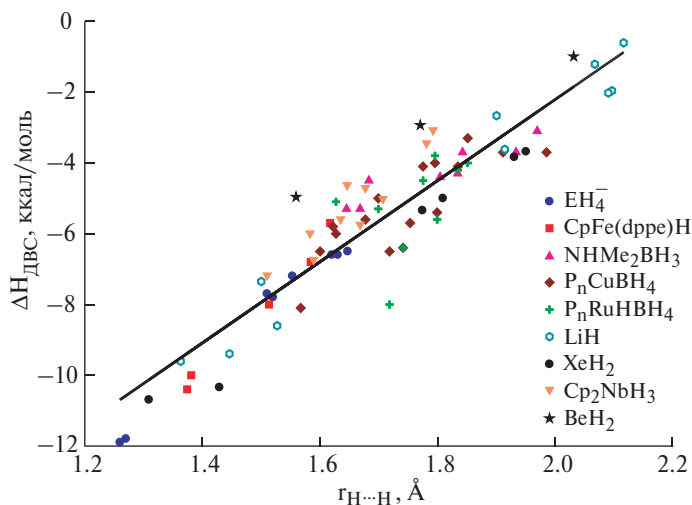


Рис. 16. Корреляция между величинами $\Delta H_{\text{ДВС}}^{\text{теор}}$ и $r_{\text{H}\cdots\text{H}}$ для ДВС комплексов различных гидридов. Воспроизведено с изменениями из работы [30]

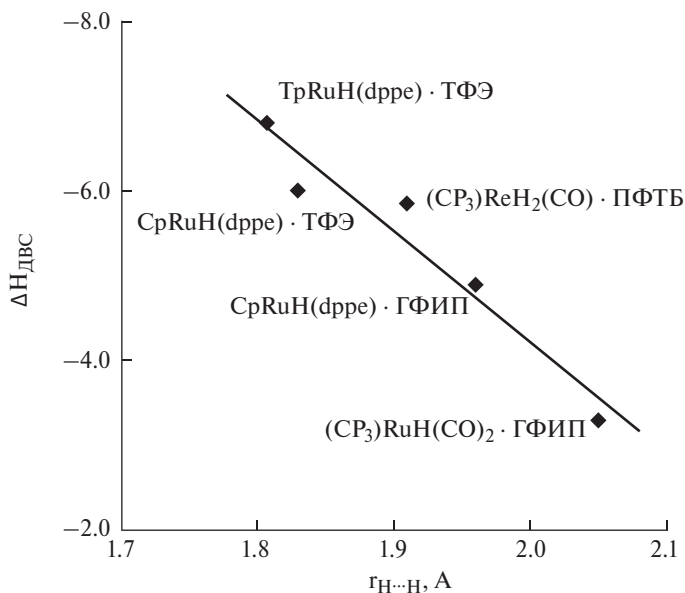


Рис. 17. Корреляция между энтальпией $\Delta H_{\text{ДВС}}^{\circ}$ (в ккал/моль) и $r_{\text{H}\cdots\text{H}}$ для ДВС комплексов указанных гидридов с фторированными спиртами в дихлорметане. Воспроизведено с изменениями из работы [30]

1.5.2. Зависимость энтальпии ДВС от партнера и среды

Величины энтальпии ДВС зависят от партнера и растворителя, так же как и для классических водородных связей. Значит, сравнение силы взаимодействия разных гидридов возможно лишь при условии проведения

измерений с одними и теми же донорами протона в одинаковой среде, что не только неудобно, но и не всегда возможно. Поэтому возникла необходимость проверить применимость для ДВС двух других параметров, введенных для классических водородных связей А. В. Иогансенем (уравнение (9)) [60]. Это уравнение позволяло определить как протонодонорную способность ХН-кислоты, названную фактором кислотности (P_i), так и протоноакцепторную способность классического органического основания, т.е. фактор основности (E_j), в водородной связи. Оба параметра не зависят от партнера и растворителя.

$$E_j = \frac{\Delta H_{ij}}{\Delta H_{11} P_i} \quad (9)$$

ΔH_{11} относится к стандартной паре PhOH – Et₂O ($P_1 = E_1 = 1.00$).

В экспериментальных и теоретических исследованиях нами было выяснено, что уравнение (9) применимо и к ДВС [23]. В настоящее время надежно установлена возможность использования данного уравнения для характеристики протоноакцепторной способности гидридных лигандов, то есть E_j для МН...НХ. Таблица 5 демонстрирует, например, полученные в ИК исследованиях параметры ДВС комплексов гидридов никеля и палладия (РСР)МН (см. схему 3) [46]. Установлено симбатное изменение величин спектральных сдвигов полос $\nu_{\text{ОН}}$, термодинамических параметров и величин E_j в зависимости от металла, а именно, их увеличение вниз по группе: NiH < PdH.

Интересно, что фактор основности E_j можно определить не только экспериментально, но и на основе теоретических расчетов, используя корреляцию $\Delta H/\Delta \nu$ (уравнение (6)) и расчетные частоты $\nu_{\text{НХ}}$. При этом наблюдается хорошее соответствие величин E_j , определенных этим методом из расчетных и экспериментальных величин $\Delta \nu_{\text{НХ}}$. Так, величины факторов основности боргидридного лиганда $\text{ВН}_3\text{NHMe}_2$ ($E_j(\text{ВН}) = 0.62$) [61] и $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\eta^2\text{-ВН}_4)$ ($E_j(\text{ВН}) = 0.91$) [62] совпадают при определении двумя методами. Этот подход эффективен и для определения фактора кислотности в водородной связи, что ясно из примера определения $P_i(\text{NH}) = 0.45$ для NH группы $\text{ВН}_3\text{NHMe}_2$ из эксперимента и расчета [61]. Сила ДВС обычно изменяется в интервале от слабой до средней: экспериментально определенные величины $\Delta H_{\text{ДВС}}$ обычно меньше, чем –8 ккал/моль (рис. 18).

Таблица 5

ИК спектральные данные, термодинамические параметры для ДВС комплексов (РСР)МН с ТФЭ в толуоле и факторы основности (E_j) в ДВС

	$\Delta \nu_{\text{ОН}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta H_{\text{ВС}}^{\text{a}}, \text{ккал/моль}$	$\Delta H_{\text{ВС}}^{\text{b}}, \text{ккал/моль}$	$\Delta S_{\text{ВС}}^{\text{c}}, \text{кал/(моль}\cdot\text{К)}$	E_j
NiH	-113	-2.4	-2.5±0.2	-4±1	0.69
PdH	-152	-3.4	-3.2±0.5	-9±2	0.89

^a Рассчитаны из сдвига полосы $\nu_{\text{ОН}}$ с помощью уравнения (6).

^b Рассчитаны по уравнению Вант-Гоффа.

^c Рассчитаны с помощью уравнения (9).

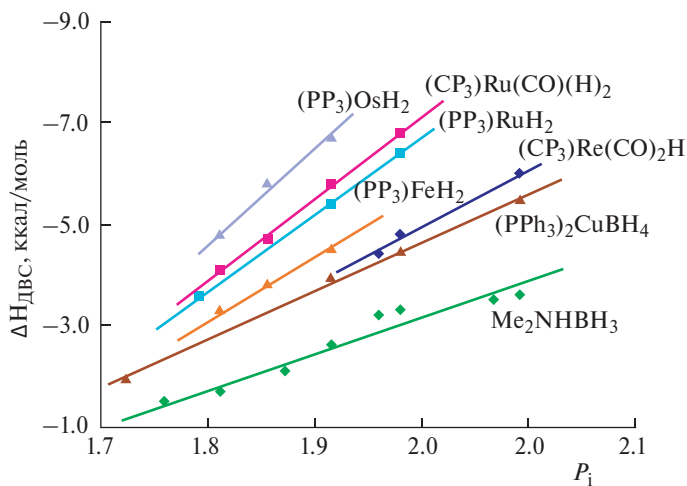


Рис. 18. Зависимость энтальпии образования ДВС, $\Delta H_{\text{ДВС}}$, от фактора кислотности. Воспроизведено с изменениями из работы [30]

1.5.3. Зависимость фактора основности E_j от металла и лигандного окружения

Величины факторов основности зависят как от положения металла в Периодической таблице, так и от электронных и стерических эффектов лигандов. Величины E_j гидридных лигандов, известные на сегодняшний день, изменяются в интервале от 0.5 до 1.7 (табл. 6). Значения факторов основности могут быть подобны E_j в таких органических основаниях, как CH_3CN ($E_j = 0.75$), Et_2O (1.0), а возрастая, достигают величин, характерных для сильных оснований: ДМСО (1.27), Py (1.53), Et_3N (1.7). Для изоструктурных гидридов металлов факторы основности E_j гидридных лигандов зависят от металла, увеличиваясь при переходе вниз по группе Периодической таблицы как, например, в сериях: $(\text{PP}_3)\text{FeH}_2 < (\text{PP}_3)\text{RuH}_2 < (\text{PP}_3)\text{OsH}_2$; $\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H} \ll \text{Cr}^*\text{Ru}(\text{dppe})\text{H} < \text{Cr}^*\text{Os}(\text{dppe})\text{H}$; $\text{Cr}^*\text{MoH}_3(\text{dppe}) < \text{Cr}^*\text{WH}_3(\text{dppe})$. Электронодонорная способность лигандов определяет электронную плотность на центральном атоме металла, тем самым воздействуя на протонакцепторные свойства гидридного водорода. Поэтому фактор основности рутениевых гидридов возрастает в ряду: $\text{TpRuH}(\text{dppe}) < \text{CpRuH}(\text{dppe}) \ll \text{Cr}^*\text{RuH}(\text{dppe})$. Замещение одного PMe_3 лиганда на карбонильный лиганд в $\text{Cr}^*\text{MoH}(\text{PMe}_3)_3$ уменьшает величину $E_j(\text{MH})$ на ~ 0.1 . В серии гидридов вольфрама $\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)_2$ величины E_j увеличиваются в порядке, зависящем от основности и стерического объема (углов Толмана) фосфиновых лигандов: $\text{PPh}_3 < \text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3 < \text{PEt}_3 < \text{PMe}_3$ [14]. В случае родственных гидридов рения $\text{ReH}_2(\text{CO})(\text{NO})(\text{PR}_3)_2$ рост стерических затруднений вызывает даже замену центра образования водородной связи: в $\text{ReH}_2(\text{CO})(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$ — это гидридный лиганд ($E_j = 0.80$), а в $\text{ReH}_2(\text{CO})(\text{NO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ — это NO лиганд ($E_j = 0.60$) [33].

Таким образом, величины энтальпии для каждого класса гидридов дают линейную корреляцию как с протонакцепторной способностью (фактором основности E_j), так и с величинами протондонорной способности (факторы

Таблица 6

Факторы основности гидридного лиганда E_j в зависимости от положения металла в Периодической таблице

Гидрид	E_j	Гидрид	E_j	Гидрид	E_j
Группа 5		Группа 6		Группа 7	
Cp_2NbH_3	0.93	$\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$	0.70	$\text{ReH}_7(\text{dppe})$	0.54
$(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{TaH}_3$	1.10	$\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PO}^i\text{Pr}_3)_2$	0.72	$\text{ReH}_5(\text{PPh}_3)_3$	0.63
		$\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PEt}_3)_2$	0.87	$[\text{HRe}_2(\text{CO})_9]^-$	0.64
		$\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$	0.91	$\text{ReH}_2(\text{CO})\text{NO}(\text{PMe}_3)_2$	0.80
		$\text{Cp}^*\text{MoH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$	(1.28) ^a	$(\text{Cp}_3)\text{Re}(\text{CO})_2\text{H}$	0.97
		$\text{Cp}^*\text{MoH}(\text{PMe}_3)_3$	1.36	$(\text{NP}_3)\text{ReH}_3$ ^c	1.44
		$\text{Cp}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$	1.43		
		$\text{Cp}^*\text{WH}_3(\text{dppe})$ ^c	1.73		
Группа 8		Группа 10		Группа 13	
$\text{TpRuH}(\text{dppe})$	0.81	$(\text{PCP})\text{NiH}$	0.69	BH_3NHMe_2	0.62
$\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$	1.02	$(\text{PCP})\text{PdH}$	0.89	$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$	0.63
$\text{CpRuH}(\text{dppe})$	1.21			$[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$	0.83
$(\text{CP}_3)\text{RuH}_2(\text{CO})$	1.39			BH_4^-	1.25 (1.26) ^a
$\text{RuH}_2(\text{dppm})_2$	1.40			$(\text{PPh}_3)_2\text{CuBH}_4$	0.91
$(\text{CP}_3)\text{RuH}(\text{BH}_4)$	1.43			$(\text{PP}_3)\text{RuH}(\text{BH}_4)$	0.98
$\text{Cp}^*\text{FeH}(\text{dppe})$	1.34			BH_3NEt_3	0.53
$\text{Cp}^*\text{RuH}(\text{dppe})$	1.39			AlH_3NEt_3	1.00
$\text{Cp}^*\text{OsH}(\text{dppe})$	1.47			$[\text{AlH}_4]^-$	(1.35) ^a
$(\text{PP}_3)\text{FeH}_2$	1.12			$[\text{GaH}_4]^-$	1.35 (1.33) ^a
$(\text{PP}_3)\text{RuH}_2$	1.33				
$(\text{PP}_3)\text{OsH}_2$	1.67				

^a Получено из рассчитанных значений ΔH_{OH} .

кислотности в ДВС P_i (рис. 18)). Применимость закономерностей, установленных для водородных связей органических оснований, к $\text{MH}\cdots\text{NH}$ связям свидетельствует, что структурные, электронные и спектральные свойства ДВС подобны классическим ВС, имеющим такую же энтальпию.

Глава 2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ ДИВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Будучи весьма необычным типом взаимодействия — ведь в отличие от классических органических и неорганических оснований гидридный атом водорода не несет неподеленной электронной пары — диводородная связь с самого начала была предметом интенсивных теоретических (квантово-химических) исследований различного уровня (MP2, MP4, QCISD(T), DFT). Эти работы не только дали информацию о структуре и энергии ДВС комплексов, но и позволили понять природу связывания и проанализировать особенности распределения электронной плотности. Первые расчеты внутри- и межмолекулярных диводородных связей были проведены для гидридов бора (аминоборанов) и комплексов переходных металлов — моделях экспериментально изученных систем [39, 63–66]. Кажущаяся простота гомолептических гидридов элементов главных групп делает их удобными объектами для расчетов на высоком уровне теории, поэтому в литературе имеется большое число работ, рассматривающих их взаимодействие с протонодонорами. Многие из этих работ, действительно, способствовали развитию квантово-химической теории и пониманию диводородной связи как явления.

2.1. Природа взаимодействия

Теоретические представления о водородной связи сильно менялись в течение столетия, прошедшего с момента ее открытия. Фактически водородная связь является комбинацией электростатического (записываемого как $\text{HN}^{\delta+} \cdots \delta^- \text{Y}$) и орбитального взаимодействий $\text{LP}_Y \rightarrow \sigma^*_{\text{HN}}$. С общей точки зрения невозможно разделить вклады кулоновского взаимодействия и орбитального взаимодействия, поскольку последнее все равно основано на взаимодействии электрически заряженных частиц — электронов и ядер. Поэтому все попытки вычленивать вклады разных взаимодействий основаны на применении математических описаний явлений разного уровня и будут страдать от ограничений соответствующих подходов. Если же абстрагироваться от природы связи как таковой, то удобным инструментом является молекулярный электростатический потенциал (ESP, MEP), который, кстати, является инструментом и для многих других типов нековалентных взаимодействий. Построение карты этой функции на ван-дер-ваальсовой поверхности молекулы (как правило, изоповерхность электронной плотности 0.001 а.е.) по-

казывает зоны положительных значений потенциала — кислотные центры — и области отрицательных значений, которые будут являться основными центрами. Источником положительных значений потенциала для протонодоноров на самом деле является не просто некий «частично положительный заряд на атоме водорода», а наличие связи водорода с электроотрицательным элементом. Электронная плотность на атоме водорода локализована не сферическим образом, а характеризуется анизотропией (рис. 19), связанной с ее искажением из-за связей с другими атомами в молекуле.

Такая анизотропия электронной плотности получила название σ -дырок [67, 68], поскольку ее источником является ковалентная (на самом деле любая) связь $\text{H}-\text{X}$, а зона минимальной электронной плотности (электроположительная зона, т.е. дырка) расположена под углом 180° к σ -связи, обеспечивающей ее появление. Это явление и вызывает экспериментально наблюдаемую линейность водородной связи (угол $\text{XH}\cdots\text{Y}$ стремится к 180°), поскольку как раз под этим углом и наблюдается σ -дырка, являющаяся центром электростатического связывания. Следует отметить, что с тем же самым явлением связана нелинейность фрагмента $\text{MH}\cdots\text{H}(\text{X})$ в диводородной связи.

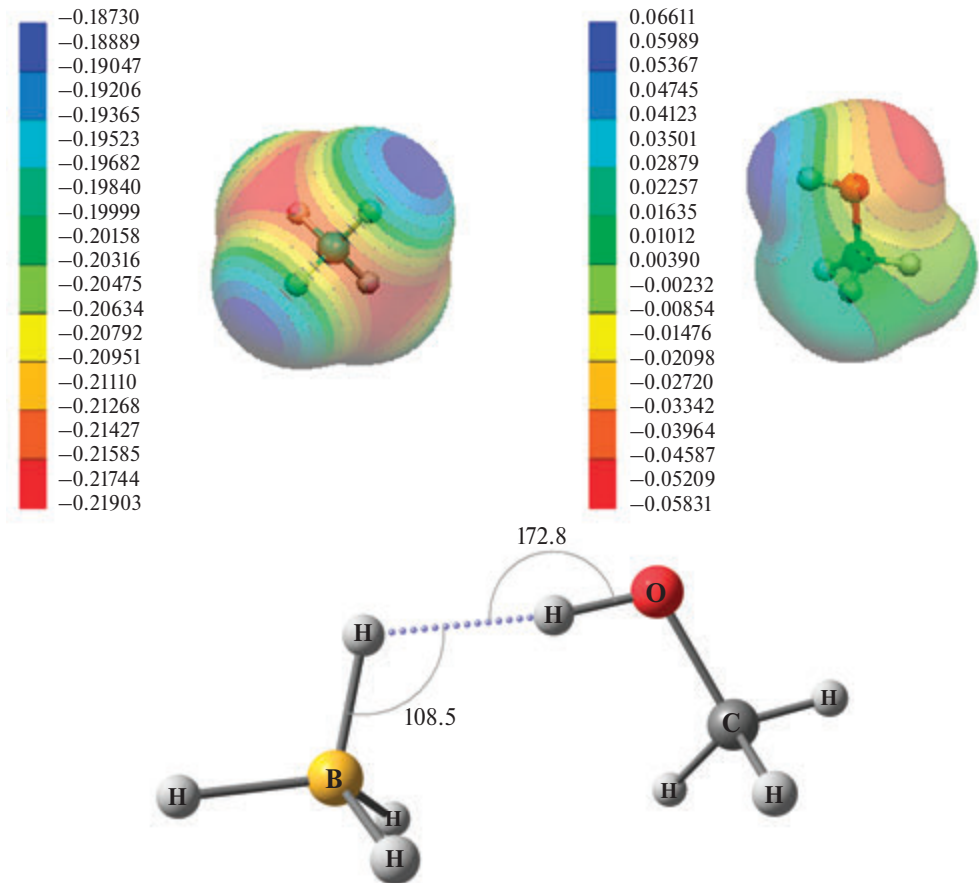


Рис. 19. Карты молекулярного электростатического потенциала для BH_4^- и CH_3OH и структура диводородно-связанного комплекса $\text{BH}_4^- \cdots \text{HOCH}_3$

Для гидридов под углом 180° к связи М–Н также наблюдается относительное уменьшение электронной плотности, т.е. даже при отрицательных значениях электростатического потенциала в этой зоне находится σ -дырка. При этом область относительно увеличенной электронной плотности располагается на связи МН. На примере BH_4^- (см. рис. 19) видно, что под углом 180° к связи ВН значение потенциала составляет -0.187 а.е., как и должно быть для анионного гидрида. Однако это область относительного обеднения электронной плотности (синяя область), а более электроотрицательная область (показана красным) расположена между тремя связями ВН (см. рис. 19). Такое распределение электронной плотности отражается на геометрии диводородно-связанного комплекса — развернутый угол $\text{O}-\text{H}\cdots\text{H}$ (соответствующий положительным значениям электростатического потенциала метанола), и $\sim 110^\circ$ для фрагмента $\text{B}-\text{H}\cdots\text{H}$.

Легко заметить, что локализация электроположительной зоны молекулярного электростатического потенциала совпадает с положением разрыхляющей орбитали $\sigma^*_{\text{ХН}}$ протонодонора (рис. 20). Это и неудивительно, поскольку разрыхляющая орбиталь принципиально соответствует тому месту пространства, где «электронов нет» — т.е. в конечном итоге электроположительному региону молекулы. При образовании водородной связи $\sigma^*_{\text{ХН}}$ орбиталь принимает на себя электронную плотность с основания (в простейшем случае с неподеленной (LP) пары р-электронов электроотрицательного атома), что и дает возможность рассматривать орбитальные взаимодействия при образовании водородных связей. С этой точки зрения очень просто понимать эффекты поляризации и структурные изменения, происходящие при образовании ВС. Так, при переносе электронной плотности с LP происходит уменьшение отрицательного заряда на этом атоме, а принятие этой электронной плотности разрыхляющей $\sigma^*_{\text{ХН}}$ орбиталью приводит к удлинению связи ХН, что в частности и приводит к наблюдаемым ИК спектральным изменениям колебаний протонодонора. При рассмотрении диводородной связи донором электронной плотности будет выступать уже не неподеленная пара, а электроны связи МН гидрида, $\sigma_{\text{МН}}$. Связи МН обладают относительно небольшой поляризацией, поэтому результирующее взаимодействие будет давать направленность $\sigma^*_{\text{ХН}}$ орбитали протонодонора на «центр» связи МН. Из структуры комплекса $\text{BH}_4^-\cdots\text{HOCH}_3$ видно, что рассмотрение орбитальной картины позволяет более корректно описать структуру комплекса.

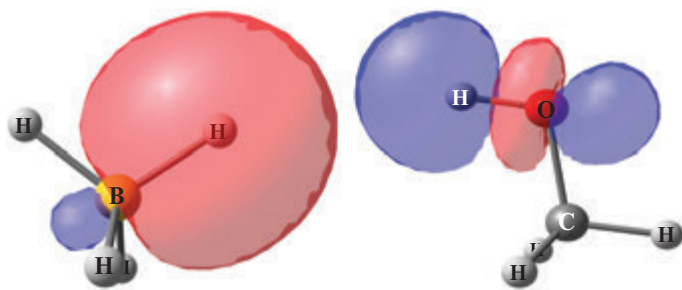


Рис. 20. Орбитали $\sigma^*_{\text{ОН}}$ метанола (справа), $\sigma^*_{\text{ВН}}$ тетрагидробората (слева) в представлении NBO (изоповерхность при 0.05 а.е.)

Стоит отметить, что при достаточно большой энергии взаимодействия расположение максимума электронной плотности вне линии связи М–Н может приводить к существенному отклонению геометрии ДВС комплекса от идеальной, как, например, в случае комплекса $\text{CF}_3\text{OH}\cdots\text{BH}_4^-$ (рис. 21), где из геометрии очевидна тенденция протонодонора направлять ОН группу как раз на область максимума электростатического потенциала тетрагидробората.

Таким образом, рассмотрение диводородных связей с совместной точки зрения орбитального и электростатического взаимодействия дает достаточно четкое представление об ожидаемых свойствах комплексов:

— расстояние между взаимодействующими атомами водорода $\text{H}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}$ меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, 2,4 Å. Как было сказано выше (раздел 1.5.1), расстояния $\text{H}\cdots\text{H}$ коррелируют с величинами энтальпии образования ДВС, $\Delta H_{\text{ДВС}}$, укорачиваясь с увеличением прочности связи (см. рис. 16);

— взаимодействующие связи М–Н и Н–Х удлиняются за счет обеднения орбитали $\sigma_{\text{МН}}$ и обогащения орбитали $\sigma^*_{\text{ХН}}$. Эти удлинения увеличиваются для более сильных комплексов и составляют от нескольких тысячных до десятых долей ангстрема. Удлинение связи также приводит к низкочастотным сдвигам соответствующих валентных колебаний $\nu_{\text{ХН}}$ и $\nu_{\text{МН}}$, что полностью соответствует экспериментальным наблюдениям;

— в отсутствие стерических ограничений или дополнительных взаимодействий фрагмент $\text{H}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{--X}$ стремится к линейности, что совпадает с данными рентгеноструктурных исследований;

— при образовании диводородной связи происходит перенос электронной плотности с $\sigma_{\text{МН}}$ орбитали основания на $\sigma^*_{\text{ХН}}$ орбиталь кислоты. В гидридных комплексах переходных металлов орбитали $\sigma_{\text{МН}}$ не обязательно должны соответствовать ВЗМО (в отличие от большинства простых гидридов элементов главных групп и LP_Y орбиталей классических оснований), но именно эти орбитали участвуют в переносе заряда на $\sigma^*_{\text{ХН}}$ [69–71];

— образование ДВС вызывает перераспределение атомных зарядов. Заряд на атоме водорода протонодонора становится более положительным, а заряд гидридного водорода становится более отрицательным. Эти изменения могут быть проанализированы с использованием различных подходов, например, анализ естественных орбиталей (NBO/NPA), индексы связи Виберга (WBI) и топологический анализ электронной плотности (подход «атомы в молекуле» (AIM)). Величина этих изменений коррелирует с силой диводородных связей, хотя эту корреляцию следует использовать только для

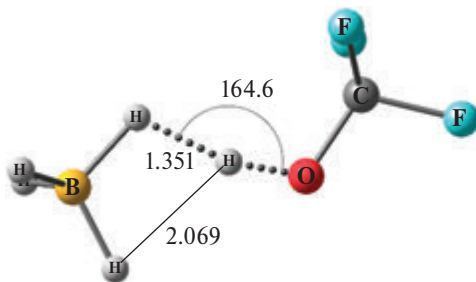


Рис. 21. Оптимизированная геометрия комплекса $\text{CF}_3\text{OH}\cdots\text{BH}_4^-$

анализа тенденций и не принимать в качестве абсолютной меры ввиду недостатков существующих схем разделения зарядов в расчетах [72];

— теория «атомов в молекулах» (AIM) предоставляет собственный набор параметров для характеристики диводородных связей. Среди этих параметров — критическая точка связи (BCP) между двумя атомами водорода, которая является важным и широко используемым параметром. Однако существования критической точки недостаточно, чтобы отличить ДВС от других типов слабых взаимодействий, более того, существует ряд систем, не характеризующихся критической точкой, но обладающих всеми свойствами водородных связей, и наоборот, где критическая точка и связевый путь явно не соответствуют аттрактивному взаимодействию [73–75]. Тем не менее в большинстве случаев анализ таких параметров в критической точке, как лапласиан ($\nabla^2\rho$), полная плотность электронной энергии (H_{BCP}), плотность кинетической электронной энергии (G_{BCP}) и плотность потенциальной электронной энергии (V_{BCP}), дает всестороннюю характеристику ДВС комплексов, позволяя отнести их к взаимодействию закрытых оболочек или к комплексу с ковалентной составляющей [76, 77].

В этом достаточно длинном списке первые три пункта отражают описанные выше экспериментальные наблюдения, предоставляя в каждом конкретном случае дополнительные характеристики исследуемых ДВС комплексов. Рассмотрение же особенностей электронных взаимодействий и изменений электронного строения при образовании диводородно-связанных комплексов позволяет глубже понять движущие силы их образования и направление дальнейших реакций с их участием.

Для анализа факторов, влияющих на энергию водородной связи, в литературе используются различные подходы к разложению общей энергии взаимодействия на компоненты (Energy Decomposition Analysis, EDA). Среди получивших популярность методов следует выделить классические схемы Морокумы [39, 78–81] и Циглера – Раука [82–84], адаптированную по симметрии теорию возмущений (symmetry-adapted perturbation theory, SAPT) [78, 85, 86] и ее расширение на методы функционала плотности SAPT-DFT. Во всех случаях в качестве главных составляющих энергии, связанной с комплексобразованием, рассматриваются кулоновская энергия (электростатическое притяжение), обменное взаимодействие (обменное отталкивание), перенос заряда и дисперсионные силы. Заметим, что перенос заряда — лишь один из терминов, используемых, чтобы объяснить явление переноса электронной плотности в водородных связях, наряду с такими как поляризация или орбитальные взаимодействия. Сопоставление ВС и ДВС в расчетах H_3BNH_3 , H_2BNH_2 и NH_3 показало, что эти компоненты для некоторых комплексов с диводородной связью могут быть больше, чем для классических систем с водородной связью [87]. Однако анализ литературных данных для широкого круга систем продемонстрировал отсутствие существенной разницы вкладов поляризации, переноса заряда, корреляционной энергии и компоненты энергии более высокого порядка в общую энергию классических и диводородных связей, причем в обоих типах связей с ростом общей энергии происходит увеличение относительного вклада этих компонент. Орбитальный анализ по схеме Циглера – Раука был использован в нашей работе [88] для разделения

общей энергии ДВС на три химически осмысляемых компонента: отталкивающие орбитальные взаимодействия Паули (E_{Pauli}), классическое электростатическое взаимодействие (E_{elst}) и аттрактивные орбитальные взаимодействия (E_{oi}). Расчеты были проведены для гидридов переходных металлов, изученных спектрально: комплексов $\text{Cr}^*\text{MH}(\text{dppe})$ металлов подгруппы железа, имеющих неподеленные пары d-электронов и способных также к образованию связи $\text{M}\cdots\text{HX}$ (рис. 22), и комплекса Cr_2NbH_3 с конфигурацией металла d^0 , исключая такую возможность (рис. 23).

Сравнение с результатами расчетов для классических водородно-связанных комплексов (табл. 7) показало, что водородные связи с выбранными азотными основаниями $\text{OH}\cdots\text{N}$ сильнее, их общая энергия взаимодействия, ΔE_{int} составляет 10.1–10.3 ккал/моль, превышая энергии ДВС комплексов $\text{OH}\cdots\text{HNb}$ на 3.4–3.9 ккал/моль. При этом вклады орбитального взаимодействия $\% \Delta E_{\text{oi}}$ для ДВС велики и сопоставимы с ΔE_{elst} — 43–51% для всех изученных комплексов переходных металлов, тогда как в случае классических ВС вклад $\% \Delta E_{\text{oi}}$ несколько меньше — 39–40% при том, что общая энергия последних существенно превышает энергию ДВС комплексов.

Хотя результаты, описанные выше, и полученные с помощью других подходов, несравнимы напрямую, все же их анализ позволяет сделать несколько общих выводов:

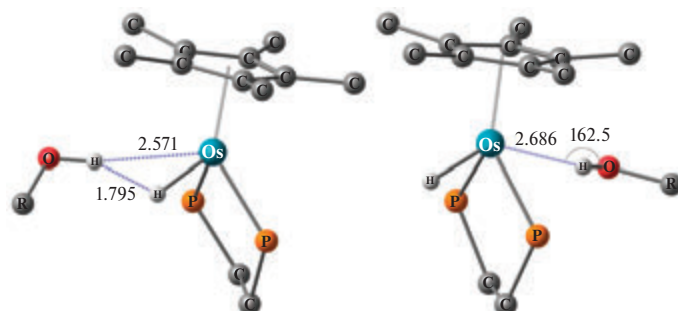


Рис. 22. Оптимизированные геометрии син- и анти-ДВС комплексов с $\text{Cr}^*\text{OsH}(\text{dppe})$

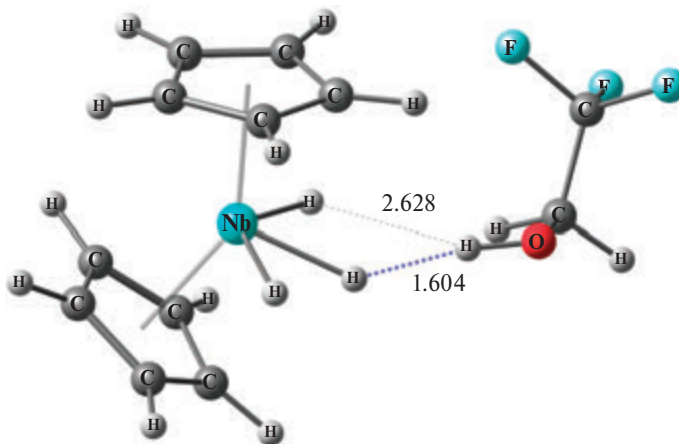


Рис. 23. Оптимизированная геометрия ДВС комплекса с Cr_2NbH_3 с дополнительным взаимодействием по латеральному гидриду

Таблица 7

Разложение энергии образования (ккал/моль) водородно-связанных комплексов ТФЭ с металлоорганическими гидридами и азотсодержащими основаниями на компоненты

Основание	Cr*M(dppe)H						Cr ₂ NbH ₃		Py	Me ₃ N
	MH ⁺ HO (син)			HM ⁻ HO (анти) ^b			NbH ^C ...H ^c	NbH ^L ...H	N...HO	
	Fe	Ru	Os	Fe	Ru	Os				
ΔE_{Pauli}	16.5	15.8	15.8	14.6	16	16.7	11.1	12.2	19	21.8
ΔE_{elst}	-13.4	-13.7	-14.2	-11.0	-12.4	-13.3	-9.7	-9.2	-17.8	-19.2
$\Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elst}}$	3.1	2.1	1.5	3.6	3.6	3.4	1.4	3.0	1.2	2.6
ΔE_{oi}	-11.3	-11.0	-10.8	-9.0	-10.3	-10.7	-8.1	-9.4	-11.3	-12.9
% ΔE_{oi} ^a	46	45	43	45	45	45	46	51	39	40
ΔE_{int}	-8.2	-8.9	-9.3	-5.3	-6.7	-7.3	-6.7	-6.4	-10.1	-10.3

^a Вклад орбитального взаимодействия $\Delta E_{\text{oi}} = 100 \cdot \Delta E_{\text{oi}} / (\Delta E_{\text{oi}} + \Delta E_{\text{elst}})$.

^b ВС с атомом металла (НОР в *транс*-положении к гидридному лиганду).

^c Связь с гидридным водородом центральной связи H–Nb.

1) электростатическое взаимодействие является очень важным (основным) компонентом как в водородных, так и в диводородных связях, и вносит наибольший аттрактивный вклад в энергию взаимодействия;

2) электростатическому притяжению противодействует отталкивание, и сумма этих компонент часто называется стерическим членом или силой Гайтлера – Лондона (Heitler – London) в зависимости от схемы разложения энергий (EDA) [39, 79, 83, 89, 90];

3) направленный перенос электронной плотности от основания к кислоте, который описывают в терминах поляризации, переноса заряда, орбитальных взаимодействий, отличает водородные связи от других слабых взаимодействий, таких как ван-дер-ваальсовы комплексы.

2.2. Мультифуркатные диводородные связи

Если с одним центром образуются две или более водородных связей, то их называют мультифуркатными водородными связями. Такие ситуации хорошо изучены как для классических водородных связей, так и для диводородно-связанных систем. В предыдущей главе обсуждались примеры бифуркатных взаимодействий, выявленных экспериментально (раздел 1.1). Теоретические исследования позволили смоделировать различные варианты мультифуркатных систем и показать их особенности. Так, теоретическое моделирование установило, что для дигирида VeH_2 возможно образование бифуркатного нелинейного ДВС комплекса, содержащего две молекулы протонодонора на один из гидридных лигандов, но он при этом слабее, чем «об-

ратный» комплекс, в котором два гидрида взаимодействуют с одним протонодонором (схема 5) [91].

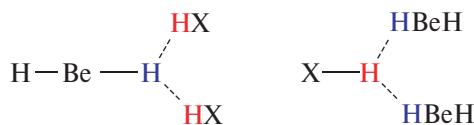


Схема 5

В отличие от линейного BeH_2 полигидриды элементов 13–14 групп, например, BH_3 , BH_3NR_3 , EH_4^- ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$), SiH_4 , часто образуют бимолекулярные мультифуркатные комплексы из-за близкого расположения гидридных лигандов. Так, вода и трифторметиламин образуют с GaH_4^- комплексы с бидентатной координацией протонодонора, т.е. каждый из кислых водородов протонодонора связан с отдельным гидридным лигандом (рис. 24). Такие бидентатные комплексы характеризуются углами водородной связи $\text{XH}\cdots\text{H}$ далекими от линейных ($140\text{--}145^\circ$) и относительно большими расстояниями $\text{H}\cdots\text{H}$ ($\sim 2.0 \text{ \AA}$), при этом обе диводородных связи в комплексах $\text{GaH}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{GaH}_4^- \cdot \text{CF}_3\text{NH}_2$ являются эквивалентными.

В то же время тетрагидроборат анион не образует бидентатных комплексов с H_2O и CF_3NH_2 , найденные минимумы на ППЭ соответствуют комплексам с «обычной» координацией одной XH группы протонодонора с одним гидридным лигандом, а структура комплекса $\text{BH}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ практически полностью аналогична структуре комплекса BH_4^- с монодентатным протонодонором близкой кислотности $\text{BH}_4^- \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

Характеристики перераспределения электронной плотности при образовании хелатных циклических и монодентатных линейных ДВС комплексов имеют одинаковые тенденции, а именно увеличение положительного заряда на водороде протонодонора и отрицательного на взаимодействующих гидридных водородах, причем в циклических ДВС эти характеристики одинаковы для всех взаимодействующих атомов. Частичный отрицательный заряд на несвязанных гидридных лигандах уменьшается. Хелатные циклические комплексы характеризуются двумя эквивалентными $\text{H}\cdots\text{H}$ контактами, для каждого из которых обнаружена критическая точка связи (3, -1), а также критическая точка цикла (3, +1), в то время как для всех монодентатных комплексов присутствует только одна критическая точка (3, -1) (рис. 25).

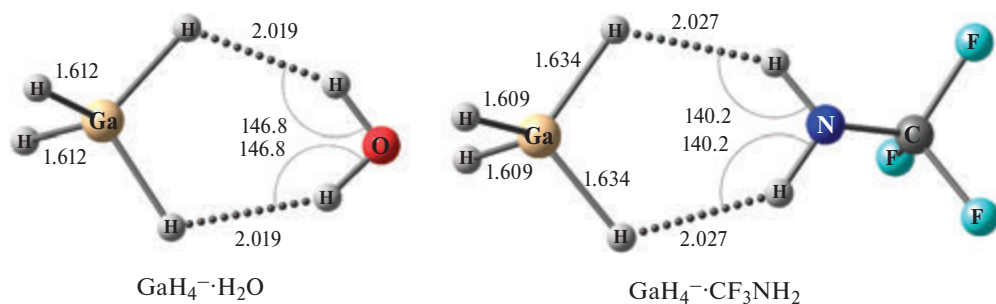


Рис. 24. Структура бидентатных ДВС комплексов

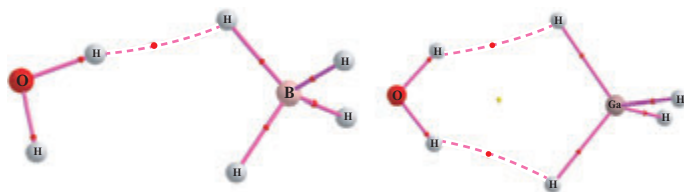


Рис. 25. Молекулярный граф комплексов $\text{BH}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (слева) и $\text{GaH}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (справа)

Для взаимодействия Me_3NAlH_3 (ТМАО) с $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ на поверхности потенциальной энергии найдено два локальных минимума, соответствующие комплексам с моно- и бидентатной координацией (рис. 26).

Монодентатный комплекс $\text{Me}_3\text{NAlH}_3/\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ характеризуется теми же геометрическими параметрами, что и ДВС комплексы с NH - и CH -кислотами. В бидентатном комплексе $\text{Me}_3\text{NAlH}_3/\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ есть две слабые $\text{H} \cdots \text{H}$ связи, для которых найдены критические точки (3, -1). В бидентатном комплексе имеется также критическая точка (3, +1), свидетельствующая об образовании 6-членного цикла через две диводородные связи (рис. 27).

При этом экспериментально с замещенными анилинами удается наблюдать оба этих типа комплексов: для $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ наблюдается монодентатная координация (в соответствии с более выгодным изомером в расчете), а для 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{HNH}_2$ — бидентатная (рис. 28).

Полигидриды переходных металлов в отличие от полигидридов главных групп обычно имеют неэквивалентные гидридные лиганды. Это приводит

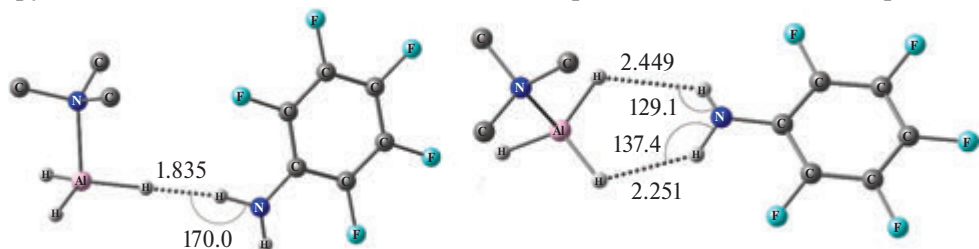


Рис. 26. Оптимизированная геометрия ДВС комплексов ТМАО с $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$: монодентатная координация (слева); бидентатная координация (справа)

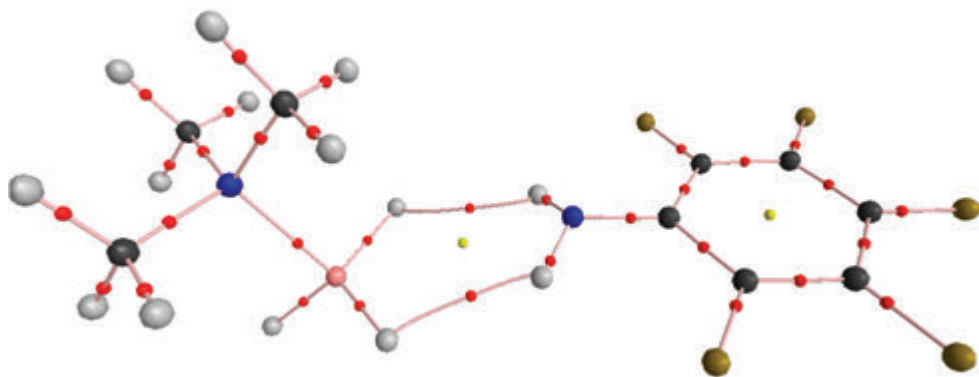


Рис. 27. Молекулярный граф бидентатного циклического комплекса ТМАО/ПФА: ● — критические точки связи, ● — критическая точка цикла, ● — атомы фтора, ● — атомы углерода, ● — атомы азота, ● — атомы водорода, ● — атом алюминия

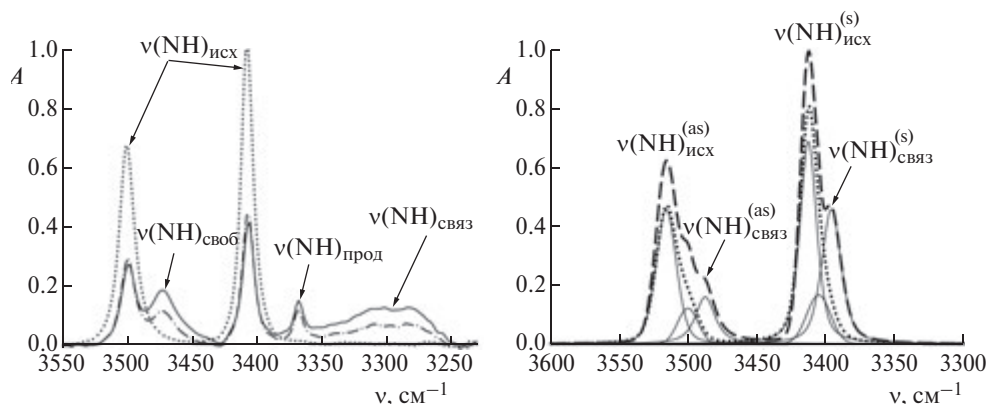


Рис. 28. ИК спектр в области колебаний $\nu(\text{NH})$ (слева) $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ ($c = 0.01$ M) и в присутствии 0.03 M $\text{AlH}_3(\text{NMe}_3)$ при 190 K (сплошная линия), и при 210 K (точка-тире), и (справа) $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{HNNH}_2$ ($c = 0.01$ M, пунктирная линия) и в присутствии 0.025 M $\text{AlH}_3(\text{NMe}_3)$ (точки) с разделением полос (сплошные линии относятся к колебаниям исходного соединения, самоассоциата с $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ связями и ДВС комплексу с ТМАО), 230 K. Гексан, $d = 0.22$ см

к образованию асимметричных мультифуркатных ДВС комплексов с донорами протона. Так, расчеты системы $\text{Cr}_2\text{NbH}_3/\text{HOR}^{\text{F}}$, согласующиеся с экспериментальными ЯМР данными, показали преимущественное удлинение центральной связи $\text{Nb}-\text{H}$, хотя латеральные MH -связи тоже участвуют в бифуркатной координации (см. рис. 23) [92]. Асимметричные бифуркатные связи найдены также для $(\text{PP}_3)\text{RuH}(\text{BH}_4)/\text{HOR}$ [93], $(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{BH}_4)/\text{HOR}$ [62]. Заметим, что как правило наиболее короткие контакты $\text{H}\cdots\text{H}$ характеризуются углом $\text{XH}\cdots\text{H}$ приближенным к 180° что косвенно говорит об их большей направленности и прочности.

2.3. Роль металла в ДВС

В гидридах поздних переходных металлов центральный атом обладает неподеленными парами d -электронов и может сам выступать в качестве протоакцепторного центра (как, например, в *анти*-комплексах, см. рис. 22). А при приближении к такому гидриду (*син*-комплексы, см. рис. 22) протонодонор оказывается перед уникальным акцептором с двумя расположенными на одной связи основными центрами: гидридный лиганд и неподеленная пара d -электронов (схема 6).

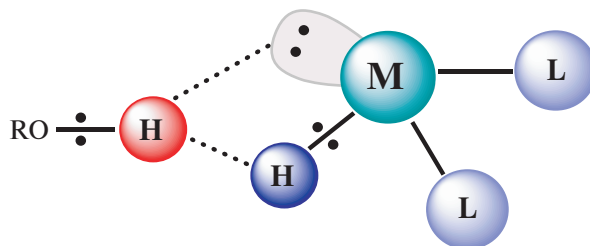


Схема 6

Каково влияние атома металла на структуру диводородно-связанных комплексов? Этот вопрос возникал с самого начала исследований диводородно-связанных комплексов. Наш подход заключался в сравнении количественных характеристик вкладов $\text{H}\cdots\text{H}$ и $\text{M}\cdots\text{H}$ взаимодействий в водородную связь гидридов металлов [69]. Выбраны две серии гидридов металлов 8 группы, содержащих неподеленные пары электронов: $(\text{PP}_3)\text{MH}_2$ и $\text{Cr}^*\text{MH}(\text{dppe})$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$). То есть внутри каждой серии металлы различаются принадлежностью к одному из трех периодов, а отличие между сериями определяется лигандным окружением. Для сравнения использован и упоминавшийся выше гидрид d^0 металла, не содержащего неподеленной пары, а именно гидрид ниобия Cr_2NbH_3 (см. рис. 23), поскольку в его ДВС комплексах отсутствует вклад $\text{M}\cdots\text{H}$ взаимодействия. Количественная оценка проведена с помощью таких электронных параметров как индекс электронной делокализации, DI, индекс связи Виберга, WBI, а также индекс эллиптичности связи, ϵ .

Анализ вариаций данных параметров для всех исследованных комплексов привел к реальным доказательствам того, что при движении вниз по группе баланс двух связанных между собой взаимодействий ($\text{H}_X\cdots\text{H}_M$ и $\text{H}_X\cdots\text{M}$) изменяется в пользу взаимодействия с атомом металла (рис. 29). Для данной серии вклад каждого из взаимодействий зависит от лигандного окружения в выбранной системе. Так, в $(\text{PP}_3)\text{MH}_2$ серии для всех трех металлов доминирует $\text{H}\cdots\text{H}$ связывание, тогда как в $\text{Cr}^*\text{MH}(\text{dppe})$ при движении вниз по группе дополнительное $\text{M}\cdots\text{H}$ взаимодействие становится почти эквивалентным взаимодействию $\text{H}\cdots\text{H}$ в терминах WBI и даже становится доминирующим в DI индексах. Значит для гидридов 5d металлов взаимодействие с металлом, $\text{M}^\delta\cdots\text{H}^{\delta+}\text{X}$, может быть таким же сильным, как взаимодействие между водородными $\text{MH}^\delta\cdots\text{H}^{\delta+}\text{X}$, поэтому его лучше описывать в терминах бифуркатной водородной связи.

Увеличение вклада $\text{M}\cdots\text{H}$ взаимодействия для 5d металлов представляется общим трендом. Изменение баланса $\text{H}\cdots\text{H}/\text{M}\cdots\text{H}$ помогло объяснить различия механизма перехода протона к $\text{Cr}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$ и $\text{Cr}^*\text{WH}_3(\text{dppe})$ [94].

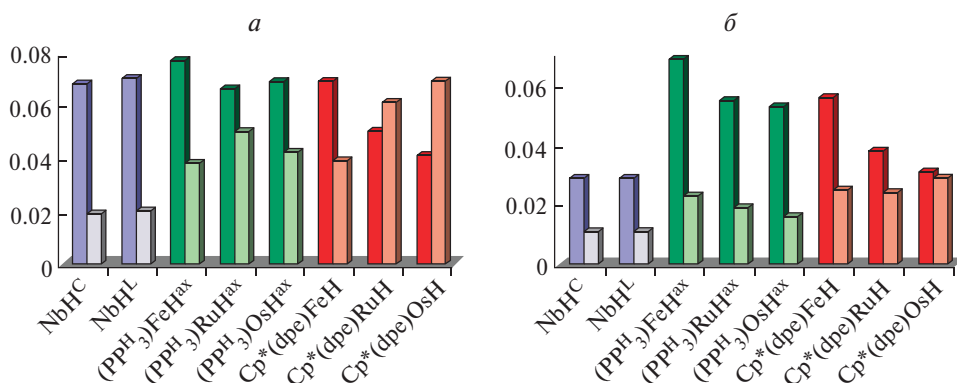


Рис. 29. Изменения индекса электронной делокализации, DI (а), и индекса связи Виберга, WBI (б), для $\text{H}\cdots\text{H}$ (сплошные столбики) и $\text{M}\cdots\text{H}$ (штрихованные столбики) взаимодействий в ДВС комплексах гидридов: Cr_2NbH (сиреневый), PP_3MH_2 (зеленый) и $\text{Cr}^*\text{M}(\text{dppe})\text{H}$ (красный) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) с $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Воспроизведено с разрешением из [69]

Как показало спектральное и расчетное изучение взаимодействия этих гидридных комплексов с донорами протона, образование бифуркатной ДВС предшествует кинетически контролируемому переносу протона к гидридному центру Mo–H лиганда, а достаточно большой вклад взаимодействия с атомом металла способствует трансформации ненаблюдаемого неклассического интермедиата $[\text{Cr}^*\text{Mo}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{H})_2(\text{dppr})]^+$ в классический тетрагидрид $[\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{H})_4(\text{dppr})]^+$. В то же время в аналогичном гидриде вольфрама вклад $\text{M}\cdots\text{H}_X$ взаимодействия столь велик, что переход протона происходит сразу к металлу.

Эллиптичность ДВС связи ϵ — отклонение пути связи от линейного — тоже возрастает с увеличением вклада атома металла. В качестве примера высокой эллиптичности приведем рутениевый комплекс с внутримолекулярной ДВС, где протон аммониевой группы в комплексе $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}_2)\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]^+$ расположен достаточно близко к обоим центрам: гидриду и металлу (рис. 30, слева). При этом линейность фрагмента $\text{NH}\cdots\text{Ru}$ (173.5°) позволяет предполагать первичность взаимодействия протона с металлом в бифуркатной связи, тогда как фрагмент, относящийся к ДВС, $\text{NH}\cdots\text{H}$, сильно изогнут (142.1°) [95]. AIM анализ подтверждает такое предположение, демонстрируя значительный изгиб пути связи $\text{NH}\cdots\text{H}_{\text{Ru}}$ в сторону металла (высокую эллиптичность) [96]. Предложенный механизм протон/гидридного обмена в этом комплексе включает не переход протона через ДВС, а скорее вращение аминоклопентадиенильного лиганда и протонирование рутения через другой водородно-связанный интермедиат, $\text{NH}\cdots\text{Ru}$, с более линейной структурой (176.8°) (рис. 30, справа).

Платиновый гидрид $(\text{NNC})\text{PtH}$, где $\text{NNC-H} = 6\text{-}(1,1'\text{-диметилбензил})\text{-}2,2'\text{-бипиридин}$ (рис. 31) имеет плоский лиганд, позволяющий легко подойти как к металлу, так и к атому водорода [97]. Карта электростатического потенциала данного d^8 металлокомплекса демонстрирует область отрицательного заряда на фрагменте H-Pt-C , которая расположена симметрично с обеих сторон плоскости лиганда, в то время как гидридный лиганд практически дезэкранирован в направлении оси H-Pt (рис. 31).

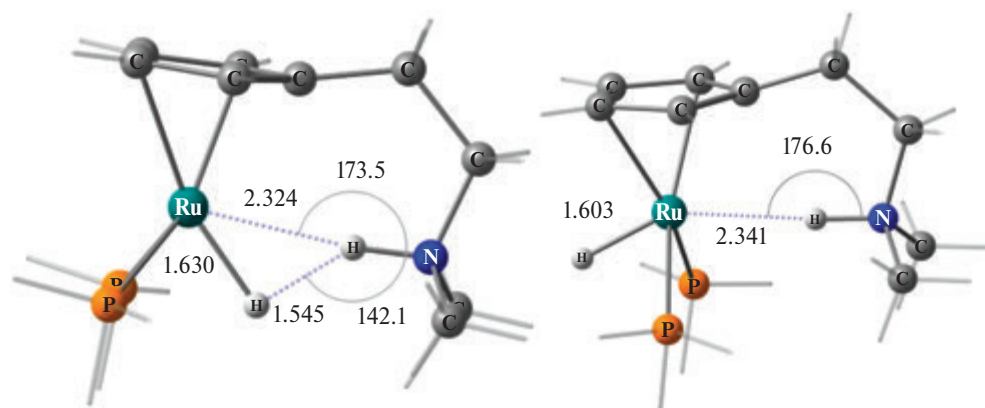


Рис. 30. Оптимизированные структуры PH_3 модели комплекса $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NHMe}_2)\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]^+$ с внутримолекулярными водородными связями *син* и *анти* относительно фрагмента Ru-H

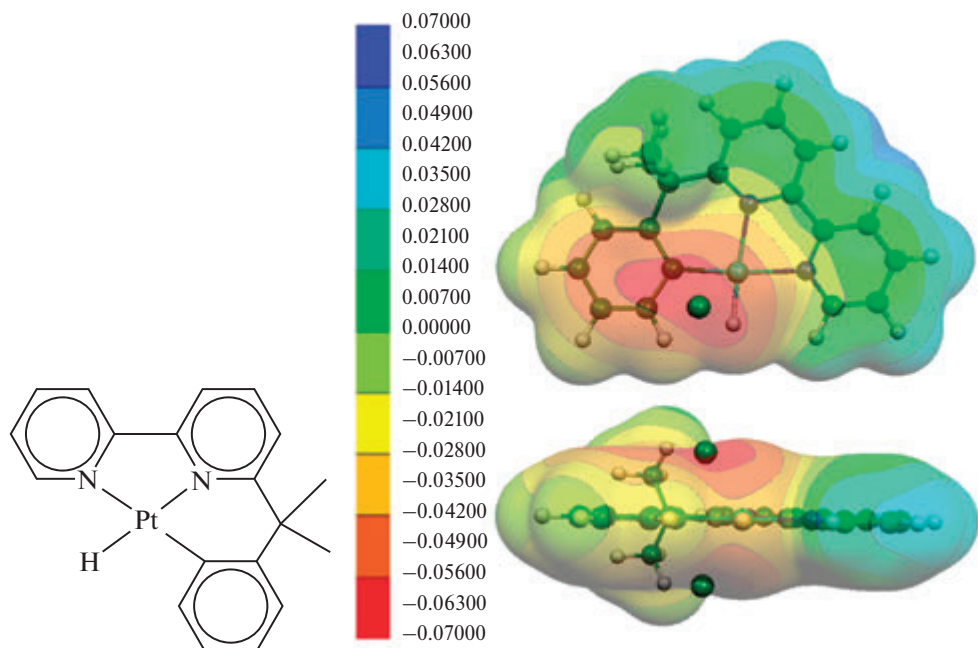


Рис. 31. Структура комплекса (NNC)PtH и карта молекулярного электростатического потенциала

Геометрические параметры водородно-связанных комплексов (NNC)PtH·HOR по данным квантово-химического расчета указывают на преимущество бифуркатной ВС с контактами $\text{H}_\text{O} \cdots \text{H}_\text{Pt}$ 2.011–2.389 Å и достаточно короткими расстояниями $\text{Pt} \cdots \text{H}_\text{O}$ (2.284–2.504 Å) [97]. Похожая геометрия (с углом $\text{NH} \cdots \text{H}_\text{Pt}$ 168.5 и расстояниями $\text{H}_\text{N} \cdots \text{H}_\text{Pt}$ 1.976 Å, $\text{H}_\text{N} \cdots \text{Pt}$ 2.826 Å) и ориентация протонодонора перпендикулярно плоскости лиганда найдены также в кристалле гидридного комплекса платины с пинцерным лигандом, содержащим NH группы в NHC фрагментах [98]. Однако для комплексов (NNC)PtH·HOR данные топологического анализа (AIM) дают только одну критическую точку (3, –1) в каждом аддукте, соответствующую пути связи протона кислоты с атомом платины. Значит, комплексы лучше описываются, как образующие связь с атомом металла.

2.4. Изотопный эффект в диводородной связи

Изотопный эффект в ДВС комплексах оказался очень важным, потому что он ведет к специфическому обменному поведению (см. ниже, раздел 3.8). Здесь рассматривается влияние изотопного замещения на структуру и энергию ДВС комплекса как такового. Широко известно, что классические ВС комплексы $\text{X}-\text{D} \cdots \text{Y}$ предпочтительней комплексов $\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}$, причем этот феномен связан с различием положения нулевого колебательного уровня ($E_{\text{ZPE}} = 0.5 \text{ h}\nu$). При исследованиях ДВС такой же изотопный эффект показан при сопоставлении $\text{DCCN} \cdots \text{HLi}$ и $\text{HCCD} \cdots \text{HLi}$: более стабильным из них оказался второй комплекс с D-замещенным кислым водородом [99]. Изотопное замещение гидридного водорода демонстрирует тот же эффект: ДВС

$\text{NCH}\cdots\text{HBeD}$ слегка слабей, чем $\text{NCH}\cdots\text{DBeH}$ [100]. Изотопные замещения в системе $\text{NH}_4^+\cdots\text{H}_2\text{Be}$ дают тот же ряд изменения энергии, а именно, энергия ДВС комплексов уменьшается от $\text{H}\cdots\text{H}$ к $\text{D}\cdots\text{D}$ [101].

Изотопное замещение воздействует также на геометрию водородно-связанных комплексов, этот геометрический изотопный эффект называют эффектом Уббелода [102]. Следует заметить, что исторически расстояние $\text{X}\cdots\text{Y}$ в кристаллографии рассматривается как индикатор эффекта Уббелода из-за трудности определения положения протона, а феномен, полученный в результате, называется *вторичный* изотопный эффект. Расстояние между гетероатомами $\text{X}\cdots\text{Y}$ становится короче с увеличением изотопной массы, точно так же для $\text{X}-\text{H}^{\delta+}\cdots\delta-\text{H}-\text{Y}$ самое длинное расстояние найдено в $\text{H}^{\delta+}\cdots\delta-\text{H}$ комплексе, а самое короткое наблюдалось в $\text{T}^{\delta+}\cdots\delta-\text{T}$ изотопмере для таких систем, как $\text{FH}\cdots\text{HBeH}_2$, $\text{HCCH}\cdots\text{HLi}$ и $\text{H}_3\text{NH}^+\cdots\text{HBeH}$ [103]. Интересно, что собственно расстояния протон-гидрид при этом продемонстрировали противоположный тренд, а именно: $\text{H}^{\delta+}\cdots\delta-\text{H}$ расстояние оказывается короче, чем $\text{D}^{\delta+}\cdots\delta-\text{D}$ и $\text{T}^{\delta+}\cdots\delta-\text{T}$ ($\text{H}\cdots\text{H} < \text{D}\cdots\text{D} < \text{T}\cdots\text{T}$). Изучение ДВС комплекса $\text{NH}_4^+/\text{BeH}_2$, выполненное с помощью мультикомпонентного молекулярно-орбитального метода, установило, что замещение гидридного водорода дает более короткие расстояния $\text{H}^{\delta+}\cdots\delta-\text{D}$ и $\text{H}^{\delta+}\cdots\delta-\text{T}$ по сравнению с $\text{H}^{\delta+}\cdots\delta-\text{H}$, тогда как замещение протона делает $\text{D}^{\delta+}\cdots\delta-\text{H}$ и $\text{T}^{\delta+}\cdots\delta-\text{H}$ длиннее, чем $\text{H}^{\delta+}\cdots\delta-\text{H}$ [104]. Авторы связывают этот феномен с зарядовым распределением: более тяжелые изотопы водорода всегда являются более электроно-богатыми, чем легкие, при этом гидридный водород становится даже *более* богатым электронами в результате образования ДВС. Таким образом, наиболее короткая и самая сильная ДВС — это $\text{H}^{\delta+}\cdots\delta-\text{T}$, в то время как для $\text{T}^{\delta+}\cdots\delta-\text{H}$ аналога ДВС оказывается самой длинной и самой слабой. Наконец, нужно отметить, что результаты двух групп [101, 104] совпадают для гомоизомеров (HH, DD, TT), но дают различный порядок величин энергии и расстояния для гетероизомеров.

2.5. Структурная реорганизация и реполяризация при образовании водородной связи

Все типы водородных связей подвержены действию двух важных эффектов: гиперконъюгации и реполяризации [105]. Правило Бента связывает орбитальную гибридизацию и электроотрицательность заместителей, а именно, более электроотрицательные заместители предпочитают гибридные орбитали, имеющие более низкий s-характер. Образование ВС ведет к регибридизации, проявляющейся в увеличении s-характера гибридной sp^n ХН орбитали. При этом электронная плотность на атоме водорода уменьшается, а $\text{X}-\text{H}$ связь становится сильнее. Гиперконъюгация возникает из-за переноса электронной плотности от основания на антисвязывающую $\sigma^*_{\text{ХН}}$ орбиталь связи $\text{X}-\text{H}$ и приводит к противоположному эффекту, ослабляющему эту связь. Суперпозиция двух вкладов может объяснить неожиданное поведение водородных связей. А именно: перенос заряда происходит от основания к кислоте НХ, но заряд на атоме H_x при этом становится более положительным. Эффект гиперконъюгации превосходит регибридизацию в случаях средних и сильных связей, приводя к удлинению связи $\text{X}-\text{H}$. В нескольких работах показано, что влияние на $\text{X}-\text{H}$ связь донора протона одинаково для

любого типа ВС [106]. При этом в гидридном фрагменте ДВС (E–H или M–H связи) происходят противоположные изменения, а именно, образование ДВС вызывает уменьшение s-характера E атома, тогда как отрицательный заряд на H_E атоме возрастает [107].

Поляризация связи, $pol(ZH)$, определяется как отношение величины электронной плотности на H атоме к общей электронной плотности на орбитали σ_{Z-H} и служит удобной количественной характеристикой зарядового распределения внутри Z–H связи. Величины поляризации изменяются в противоположных направлениях при образовании водородной связи, а именно, когда атом водорода связи H–M становится более электроотрицательным (более гидридным), атом водорода связи H–X делается более электроположительным (более протонным). Процентное содержание электронной плотности на «гидридном» водороде — поляризация M–H связи ($pol(MH)$, в %) — зависит от металла и лигандного окружения (табл. 8). Поляризация $pol(M-H)$ в ДВС комплексах $Cr^*Mn(dppe)$ гидридов с CF_3CH_2OH увеличивается, тогда как $pol(O-H)$ убывает, отражая рост кислотности спирта и гидридности связи M–H [88]. Как видно, изменения, происходящие со связью протонодонора, принципиально не зависят ни от партнера, ни от самой природы ZH связи, будучи похожими для кислот разной природы — ТФЭ и $CrMoH(CO)_3$. Уменьшение электронной плотности на атоме водорода и удлинение его связи с тяжелым атомом подготавливает протонодонор к переносу протона. В свою очередь, гидридная Z–H связь при образовании ДВС становится более «гидридной», ее поляризация растет, а сама она удлиняется, подготавливая исходное соединение к переносу гидрида. Таким образом, образование ДВС вызывает изменения поляризации XH и MH связей, подготавливая их к последующей трансформации (переносу протона, происходящему на самом деле как концертный протон-гидридный перенос, см. раздел 3.8).

Таблица 8

Рассчитанные изменения характеристик (NBO зарядов, q, длин связей, r, поляризации, pol) связей Z–H в комплексах разных типов*

Комплекс	Тип связи	Гидридная Z–H			Протонная Z–H		
		Δq	Δr	Δpol	Δq	Δr	Δpol
$Me_3N \cdot TФЭ$	$N \cdots H-O$				0.018	0.036	–3.6
$Cr^*FeH(dppe) \cdot TФЭ$	$Fe-H \cdots H-O$	–0.067	0.011	9.1	0.008	0.022	–2.8
$(PCP)PdH \cdot TФЭ$	$Pd-H \cdots H-O$	–0.093	0.005	5.4	0.027	0.020	–3.5
$CrMoH(CO)_3 \cdot NMe_3$	$N \cdots H-Mo$				0.053	0.012	–4.4
$CrMoH(CO)_3 \cdot BH_3$	$H \cdots B$	–0.122	0.081	7.2			
$Me_3NAlH_3 \cdot TФЭ$	$Al-H \cdots H-O$	–0.062	0.014	4.2	0.034	0.014	–2.9
$AlH_4^- \cdot TФЭ$	$Al-H \cdots H-O$	–0.036	0.017	4.0	0.043	0.027	–4.5
$BH_4^- \cdot TФЭ$	$B-H \cdots H-O$	–0.021	0.008	2.3	0.059	0.026	–4.7

* Поляризации связей ($pol(Z-H)$, в % на H) определена как электронная плотность на атоме водорода, связанном с «тяжелым» атомом, относительно электронной плотности на связывающей орбитали σ_{Z-H} , Z = M или O; $\Delta pol(Z-H) = pol(Z-H)^{комплекс} - pol(Z-H)^{своб}$.

Глава 3

ДВС КОМПЛЕКСЫ КАК ИНТЕРМЕДИАТЫ РЕАКЦИЙ

Взаимодействие гидридов переходных металлов или элементов главных групп с протонодонорами не ограничивается образованием диводородной связи $MH \cdots NH$. Напротив, при достаточной силе (кислотности) NH оно является первой стадией переноса протона к этим соединениям. Начнем с перечисления основных положений, установленных современными спектральными и теоретическими исследованиями.

1. После предварительной предкинетической стадии образования ДВС комплекса происходит перенос протона от XH кислоты к гидридному лиганду с образованием катионного комплекса с молекулярным водородом $[M-(\eta^2-H_2)]^+$.

2. В слабо полярных средах катионная частица образует контактную ионную пару с сопряженным основанием, которая позже может трансформироваться в сольватно-разделенную ионную пару и даже свободные ионы (схема 7).

3. Эти процессы являются равновесными и обратимыми. Равновесие можно смещать в сторону продуктов, понижая температуру или увеличивая концентрацию кислоты.

4. В спектроскопических исследованиях часто наблюдалось образование ионных пар с гомосопряженными анионами $[M-(\eta^2-H_2)]^+ \cdots [X \cdots H \cdots X]^-$, где $X = OTf, CF_3COO, R^F O, ArO$.

5. Делокализация заряда за счет сильной ВС в гомосопряженном анионе обеспечивает дополнительную стабилизацию продукта протонирования, снижает основность аниона X^- и тем самым предотвращает депротонирование $[M-(\eta^2-H_2)]^+$ комплекса.

Обсуждение различных аспектов реакции переноса протона будет представлено вниманию читателя в следующем разделе.

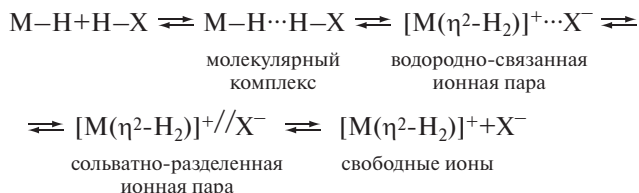


Схема 8

3.1. Общее рассмотрение механизма реакции переноса протона

В настоящее время достаточно хорошо установлен механизм переноса протона к гидридам металлов от ОН и NH кислот, в котором благодаря посредничеству внутри- и межмолекулярных ДВС интермедиатов образуются неклассические ди- и полигидриды (схема 8).

Важная особенность многих изученных систем — медленный обмен между ДВС и $M-(\eta^2-H_2)$ -комплексами в шкале времени ЯМР, в таких ситуациях ЯМР сигналы этих комплексов являются разделенными. Укажем также, что перенос протона происходит достаточно быстро в обе стороны, что позволяет наблюдать в 2D EXSY обменные кросс-пики сигналов продукта переноса протона с усредненным резонансом $MH/MH \cdots HX$ смеси, а иногда и с широким XH сигналом [44, 108]. ИК спектроскопия, как более быстрый метод, позволяет раздельно регистрировать все стадии этого равновесия.

Протонирование нейтральных гидридов металлов исследовалось в малополярных растворителях, где сопряженные основания протонирующего агента остаются вблизи η^2-H_2 -катиона, образуя тесную ионную пару, которая может трансформироваться в сольватно-разделенную и затем в ионы с повышением температуры (схема 8) [109]. Образование гомосопряженных ионных пар с анионами сильной кислоты $[M(\eta^2-H_2)]^+ \cdots [XHX]^-$ ($X = OTf$) наблюдалось спектрально [110]. В случаях взаимодействия с более слабыми XH -кислотами ($X = CF_3COO, R^F O, ArO$) водородная связь между η^2-H_2 катионом и гомосопряженным противоионом обеспечивает дополнительную стабилизацию, что было доказано для $CpRuH(CO)(PCy_3), PP_3MH_2$ и $Cp^*MH(dppe)$ и ряда других комплексов сочетанием методов ИК и УФ спектроскопии с DFT расчетами [70, 92, 111]. Для $CpRuH(CO)(PCy_3)$ показано низкочастотное смещение полосы ν_{CO} комплекса с молекулярным водородом относительно $[CpRu(\eta^2-H_2)(CO)(PCy_3)]^+BF_4^-$ с ростом основности аниона $X = OR^F$ [112]. DFT расчеты привели к заключению, что образование гомосопряженного аниона снижает основность аниона, предотвращая его депротонирование $[M-(\eta^2-H_2)]^+$.

В случае существования двух изомеров продукта протонирования: неклассического (комплекс с молекулярным водородом) и классического (полигидридный комплекс) изомеров катиона — комплекс с молекулярным водородом $[M(\eta^2-H_2)]^+$ является кинетическим продуктом реакции, трансформируясь в термодинамически более стабильный дигидрид $[M(H)_2]^+$. Важно отметить, что координированный диводород образует более сильную ВС,

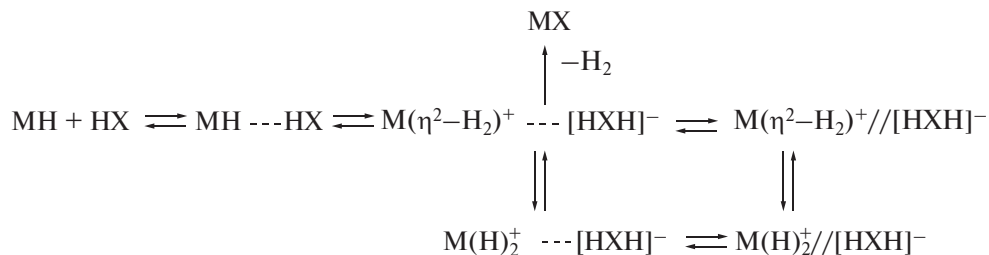


Схема 8

чем классический дигидрид [113]. Это приводит к более сильной стабилизации $[M(\eta^2-H_2)]^+$ комплексов, препятствующей дальнейшей трансформации. В результате продукты изомеризации в дигидрид (или потери H_2 , см. ниже) оказываются менее выгодными (схема 8). Поэтому температуры, при которых наблюдается трансформация $[M(\eta^2-H_2)]^+$, зависят от противоиона, и чем основной анион X^- , тем прочнее $[M(\eta^2-H_2)]^+ \cdots X^-$ взаимодействие и выше температура. Экспериментально это было показано на примерах трансформации протонированного гидрида железа: *цис*- $[Cr^*Fe(\eta^2-H_2)(dppe)]^+$ стабилен при низких температурах, но превращается в *транс*- $[Cr^*Fe(H)_2(dppe)]^+$ уже при 230 К, когда получен реакцией с $HBF_4 \cdot OEt_2$ (схема 9) [114]. В реакции с фторированными спиртами эта температура еще выше: с наиболее основным противоионом $[CF_3CH_2O]^-$ комплекс с молекулярным водородом стабилен до 280 К.

Аналогичный эффект наблюдался и в ЯМР исследовании $[(\kappa^3-NP_3)IrH_4]^+$ ($\kappa^3-NP_3 = \kappa^3-P,P,P-N(CH_2CH_2PPh_2)_3$) [115]. Комплекс, полученный протонированием $(\kappa^3-NP_3)IrH_3$ с $HBF_4 \cdot OEt_2$, претерпевает быстрый обмен в шкале времени ЯМР, но дает хорошо разрешенные гидридные сигналы, когда противоионом является $[(CF_3)_2CHO \cdots HOCH(CF_3)_2]^-$. На основании DFT расчетов этот эффект объяснен стабилизацией $[(\kappa^3-NP_3)Ir(\eta^2-H_2)(H)_2]^+$ за счет взаимодействия с гомосопряженным анионом.

Реакция депротонирования *транс*- $[FeH(\eta^2-H_2)(dppe)_2]^+$ триэтиламино, проходящая через водородные связи $Fe-(H_2) \cdots N$ и $Fe-H \cdots H-N$, происходит быстрее для ионных пар, образованных диводородом с BF_4 и PF_6 анионами, чем с BPh_4 [116]. Согласно DFT расчетам анионы во всех случаях находятся вблизи η^2-H_2 лиганда, но в случае BPh_4 объемистые фенилы аниона блокируют подход NEt_3 и задерживают депротонирование. Образование гомосопряженного аниона $[TfO \cdots HOTf]^-$ мешает сдвигу равновесия между *транс*- $[M(\eta^2-H_2)(CN)(L_2)_2]^+$ и *транс*- $[M(H)_2(CNH)(L_2)_2]^+$ ($M = Fe, Ru; L_2 = dpmm, dppe, dppp$) в сторону диводородного комплекса. Этот пример продемонстрировал тонкий баланс классических ($TfOH \cdots OTf$, $CN-H \cdots OTf$) и неклассических ($M(\eta^2-H_2) \cdots OTf$) водородных связей, влияющих на относительную стабильность классического и неклассического изомеров катиона в растворе [64].

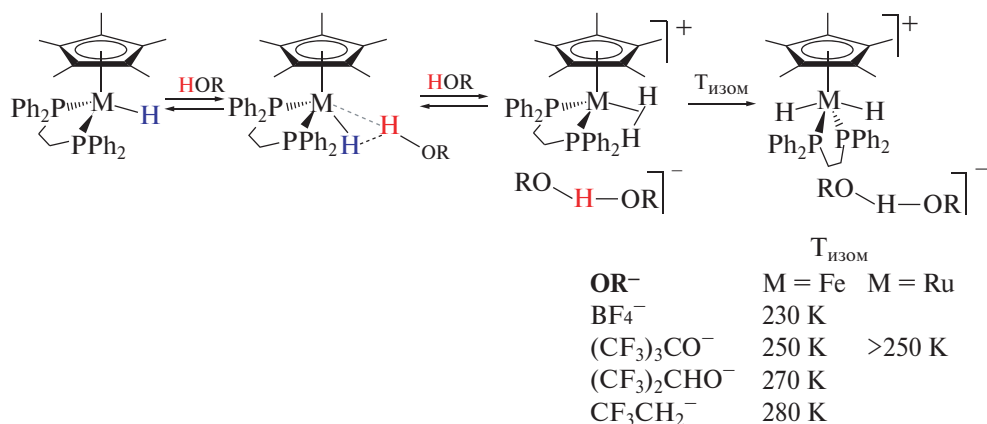


Схема 9

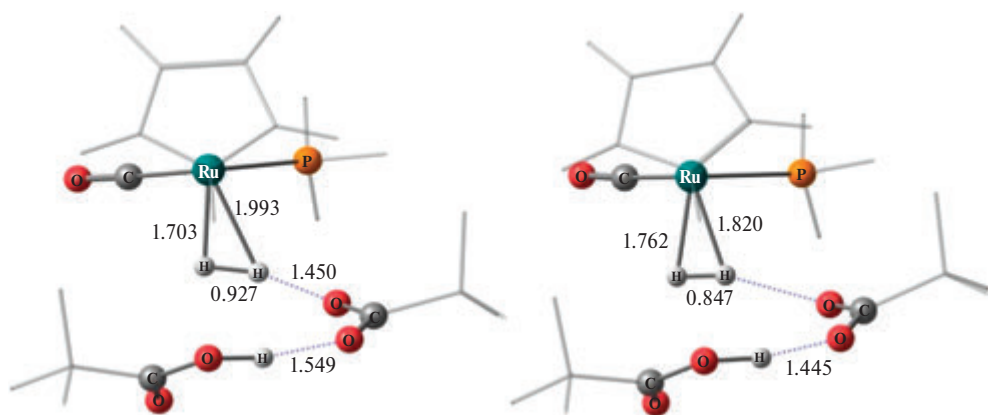


Рис. 32. Структуры переходного состояния и продукта переноса протона от двух молекул CF_3COOH к модельному комплексу $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PH}_3)$

Включение в равновесие второй молекулы кислоты может значительно влиять на положение равновесия. Установлено, что включение в расчет второй молекулы ведет к кооперативному усилению ДВС, за счет чего снижается барьер переноса протона [111, 113, 117]. Переходное состояние переноса протона (рис. 32) характеризуется уже образовавшейся Н–Н связью (ее длина $\sim 0.9 \text{ \AA}$), связанной одновременно с $[\text{M}]^+$ и гомосопряженным анионом (М–Н и Н–О расстояния составляют $\sim 1.6\text{--}1.9$ и $1.3\text{--}1.5 \text{ \AA}$ соответственно) [111].

Вторая молекула донора протона действительно может потребоваться на более ранней стадии реакции. Так, экспериментально установлено, что переход протона к $\text{CpHW}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ от PhNH_3^+ происходит только в присутствии сопряженного основания PhNH_2 [118]. Участие в реакции второй молекулы донора протона установлено для некоторых систем и в результате кинетических исследований, результаты которых предполагают, что реакция проходит через позднее переходное состояние (см. ниже, раздел 3.7). Этот вывод хорошо согласуется с данными описанных выше квантово-химических расчетов (рис. 32).

3.2. Дихотомия переноса протона ($[\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ vs $[\text{M}(\text{H})_2]^+$) к гидридам переходных металлов

Низкотемпературное протонирование $\text{Cp}^*\text{FeH}(\text{dppe})$ комплекса, впервые представленное Хамоном с соавторами [119], является классическим примером системы, в которой $\eta^2\text{-H}_2$ комплекс образуется как кинетический продукт протонирования (схемы 9, 10, a). На примерах данного гидрида [111, 114, 120] и его рутениевого аналога [57] нами было показано, что трансформация $[\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)]^+ \rightarrow \text{транс-}[\text{M}(\text{H})_2]^+$ является внутримолекулярной перегруппировкой.

Когда взаимодействие $\text{M}\cdots\text{HO}$ вносит значительный вклад в диводородную связь, как в случае гидридов 5d металлов, становится возможным прямой перенос протона, что приводит к классическому дигидриду, минуя образование $\eta^2\text{-H}_2$ интермедиата (схема 10, b). Спектральные данные для

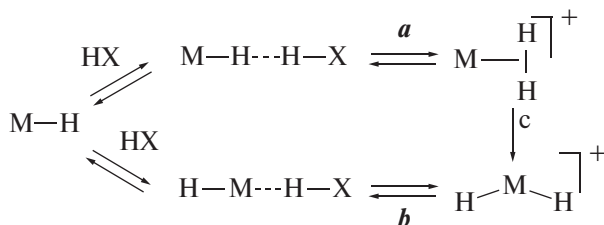


Схема 10. Два пути протонирования гидридов переходных металлов CF_3COOH к модельному комплексу $\text{CrRuH}(\text{CO})(\text{PH}_3)$

реакции $\text{Cr}^*\text{WH}_3(\text{dppe})$ [121, 122] и $(\kappa^4\text{-NP}_3)\text{ReH}_3$ ($\kappa^4\text{-NP}_3 = \kappa^4\text{-P,P,P,N-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) [123] с HOR^{F} показывают образование ДВС с металлом, в то время как DFT расчеты комплексов $\text{Cr}^*\text{WH}_3(\text{dppe})\cdot\text{HOR}^{\text{F}}$ согласуются с образованием бифуркатных ДВС комплексов с одновременными $\text{H}_M\cdots\text{HO}$ и $\text{M}\cdots\text{HO}$ взаимодействиями без $\eta^2\text{-H}_2$ лигандов на пути реакции [122]. Подобным образом происходит низкотемпературный перенос протона внутри бифуркатного водородно-связанного комплекса $\text{Cr}^*\text{OsH}(\text{dppe})\cdot\text{HOR}^{\text{F}}$, что приводит к *цис*- $[\text{Cr}^*\text{Os}(\text{H})_2(\text{dppe})]^+$ (дальнейшая изомеризация в *транс*-форму идет при температуре несколько большей, чем 230 К) [124].

Заметим, что для ряда комплексов термодинамическим продуктом переноса протона оказывается смесь диводородного и дигидридного комплексов. Возникает вопрос: образуется ли дигидрид с помощью простой изомеризации диводородного интермедиата или через депротонирование последнего с последующим переносом протона через $\text{M}\cdots\text{HX}$ водородно-связанный интермедиат (схема 10). Протонирование $\text{CrRuH}(\text{dppe})$ сильными кислотами при комнатной температуре приводит к смеси 1:2 $[\text{CrRu}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppe})]^+$ и *транс*- $[\text{CrRu}(\text{H})_2(\text{dppe})]^+$, тогда как единственный продукт переноса протона при низкой температуре (213 К) — это неклассический диводородный комплекс [125]. Низкотемпературный перенос протона (согласно эксперименту и расчету) ведет к катионному диводородному комплексу через образование ДВС. Его обратимая трансформация в дигидрид включает депротонирование в исходный гидрид с последующим образованием водородной. Однако водородная связь с металлом ($\text{Ru}\cdots\text{HX}$) энергетически менее выгодна и имеет низкую заселенность, потому ее не удастся наблюдать в экспериментах связи $\text{Ru}\cdots\text{HX}$ и переносом протона к металлу (схема 11) [109].

Замещение Cr^* на Cr снижает основность гидридного лиганда и уменьшает стерические затруднения при металле, обеспечивая донору протона лучший доступ в *анти*-положение к гидриднему лиганду. В результате в Cr комплексе два протон-акцепторных центра — гидридный лиганд и атом металла — становятся конкурентноспособными. Соответственно, становится возможен прямой перенос протона к металлу, приводящий к *транс*-дигидриду. Заметим, что *анти*-перенос протона к металлу предполагался даже для образования *транс*- $[\text{Cr}^*\text{Os}(\text{H})_2(\text{CO})_2]^+$ из $[\text{Cr}^*\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})_2]^+$, т.е. перенос протона для 5d металла предполагали в случае атома осмия, несмотря на стерические препятствия со стороны Cr^* лиганда [126].

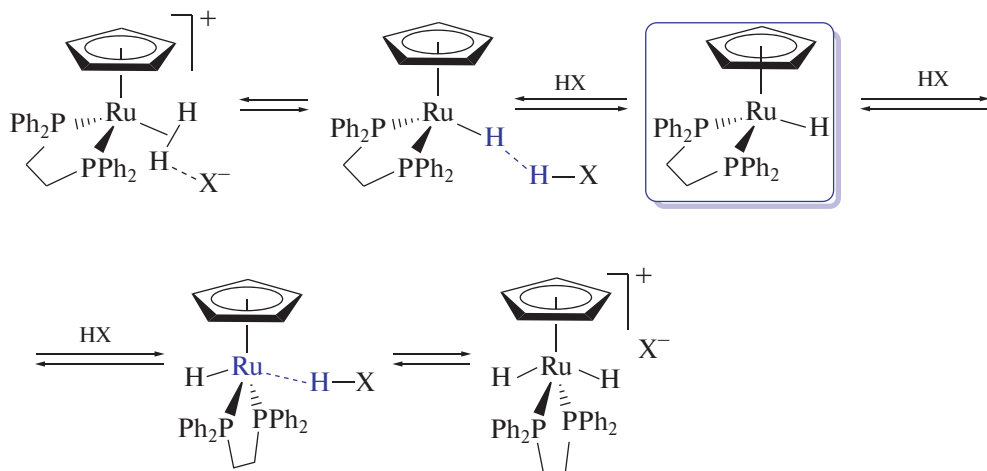


Схема 11

Таким образом, дихотомия метал-гидрид (и, соответственно, дихотомия дигидрид-диводород в продуктах протонирования) определяется вариациями лигандного окружения: изменение стерических и электронных свойств при замещении Cr^* на Cr вызывает значительные качественные изменения реакционной способности гидридных комплексов. Обратимость образования $\text{trans-}[\text{CrRu}(\text{H})_2(\text{dppe})]^+$ (в отличие от необратимого образования $\text{trans-}[\text{Cr}^*\text{Ru}(\text{H})_2(\text{dppe})]^+$) важна для его применения в качестве катализатора процесса ионного гидрирования [127], так как оба изомера, $[\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ и $[\text{Ru}(\text{H})_2]^+$, могут переносить протон к продукту.

3.3. Гидриды переходных металлов — перенос протона и выделение H_2

Главная роль в определении стабильности $\eta^2\text{-H}_2$ комплекса принадлежит природе металла и влиянию связанных с ним лигандов. Возможность окислительного присоединения H_2 и трансформации $\eta^2\text{-H}_2$ в классический дигидридный фрагмент определяется деликатным балансом между донированием $\sigma(\text{H}_2)$ на $d_{\sigma}^*(\text{M})$ орбиталь и обратным донированием d_{π} на $\sigma^*(\text{H}_2)$ орбиталь [128, 129]. В дальнейшем баланс может быть ослаблен силой катион-анионного взаимодействия. Если металл относительно беден электронами и обратное донирование недостаточно сильно, то может произойти выделение H_2 (схема 12).

Заметим, что данная реакция далее может управляться выбором аниона. Так, $[\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)]^+\text{X}^-$ комплексы, полученные при протонировании кислотой HBF_4 , удается изолировать как соответствующие соли. Однако, если анионы

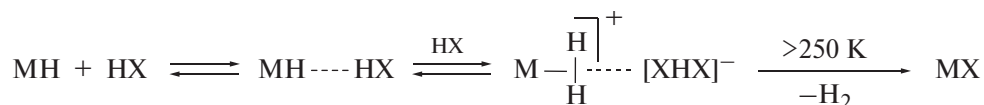


Схема 12

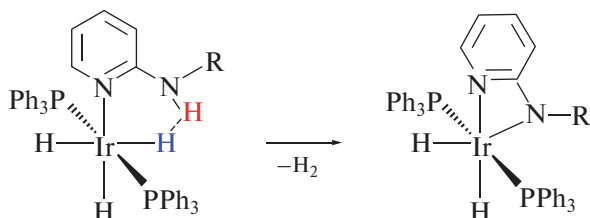


Схема 13

X^- более способны к координации и более основны (RO^- , $RCOO^-$), то соответствующие гидриды теряют H_2 . Так, комплексы *транс*- $MH(CN)(depe)_2$ ($M = Fe, Ru, Os$) при переносе протона от одного эквивалента HBF_4 дают относительно стабильные катионы *транс*- $[M(\eta^2-H_2)(CN)(depe)_2]^+$, но быстро теряют H_2 при использовании сульфоновой кислоты [130]. Диводородный интермедиат реакции $WH(CO)_2(NO)(PR_3)_2$ со слабыми кислотами [131] найден только в расчете как локальный минимум [65]. Те же особенности обнаружены у иридиевого гидрида с внутримолекулярной трансформацией диводородно-связанного аминопиридина (схема 13) [13].

Выделение водорода происходит и при протонировании кластеров $[W_3Q_4H_3(dmpe)_3]^+$ ($Q = S, Se$) [132] и $[W_3PdS_4H_3(dmpe)_3(CO)]^+$ избытком галогеноводородных кислот [133]. Уменьшение времени релаксации T_1 гидридного сигнала $[W_3Se_4H_3(dmpe)_3]^+$ в присутствии кислоты свидетельствует об образовании ДВС на первой стадии протонирования [132]. Однако неклассический (η^2-H_2) комплекс не наблюдался в ЯМР спектре и даже в расчете не найден как локальный минимум. Координация H_2 к металлу оказалась очень слабой даже в переходном состоянии (рис. 33), что объясняет наблюдаемое быстрое выделение водорода [133].

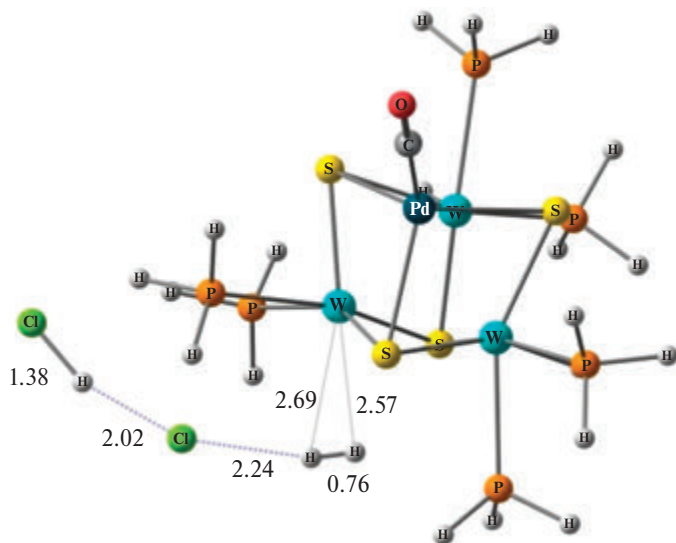


Рис. 33. Оптимизированная геометрия переходного состояния при протонировании $[W_3PdS_4H_3(dmpe)_3(CO)]^+$ двумя молекулами HCl . Данные из работы [133]

3.4. Водородная связь и протонирование гидридных комплексов с пendantsким азотным центром

Протонирование нейтральных гидридных комплексов $\text{Cp}^N\text{RuH}(\text{L}_2)$ ($\text{Cp}^N = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$; $n = 2, 3$; $\text{L}_2 = \text{dppm}$ [95], $(\text{PPh}_3)_2$ [134]) происходит через перенос протона к пendantsкой аминогруппе и последующее образование внутримолекулярной водородной связи. Гидриды с PPh_3 лигандами упоминались ранее как образующие на первой стадии водородную связь $\text{N-H}\cdots\text{Ru}$ (см. рис. 30). Гидридные комплексы с dppm лигандом, в отличие от PPh_3 производных, образуют ДВС между протонированным пendantsким азотом и гидридным лигандом $\text{N-H}\cdots\text{H-M}$, а затем медленно теряют H_2 , приходя к новому комплексу $[(\eta^5, \kappa^1\text{-Cp-N})\text{Ru}(\text{dppm})](\text{BPh}_4)$ с циклическим амино Cp лигандом (схема 14). Это предполагает механизм реакции, где интермедиатом процесса выделения H_2 является диводородный комплекс $[\text{Cp}^N\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppm})]^+$. Дополнительное доказательство механизма получено при исследовании обратной реакции и H/D обмена с D_2O , наблюдаемого для $[\text{Cp}^N\text{RuH}(\text{dppm})]^+$, но не для $[\text{Cp}^N\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]^+$ [95, 134].

Экспериментальные и теоретические исследования некоторых ареновых систем $(\text{arene})\text{RuH}_n(\kappa^1\text{-P-R}_2\text{PHet})_m$ ($\text{arene} = \text{Cp}^*$, *p*-кумен; $n = 2, 3$; $m = 1, 2$) с некоординированным атомом азота ($\text{Het} =$ пиридин, хинолин, 2-*N*-метилимидазол и др.) подтвердили присутствие всех различных водородно-связанных комплексов в процессе протонирования (схема 15). Первоначально протонируется N-гетероцикл, что создает возможность образования водородной ($\text{N-H}^+\cdots\text{X}$) или диводородной ($\text{NH}^+\cdots\text{HRu}$) связи. Однако эти продукты стабильны только при низкой температуре. Нагревание инициирует перенос протона от NH группы к гидридному лиганду, завершаясь выделением H_2 с образованием термически стабильного $[(\text{arene})\text{RuH}_{n-1}(\kappa^2\text{-P,N-R}_2\text{PHet})_m]^+$ продукта [135].

Активация диводорода комплексами $\text{CpRu}(\text{PTA})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}$) изучалась экспериментально [136], а также теоретически [137] в качестве обратной реакции в полярных средах. При этом в расчет вводился кластер из трех водородно-связанных молекул $(\text{H}_2\text{O})_3$ [137]. Внутримолекулярный перенос протона от координированного H_2 через водную цепочку к N-атому ПТА приводит к моногидридному комплексу $[\text{CpRu}(\text{PTA})\{\text{PTA}(\text{H})\}\text{H}]^+$ (схема 16). Как

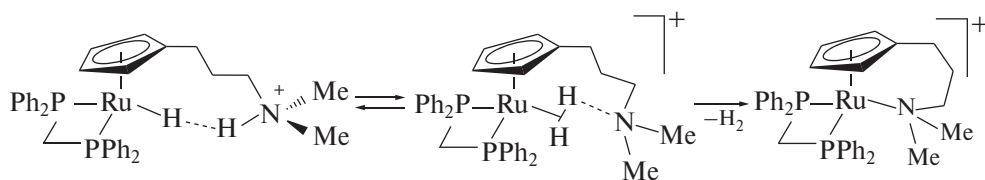


Схема 14

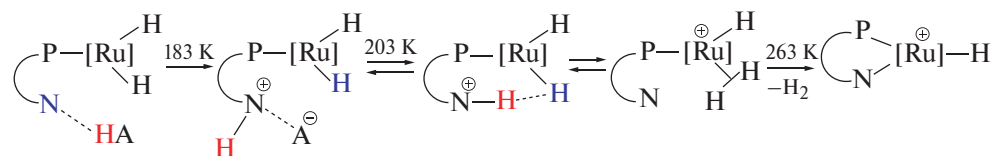


Схема 15

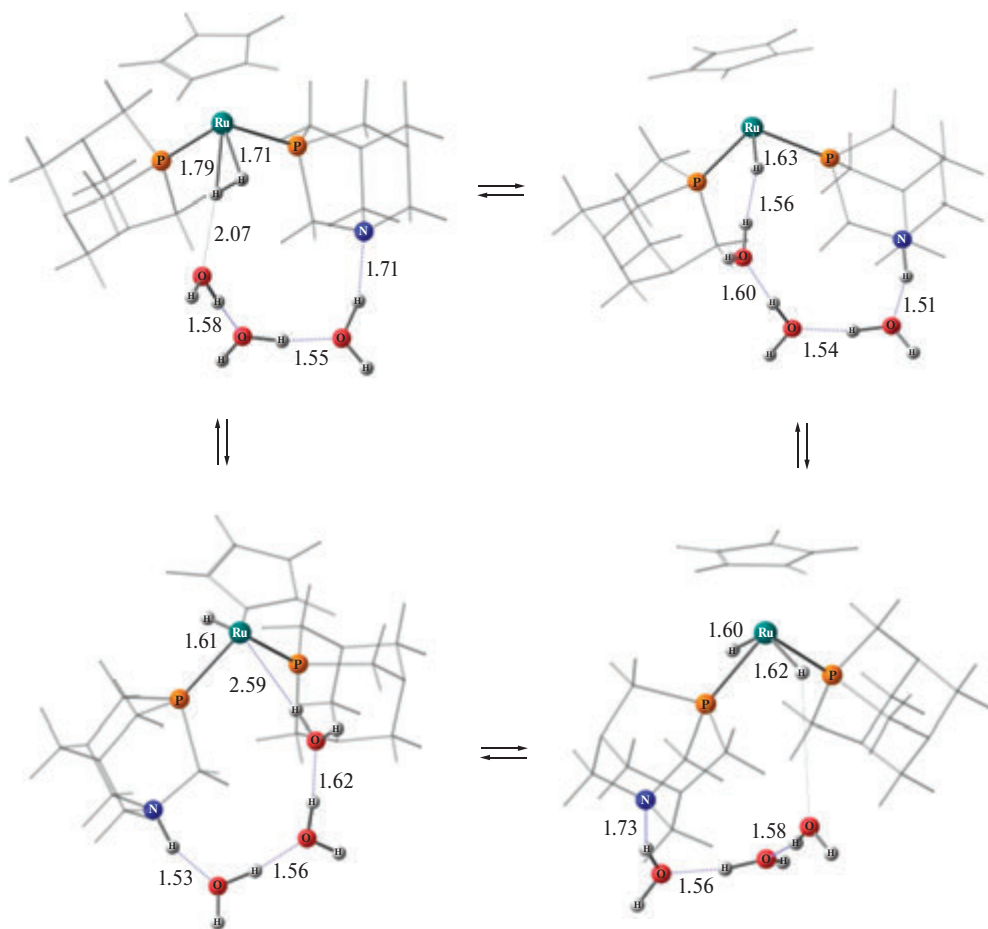


Схема 16

предполагается, последний выступает в качестве каталитически активной частицы в гидрировании бензилиденацетона при использовании $\text{CpRu}(\text{PTA})_2\text{H}$ [136]. Вращение протонированного ПТА лиганда ведет к изомеру, стабилизированному ВС рутения с молекулой воды из цепочки $\text{Ru}\cdots\text{H}(\text{OH})$.

Другой хорошо изученный класс соединений представлен комплексами с аминодифосфиновыми (PNP) или 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми (P_2N_2) лигандами. Пендантный (боковой) амин рассматривается как протонное реле, ускоряющее внутри- и межмолекулярную мобильность протона и гетеролитическое расщепление/освобождение H_2 [138]. Такие исследования, вдохновленные свойствами [FeFe]- и [NiFe]-гидрогеназ, активные центры которых содержат биметаллические металлокомплексы с CO лигандами, особенно интересны в связи с проблемой хранения и использования энергии [139].

Моноядерные $\eta^2\text{-H}_2$ комплексы Fe^{II} , содержащие 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановые лиганды, имитируют важные особенности дистального участка активного центра [FeFe]-гидрогеназы, необходимого для образования и расщепления связи H-H . Комплексы с молекулярным водородом, получен-

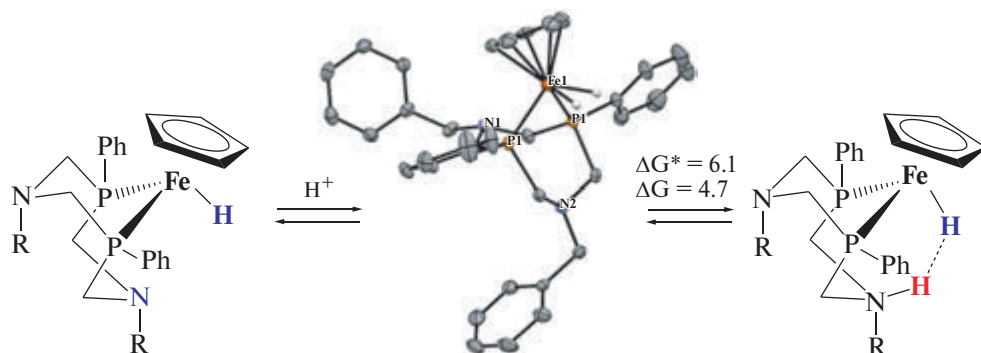


Схема 17. Механизм протонирования $\text{CpFe}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{R}}_2)\text{H}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bn}$) и молекулярная структура комплекса $[\text{CpFe}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ по данным работы [140]. Значения энергий по данным DFT расчетов (в ккал/моль)

ные протонированием гидридов $\text{CpFe}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{R}}_2)\text{H}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bn}$) [140] (схема 17) и $(\text{Cp}^{\text{C6F5}})\text{Fe}(\text{P}^{\text{tBu}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)\text{H}$ ($\text{Cp}^{\text{C6F5}} = \eta^5\text{-пентафторфенил-циклопентадиенил}$) [141], в отличие комплекса с 1,4-дифенил-1,4-дифосфациклогептановым лигандом, в присутствии D_2 претерпевают относительно быстрый H/D обмен с образованием $[\text{Fe}(\eta^2\text{-HD})]^+$ комплексов, что предполагает гетеролитическое расщепление H_2 за счет внутримолекулярного переноса протона к боковому амину P_2N_2 лиганда. Согласно данным DFT расчетов, такое расщепление происходит с очень низкой свободной энергией активации, однако диводородно-связанный продукт расщепления термодинамически менее стабилен, чем $\eta^2\text{-H}_2$ комплекс (схема 17).

Интересно, что введение в Cp -кольцо тетрафторпиридинного заместителя (Cp^{C5F4N}) и объемных электронодонорных заместителей в $\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}'_2}$ лиганд ($\text{R}, \text{R}' = \text{tBu}$) смещает баланс внутримолекулярного равновесия переноса протона в сторону N-протонированного изомера, характеризующегося очень короткой ДВС $\text{N-H}\cdots\text{H-Fe}$ (1.9(10) Å) (рис. 34). При этом в спектре ЯМР ^1H комплекса $[(\text{Cp}^{\text{C5F4N}})\text{FeH}(\text{P}_2^{\text{tBu}}\text{N}_2^{\text{tBu}}(\text{H}))]^+$ и его HD изотопомеров происходит быстрый внутримолекулярный протон-гидридный обмен и наблюдается только один резонанс двух протонов [142]. Согласно данным квантово-химических расчетов $[\text{Cp}^{\text{C6F5}}\text{Fe}(\text{P}^{\text{tBu}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2)(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ на 2.6 ккал/моль более стабилен, чем $[\text{FeH}(\text{NH})]^+$ изомер, а барьер гетеролитического расщепления H_2

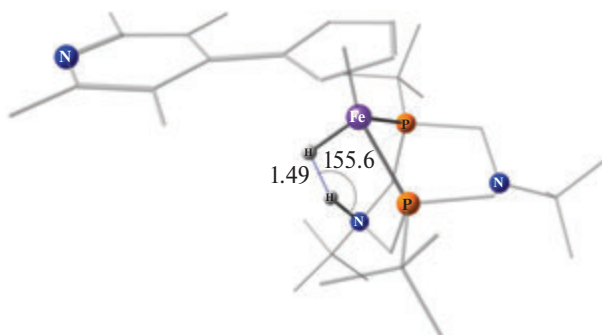


Рис. 34. Молекулярная структура комплекса $[(\text{Cp}^{\text{C5F4N}})\text{FeH}(\text{P}_2^{\text{tBu}}\text{N}_2^{\text{tBu}}(\text{H}))]^+$, определенная методом нейтронографии. Анион BAr_4 не показан. Рисунок создан по данным из работы [143]

составляет 5.1 ккал/моль. Для $[(\text{Cp}^{\text{C5F4N}})\text{Fe}(\text{P}_2^{\text{tBu}}\text{N}_2^{\text{tBu}})]$ аналога ситуация обратная – $[\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ комплекс на 0.65 ккал/моль менее стабилен, а барьер разрыва Н–Н связи уменьшается до 3.3 ккал/моль [143].

Для аналогичных комплексов с ациклическими аминоксифосфиновыми лигандами $[(\text{Cp}^{\text{C5F4N}})\text{Fe}(\text{P}_2^{\text{RN}}\text{R}')(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{tBu}, \text{Vn}$) диводородно-связанные протон-гидридные формы $[\text{Fe}(\text{H})(\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}'}(\text{H}))]^+$ находятся не более чем на 5 ккал/моль выше по энергии относительно $[\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ [144]. Для них также наблюдается быстрый протон-гидридный обмен через обратимое гетеролитическое расщепление, барьер которого составляет меньше 6.8 ккал/моль⁻¹. Интересно, что стерическое отталкивание внешнего основания препятствует прямому межмолекулярному депротонированию гидридов $[(\text{Cp}^{\text{C5F4N}})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H})(\text{P}^{\text{RN}}\text{Me}^{\text{R}})]^+$, полученных окислением соответствующих нейтральных комплексов железа(II) [144]. Вместо этого происходит внутримолекулярное депротонирование пendantsким амином, а только вслед за ним происходит перенос протона на экзогенное основание N-метилпироллидин, которое является скоростью-определяющей стадией электрокаталитического окисления H_2 .

Активные исследования диазидифосфациклооктановых комплексов никеля(II) с диазидифосфациклооктанами $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}'}_2)_2]^{2+}$ позволили разработать очень эффективные катализаторы электрохимического восстановления водорода, характеризующиеся относительно низкими значениями потенциала перенапряжения и активностью, сопоставимой с активностью гидрогеназ [139, 145]. Исследования механизма восстановления H^+ и окисления H_2 комплексами никеля $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Me}}_2)_2]^{2+}$ показали, что гетеролитическое расщепление H_2 при его присоединении к никелю(II) сопровождается необратимой трансформацией в дважды протонированный комплекс Ni(0) (схема 18) [146–148].

Квантово-химическое исследование механизма реакции (см. схему 18) с использованием модельного комплекса $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Cy}}_2\text{N}^{\text{Me}}_2)_2]^{2+}$ показало про-

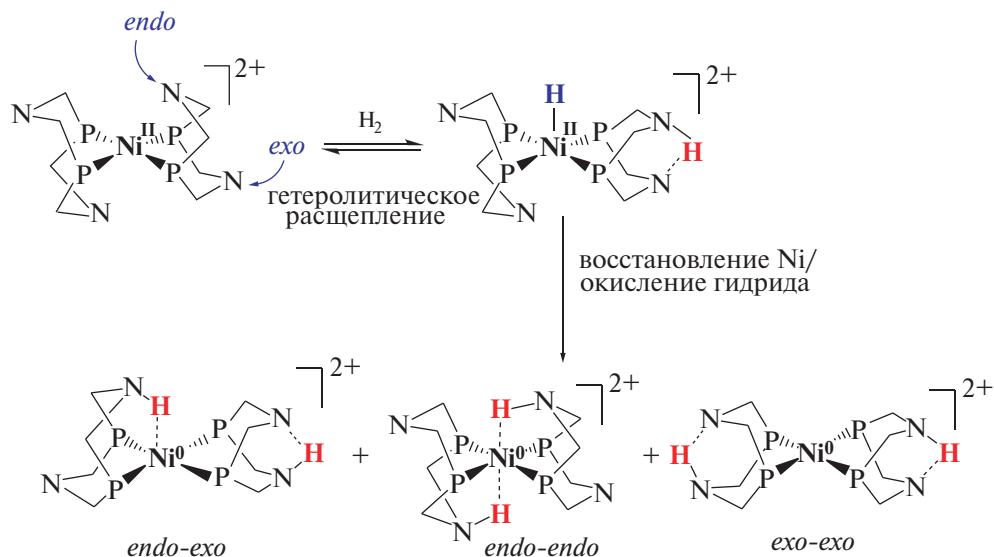


Схема 18. Окисление водорода комплексами Ni(II)

межуточное образование $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)]^{2+}$ [149]. Связывание H_2 с никелевым центром требует преодоления барьера свободной энергии примерно 7–9 ккал/моль, в то время как барьер для гетеролитического расщепления H_2 , связанного с Ni, составляет около 5 ккал/моль. Столь низкое расчетное значение активационного барьера согласуется с отсутствием экспериментальных наблюдений этого комплекса спектральными методами [146, 150].

В продуктах присоединения водорода $[\text{Ni}^0(\text{P}R_2\text{N}R'_2)_2]^{2+}$ обе связи N–H участвуют в образовании водородных связей для фиксации либо *endo*, либо *exo* конформации (см. схему 18). Водородная связь $\text{N}\cdots\text{HN}$ в *exo* форме аналогична классическим водородным связям. В реакции восстановления H^+ протонирование в *exo*-положение стабилизируется «ванна–кресло» изомеризацией лиганда с образованием водородной связи $\text{NH}\cdots\text{N}$, в результате чего получается термодинамически и кинетически стабилизированный конформер, что препятствует электрокаталитическому восстановлению [151].

Нами показано, что замена заместителей при атомах азота и фосфора $[\text{Ni}(\text{P}R_2\text{N}R'_2)_2]^{2+}$ ($R = \text{Ph}$, 2-Py; $R' = p\text{-Tol}$, Ph_2CH) позволяет наблюдать обратимое присоединение и гетеролитическое расщепление H_2 с образованием гидридов никеля(II) $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}(\text{P}R_2\text{N}R'_2\text{H})(\text{P}R_2\text{N}R'_2)]^{2+}$ (схема 19) [152]. Пендантные атомы азота в этих комплексах являются менее основными, чем описанные в литературе производные $R' = \text{CH}_2\text{Ph}$, что замедляет процесс переноса второго протона от NiH к атомам азота, предотвращая образование комплексов Ni(0). Кроме того, это позволило стабилизировать $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)]^{2+}$ интермедиат и впервые зафиксировать экспериментально его образование с использованием эффекта индуцированной параводородом поляризации ядер.

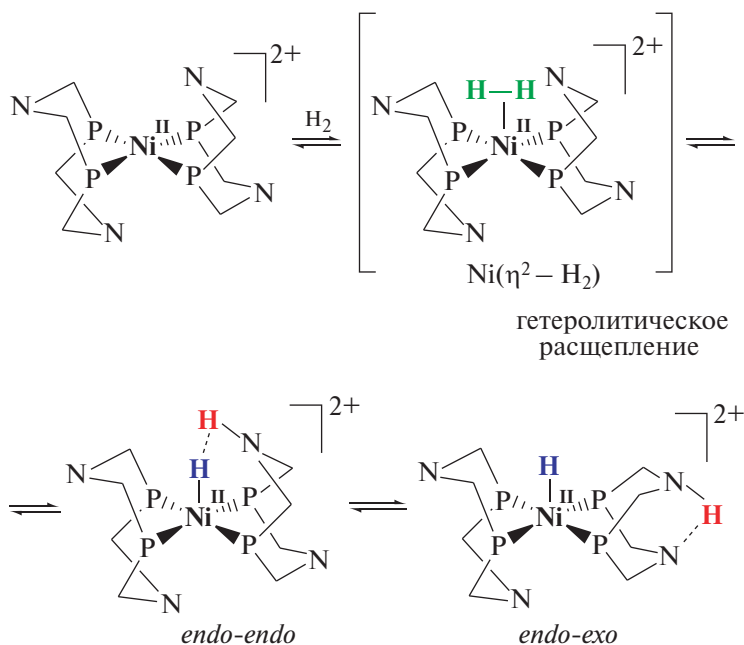


Схема 19. Обратимое присоединение H_2 с последующим гетеролитическим разрывом связи H–H и изомеризацией продуктов присоединения

Таким образом, при протонировании гидридных комплексов с пendantsным (боковым) основным центром внутримолекулярный перенос протона выступает как начальный акт реакции даже в присутствии внешнего основания, а характер равновесия и конечные комплексы в значительной мере определяются природой заместителей в Sr кольце и дифосфине. Установлено важное влияние диводородных связей и неклассических водородных связей с металлом на структуру и реакционную способность гидридов, содержащих пendantsные аминогруппы.

3.5. Гидриды элементов главных групп – концертный перенос протона и выделение H₂

Механизм реакции гидридов элементов главных групп с донорами протона во многом подобен описанному выше для гидридов переходных металлов. Прежде всего в обеих ситуациях в качестве первого интермедиата выступает ДВС комплекс. Так, в реакции с переносом протона к BH₄⁻ от различных доноров протона образуется моодентатный ДВС комплекс, ROH...NBH₃, с параметрами, близкими к описанным выше для гидридов переходных металлов: (r(H_O...H_B) = 1.351–1.654 Å, ∠O–H...H_B = 165–178°) [153]. Стабилизирующая роль диводородной связи в переходном состоянии установлена расчетами на примере реакции термического дегидрирования LiBH₄/триэтаноламин в твердом состоянии [32]. Спектральные исследования установили отсутствие других интермедиатов в реакциях более тяжелых гидридов EH₄⁻ (E = Al, Ga) со спиртами [37]. По данным DFT расчетов структуру переходного состояния (TS) в гидридах главных групп можно, также как для гидридов переходных металлов, описать как M(η²-H₂) комплексы. Согласно теоретическим данным [153] обратное донирование M→H₂ возможно и для элементов главных групп, но оно такое слабое, что η²-H₂ комплексы наблюдались лишь в нескольких случаях. Образование MH₃(η²-H₂) наблюдалось в ИК спектрах с помощью матричной изоляции для M = B, Ga, Al. Комплекс BH₃(η²-H₂) существует при 25 K [154], а диводородные комплексы Ga и Al зафиксированы при еще более низкой температуре (4 K) [155], что свидетельствует о более тесной координации H–H лиганда в случае бора.

Теоретический анализ взаимодействия гидридов элементов главных групп со спиртами показывает, что для них перенос протона, выделение H₂ и образование алкокси-продукта происходит через диводородную связь концертным путем (схема 20). Единственное исключение получено для реакции CF₃OH с BH₄⁻: комплекс BH₃(η²-H₂)...OR⁻ найден как локальный минимум (рис. 35) [153].

Гидролиз и алкоголиз анионов EH₄⁻ не останавливается на стадии выделения одной молекулы H₂ с образованием [EH₃(OR)]⁻, а может проходить вплоть до полного замещения с образованием [E(OR)₄]⁻ (схема 21). Но согласно экспериментальным данным скорость-определяющей стадией такой реакции является именно первый перенос протона [157–161]. Наши DFT расчеты на примере взаимодействия BH₄⁻ с различными спиртами показали, что энерге-

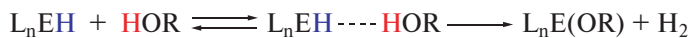


Схема 20

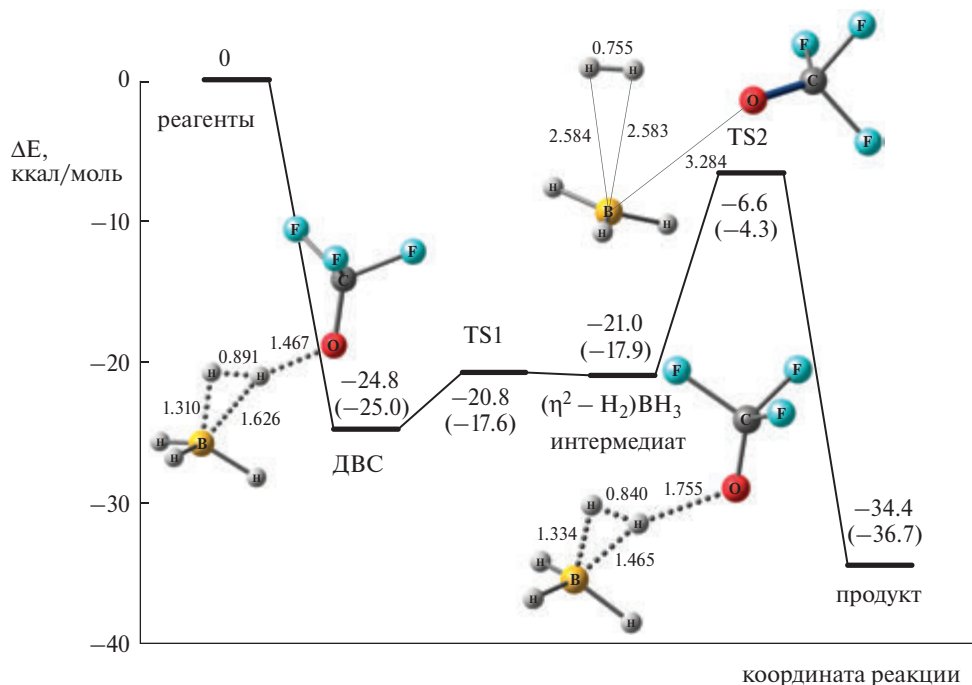


Рис. 35. DFT профиль потенциальной энергии реакции переноса протона от CF_3OH к BH_4^- в газовой фазе. Энергии получены методом B3LYP и MP2 (в скобках). Воспроизведено с изменениями из работы [156]

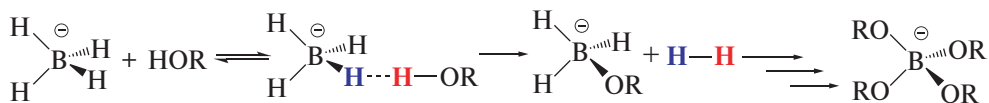


Схема 21

тический профиль такой реакции имеет вид нисходящей пилообразной кривой (рис. 36) [162].

На каждой стадии интермедиатом реакции является ДВС комплекс, однако протонакцепторная способность ВН связи и прочность ДВС комплексов уменьшаются по мере увеличения числа RO^- групп в $[(\text{RO})_n\text{BH}_{4-n}]^-$ ($n = 0-3$) (табл. 9). Несмотря на это, энергия активации понижается на каждой стадии реакции. Причиной такого на первый взгляд «противоречивого» поведения является изменение свойств боргидридных лигандов. Оказалось, что последовательное введение RO групп стабилизирует ВЗМО $[\sigma(\text{ВН})]$ и понижает молекулярный электростатический потенциал боргидрида $[(\text{RO})_n\text{BH}_{(4-n)}]^-$ ($n = 0-3$), из-за чего и происходит ослабление диводородной связи. Поляризация В–Н связей и гидридодонорная способность $\Delta G^\circ_{\text{H}^-}$, наоборот, повышаются при замещении, что способствует снижению барьера реакции со спиртами [162].

Если в основании дополнительно присутствует протондонорная группа, то появляется возможность образования различных ВС аддуктов, определяющих направление реакции, как показано на примере ДМАБ [61]. Расчетный анализ предполагает циклическую структуру активного интермедиата переноса протона от ОН кислот с двумя ВС связями: $\text{B-H}\cdots\text{H}(\text{O})$ и $\text{NH}\cdots\text{O}(\text{H})$ (рис. 37).

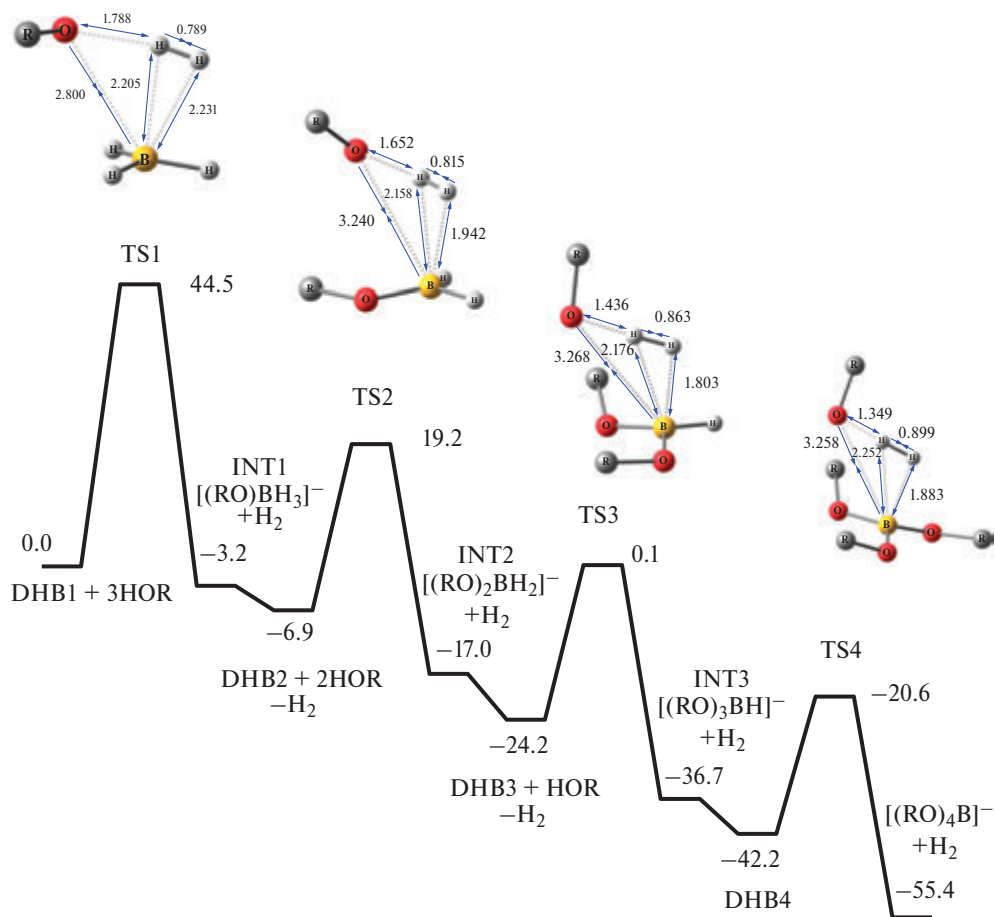


Рис. 36. Профиль свободной энергии Гиббса в CH_2Cl_2 (ΔG_{DCM} , в ккал/моль) для реакции BH_4^- с ТФЭ. Значения энергии приведены относительно энергии первого ДВС комплекса $\text{BH}_4^- \cdots \text{HOCH}_2\text{CF}_3$. По данным работы [162]

Таблица 9

Факторы основности E_j и гидридодонорная способность $\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}$ ВН групп, энергии ДВС и энергии активации (в ккал/моль) для последовательных стадий реакции $[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_n\text{BH}_{(4-n)}]^-$ ($n = 0-3$) с ТФЭ в CH_2Cl_2 , рассчитанные методом DFT M06/6-311++G(d,p)^a

	$E_j(\text{BH})$	$\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}$ ^c	ΔE_{ZPVE}	$\Delta H_{\text{BC}}^{\circ}(\Delta v)^{\text{d}}$	$E_{\text{H} \cdots \text{H}}^{\text{e}}$	ΔG^{\ddagger} ^f
ТФЭ $\cdots\text{BH}_4^-$	1.27	66.33	-21.8	-7.0	-5.9	44.5
ТФЭ $\cdots[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})\text{BH}_3]^-$ ^b	1.08	35.76	-17.4	-6.3	-5.8	26.1
ТФЭ $\cdots[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_2\text{BH}_2]^-$ ^b	0.87	27.37	-16.6	-4.7	-4.5	24.3
ТФЭ $\cdots[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{BH}]^-$ ^b	0.77	27.89	-14.6	-4.1	-4.0	21.6

^a Данные из работы [162]; ^b $\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3\text{CH}_2$; ^c гидридодонорная способность $\Delta G_{\text{H}^-}^{\circ}$ в CH_2Cl_2 ; ^d энтальпия ДВС в газовой фазе, рассчитанная из теоретических значений Δv_{OH} по уравнению 6; ^e энтальпия ДВС в газовой фазе, рассчитанная по уравнению $E_{\text{H} \cdots \text{H}} = 0.5 \cdot V(r)$ [163, 164]; ^f барьер активации относительно соответствующего $\text{BH} \cdots \text{HOR}^{\text{F}}$ комплекса.

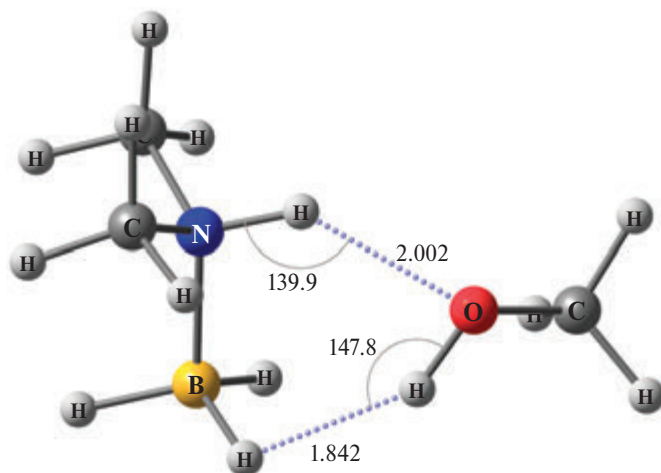
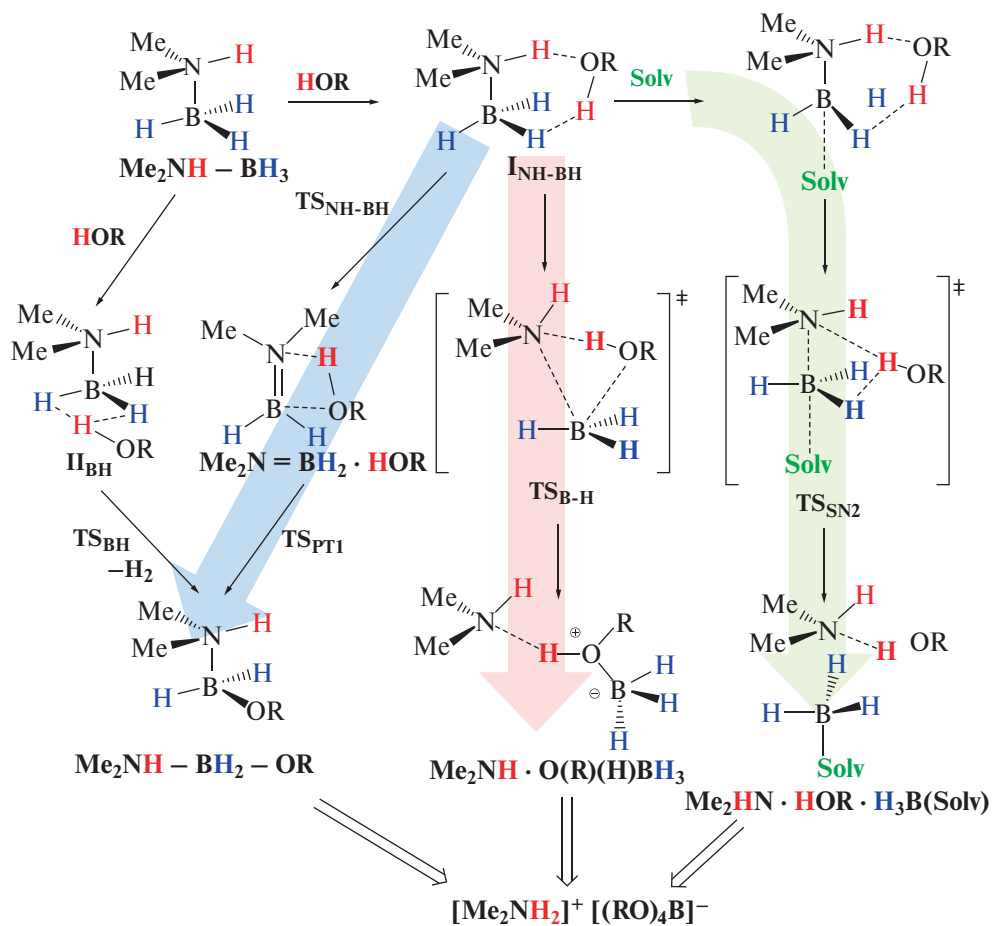


Рис. 37. М06-оптимизированная геометрия циклического водородно-связанного комплекса ДМАБ·НОМе

Реакционный путь в некоординирующих средах, как предполагается, включает концертный перенос протона внутри водородно-связанного цикла (схема 22) и выделение H_2 (TS_{BH-NH} , голубая стрелка) или диссоциацию связи B–N (TS_{B-N} , красная стрелка). Последнее становится возможным в координирующих растворителях, где взаимодействие с молекулами растворителя способствует диссоциации связи B–N (схема 22, зеленая стрелка). Эти теоретические данные позволяют объяснить наблюдаемый эффект растворителя, когда реакция ДМАБ со спиртами протекает значительно быстрее в MeCN, Me₂CO, ТГФ, чем в CH₂Cl₂ или C₆H₅F: например, для (CF₃)₂CHOH время полупревращения составляет ~4 часа в ацетоне и 2 недели в CH₂Cl₂ [61].

Заметим, что барьер выделения водорода в реакции ТГФ·ВН₃ с ГФИП выше, чем барьер диссоциации B–N связи в тройном комплексе Me₂NHВН₃·ТГФ·ГФИП ($\Delta G^\ddagger(\text{ТГФ}) = 37.2$ vs 29.8 ккал/моль) [61]. Энергетические профили реакций Me₂NH·ВН₃ и ТГФ·ВН₃ со спиртами имеют ту же форму, что показана выше для [ВН₄][–] (рис. 36) [162]. При этом диводородно-связанные интермедиаты несколько слабее, чем ДВС комплексы [(RO)_nВН_(4-n)][–], а барьеры активации выше и изменяются в ряду ВН₄[–] < < ТГФ·ВН₃ < Me₂NH·ВН₃. Расчет показал, что, несмотря на понижение барьера по мере замещения гидридных лигандов на OR[–], на любой стадии реакции Me₂NH·ВН₃ и ТГФ·ВН₃ со спиртами они остаются выше, чем барьер реакции [(RO)ВН₃][–] с соответствующим спиртом ($\Delta G^\ddagger_2(\text{ВН}_4^-)$). Кроме того, гидридодонорная способность любого из комплексов ХВН_(3-n)(RO)_n (n = 0–2; X = ТГФ, NHMe₂) ниже, чем [(RO)_nВН_(4-n)][–] (n = 1–3) [162]. Это свидетельствует, что, как и предполагалось на основании экспериментальных данных [165, 166], в таких системах уже на первой стадии реакции происходит лигандный обмен с образованием [(RO)ВН₃][–], алкоголиз которого кинетически более выгоден.

Протоноакцепторная способность AlH₃NMe₃ (триметиламиналана, ТМАА) примерно в два раза больше, чем Et₃NВН₃ (факторы E_j равны 1.0 [167] и 0.53 [168] соответственно). Большая величина E_j обеспечивает легкий переход



протона к ТМАА даже при низких температурах. Поэтому исследовать образование ДВС было возможно только используя слабые кислоты, такие как NH и CH [167]. Неожиданно обнаружилось, что скорость выделения H₂ с образованием Al-OR/Al-NR₂ производных больше, чем в случае более основного аниона BH₄⁻ (*E_j* = 1.25) [153]. Результаты DFT расчетов позволили объяснить эту странность. Повышенная Льюисова кислотность алюминиевого центра в сравнении с борным аналогом создает возможность прохождения реакции по двум путям с образованием одного и того же продукта через переходные состояния, близкие по структуре к M(η²-H₂) комплексу (рис. 38). Подобие этих двух переходных состояний (TS_{ДВС} и TS_{Льюис}) означает синхронность нуклеофильной атаки кислорода на алюминий и переноса протона к гидриду, ведущих к элиминированию H₂ и образованию алкокси-продукта.

Интересно, что несмотря на более низкую протонакцепторную способность и более слабый ДВС комплекс ТМАА в сравнении с AlH₄⁻ (Δ*E* образования водородной связи с CH₃OH составляет -5.6 и -10.7 ккал/моль соответственно), энергетический барьер для первого (17.4 ккал/моль с MeOH; TS_{ДВС}, рис. 38) ниже, чем для AlH₄⁻ (27.3 ккал/моль) из-за более сильного взаимодействия Al...O

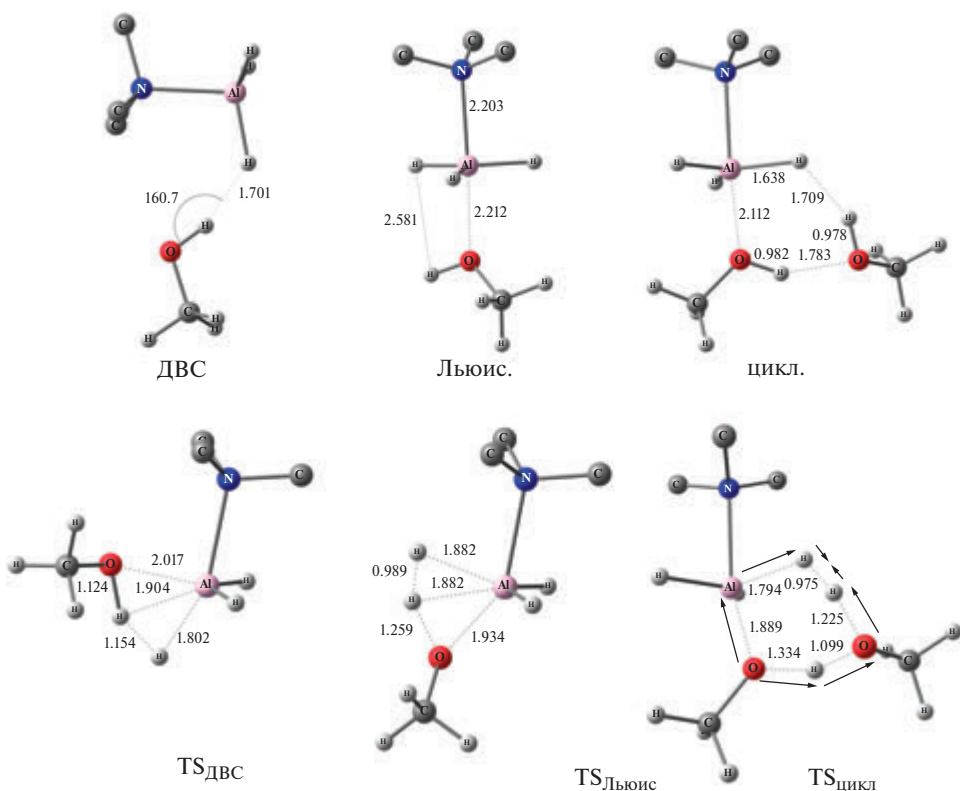


Рис. 38. Геометрия ДВС комплексов (*наверху*) и соответствующие переходные состояния (*внизу*) для реакции ТМАО с CH_3OH и $(\text{CH}_3\text{OH})_2$. Атомы водорода в NMe_3 опущены для ясности. Воспроизведено из работы [30]

в переходном состоянии для ТМАО системы. Циклический комплекс с двумя молекулами спирта является интермедиатом реакции протонирования ТМАО в избытке спирта. Вторая молекула ROH фактически действует как бифункциональный катализатор, переносящий протон к гидриду и принимающий протон другой молекулы ROH ($\text{TS}_{\text{цикл}}$, рис. 38). Такая циклическая структура лучше стабилизирует ТМАО/ $(\text{HOCH}_3)_2$ аддукт и понижает барьер по сравнению с Льюисовым комплексом и $\text{TS}_{\text{Льюис}}$. Образование циклических комплексов объясняет и повышенную реакционную способность ТМАО, несмотря на его меньшую протоноакцепторную способность по сравнению с BH_4^- .

Аналогичная координация кислородного атома ТГФ или тетрагидропирана с Al центром комплекса $(\text{bisNHC})\text{AlH}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ на первой стадии C–H активации эфиров (рис. 39) [169] способствует образованию контактов $\alpha\text{-CH}$ и H-Al , ведущих к образованию и элиминированию H_2 . Такой механизм был предложен на основании DFT расчетов, чтобы объяснить образование $(\text{bisNHC})\text{Al}(2\text{-cyclo-OC}_4\text{H}_7)[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ и $(\text{bisNHC})\text{Al}(2\text{-cyclo-OC}_5\text{H}_9)[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (выделены в качестве продуктов) в результате реакции $(\text{bisNHC})\text{Al}(\text{Br})[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ с КН в ТГФ или тетрагидропиране, соответственно. В случае галлиевых аналогов такая реакция невозможна из-за низкой нуклеофильности атома галлия, а потому $(\text{bisNHC})\text{GaH}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ стабилен в эфирных растворителях, что позволило выделить и охарактеризовать его [169].

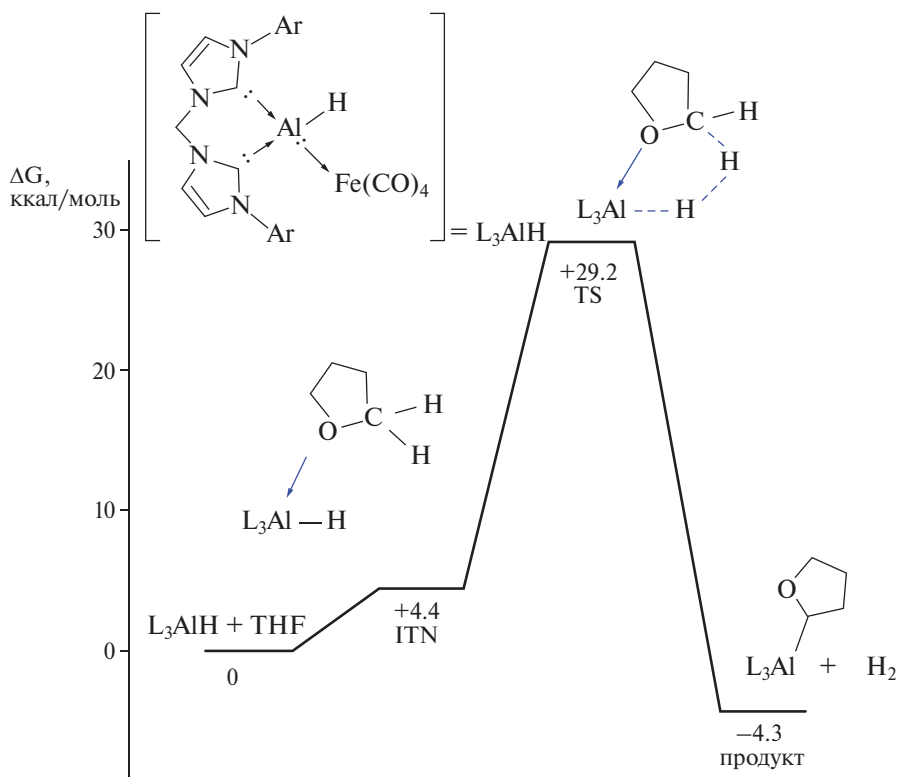


Рис. 39. Энергетический профиль реакции для C–H активации гидридом $(\text{bisNHC})\text{AlHFe}(\text{CO})_4$, полученный из DFT расчетов [169]. Анион $\text{Fe}(\text{CO})_4$ не приведен

Важность координации кислорода спирта к атому алюминия вместе с одновременным образованием ДВС, то есть $\text{Al}\cdots\text{O}$ и $\text{OH}\cdots\text{H}_{\text{Al}}$ взаимодействий, показана и в реакциях пиразолатного диаллюминий μ -гидрида с дифенилметанолом [170]. Такой циклический интермедиат (схема 23) демонстрирует значительную стабилизацию, 12.7 ккал/моль, но при этом, легко миновать низкий барьер, всего 4.2 ккал/моль образует алкокси-мостиковый комплекс.

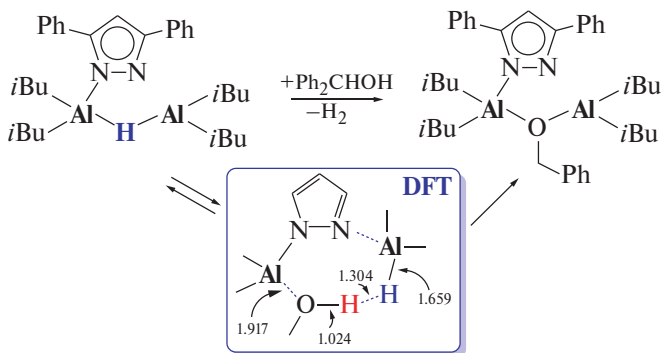


Схема 23

3.6. Диводородные связи и перенос протона к тетрагидроборатам переходных металлов

Очень интересна реакционная способность гидридных комплексов переходных металлов, содержащих в качестве лиганда гидрид металла главных групп. Каково взаимное влияние двух гидридных групп, как оно изменяет путь реакции переноса протона? Координация BH_4^- аниона к атому переходного металла хорошо известна. Такие комплексы широко применяются, а их структуре и динамической подвижности посвящено большое число исследований [171, 172]. Поэтому они могут служить хорошими моделями для ответа на поставленный вопрос. В нашей работе показано, что координация тетрагидробората к фрагменту $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]$ снижает его основность в водородной связи ($E_j = 0.91$) в сравнении со свободным BH_4^- [62]. Однако, основные характеристики пути реакции сохраняются: по спектроскопическим данным образование ДВС предшествует переносу протона и выделению H_2 , происходящим в одну стадию в присутствии $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и ведущим к продукту реакции $[\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}\}_2(\mu^2, \kappa^4\text{-BH}_4)]$ (схема 24).

Расчеты DFT/M06 [62] показали, что реакционный интермедиат представляет собой бифуркатный ДВС комплекс с главным вкладом во взаимодействие от терминальной В–Н связи. Дополнительная связь с мостиковым гидридом способствует «правильной» ориентации спирта и последующему образованию циклического переходного состояния (рис. 40). Атом меди в переходном состоянии выступает в качестве кислоты Льюиса, и структура TS сходна с таковой в реакции Me_3NAlH_3 , описанной выше. Такое высокопорядоченное переходное состояние соответствует значительной отрица-

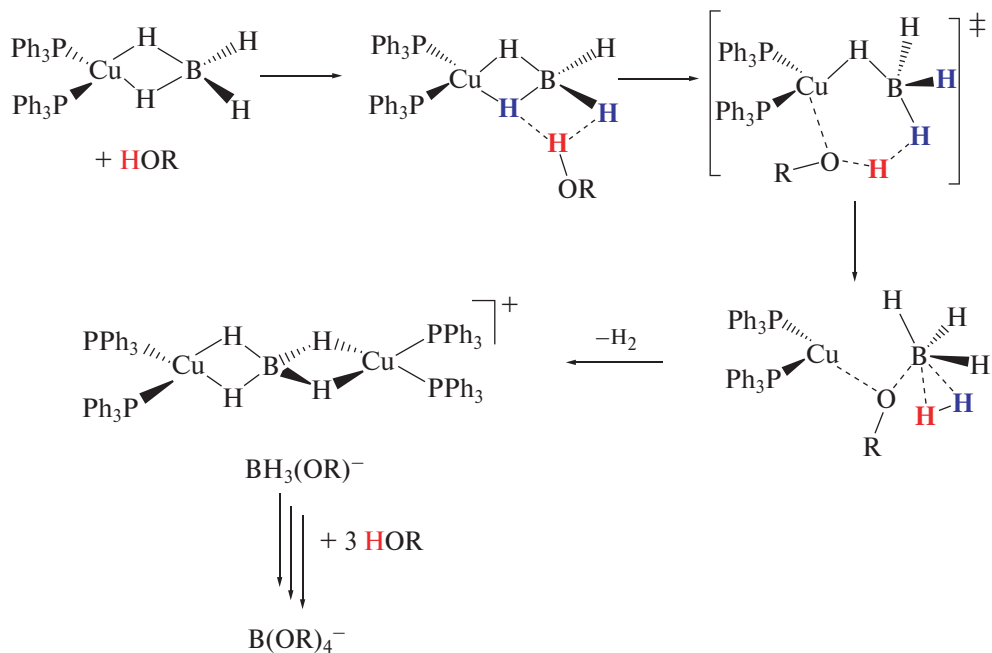


Схема 24

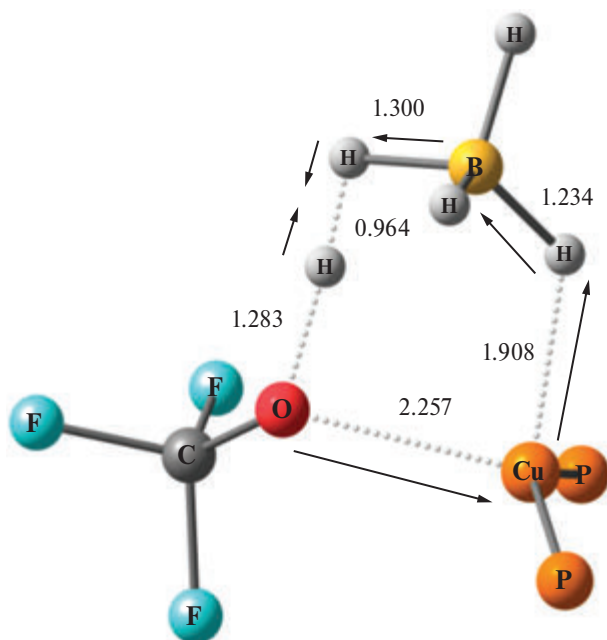


Рис. 40. Направление перегруппировки атомов в переходном состоянии переноса протона в модельной реакции комплекса $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Cu}(\kappa^2\text{-BH}_4)$ с CF_3OH . Воспроизведено из работы [30]

тельной величине энтропии активации, экспериментально определенной для реакции $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\kappa^2\text{-BH}_4)$ с $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ($\Delta H^\ddagger = 3.3 \pm 0.6$ ккал/моль и $\Delta S^\ddagger = -59 \pm 2$ кал/(моль·К)). [62] О важности взаимодействия $\text{Cu}\cdots\text{OR}$ свидетельствует отсутствие реакции выделения водорода в ТГФ, который может эффективно конкурировать с атомом кислорода спирта за взаимодействие с атомом меди как кислотой Льюиса.

Интересно, что, несмотря на меньшую протоноакцепторную способность гидридного лиганда в комплексе $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\kappa^2\text{-BH}_4)$, перенос протона к нему протекает легче (имеет меньший барьер), чем к свободному аниону BH_4^- [153]. Образующийся интермедиат, ИНТ (схема 24), высвобождает $[\text{BH}_3(\text{OR})]^-$ и H_2 с образованием димерного продукта, в котором бис(фосфин)медный фрагмент координирован с другой молекулой $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\kappa^2\text{-BH}_4)$. Такой механизм, по всей видимости, определяет димеризацию и других гидроборатов переходных металлов [173–175]. Так, например, обработка $(i\text{PrPnP})\text{FeH}(\kappa^1\text{-HNBH}_3)(\text{CO})$ ($i\text{PrPnP} = \kappa^3\text{-N,P,P-HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^{i\text{Pr}}_2)_2$) с помощью 2,6-лутидиний тетрафенилбората приводит к димерному комплексу $[\{(i\text{PrPnP})\text{FeH}(\text{CO})\}_2(\mu^2, \kappa^1: \kappa^1\text{-H}_2\text{BH}_2)][\text{BPh}_4]$ (рис. 41) [175]. Для обоих комплексов характерна внутримолекулярная ДВС между N–H пинцерным лигандом и концевыми водородными атомами $\kappa^1\text{-HNBH}_3$ лиганда. Похожая структура была найдена и для продукта взаимодействия тетрагидробората палладия(II) с пинцерным лигандом на основе рутеноцена $(t\text{BuPC}^{\text{Ru}}\text{P})\text{Pd}(\text{BH}_4)$ с ГФИП — $[\{(t\text{BuPC}^{\text{Ru}}\text{P})\text{Pd}\}_2(\mu, \kappa^{1,2}: \kappa^{1,2}\text{-BH}_4)][\text{B}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_4]$ (рис. 42) [176]. Особенностью этих комплексов является промежуточный, $\kappa^{1,2}$, тип координации BH_4 -лиганда, который стабилизирован диводородными связями $\text{C-H}\cdots\text{H-B}$ с протонами *трет*-бутильных групп. Заметим, что кристаллы биметаллического продукта

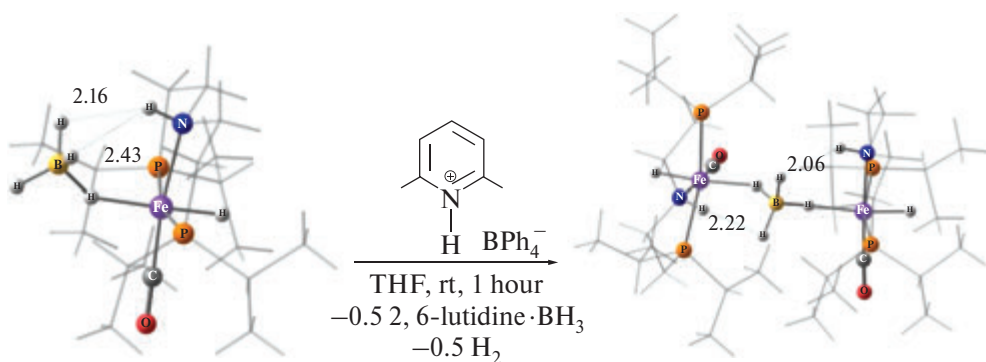


Рис. 41. Рентгеновская структура комплексов $(i^{\text{Pr}}\text{PNP})\text{FeH}(\kappa^1\text{-HBH}_3)(\text{CO})$ и $\{(i^{\text{Pr}}\text{PNP})\text{FeH}(\text{CO})\}_2(\mu^2, \kappa^1: \kappa^1\text{-H}_2\text{BH}_2)[\text{BPh}_4]$, образованных в присутствии кислоты [175]. BPh_4 анионы и ТГФ не приведены для ясности. Воспроизведено из работы [30]

реакции были получены без добавления внешнего аниона, противоионом в данном комплексе является тетраалкоксидборат (рис. 42).

Дополнительное взаимодействие атома кислорода спирта с атомом переходного металла в $L_n\text{M}(\text{BH}_4)$ комплексах является не просто структурной

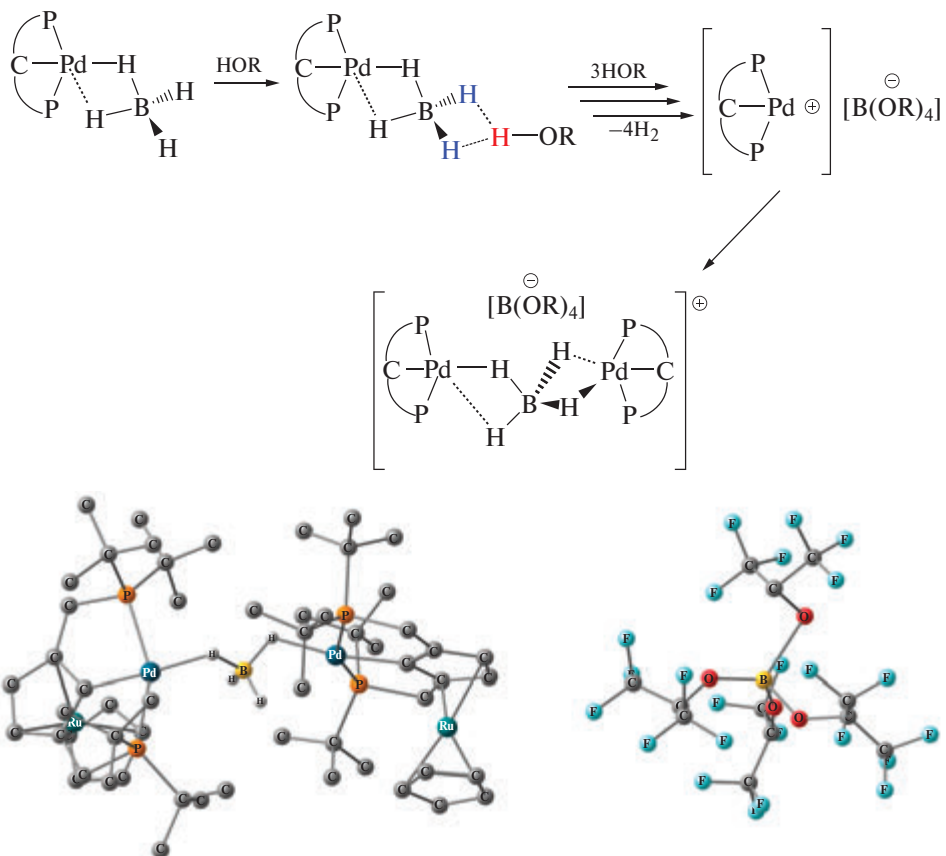


Рис. 42. Схема реакции тетрагидробората палладия с ГФИП и структура продукта по данным РСИ

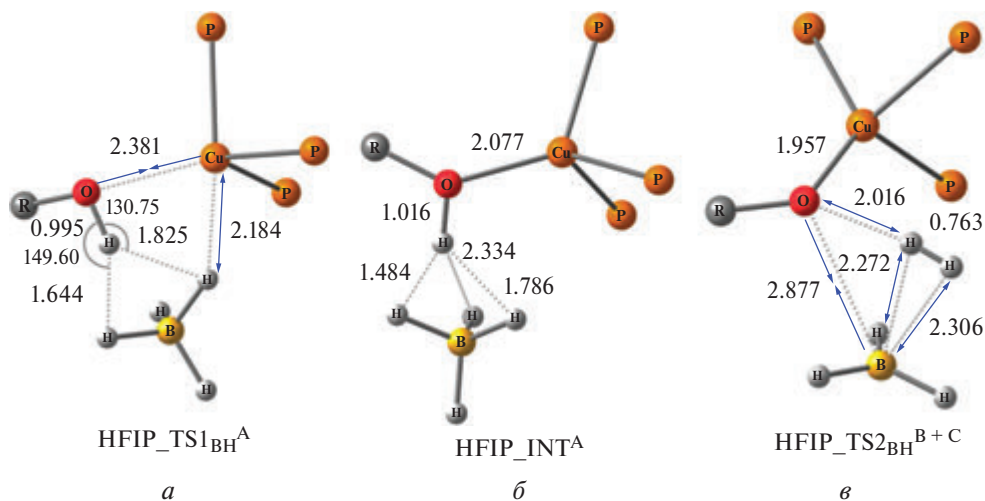


Рис. 43. Структуры переходных состояний (*a*, *в*) и ДВС интермедиата (*б*), полученные методом DFT/M06 для наиболее вероятного механизма реакции $(\text{C}_3\text{P})_3\text{Cu}(\kappa^1\text{-BH}_4)$ со спиртами (на примере ГФИП и модельного лиганда $\kappa^3\text{-P,P,P-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2)_3$). По данным работы [177]

особенностью переходного состояния данной реакции. Оно приводит к увеличению кислотности спирта, что способствует снижению барьера и увеличению скорости реакции по сравнению с алкоголизом BH_4^- аниона, несмотря на снижение протоноакцепторной способности тетрагидробората при коинации. Так, например, для реакции $(\text{C}_3\text{P})_3\text{Cu}(\kappa^1\text{-BH}_4)$ ($E_j = 0.87$) с ГФИП экспериментально полученные активационные параметры составляют $\Delta\text{H}^\ddagger = 9.0 \pm 0.5$ ккал/моль и $\Delta\text{S}^\ddagger = -44 \pm 2$ кал/(моль·К) [177]. Согласно квантово-химическим расчетам, наиболее вероятный механизм реакции со слабыми протонодонорами (MeOH, ТФЭ, ГФИП) включает замещение тетрагидроборатного лиганда молекулой спирта и образование ДВС комплекса $(\text{C}_3\text{P})_3\text{Cu}(\kappa^1\text{-O}(\text{R})\text{H})\cdots\text{HBH}_3$, где перенос протона с образованием промежуточного комплекса $(\text{C}_3\text{P})_3\text{Cu}(\kappa^1\text{-O}(\text{R}))\cdots(\eta^2\text{-H}_2)\text{BH}_3$ завершается выделением H_2 и образованием $[\text{BH}_3(\text{OR})]^-$ (рис. 43). Рассчитанные энергии активации в данном случае на 15–25 ккал/моль меньше, чем для системы BH_4^-/ROH , а конечным продуктом реакции является $[(\text{C}_3\text{P})_3\text{Cu}]^+[\text{B}(\text{RO})_4]^-$ [153].

Образование $[\text{BH}_3(\text{OR})]^-$ на первой стадии реакции с протонодонорами — общая черта всех рассмотренных выше систем. К аналогичному результату приводит и реакция гидридо-тетрагидроборатных комплексов рутения со спиртами, например, $(\text{C}_3\text{P})_3\text{RuH}(\kappa^2\text{-BH}_4)$ [178] и $(\text{PP}_3)_3\text{RuH}(\kappa^1\text{-BH}_4)$ [93], хотя экспериментальные и расчетные данные показывают, что в этих комплексах существует конкуренция BH и RuH лигандов, а протонирование происходит через образование $\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)$ комплексов.

3.7. Кинетика и термодинамика переноса протона, происходящего при посредничестве ДВС

Образование водородной связи происходит чрезвычайно быстро и рассматривается как диффузионно-контролируемая стадия [179]. Она может считаться первым начальным шагом переноса протона; и как уже показано

выше, эти две стадии тесно связаны между собой. Важной особенностью, установленной для органических систем, является линейная корреляция между параметрами водородной связи (энтальпиями образования или факторами основности) и параметрами стадии переноса протона (энтальпиями или pK_a). Для гидридов переходных металлов, дающих катионные комплексы с молекулярным водородом, также наблюдается корреляция энтальпии образования ДВС, $\Delta H^\circ_{\text{ДВС}}$, с энтальпией переноса протона $\Delta H^\circ_{\text{ПП}}$ (рис. 44) [180]. Существенное отклонение системы $(PP_3)OsH_2/CF_3CH_2OH$ (точка 7, рис. 44), для которой определено достаточно небольшое значение $\Delta H^\circ_{\text{ПП}}$, может быть связано с аperiodическим трендом значений pK_a для η^2-H_2 лигандов в этом семействе гидридов и удлинением связи Н–Н в комплексе осмия по сравнению с производными рутения [181].

Между факторами основности E_j гидридного лиганда и общей энтальпией реакции протонирования ($\Delta H^\circ_{\text{ДВС}} + \Delta H^\circ_{\text{ПП}}$) в равновесии: $[MH] + HX \leftrightarrow [M(\eta^2-H_2)]^+X^-$ также существует корреляция (рис. 45), которая количе-

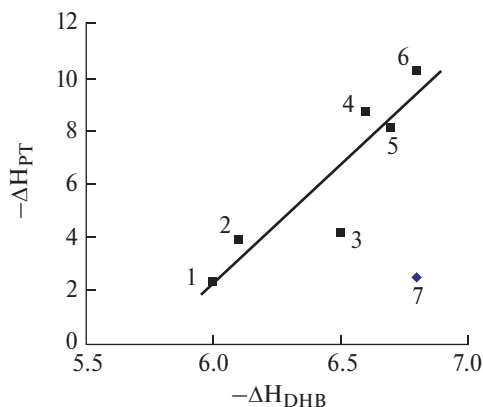


Рис. 44. Корреляция между энтальпиями ($-\Delta H^\circ$, ккал/моль) образования диводородной связи (ДВС) и переноса протона (ПП). Данные для реакции $(CF_3)_3COH$ с $(C_3P)_3Re(CO)_2H$ [182] (1), $(CF_3)_2CHOH$ с $Cr^*FeH(dppe)$ [111] (3), $(C_3P)_3Ru(CO)H_2$ [183] (4), $Cr^*RuH(dppe)$ [57] (5), $RuH_2(dppm)_2$ [184] (6) и CF_3CH_2OH с $Cr^*MoH_3(dppe)$ [113] (2), $(PP_3)OsH_2$ [185] (7) в CH_2Cl_2 . Воспроизведено из работы [180]

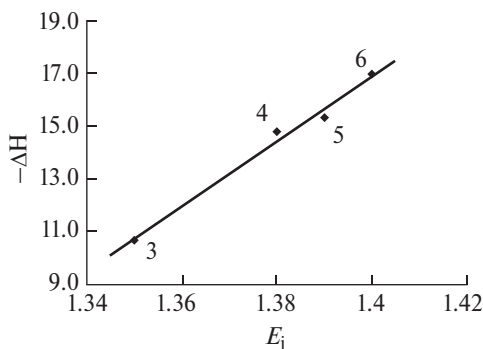
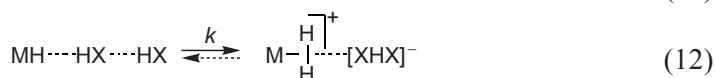
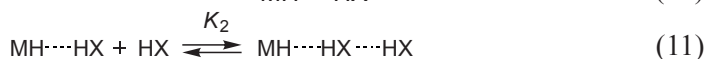


Рис. 45. Корреляция между факторами основности E_j гидридных лигандов и энтальпиями их протонирования ($-\Delta H$, ккал/моль) $(CF_3)_2CHOH$ в CH_2Cl_2 (сумма двух значений ΔH на рис. 44, точки 3–6). Рис. из работы [180]

ственно показывает, что перенос протона тем более термоднамически выгоден, чем больше протонакцепторная способность гидрида E_j (основность в ДВС) [180].

В то же время с ростом протонодонорной способности донора протона P_i (или уменьшением pK_a) уменьшается свободная энергия активации ΔG^\ddagger протонирования (барьер переноса протона) гидридов металла (рис. 46), при этом, как показано слева для гидридов вольфрама и железа, для каждого комплекса наблюдаются разные наклоны прямых.

Детальные экспериментальные исследования кинетики переноса протона проводятся редко. Между тем имеющиеся данные свидетельствуют об участии второй молекулы протонодонора в реакции протонирования (уравнения (10)–(12)) [180]. Формула для наблюдаемой константы скорости реакции, k_{obs} , представленная в уравнении (13), может быть упрощена за счет пренебрежения последним членом в знаменателе [180].



$$k_{obs} = \frac{K_1 K_2 k [HX]^2}{1 + K_1 [HX] + K_1 K_2 [HX]^2} \approx \frac{K_1 K_2 k [HX]^2}{1 + K_1 [HX]} \quad (13)$$

Эта модель ясно указывает на существование зависимости закона наблюдаемой скорости от положения равновесия образования водородной связи. А именно, если константа равновесия K_1 мала ($K_1 [HX] \ll 1$) и свободный гидрид преобладает в реакционной смеси, выражение упрощается, приводя к зависимости второго порядка от $[HX]$ [122, 187]. Зависимость первого порядка проявляется в том случае, когда ДВС комплекс 1:1 ($MH \cdots HX$) преобладает в системе ($K_1 [HX] \gg 1$) [111, 113, 114, 188].

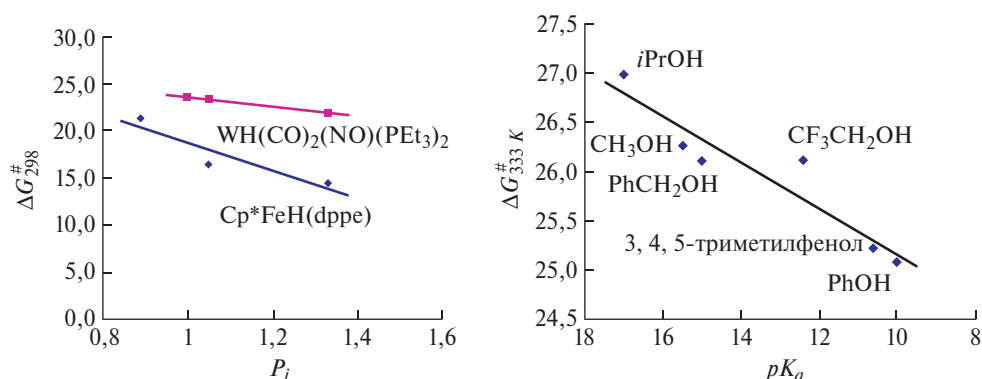


Рис. 46. Корреляция свободной энергии активации ΔG^\ddagger (ккал/моль) протонирования гидридных комплексов $WH(CO)_2(NO)(PEt_3)_2$ в гексане, [131] $Cp^*FeH(dppe)$ в CH_2Cl_2 [114] и $WH(CO)(NO)(PMe_3)_3$ в толуоле- d_8 [186] с факторами кислотности (P_i ; слева) и величиной pK_a (справа). Рис. из работы [180]

Когда в спектрах ЯМР ^1H наблюдаются отдельные сигналы $\text{MH}\cdots\text{NH}$ и $[\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ комплексов, свободная энергия активации $\Delta G^\ddagger_{\text{III}}$ соответствует величинам 12–16 ккал/моль [182, 183, 189]. Для относительно медленных реакций величины $\Delta G^\ddagger_{\text{III}}$ изменяются в широком интервале 14–27 ккал/моль при 298 К, что соответствует константам скорости меньше 10^1 c^{-1} . Кинетику таких реакций можно исследовать удобными по временной шкале методами ИК, УФ-видим., или ЯМР спектроскопии как, например, для $\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PR}_3)_2$ [190] или с помощью электрохимии как, например, для $(\text{PP}_3)\text{FeH}_2$. [191] Более быстрые реакции с $\Delta G^\ddagger_{\text{III}}$ от 10 до 15 ккал/моль при 298 К исследуются с использованием техники остановленного потока как, например, для $\text{Cr}^*\text{FeH}(\text{dppe})$ [111, 114] и $\text{Cr}^*\text{WH}_3(\text{dppe})$ [122].

Изучение кинетики при различных температурах позволяет определить энтальпию и энтропию активации, $\Delta H^\ddagger_{\text{III}}$ и $\Delta S^\ddagger_{\text{III}}$, для стадии переноса протона, однако такие исследования очень немногочисленны (строки 1–3, табл. 10). Исследования кинетики и анализ процессов H/D обмена позволили установить, что перенос протона в ДВС комплексе между OH группами триэтанолamina и BH_4^- анионом — это скорость-лимитирующая стадия выделения H_2 в твердом состоянии [192]. Активационные параметры этой реакции: $\Delta H^\ddagger = 20 \pm 2$ ккал/моль и $\Delta S^\ddagger = -17 \pm 6$ кал/(моль · К) оказались сравнимыми с теми же параметрами, полученными для водного гидролиза BH_4^- в нейтральной воде (строки 4–5, в табл. 10) и выделения H_2 из внутримолекулярного ДВС комплекса иридия ($\Delta H^\ddagger = 14$ ккал/моль и $\Delta S^\ddagger = -32$ кал/(моль · К); см. схему 13). [121] Близкие активационные параметры получены при ЯМР исследовании кинетики протонирования гидридов рения [193] и вольфрама [118] (строки 6–11 в табл. 10). Однако в данных исследованиях не учитывалось образование ДВС на первой стадии реакции. Этим можно объяснить

Таблица 10

Экспериментально определенные величины энтальпии активации, $\Delta H^\ddagger_{\text{III}}$ (в ккал/моль), и энтропии активации, $\Delta S^\ddagger_{\text{III}}$ (в кал/(моль · К)), для протонирования гидридов

Гидрид	NH	Растворитель	$\Delta H_{\text{ДВС}}$	$\Delta H^\ddagger_{\text{III}}$	$\Delta S^\ddagger_{\text{III}}$	Ссылка
$\text{CrRuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$	$(\text{CF}_3)_3\text{COH}$	гексан	-7.9	11.0	-19	[112]
$\text{Cr}^*\text{FeH}(\text{dppe})$	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$	CH_2Cl_2	-6.5	2.6	-44	[111]
$\text{Cr}^*\text{MoH}_3(\text{dppe})$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_2Cl_2	-6.1	12.3	-15.7	[113]
BH_4^-	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$			20	-17	[192]
BH_4^-	H_2O	H_2O		20.6	-22	[192, 194]
$\text{CrW}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{H}$	$[\text{Me}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{D}]^+$	CD_2Cl_2		10.7	-35	[118]
$\text{CrW}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{D}$	$[\text{Me}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{H}]^+$	CD_2Cl_2		11.2	-30	[118]
$\text{ReH}_2(\text{NO})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$	CF_3COOH	toluene- d_8		7.7	-2.3	[193]
$\text{ReH}_2(\text{NO})(\text{CO})(\text{PO}i\text{Pr}_3)_2$	CF_3COOH	CD_2Cl_2		7.4	-5.5	[193]
$\text{ReD}_2(\text{NO})(\text{CO})(\text{PO}i\text{Pr}_3)_2$	CF_3COOD	toluene		7.1	-10.3	[193]
$\text{ReD}(\text{PMe}_3)_4(\text{CO})$	CF_3COOD	CH_2Cl_2		6.3	-19.2	[193]
(PCP)PdH	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	ТГФ		9.2	-30	[46]
(PCP)PdH	$\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$	ТГФ		6.5	-35	[46]
(PCP)NiH	$\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$	ТГФ		8.7	-41	[46]

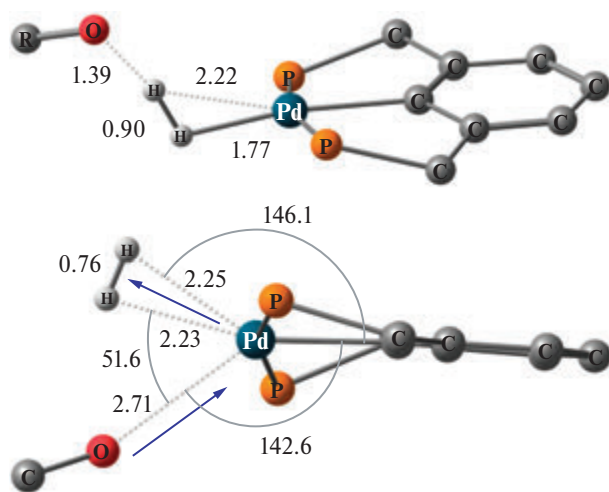


Рис. 47. Переходные состояния переноса протона (TS_{PIP} , сверху) и выделения H_2 (TS_{H_2} , внизу) по данным DFT расчета для реакции $(PCP)PdH$ с $p\text{-NO}_2C_6H_4OH$. Из работы [46]

положительные знаки величин ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , полученных для переноса протона к $ReH_2(CO)(NO)(PR_3)_2$ от 2-х эквивалентов CF_3COOH [189, 193], работающей обычно как димер [113].

Активационная энтропия во всех этих реакциях *отрицательная*, что предполагает ассоциативный процесс и высоко организованное переходное состояние. Действительно, как упоминалось выше, DFT расчеты показали, что в переходном состоянии более или менее удлинённая молекула H_2 тесно связана как с металлокомплексным катионом, так и с анионом (см. рис. 32, 47). Вследствие существенных отрицательных значений ΔS^\ddagger свободная энергия активации ΔG^\ddagger_{PIP} превращения $MH \cdots HX \rightarrow [M(\eta^2-H_2)]^+ [XHX]^-$ увеличивается с ростом температуры, но при этом увеличивается и константа скорости переноса протона. Заметим, что *положительные* величины ΔS^\ddagger предполагают диссоциативное переходное состояние, характерное для следующей стадии реакции — выделения H_2 (рис. 47). Такие значения энтропии активации найдены, например, для трансформации ионной пары $[Cr^*MoH_4(dppe)]^+ \cdots [OCOCF_3]^-$ в $Cr^*MoH_2(dppe)(OCOCF_3)$ ($\Delta H^\ddagger_{H_2} = 31.8 \pm 0.5$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger_{H_2} = 36 \pm 2$ кал/(моль \cdot K)) [94], в то время как для реакции выделения водорода в системе $(PCP)PdH/HX$ получены отрицательные значения ΔS^\ddagger и скорость-определяющей стадией является перенос протона, что подтверждено DFT расчетом [46].

3.8. Взаимосвязь активации Z–H связей с механизмом протонирования в химии гидридов

Как показано в предыдущем разделе, увеличение прочности ДВС не только делает перенос протона энергетически более выгодным (см. рис. 44), но и понижает барьер этой стадии (см. рис. 46, 48). При этом расстояние $H \cdots H$ становится короче и в самом ДВС комплексе, и в переходном состоянии (рис. 48). Однако общая корреляция между $H \cdots H$ расстояниями в ДВС

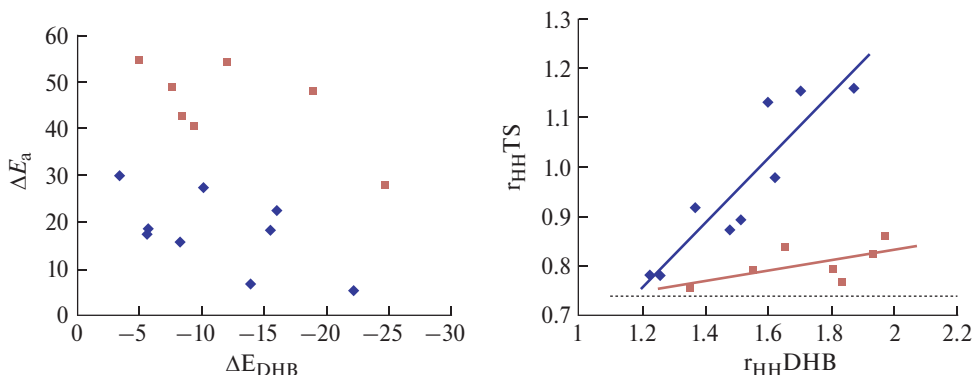


Рис. 48. Корреляции рассчитанных энергий и расстояний $H \cdots H$ в ДВС комплексах и соответствующих переходных состояниях для гидридов алюминия (AlH_4^- [153, 195], Me_3NAlH_3 [167]; красные квадраты) и бора (BH_4^- [153], Me_2NHBH_3 [61]; синие ромбы). Пунктирная линия относится к расстоянию $H \cdots H$ в свободной молекуле H_2 (0.74 Å)

комплексах и TS отсутствует, для каждой серии металл/элемент следует рассматривать отдельную корреляцию (рис. 48). В этом отражается зависимость реакционной способности от центрального атома.

Интересно, что для гидридов бора описанная выше закономерность соблюдается для взаимодействия BH_4^- с различными протонодонорами на первой стадии реакции, но по мере увеличения числа RO^- групп в $[(RO)_nBH_{4-n}]^-$ ($n = 0-3$) протоноакцепторная способность BH связи и прочность ДВС комплексов уменьшаются (см. табл. 9), а энергия активации тем не менее понижается. Более внимательное изучение структур переходных состояний показывает, что в данном случае диссоциируют как OH , так и BH связь (в отличие от гидридов переходных металлов, где удлиняется в основном OH связь) [196]. В ДВС комплексах $[(RO)_nBH_{4-n}]^- \cdots HOR$ связи BH оказываются более растянутыми и поляризованными при переходе от $n = 0$ к $n = 3$. Это означает, что, несмотря на снижение энергий ДВС, активация BH связи усиливается. Причиной этого явления является увеличение термодинамической гидридности (ΔG_H^-) и поляризации связей $B-N$ при введении OR -групп (см. табл. 9) [162]. Таким образом, оказывается важна не просто реполяризация и удлинение MH или XH связей в ДВС комплексе, а именно их синхронное вовлечение в этот процесс (рис. 49). То есть, для наиболее основного гидрида $[BH_4]^-$ образуются самые прочные ДВС комплексы, с высокой степенью активации связи OH , однако BH связь активируется относительно несильно, в результате чего процесс протекает преимущественно как перенос протона, с очень поздним переходным состоянием и высоким барьером. Все большая и большая реполяризация BH связи при увеличении числа OR заместителей в серии $[BH_{4-n}(OR)_n]^-$ приводит к тому, что переходные состояния становятся более ранними и низкими, и характеризуются более короткими расстояниями BH и OH вместе с более длинными связями NH .

Все эти данные однозначно говорят о концертном протон-гидридном переносе через ДВС комплексы, в отличие от классических ВС, где происходящие реакции описываются как перенос протона. Эта концепция дополнительно подтверждается анализом структуры и характеристик распределения электронной плотности в переходных состояниях. В то время как энергии и

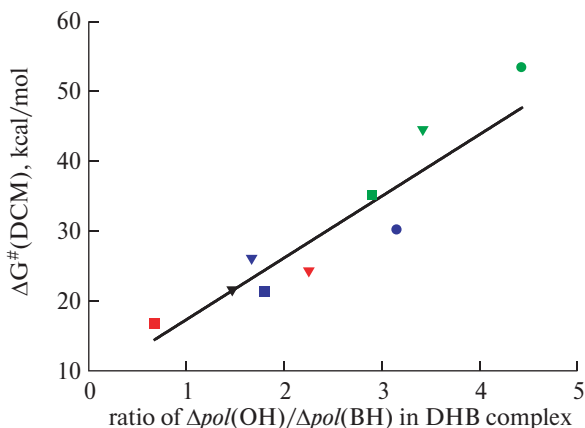


Рис. 49. Зависимость энергетического барьера реакции гидридов бора с протонодонорами от относительной реполяризации связей ОН/ВН в ДВС комплексах – $(\Delta pol(OH)/\Delta pol(BH))$. Круг: MeOH, треугольник: ТФЭ, квадрат: ГФИП; зеленым: $[BH_4]^-$, синим: $[BH_3OR]^-$, красным: $[BH_2(OR)_2]^-$, черным: $[BH(OR)_3]^-$. Воспроизведено из работы [196]

расстояния $H \cdots H$ в ДВС комплексах и переходных состояниях показывают лишь общую корреляцию (рис. 48), степень активации связей ХН протонодоноров и МН/ВН связей гидридов следует одной и той же экспоненциальной тенденции — большее удлинение связи приводит к большему обеднению электронной плотности в критической точке соответствующей связи в переходном состоянии (рис. 50) [196]. Система $BH_4/ГФИП$ на этом графиче-

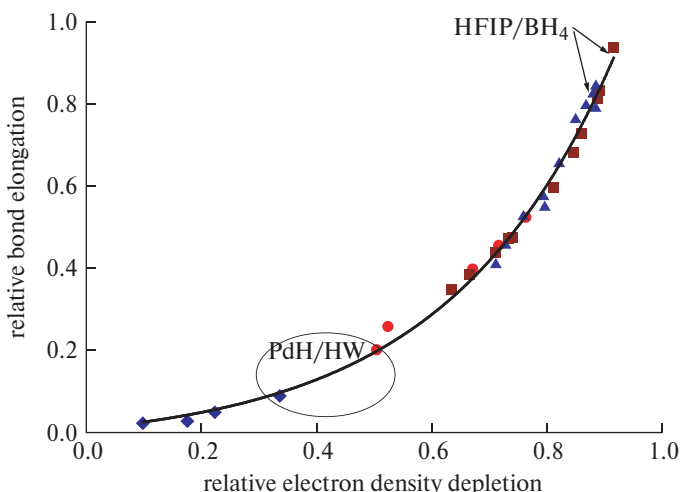


Рис. 50. Корреляция между относительным удлинением связи и обеднением электронной плотности связей ЗН в переходном состоянии относительно предшествующего ДВС комплекса. Обеднение электронной плотности рассчитано как $[\rho_{bcp}(ДВС) - \rho_{bcp}(TS)]/\rho_{bcp}(ДВС)$. Удлинение связи рассчитано как $r_{ZH}(TS) - r_{ZH}(ДВС)/r_{ZH}(ДВС)$. Синие ромбы – связи МН гидридов переходных металлов; синие треугольники – связи ВН $[B(OR)_nH_{4-n}]$; красные точки – связи ОН или МН доноров протонов, взаимодействующих с гидридами переходных металлов; темно-красные квадраты – ОН-связи доноров протонов, взаимодействующих с гидридами бора. Воспроизведено из работы [196]

ке приближается к значениям 1.0/1.0, что означает почти истощенные и в два раза удлинённые связи ОН и ВН в переходном состоянии (ОН на 91% и ВН на 88%). Гидриды переходных металлов, взаимодействующие с ОН протонодонорами, расположены на противоположной стороне графика. Для них характерно упомянутое выше очень небольшое удлинение связей МН (обычно менее 5%), сопровождающееся существенным ослаблением связи (10–22%).

Экспоненциальный характер полученной зависимости (рис. 50) предполагает, что реагенты-партнеры с равнозначными изменениями ЗН связей противоположной полярности (например, те, которые будут обладать высокой степенью обеднения электронной плотности при малых удлинениях) будут давать более ранние и более низкие по энергии переходные состояния. Системы с относительно низкими барьерами находятся именно в центральной части графика (при 30–70% обеднения электронной плотности). Примерами таких систем являются $\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{H}/(\text{CF}_3\text{COOH})_2$ (где связь ОН уже сильно активирована в ДВС комплексе) [117], и $\text{VH}(\text{OR})_3/\text{HOR}$ [162], а также обе связи МН биметаллического комплекса $(\text{PCP})\text{PdH}/\text{CrWH}(\text{CO})_3$ (см. ниже) [46].

Полученные данные позволяют представить и обсудить эволюцию профиля потенциальной энергии переноса протона через образование ДВС. Наличие равновесия между ДВС комплексом и продуктом переноса протона $[\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)]^+[\text{XHX}]^-$ свидетельствует о двухямном характере профиля потенциальной энергии (рис. 51). Для слабых водородных связей барьер слишком высок и препятствует переносу протона. Когда прочность ДВС растет за счет изменений силы кислоты или основания, ион-парный минимум продукта переноса протона углубляется быстрее, чем минимум, соответствующий ДВС комплексам, из-за более сильного электростатического взаимодействия в ионных образцах. В результате увеличение кислотно-основной силы реагентов приводит к исчезновению ДВС минимума и спонтанному переносу протона.

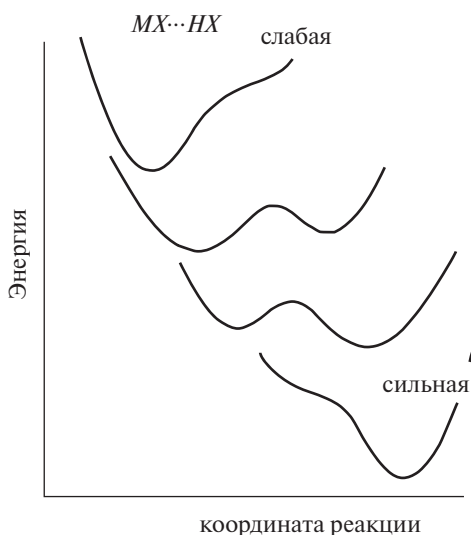


Рис. 51. Эволюция профиля потенциальной энергии с ростом силы кислот и оснований

3.9. Эффект растворителя

Свойства растворителей имеют огромное влияние на образование водородных и диводородных связей, а также на равновесия переноса протона. Высокая чувствительность реакций протонирования к полярности среды определяется гораздо более сильным электростатическим взаимодействием между ионными частицами. С этой точки зрения растворитель оказывает *неспецифическое влияние*: переносу протона способствуют растворители более высокой полярности. Существуют различные подходы к количественной оценке полярности растворителя [197], наиболее простым из которых является диэлектрическая проницаемость ϵ . Так, спектральные и теоретические исследования переноса протона к $(PP_3)RuH_2$ показали сдвиг равновесия в сторону контактной ионной пары $[(PP_3)RuH(\eta^2-H_2)]^{+\cdots}[ArOHOAr]^-$ при постепенном увеличении полярности (диэлектрической проницаемости) среды и образование сольватно-разделенных ионных пар $[(PP_3)RuH(\eta^2-H_2)]^{+//}[ArOHOAr]^-$ при высокой диэлектрической проницаемости ($\epsilon > 20$) [70]. На примере $Cr^*RuH_3(PCy_3)$ показано, что реакция переноса протона от $(CF_3)_2CHOH$ или $(CF_3)_3COH$ в сжиженных фреонах происходит под влиянием низких температур, поскольку ϵ смеси фреонов CHF_2Cl/CHF_3 (1:1) возрастает от 20 при 170 К до 45 при 95 К. Заметим, что в малополярном толуоле образования $[Cr^*Ru(H)_2(\eta^2-H_2)(PCy_3)]^+[OR^F]^-$ при низких температурах не наблюдается [48].

Экспериментальные кинетические данные, полученные для $WH(CO)_2(NO)(PR_3)_2$ [14] и $Cr^*FeH(dppe)$ [114], показывают, что свободная энергия активации переноса протона ΔG^\ddagger систематически выше в гексане ($\epsilon = 1.8$ [197]), чем в более полярном CH_2Cl_2 ($\epsilon = 8.93$ при 298 К [197]) (см. рис. 46). Теоретические исследования протонирования $CrRuH(CO)(PCy_3)$ [112], $Cr^*FeH(dppe)$ [114] и $Cr^*MoH_3(dppe)$ [113] показали уменьшение энергии активации конверсии диводородно-связанных комплексов $M-H\cdots HX\cdots HX$ в ионные пары $[M(\eta^2-H_2)]^{+\cdots}[XHX]^-$ при переходе из газовой фазы в раствор в гептане и далее в CH_2Cl_2 .

Специфическое влияние растворителя определяется его способностью образовывать водородно-связанные комплексы, то есть протонодонорной или протоноакцепторной способностью данного растворителя. При сходстве диэлектрических проницаемостей двух растворителей различие реакций протонирования определяется только *специфическим взаимодействием* с реагентами, возрастающим с ростом их способности образовывать комплексы в качестве доноров или акцепторов протона. Такими парами растворителей могут быть ТГФ и CH_2Cl_2 или CH_3CN и CH_3OH . Апротонные координирующие растворители (ТГФ и CH_3CN), обладающие достаточно высокой протоноакцепторной способностью (например, $E_j = 1.04$ для ТГФ), препятствуют переходу протона за счет конкурентного образования ВС с реагентом — донором протона [70]. Такая благоприятная специфическая сольватация *n*-нитрофенола (НОАг) в ТГФ является возможной причиной полного депротонирования $[Cr^*WH_4(dppe)]BF_4$ *n*-нитрофенолятом [122]. В этом случае наблюдаются только нейтральные формы, в отличие от образования равновесной смеси водородно-связанных молекулярных $Cr^*WH_3(dppe)\cdot HOAg$ и ионных $[Cr^*WH_4(dppe)]^+\cdot OAg^-$ частиц в толуоле.

В то же время протонодонорные растворители, например, CH_3OH , способствуют переходу протона за счет кооперативного усиления первичных водородных связей, вызванного дополнительными водородными связями растворителя с растворенными веществами. Систематическое изучение влияния растворителей на взаимодействие $(\text{PP}_3)\text{RuH}_2$ с замещенными фенолами обеспечило экспериментальные доказательства того, что при сравнимой полярности протонный растворитель (CH_3OH) лучше, чем апротонный (CH_3CN), содействует переходу протона [70]. Принципиально тот же, но более слабый эффект, оказывают и СН-растворители, такие как дихлорметан или хлороформ. Поэтому равновесия перехода протона различаются в ТГФ и CH_2Cl_2 .

Константы скорости протонирования коррелируют с силой кислоты (HCl , HBF_4 , CF_3COOH) и в случае гидридного кластера $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ как в CH_2Cl_2 , так и в безводном ацетонитриле [187, 198]. Однако добавление воды делает реакцию более медленной, и самая маленькая скорость наблюдается для гидратированного протона, который должен был быть самой сильной кислотой. Такой эффект приписан разрыву водородной связи $\text{H}^+\cdots$ растворитель, вносящей наиболее важный вклад в активационный барьер процесса протонирования [198]. Интересно, что использование полярного ацетонитрила практически нивелирует кинетический изотопный эффект в реакции $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ с HCl (см. ниже, табл. 11) [198].

Для слабых ВС и ДВС специфическое взаимодействие с растворителем может оказаться сравнимым по силе с основным взаимодействием (с реагентом). Теоретическое изучение эффекта растворителя (гексан, CH_2Cl_2 , ТГФ и CH_3CN) для слабых водородных связей $\text{CrMH}(\text{CO})_3$ с органическими основаниями (Y) с использованием модели поляризуемого континуума (CPCM) показало ожидаемую дестабилизацию водородно-связанных комплексов $\text{MH}\cdots\text{Y}$ и снижение барьера депротонирования при переходе от газовой фазы в растворитель [20]. При этом перенос протона становился термодинамически более выгодным. Проведенные ИК измерения показали, что вопреки ожиданиям перенос протона происходит намного легче в неполярном гексане, чем в полярных координирующих растворителях. В данном случае энергия исследуемых водородных связей $\text{MH}\cdots\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{пиридин}, \text{NEt}_3, \text{R}_3\text{PO}$ ($\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}, \text{NMe}_2$)) сопоставима с силой подобных связей с растворителем $\text{M}-\text{H}\cdots\text{S}$ (схема 25; $\text{S} = \text{ТГФ}$ или CH_3CN , в которых также образуется ВС с атомами O и N соответственно). Если же растворитель является слабой СН-кислотой (SH), например CH_2Cl_2 , он образует водородные связи с основаниями $\text{SH}\cdots\text{Y}$, сопоставимые по прочности с $\text{MH}\cdots\text{Y}$ связями, что опять же негативно влияет на положение исследуемых равновесий с участием гидрида. Следовательно, конкурирующие слабые взаимодействия с растворителями снижают активность оснований в целевой реакции переноса протона (схема 25). Эти вторичные эффекты смещают равновесие перехода протона и ведут к контринтуитивному затруднению переноса протона при замене гексана на умеренно полярные растворители: CH_2Cl_2 или ТГФ. Та же схема действует для диводородной связи, когда Y — это основной гидрид металла.

Конечно, координирующие растворители могут не только затруднять взаимодействие гидрида с протонодонором, но и влиять на стабильность ионных продуктов (схема 25, правая часть). Например, когда протонирование $\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{dmpe})\text{H}_3$ трифторуксусной кислотой происходит в бензоле или

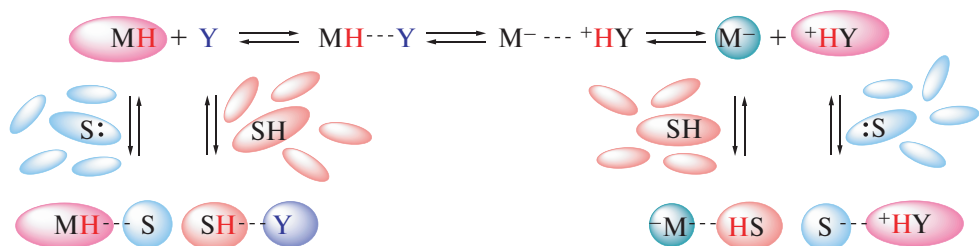


Схема 25

толуоле, растворителях низкой полярности и слабой координирующей способностью, избыток кислоты позволяет образовать гомосопряженный анион, $[\text{CF}_3\text{COO}(\text{HOCCF}_3)_n]$, что увеличивает разделение ионов и стабилизирует $\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_4^+$ катион, препятствуя потере H_2 . В противоположность этому в ТГФ или MeCN , эффективно блокирующих избыток кислоты, водородно-связанная ионная пара $\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_4^+ \cdots \text{OOCF}_3^-$ превращается в $\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{dppe})\text{H}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)$ через замещение H_2 на более основный трифторацетатный лиганд [94].

В серии пятикоординационных фосфиновых комплексов иридия(I) с протонным N-гетероциклическим карбеновым лигандом (схема 26) положение равновесия обратимого 1,3-сдвига NH протона к атому металла в дихлорметане зависит от прочности ВС $\text{NH} \cdots \text{X}^-$ с анионами [199]. Константы равновесия возрастают с ослаблением их координирующей способности: $\text{Cl}^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{CB}_{11}\text{H}_{12}^- < \text{VAr}^{\text{F}_4}$ и для $\text{X} = \text{VAr}^{\text{F}_4}$ наблюдается примерно равное содержание двух форм ($K_{\text{eq}} = 1.17$). В растворителях, являющихся акцепторами водородных связей, таких как ацетонитрил, ацетон, ТГФ и даже метанол, потенциально способных образовывать водородную связь с NH протоном, в спектрах ЯМР ^1H наблюдался только исходный комплекс иридия(I) (схема 26). Замена растворителя с CD_2Cl_2 на CDCl_3 смещает равновесие в сторону гидрида Ir(III), что, вероятно, связано с повышенной кислотностью CDCl_3 , который стабилизирует эту форму за счет образования ВС с N-атомом пиридила.

Низкотемпературное протонирование $\text{Cr}^*\text{MoH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ тетрафторборной кислотой ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) в ТГФ приводит к образованию $\eta^2\text{-H}_2$ комплекса, но в CH_2Cl_2 этот катион существует в виде классического дигидрида [200]. Объяснение такой разницы, предложенное на основании DFT расчетов, не менее удивительно. Оба растворителя, ТГФ и CH_2Cl_2 , действуют как доноры СН-протонов, водородная связь которых с BF_4^- влияет на силу катион-анионного взаимодействия и в конечном итоге на возможность гомолитического расщепления H_2 .

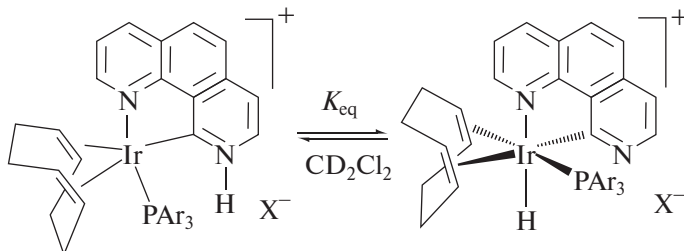


Схема 26

Глава 4

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА И ДВС

4.1. Протон-гидридный и изотопный (H/D) обмен

Протон-гидридный и H/D изотопный обмен – явления, хорошо изученные для гидридов переходных металлов. Концепция механизма H/D обмена включает протонирование гидридного лиганда с образованием η^2 -HD комплекса, его вращение и последующее депротонирование [201–203]. Согласно DFT расчетам переходные состояния для H⁻/H⁺ и H/D обмена подобны по структуре переходным состояниям при переносе протона (см. рис. 32, 47). Расположенные при более высоких энергиях, переходные состояния обмена отличаются только более длинными расстояниями H–H и H–O, причем величины r_{HH} находятся в области «удлиненных диводородных лигандов» [129, 204]. ДВС комплексы можно рассматривать как интермедиаты этих обменных процессов, хотя в случае слабых взаимодействий их не удается зафиксировать экспериментально. Действительно, межмолекулярный протон-гидридный или изотопный обмен наблюдаются в ЯМР спектрах даже в тех ситуациях, когда ДВС комплекс недостаточно силен, чтобы позволить перенос протона и увидеть $[M(\eta^2-H_2)]^+$. Так, изотопный обмен наблюдался для $Cp^*MoH(PMe_3)_3$ [205] и $WH(CO)_2(NO)(PR_3)_2$ [206, 207] в присутствии CH_3OD . Для H/D обмена в системе $Cp_2Mo(H)(OTf) / D_2O$ получена константа скорости $k_{obs} = 1.14 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при 45 °C [208], что дает энергию активации $\Delta G^\ddagger = 24.4 \text{ ккал/моль}$, сопоставимую с энергиями активации для медленного переноса протона. Эти примеры соответствуют ситуации, когда переходное состояние слишком высоко и ионная форма (ионная пара $[M(\eta^2-H_2)]^+ \cdots [X]^-$) находится слишком близко по энергии к TS, чтобы продукт перехода протона обладал достаточной стабильностью (рис. 52).

Когда перенос протона с образованием $[M(\eta^2-H_2)]^+$ комплекса практически количественный, динамическое равновесие, включающее нейтральные реагенты, все еще позволяет наблюдать изотопный обмен. Например, комплексы с молекулярным водородом, полученные при низкой температуре в реакции $Cp^*FeH(dppe)$ с CF_3COOD , существуют в виде трех изотопомеров: HH, HD и DD [120]. В этом случае образование HH и DD комплексов может быть только результатом внедрения H и D в кислоту и гидрид, соответственно. Реакция $Cp^*Mo(CO)(PMe_3)_2H$ с 10 экв. CF_3COOD приводит к (η^2 -HD) комплексу и сопровождается образованием $Cp^*Mo(PMe_3)_2(CO)D$ из-за H/D обмена [200]. В присутствии одного эквивалента дейтерированной кислоты

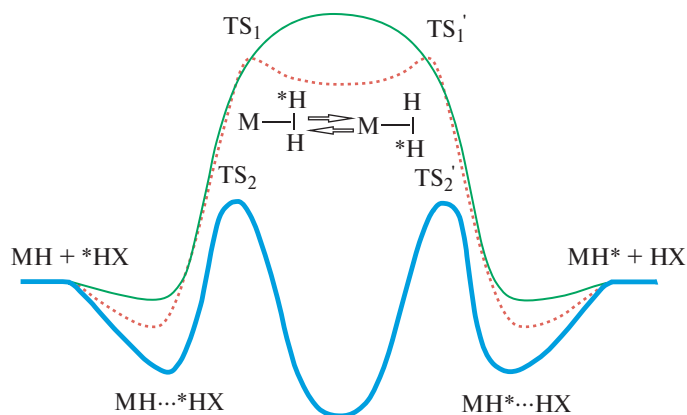


Рис. 52. Схематический энергетический профиль реакций протон-гидридного обмена (слабые кислоты – сплошная зеленая линия, кислоты средней силы – пунктирная линия) и переноса протона (для сильных кислот – сплошная голубая линия). Воспроизведено из работы [30]

наблюдался только изотопный обмен. Это означает, что в данных условиях обратимое протонирование молибденового гидрида происходит в лишь в небольшой степени, которая тем не менее позволяет осуществлять H/D обмен.

Для внутримолекулярного протон-гидридного обмена с участием протонированного пиридина лиганда в комплексе $[\text{RuClH}(\kappa^2\text{-}P,N\text{-PPh}_2\text{Py})\{\kappa^1\text{-}P\text{-PPh}_2\text{Py}\}_2]\text{CF}_3\text{CO}_2$ в ацетоне- d_6 при пониженных температурах (-90 до -10 °C) получена энергия активации $E_a = 13.6 \pm 2.7$ ккал/моль [209]. Присутствие на координате реакции $\eta^2\text{-H}_2$ комплекса подтверждается выделением молекулярного водорода при комнатной температуре, а также образованием HD и D₂ форм при выдерживании раствора непротонированного комплекса $\text{RuClH}(\kappa^2\text{-}P,N\text{-PPh}_2\text{Py})(\kappa^1\text{-}P\text{-PPh}_2\text{Py})_2$ в CD₃OD под водородом (1 атм. H₂) [209]. Быстрый внутримолекулярный протон/гидридный $[\text{Fe}(\text{PNHP})(\text{dmpm})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BPh}_4)_2$ обмен с активационным барьером 12 ккал/моль наблюдался для *endo trans*-изомера, полученного с помощью протонирования с 1 эквив. тетрафторбората *p*-циананилина в ацетоне- d_6 при -80 °C [210]. Величины энергии активации подобны таковым для быстрого переноса протона (см. выше), подтверждая подобие этих процессов.

Кинетические исследования реакций дейтериевого обмена для замещенных *bis*-(циклопентадиенил)цирконий амидо гидридов $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}(\text{NHR})$ (R = ^tBu, NMe₂, Me, H) в атмосфере D₂ (4 атм.) показали более быструю скорость внутримолекулярного обмена в сравнении с межмолекулярным процессом и подтвердили экспериментально существование $\eta^2\text{-H}_2$ комплекса как интермедиата, а также равновесный изотопный эффект EIE = 0.41 [211]. Для равновесия $[\text{MD}(\text{NH})]^+ \Delta \leftrightarrow [\text{MH}(\text{ND})]^+$ между изотопомерами комплекса $[\text{Cr}^{\text{C}5\text{F}4\text{N}}\text{FeH}(\text{Pt}^{\text{tBu}}_2\text{N}^{\text{tBu}}_2\text{H})]\text{BAr}^{\text{F}}_4$ (см. рис. 34) EIE составляет 0.17–0.24 при -20 °C [142]. Близкое значение EIE (0.11–0.23 при -20 °C) было получено и для HD изотопомеров комплекса марганца $[\text{MnH}(\text{CO})(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{H})(\text{brrpm})]^+$ (brrpm = (Ar^F₂P)₂CH₂) [212]. Изотопный обмен наблюдался также и для других комплексов с диазидифосфиновыми лигандами: $[\text{Cr}^{\text{C}6\text{F}5}\text{FeH}(\text{Pt}^{\text{tBu}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{H})]^+$, $[\text{CrFeH}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bn}}_2\text{H})]^+$ и $[\text{CrFeH}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2\text{H})]^+$ [140]. Интересно, что при использовании смеси H₂ и D₂ наблюдалось образование HD изотопомеров, что

возможно только в результате межмолекулярного переноса протона между аминогруппами [140, 142].

Хотя дейтерированные соединения имеют меньшую энергию, чем H-изомеры, пара XD/MH изотопомеров оказывается энергетически более предпочтительной по сравнению с MH/XD изотопомерами (рис. 53) в результате бóльшей разницы энергий нулевой точки X–H/X–D связей при сравнении с M–H/M–D связями [213]. Для преодоления такого различия и создания для дейтерия возможности связаться с металлом в дейтерид обычно используют избыток d-кислоты.

Уменьшение энергий нулевой точки связей при замене протия на дейтерий лежит в основе наблюдаемых кинетических изотопных эффектов (КИЕ) $k_{\text{HH}}/k_{\text{HD}}$. Наши DFT расчеты реакции $\text{Cr}^*\text{MoH}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2 + (\text{MeOH})_3$ показали, что при введении дейтерия происходит снижение энергии TS и барьера переноса протона, что приводит к обратному кинетическому изотопному эффекту [202]. Обратный КИЕ определен для целого ряда гидридов из измерений скоростей реакции переноса протона от HX и DX кислот методами остановленного потока или ЦВА (табл. 11).

Для реакций H/D обмена, протекающих с участием комплекса $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{RuH}(\kappa^2\text{-}N,N\text{-dmobPy})](\text{BF}_4)$ ($\text{dmobPy} = 4,4'\text{-диметокси-}2,2'\text{-бипиридин}$) и модельного комплекса $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_3]$ [203, 217], методом DFT было показано, что протонирование гидридных лигандов сольватированным оксонием H_7O_3^+ (H^+ сольватированный тремя молекулами воды) происходит через диводородно-связанные аддукты, которые могут легко трансформироваться в комплексы с молекулярным водородом (рис. 54). Обратная реакция – депротонирования $\eta^2\text{-H}_2(\text{HD})$ лежит в основе H/D обмена. В случае рутениевого комплекса этот цикл связан с трансферным гидрированием кетонов, позволяющим селективно вводить изотопную метку по Cα положению спирта [203].

Интересно, что и NH_2 группа, и гидридный лиганд комплекса *цис,транс*- $\text{RuH}_2(\kappa^2\text{-}2\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{Py})(\text{PPh}_3)_2$ подвергаются быстрому H/D обмену с D_2O или CD_3OD с образованием полностью дейтерированного комплекса, в то время как в случае $(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{RuH}[(S,S)\text{-NH}_2\text{CHPhCHPhNTs}]$ дейтерируется только NH_2 группа (схема 27) [218].

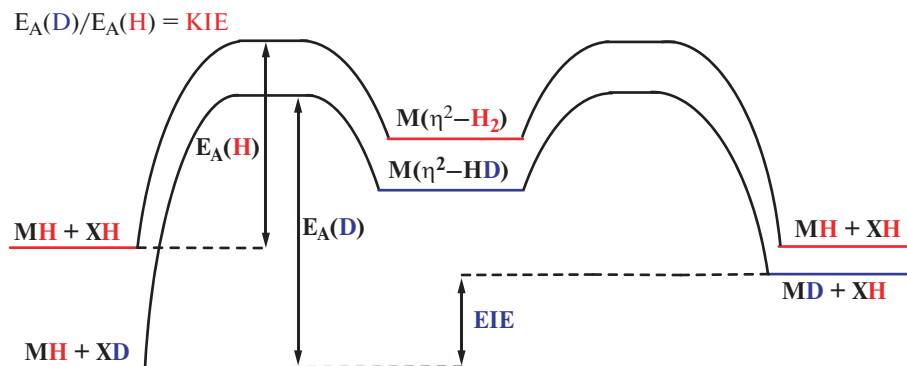


Рис. 53. Качественная диаграмма, иллюстрирующая происхождение кинетического (КИЕ) и равновесного (EIE) изотопных эффектов при переносе протона к гидридным комплексам. Воспроизведено из работы [30]

Таблица 11

Экспериментально определенные значения кинетического изотопного эффекта для протонирования гидридов переходных металлов в ТГФ

Гидриды	Кислоты	$k_{\text{NH}}/k_{\text{HD}}$	Ссылки
Cr_2WH_2	HCl	0.39	[214]
$(\text{PP}_3)\text{FeH}_2$	HCl	0.62	[191]
	HBr	0.64	[191]
	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	0.45	[191]
$\text{FeH}_2(\text{dppe})_2$	HCl	0.36	[215]
	HBr	0.55	[215]
	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	0.21	[215]
$\text{RuH}_2(\text{dppe})_2$	HCl	0.38	[216]
	CF_3COOH	0.80	[216]
$[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]$	HCl в MeCN	0.97	[198]

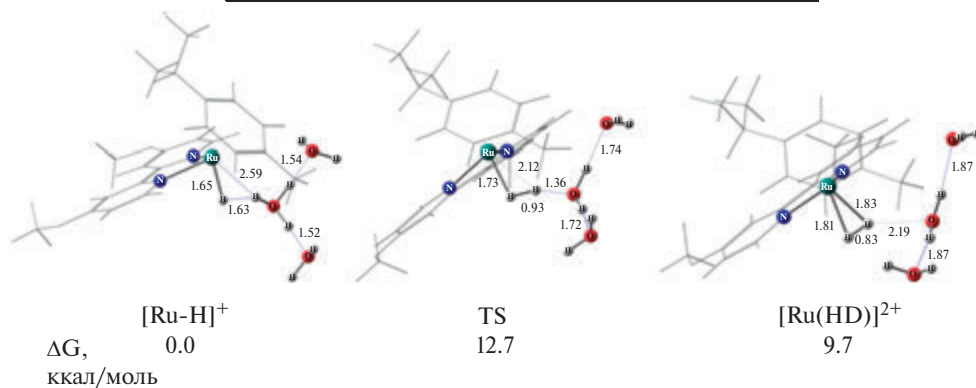


Рис. 54. Оптимизированные структуры и относительные свободные энергии Гиббса (в воде) для H/D обмена с участием комплекса $[(\eta^6-p\text{-сумене})\text{RuH}(\kappa^2-N,N\text{-дмобPy})](\text{BF}_4)$ и H_7O_3^+ . Расстояния в Å. По данным работы [203]. Воспроизведено из работы [30]

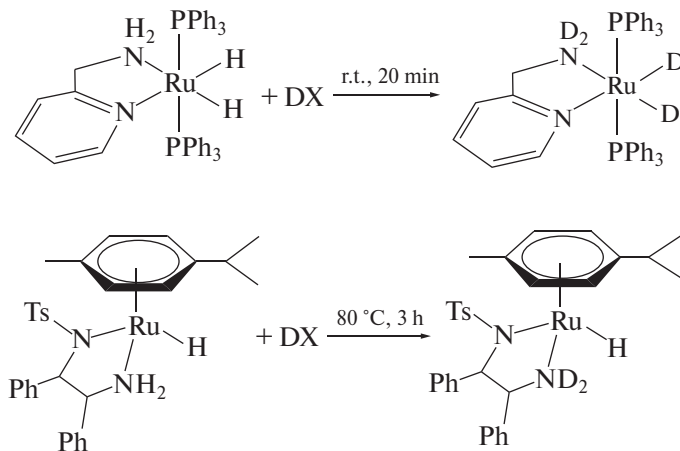


Схема 27

Такое различие в поведении двух комплексов можно объяснить меньшей энергией образования ДВС интермедиатов H/D обмена и более низким барьером перехода протона к *цис,транс*-RuH₂(κ²-2-NH₂CH₂Py)(PPh₃)₂ [218] (схема 28).

Механизм протон-гидридного и H/D обмена в [B₁₀H₁₀]²⁻ соответствует описанному для гидридов переходных металлов. Как показано, реакция проходит через протонирование апикального гидридного лиганда с образованием η²-H₂ интермедиата, а депротонированию предшествует сдвиг аниона с H на H* [202]. Следует отметить, что для гидридов элементов главных групп реализация такого механизма H/D обмена лимитирована их способностью образовывать η²-H₂ комплексы (см. раздел 3.4). Например, *анса*-аминоборан 1-N-TMPH-CH₂-2-[HB(C₆F₅)₂]C₆H₄, который является продуктом расщепления H₂ соответствующей FLP [219], будучи растворенным в CH₃OD образует исключительно ND⋯HB изотопмер. Отсутствие дейтерия при атоме бора связано с низкой основностью BH лиганда, отсутствием η²-H₂ комплекса на координате реакции и возможности соответствующего проворота H₂ фрагмента. Сам по себе дейтерообмен в FLP тем не менее возможен при создании необходимых условий, например, нагрев в запаянной ампуле смеси (C₆H₂Me₃)₂PD(C₆F₄)BD(C₆F₅)₂ и (C₆H₂Me₃)₂PH(C₆F₄)BD(C₆F₅)₂ приводит к статистической смеси всех четырех возможных изотопмеров [220].

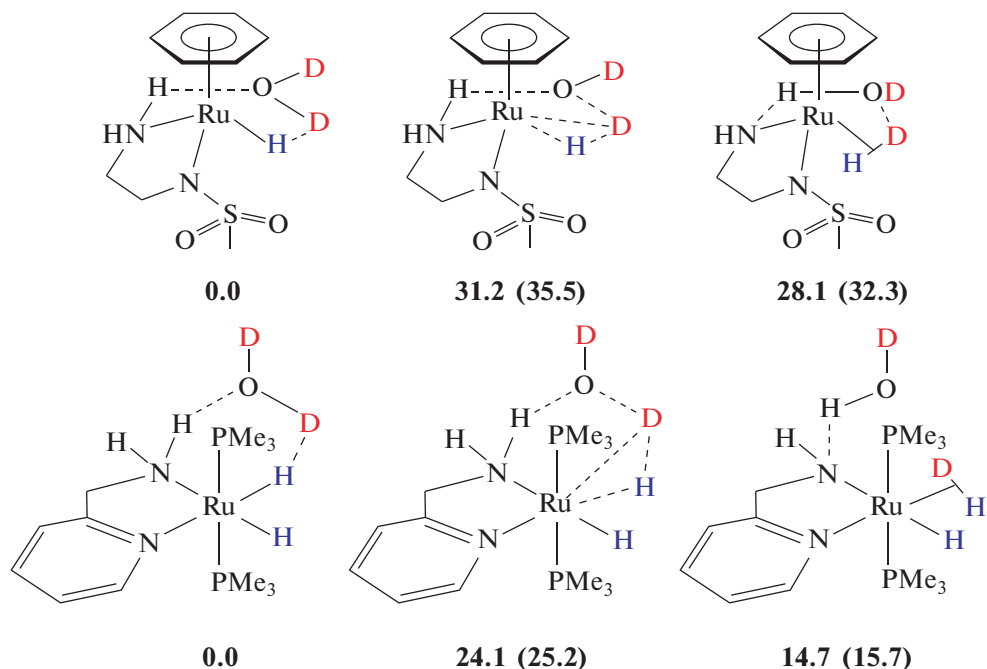


Схема 28. Структуры и относительные энергии комплексов, участвующих в H/D обмене с D₂O гидридного лиганда модельного соединения (η⁶-C₆H₆)RuH(NH₂CH₂CH₂N(O₂SCH₃)) и *цис,транс*-RuH₂(κ²-2-NH₂CH₂Py)(PMe₃)₂. Величины относительных свободных энергий и электронных энергий (в скобках) даны в ккал/моль. Данные из работы [218]

4.2. Диводородная связь между двумя гидридными комплексами, $MH \cdots HM'$, и перенос протона

Реакционная способность гидридов переходных металлов как источника протонов хорошо известна [221]. Эти процессы с участием катионных гидридов переходных металлов и соответствующие водородные связи уже обсуждались выше. Первые доказательства образования ВС нейтральными гидридами переходных металлов с органическими основаниями ($M-H^{\delta+} \cdots Y$) были получены нами только в 2006 г. [20, 222]. Гидридные комплексы молибдена и вольфрама, содержащие три электроноакцепторные карбонильные группы, $SrM(CO)_3H$ ($M = Mo, W$) оказались способны образовывать комплексы, обладающие всеми свойствами водородных связей с органическими основаниями ($Ry, R_3P = O, NEt_3$). Согласно полученным экспериментальным и расчетным оценкам $MH \cdots Y$ связи относятся к слабым ВС. Величина $-\Delta H$ меньше, чем -3.5 ккал/моль, расстояния $MH \cdots Y$ составляют $2.51-2.48 \text{ \AA}$ [20, 71], что сравнимо с классическими водородными связями $CH \cdots Y$ [223]. Заметим, что поляризация MH связей в водородных связях с органическими основаниями, $pol(MH)$, сопоставима с поляризацией CH связей, но наблюдается при гораздо меньшей энергии донирования с $n(Y)$ орбитали на $\sigma^*(M-H)$, что способствует гетеролитическому расщеплению $M^{\delta-}-H^{\delta+}$. В результате депротонирование гидридов $SrM(CO)_3H$ происходит намного легче (с гораздо более слабыми основаниями), чем в случае CH -кислот; оно сравнимо с депротонированием OH -кислот средней силы, с которыми эти гидриды имеют и близкие значения pK_a (табл. 12) [224].

Вслед за этими исследованиями мы закономерно поставили перед собой вопрос, может ли образоваться диводородная связь между двумя гидридными комплексами, $MH^{\delta-} \cdots H^{\delta+}M'$? Гидрид вольфрама $SrW(CO)_3H$ выбран нами в качестве донора протона для изучения взаимодействия с гидридными комплексами $(PCP)MH$ ($M = Ni, Pd$) как протоноакцепторами, потому что он более стабилен, чем молибденовый аналог. Доказательства образования ДВС меж-

Таблица 12

Значения $pK_a(CH_3CN)$ для ряда органических и металлоорганических кислот

Соединение	pK_a	Лит.
$SrMoH(CO)_3$	13.9	[225]
$TpW(CO)_3H$	14.4	[226]
$SrWH(CO)_3$	16.1	[225]
$2,4-(NO_2)_2C_6H_3OH$	16.65	[227]
$(CF_3)_3COH$	20.5	[227]
$HCOOH$	20.9	[228]
$(C_6F_5)(CN)_2CH$	13.01	[227]
C_6F_5OH	20.1	[227]
$C_6(CF_3)_5CH_3$	28.77	[227]

ду двумя гидридами удалось получить с помощью ЯМР и ИК спектральных исследований [46, 229]. Изменения в спектрах ЯМР ^1H и ИК подобны происходящим при взаимодействии (PCP)MН со спиртами [46] и $\text{CrW}(\text{CO})_3\text{H}$ с основаниями [20, 222]. Теоретический анализ (DFT/M06) выявил интересные особенности такого ДВС комплекса. Гидридный лиганд протоноакцептора (PCP) МН, как оказалось, взаимодействует не только с WH группой протондонорного гидрида — $\text{CrWH}(\text{CO})_3$, но также и с одним из водородов Cr кольца в этом комплексе (рис. 55). Длина связи $\text{H}_{\text{Pd}} \cdots \text{H}_{\text{W}}$ (2.43 Å) меньше, чем расстояние $\text{H}_{\text{Ni}} \cdots \text{H}_{\text{W}}$ (2.59 Å), но $\text{H}_{\text{Pd}} \cdots \text{H}_{\text{Cr}}$ связь слегка длиннее (2.20 Å), чем $\text{H}_{\text{Ni}} \cdots \text{H}_{\text{Cr}}$ (2.16 Å), в соответствии с различной энергией этих контактов по данным AIM анализа [46].

Так же как и ДВС комплексы с органическими донорами протона, $\text{MH}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}\text{M}'$ комплексы стабильны при низких температурах, но теряют H_2 при нагревании выше 230–250 К [46, 229]. Величины энтальпии и энтропии активации значительно выше для гидрида никеля, чем для палладия: $\Delta\text{H}^{\ddagger}_{\text{Ni}} = 8.7 \pm 0.8$ ккал/моль, $\Delta\text{S}^{\ddagger}_{\text{Ni}} = -41 \pm 3$ кал/(моль·К); $\Delta\text{H}^{\ddagger}_{\text{Pd}} = 6.5 \pm 1.5$ ккал/моль и $\Delta\text{S}^{\ddagger}_{\text{Pd}} = -35 \pm 6$ кал/(моль·К). Механизм реакции (схема 29), предложенный на основе экспериментальных и теоретических данных, включает образование ДВС комплекса с последующим концертным протон-гидридным переносом (см. 3.8. Взаимосвязь активации Z–H связей с механизмом протонирования в химии гидридов), который является скоростью-определяющей стадией. Низкий барьер процесса обусловлен относительно небольшой, но сравнимой активацией двух МН связей в ДВС комплексе (рис. 50). Именно за счет встречного движения двух атомов водорода, связанных с металлами, происходит образование молекулы H_2 , соединяющей оба атома металла в форме $\mu, \eta^{1:1}$ -end-on мостика. Описанные выше и хорошо изученные η^2 - H_2 side-on системы более стабильны, и именно они являются интермедиатами выделения H_2 . Согласно расчетам перегруппировка $\mu, \eta^{1:1}$ - $\text{H}_2 \rightarrow \eta^2$ - H_2 предшествует отрыву водорода и образованию биметаллического продукта [(PCP)M][CrM'(CO)₃], где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$, $\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$ [46].

Реакция между двумя гидридами (схема 29) протекает аналогичным образом и с протондонорным комплексом молибдена $\text{CrMoH}(\text{CO})_3$, и с трис-пиразолил боратными (Tr) аналогами $\text{TrM}(\text{CO})_3$ [230]; круг прото-

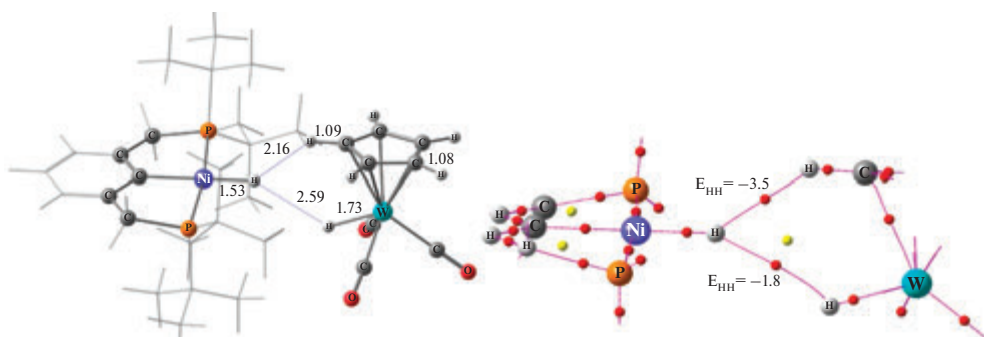


Рис. 55. Оптимизированная структура ДВС комплекса между (PCP)NiH и $\text{CrWH}(\text{CO})_3$ (слева) и фрагмент молекулярной диаграммы системы (справа). Показаны длины некоторых связей (Å). Данные из работы [46]

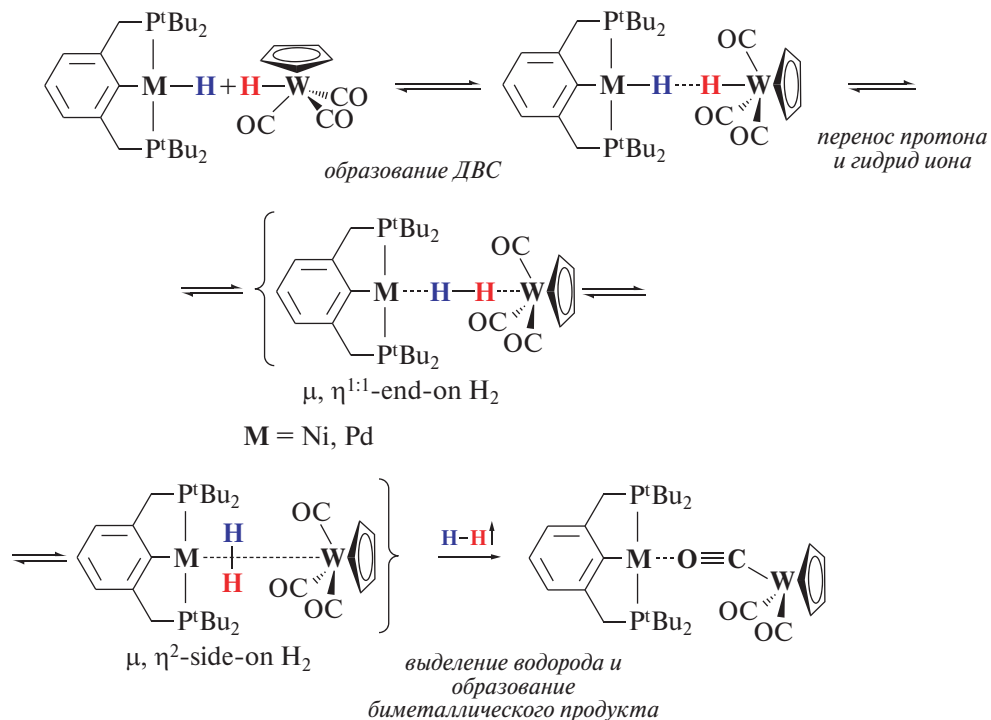


Схема 29

ноакцепторов был расширен за счет использования других пинцерных комплексов: $(\text{t}^{\text{Bu}}\text{PXCYP})\text{PdH}$ ($\text{X, Y} = \text{CH}_2, \text{O}$) [231] и $(\text{i}^{\text{Pr}}\text{P}(\text{OCOP}))\text{NiH}$ ($\text{i}^{\text{Pr}}\text{P}(\text{OCOP}) = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OPiPr}_2)_2$) [232]. Рентгеноструктурный анализ продуктов реакции показал, что все они имеют одинаковую структуру (см., например, рис. 56). Наиболее интересная структурная особенность таких биметаллических ионных пар — это карбонильный мостиковый лиганд между двумя металлическими центрами в нетрадиционной «изокарбонильной» форме $\text{LW}(\text{CO})_2$ ($\mu\text{-}\kappa, \text{C}:\kappa, \text{O-CO}$) $\text{M}(\text{PXCYP})$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd}$). Большая длина связи C-O в мости-

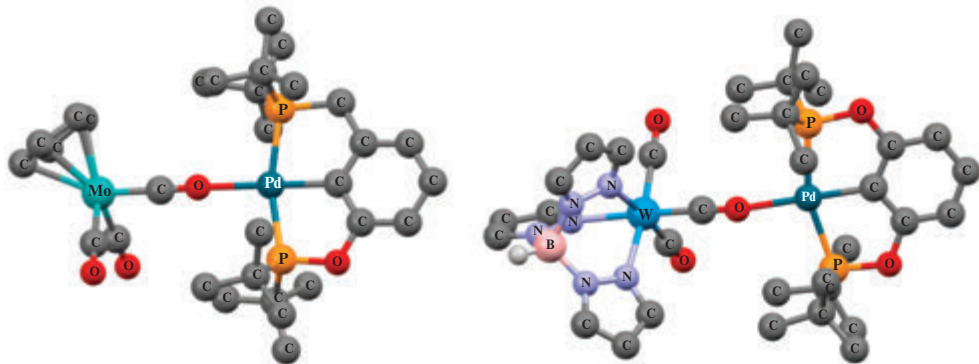


Рис. 56. Рентгеновская структура продуктов реакции между двумя гидридами: $\text{SrMo}(\text{CO})_3$ $\text{Pd}(\text{t}^{\text{Bu}}\text{PCOP})_2$ (слева) и $\text{TrW}(\text{CO})_3$ $\text{Pd}(\text{i}^{\text{Bu}}\text{POCOP})_2$ (справа). Н атомы лигандов не показаны для ясности

ковом лиганде по сравнению с концевым, также как почти линейное расположение атомов фрагмента W–C–O–M, свидетельствуют об одновременном обратном донировании электронов от двух металлических ионов.

Таким образом, новый тип диводородных связей, а именно ДВС между двумя гидридами переходных металлов, $MH \cdots HM'$, один из которых выступает в роли донора протона, зафиксирован, а также спектрально и теоретически охарактеризован. Показано, что образование ДВС аддуктов предшествует реакциям переноса протона и выделения H_2 . Установлена структура необычного продукта, в котором два металла связаны мостиковой «изокарбонильной» группой. Протон-донорная способность гидридов переходных металлов с электрон-акцепторными лигандами была предварительно установлена при изучении их взаимодействия с органическими основаниями.

4.3. Фрустрированные Льюисовые пары

Выделение водорода в реакции гидридов элементов главных групп с протонодонорами, как показано выше, происходит необратимо и это является существенным препятствием к их широкому использованию в качестве материалов для химического хранения водорода. Обратный процесс — гетеролитического расщепления водорода — был впервые обнаружен Д. Стефаном (D. Stephan) с сотрудниками в 2006 [220] и 2007 гг. [233] при исследовании соединений, содержащих объемные стерически нагруженные заместители, такие как NR_3/PR_3 ($R = {}^iPr, {}^tBu$) и Ar_3B , которые не позволяют образовать классические Льюисовы комплексы (донорно-акцепторные связи), аналогичные BH_3NR_3 ($R = H, Me, {}^tBu$) (рис. 57). Д. Стефан назвал образующиеся аддукты «frustrated Lewis Pairs» (FLP), что соответствует русскому «стерически затрудненные пары/комплексы Льюиса», хотя устоявшегося перевода до сих пор нет.

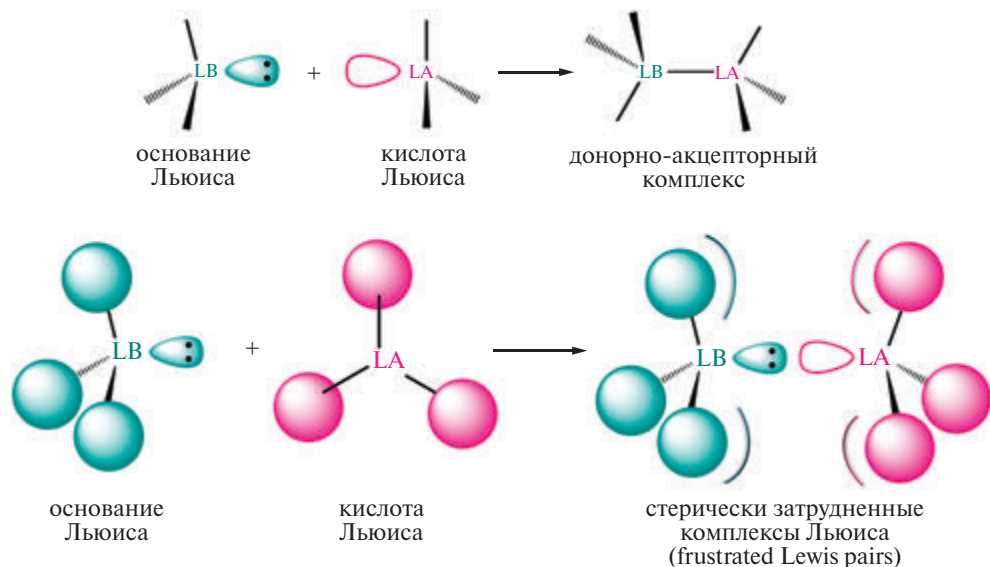


Рис. 57. Сравнение классических и стерически затрудненных Льюисовых пар

Первая описанная в литературе неметаллическая система, способная обратимо активировать H_2 , представляет собой фосфин-боран, в котором фосфорный и борный центры разделены фторбензольным мостиком $(Me_3C_6H_2)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$ (рис. 58) [220]. Механизм активации водорода в данной системе не был установлен однозначно, полученные данные (см. раздел 4.1 Протон-гидридный и изотопный (H/D) обмен) свидетельствуют о первоначальной координации H_2 по атому бора и межмолекулярном разрыве связи H–H в одну стадию. Активные исследования в этом направлении позволили охарактеризовать различные межмолекулярные системы [234–236] и подтвердили наличие слабого взаимодействия между фрагментами кислоты (BAr_3) и основания (R_3N/R_3P) Льюиса [237]. При этом координация молекулы H_2 фактически возможна только для систем, где кислотный центр (атом бора) обладает очень высокой кислотностью [238], что, в свою очередь, не позволяет сохранить FLP разделенной, и, соответственно, делает ее непригодной для активации H_2 .

Таким образом, исследователи склоняются к одностадийному процессу гетеролитического расщепления водорода FLP, однако при этом на координате реакции предполагается тройной комплекс с активированной молекулой водорода, по типу описанного выше для биметаллической системы, в котором H_2 располагается $\mu, \eta^{1:1}$ -*end-on* образом между кислотной и основной частью FLP. Как и для ДВС комплексов переходных металлов, активацию H_2 можно представить в виде результата орбитального взаимодействия и/или поляризации в электрическом поле лигандов (рис. 59) [239]. Проблема энтропийно запрещенного образования тримолекулярного комплекса при этом избегается за счет наличия слабой связанности исходной FLP, которая и взаимодействует с молекулой водорода.

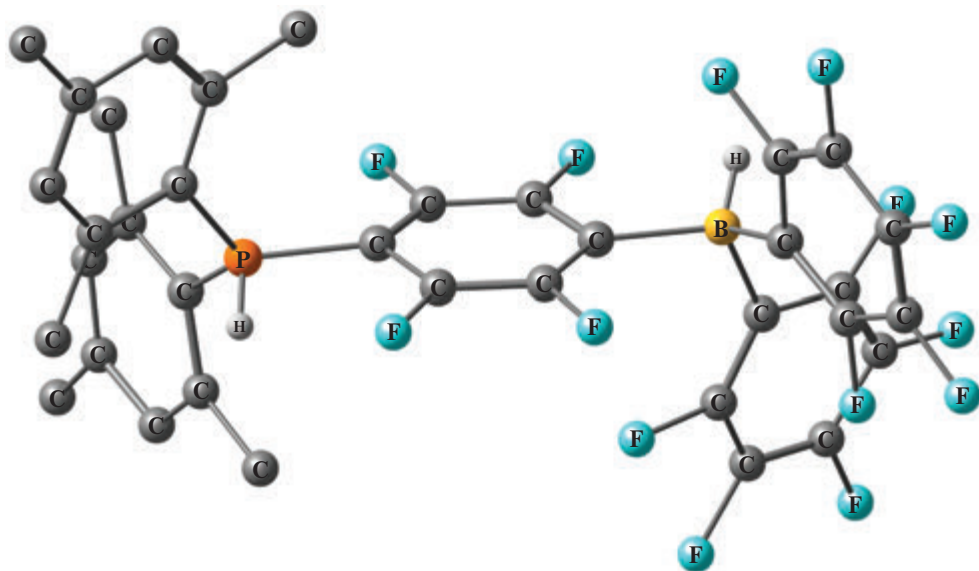


Рис. 58. Первый пример системы на основе элементов главных групп (неметаллов), способной обратимо активировать H_2 . Данные РСИ из работы [220]



Рис. 59. Предполагаемые способы активации водорода стерически затрудненными Льюисовыми парами (FLP) за счет орбитальных (слева) и электростатических (справа) взаимодействий. По данным работы [239]

Несмотря на такой загадочный процесс активации H_2 , свойства продуктов присоединения водорода, равно как и механизм обратного выделения водорода, намного понятнее и легко объясняются в терминах ДВС и переноса протона с участием гидридов элементов главных групп. Экспериментальное изучение структуры продуктов расщепления H_2 различными FLP показало линейность фрагментов $NH \cdots H$, хотя расстояние между двумя атомами водорода в первой опубликованной структуре (рис. 60) и превышало сумму ван-дер-ваальсовых радиусов (2.4 \AA). Позднее две системы на основе аминов были охарактеризованы методом нейтронной дифракции (рис. 61) [219, 240]. Сравнение этих внутри- и межмолекулярных гидрированных FLP показывает, что длины связей $B-N$ и $N-H$ в *анса*-аминоборане $1-N-TMP^H-CH_2-2-[HB(C_6F_5)_2]C_6H_4$ (1.24 и 1.03 \AA соответственно) [219] сопоставимы с длинами связей в паре $TMP^H/[HB(C_6F_5)_2(C_6Cl_5)]^-$ [240]. Однако расстояние между атомами водорода во внутримолекулярном комплексе значительно короче ($1.67(8) \text{ \AA}$), чем в межмолекулярном ($1.8047(12) \text{ \AA}$). Одним из объяснений этой разницы может быть

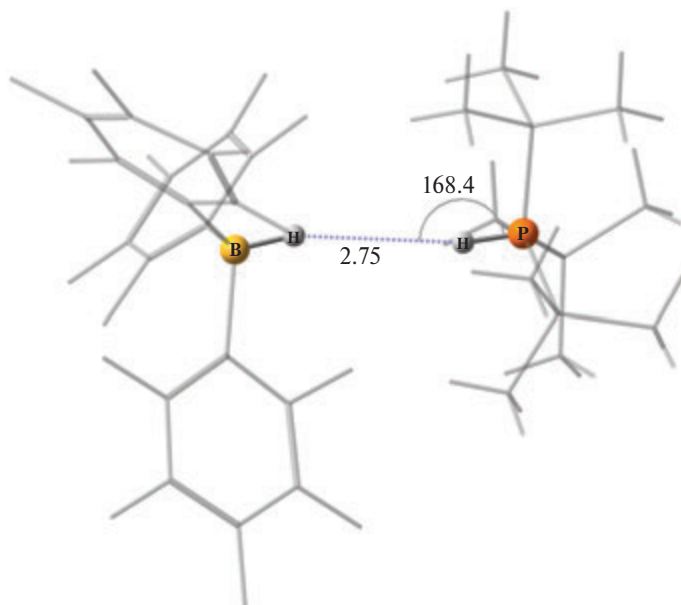


Рис. 60. Структура $[Bu_3PH]^+/ [HB(C_6F_5)_3]^-$ по данным РСИ [233]

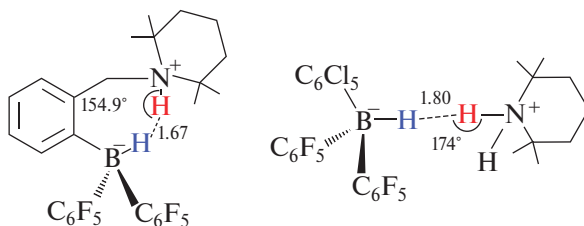


Рис. 61. Структура *анса*-аминоборана 1-N-TMP^H-CH₂-2-[HB(C₆F₅)₂]C₆H₄ с внутримолекулярной ДВС [219] и его межмолекулярного аналога [(C₆F₅)₂(C₆Cl₅)B-H][TMP^H] [240]

то, что в первом случае мостик между кислотным и основным фрагментами ограничивает их гибкость для взаимодействия Н··Н, что подтверждается более коротким межъядерным расстоянием В/Н (3.35 Å) по сравнению со значительно большим расстоянием (3.829(3) Å) в межмолекулярном комплексе. Важным следствием гибкости межмолекулярного комплекса является линейность фрагмента N-H··Н, связанного диводородной связью (174°; рис. 61). Заметим, что длина Н··Н связи, определенная методом нейтронной дифракции, оказалась более короткой (1.8047(12) Å) в сравнении с данными РСИ — 1.844(2) Å и квантово-химических расчетов — 1.867 Å [240].

Интересен сравнительный анализ энергетических профилей реакции гетеролитической диссоциации с участием классических Льюисовых пар и FLP, проведенный на примерах (CF₃)₃BPН₃ и (C₆F₅)₃BP(*t*Bu)₃ соответственно [238]. Теоретическое исследование на MP2 и DFT уровнях установило, что свойства диводородных связей В-Н^{δ-}···δ⁺Н-Р аналогичны свойствам изученных ранее нейтральных и ион-молекулярных ДВС. Сходство определяется линейностью фрагмента Н··Н-Р и аналогией топологических характеристик соответствующих ДВС в критических точках. Реакция (CF₃)₃В/РН₃ с водородом характеризуется высоким барьером (35.33 ккал/моль) и приводит к образованию нестабильного продукта [(CF₃)₃ВН]⁻[РН₃]⁺ (рис. 62) в противоположность реакции FLP (C₆F₅)₃В/Р(*t*Bu)₃, имеющей значительно более низкий барьер (9.78 ккал/моль) и образующей стабильную ионную пару. Данные этой и других работ [241–243] показывают, что энергия диссоциации Льюисовых комплексов существенно снижает энергетический барьер расщепления Н₂ и увеличивает экзотермичность реакции.

Интересно, что расстояние Н··Н в продуктах активации Н₂ такими системами не всегда коррелирует с их стабильностью и реакционной способностью. В то время как ⁱPr-фосфиновое производное ⁱPr₂РНАгВН(C₆F₅)₂ (рис. 63 справа) с более короткой ДВС стабильно в растворе и не выделяет Н₂ даже при нагревании до 353 К, его мезитильный аналог с более длинной Н··Н связью (рис. 63 слева) существует в растворе в равновесии с исходным фосфин-бораном и Н₂ (ΔН° = 9.1 ккал/моль, ΔS° = 24 кал/(моль·К)) [244].

Отметим, что с самого начала исследования в области химии FLP были тесно связаны с проблемами и практическими задачами катализа. Возможность активировать Н₂ без участия переходных металлов вызвала всплеск исследований применения FLP в реакциях гидрирования различных субстратов. С другой стороны, произошло расширение концепции и были созданы аналогичные системы с участием переходных металлов. Это значительно увеличило возможности варьирования свойств FLP за счет многообразия металлов,

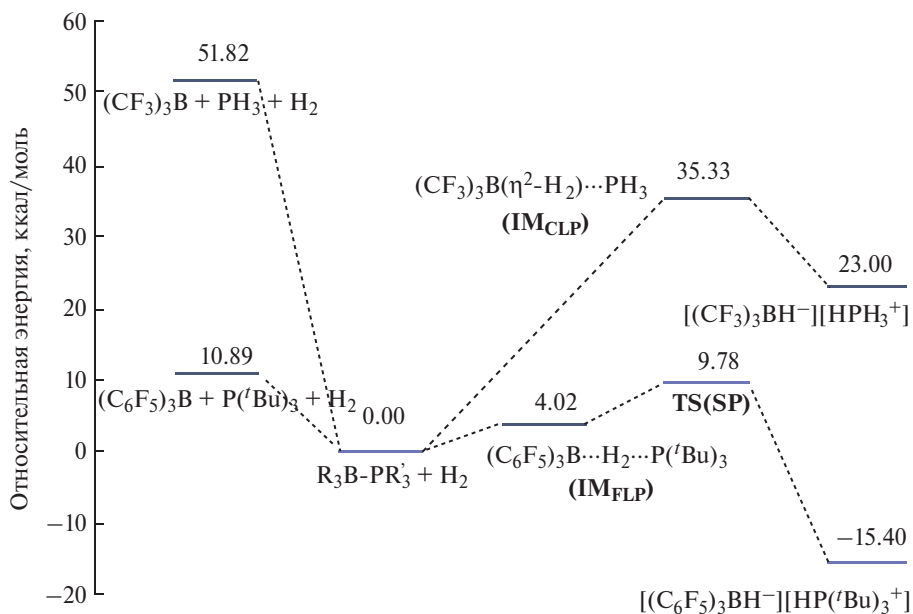


Рис. 62. Профиль потенциальной энергии гетеролитического разрыва H_2 с помощью $(CF_3)_3B/PH_3$ и $(C_6F_5)_3B/P^tBu_3$. Воспроизведено из работы [238]

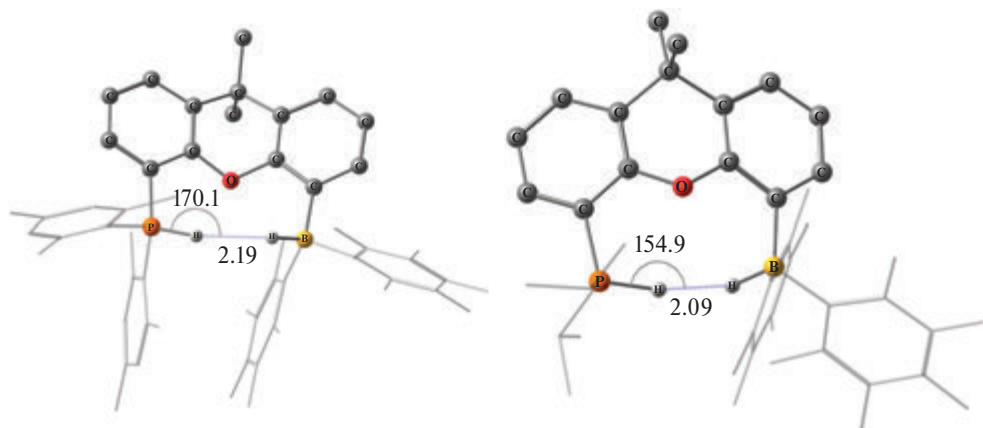


Рис. 63. Молекулярные структуры продуктов присоединения водорода к внутримолекулярным стерически затрудненным комплексам Льюиса на основе диметилксантена $Mes_2PNAgBH(C_6F_5)_2$ (слева) и $^iPr_2PNAgBH(C_6F_5)_2$ (справа; показан один из двух изомеров), по данным РСИ. Атомы Н лигандов опущены, а заместители при атомах фосфора и бора показаны в каркасном формате. По данным работы [244]

а также стерических и электронных эффектов лигандов. Поскольку участие стерически затрудненных комплексов Льюиса в каталитических реакциях во всех случаях подразумевает стадии активации/образования H_2 или переноса протона/гидрид-иона, механистические особенности таких реакций будут рассмотрены в следующей главе.

Глава 5

РОЛЬ ДИВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И ПРОТОН-ГИДРИДНОГО ПЕРЕНОСА В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

В предыдущих главах мы уже приводили примеры участия классических водородных и диводородных связей в реакциях гидридов металлов. Очевидно, что примеров влияния ДВС на реакционную способность намного больше. Однако, если их роль в стехиометрических реакциях, где $H \cdots H$ комплексы являются интермедиатами и могут даже определять стереохимию продуктов, достаточно очевидна, то при описании механизмов каталитических реакций роль ДВС зачастую остается за кадром.

5.1. Стехиометрические реакции

Межмолекулярная диводородная связь между nBu_4NBH_4 и HO -группой 2-гидроксициклоалканонов контролирует стереоселективность реакции восстановления этих субстратов [245]. Аналогичным образом диводородная связь $H_3BH \cdots H-N$ с пинцетным лигандом комплекса $(RPN^H P)FeCl_2(CO)$ ($RPN^H P = \kappa^3-N,P,P-HN(CH_2CH_2PR_2)_2$; $R = iPr, Cy$), вероятно, способствует преимущественному присоединению гидрода в *цис*-положение относительно связи NH : первоначально соотношение *цис*- и *транс*-изомеров $(RPN^H P)FeHCl(CO)$ (схема 30) составляет 6:1 [175]. Изомер *транс*- $NH-FeH$ оказывается термодинамически предпочтительным, что может быть связано с более сильным внутримолекулярным взаимодействием протон-хлорид. В твердом состоянии этот комплекс упаковывается в димеры с внутримолекулярным расстоянием $Cl \cdots H(N)$ 2.58(3) Å и парой межмолекулярных водородных связей $Cl \cdots H(N)$ 2.78(3) Å. Соответственно, колебания $N-H$ исходных дихлоридов смещаются в сторону более низких частот в *транс*-гидридохлоридах (схема 30).

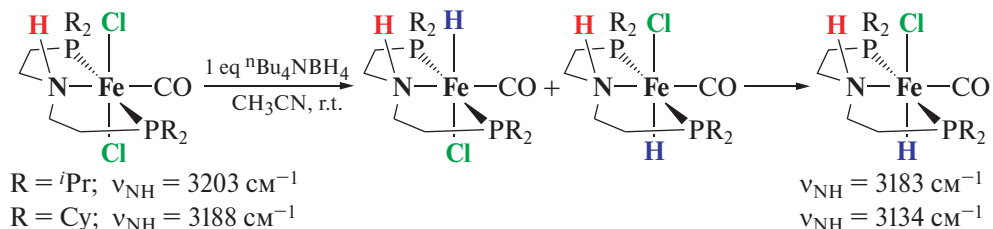


Схема 30. Указаны колебания ν_{NH} для комплексов в твердом виде

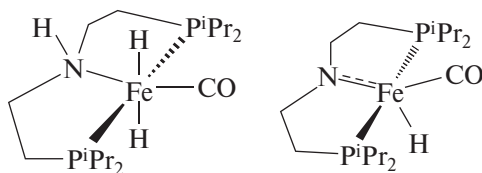


Схема 31

Реакция $(iPrPN^HPr)FeHCl(CO)$ с избытком BH_4^- дает обсуждавшийся выше моноядерный комплекс $(iPrPN^HPr)FeH(\kappa^1-NBH_3)(CO)$ (см. рис. 41) [175]. Последний является пре-катализатором безакцепторного дегидрирования спиртов и других реакций, однако его трансформация в активную форму — $(iPrPN^HPr)FeH_2(CO)$ или $(iPrPNP)FeH(CO)$ (схема 31) — не обсуждалась и не изучалась [246]. В апротонных растворителях удаление BH_3 из комплексов $M(BH_4)$ может происходить за счет комплексообразования с основанием Льюиса (PR_3 , [247] анилин [248], или даже субстрат — кетон или альдегид [248]). Однако в присутствии спирта диводородная связь и перенос протона к координированному BH_4 так же должны рассматриваться как возможный механизм активации пре-катализатора. В разделе 3.6 мы рассматривали примеры протонирования $MH(BH_4)$ комплексов, приводящего к образованию димеров $[M(\mu^2, \kappa^1, \kappa^1-BH_4)M]$ (см. рис. 41–43). Однако взаимодействие $MH(BH_4)$ комплексов с XH кислотами может приводить и к образованию монометаллических комплексов, как, например, в случае превращения *транс*- $RuH(\kappa^1-BH_4)(binap)$ (1,2-диамин) в сольватный комплекс $[транс-RuH(binap)(1,2-диамин)(ROH)]^+ [(RO)(ROH)_n]^-$ [249,250] или $(PP_3)RuH(\kappa^1-BH_4)$ в $[(PP_3)RuH_{eq}(\eta^2-H_2)]^+$ [93].

5.2. Каталитические реакции с участием гидридов переходных металлов

Одним из первых опубликованных примеров роли диводородных связей в катализе является каталитическая реакция гидратации нитрилов с участием гидридного комплекса инденилрутения $(\eta^5-C_9H_7)Ru(dppm)H$ [251]. Расчеты и экспериментальные данные для различных систем [251, 252] свидетельствуют об образовании диводородной связи $Ru-H \cdots H-OH$, которая способствует активации молекулы воды и снижает барьер реакции (схема 32). Интересно, что соответствующие хлориды не проявляют такой каталитической активности.

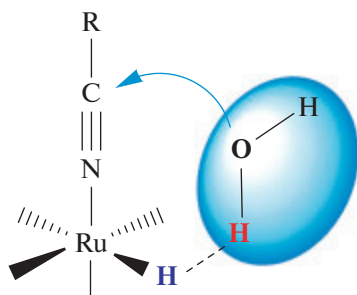


Схема 32

Упомянутые выше комплексы железа с бис(фосфино)аминовым лигандом ($i^{\text{Pr}}\text{PN}^{\text{H}}\text{P}$) $\text{FeH}_2(\text{CO})$ или ($i^{\text{Pr}}\text{PNP}$) $\text{FeH}(\text{CO})$ (схема 31) катализируют гидрирование широкого ряда полярных субстратов (сложных эфиров, кетонов, нитрилов, амидов, азотсодержащих гетероциклов), олефинов и CO_2 , а также обладают высокой активностью при дегидрировании муравьиной кислоты, спиртов, полиолов, аминокорана, и др. реакциях [253]. Разработка подобных катализаторов и концептуальный переход к катализу комплексами 3d-металлов в значительной степени обусловлены открытием функциональных лигандов, которые способны участвовать в реакции переноса протона, облегчая гетеролитическое расщепление H_2 . Основопологающий вклад был сделан группой Нойори, разработавшей катализаторы на основе дифосфиновых или полусэндвичевых комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ с первичными диаминами (схема 33), которые проявляли высокую активность, хемоселективность в (трансферном) гидрировании $\text{C}=\text{O}$ по сравнению с $\text{C}=\text{C}$, а также стереоселективность [254–256]. «NH-эффект» был подтвержден экспериментально резким падением активности в отсутствие N–H групп. Первоначально это было объяснено совместным расщеплением H_2 металлом и депротонированным амидным лигандом, приводящим к образованию аминокгидридного комплекса с *син*-конфигурацией [257]. Согласованный перенос гидрида и протона на субстрат без предварительной координации с металлическим центром на следующем шаге (схема 34) объяснял высокую хемоселективность и стереоиндукцию.

Однако такой относительно простой механизм, включающий прямое участие амидного интермедиата в гетеролитическом присоединении H_2 по связи M–N, вызывал сомнения, поэтому активация водорода и роль спирта как растворителя активно исследовались в последующих работах на примере различных металлокомплексов. Квантово-химическое исследование присоединения водорода к модельному диаминовому комплексу рутения [258] показало, что спирт стабилизирует координацию H_2 к амидам за счет водородных связей $\text{N}\cdots\text{HOR}$ на первой стадии и $\text{M}-(\eta^2\text{-H}_2)\cdots\text{O}(\text{H})\text{R}$ на следующей (скорость-определяющей) стадии (схема 35). Тем самым облегчается гетеролитический разрыв диводородного катиона $(\eta^2\text{-H}_2)^+$, увеличение скорости процесса происходит за счет снижения барьера активации.

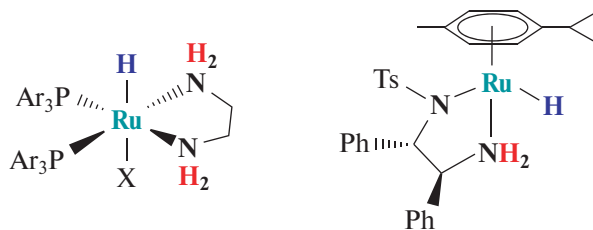


Схема 33

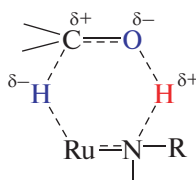


Схема 34

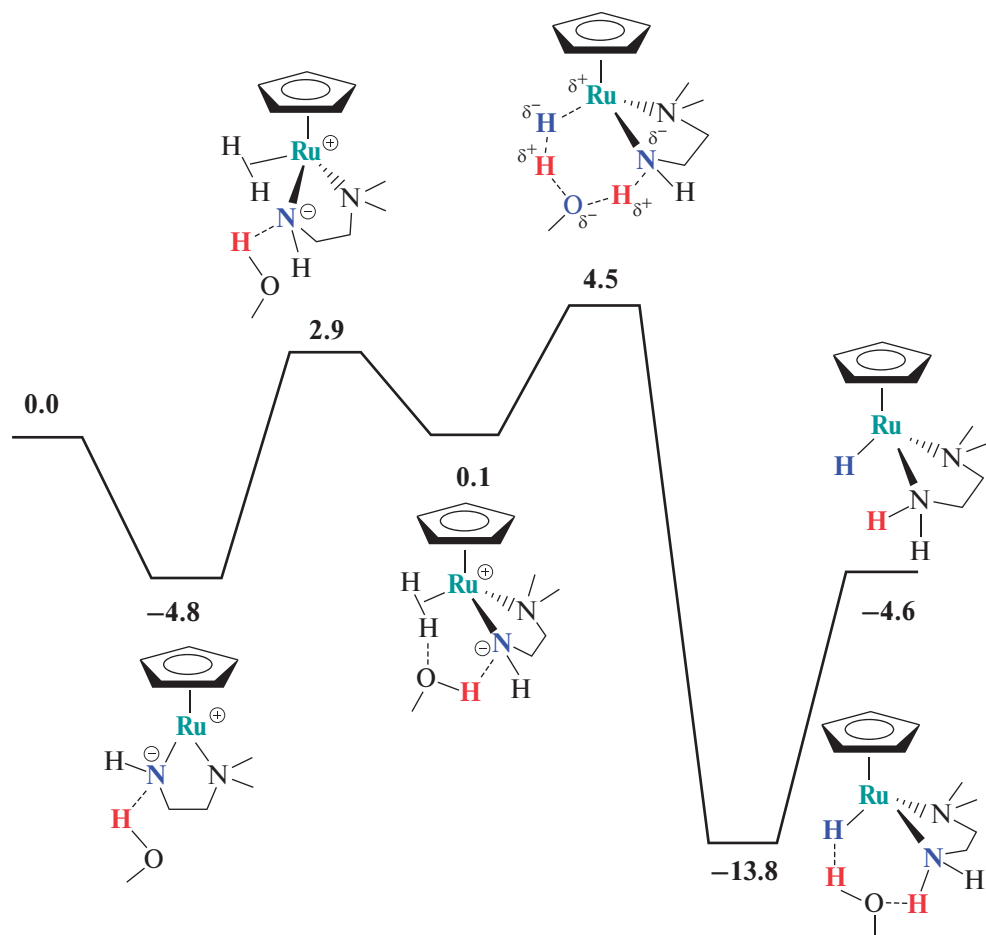


Схема 35. Энергетический профиль реакции гетеролитического присоединения H₂ в модельной системе с участием MeOH. Указаны величины ΔE_{ZPE} (в ккал/моль) [258]

Детальный квантово-химический анализ, проведенный в диэлектрическом континууме, в сочетании с экспериментальными исследованиями [259] позволил представить механизм (схема 36) кооперации металл–лиганд в каталитическом гидрировании ацетофенона катализатором Нойори *транс*-[RuCl₂((*S*)-binap)((*S,S*)-dpen)] [254]. Гидридный перенос (энантио- и скорость определяющая стадия) происходит внешнесферно, как и предполагалось ранее. Однако при этом происходит разрыв только Ru–H связи, приводя к образованию ионной пары N–H⁺⋯–OCHPhMe. Важно, что продукт реакции образуется при переходе протона к генерируемому (*R*)-1-фенилоксид аниону от η²-H₂ лиганда катионного комплекса, а не от NH фрагмента.

Аналогичные механизмы предложены на основе результатов компьютерного моделирования и экспериментальных данных как для рутениевых комплексов (P^hPN^HP)RuHCl(CO) и *транс*-(P^hPN^HP)RuX₂(CO) (X = H, Cl), катализирующих гидрирование фторированных эфиров (схема 37) [260], так и для дегидрирования спиртов и полуацеталей, катализируемого (i^{Pr}PNP)FeH(CO) [246].

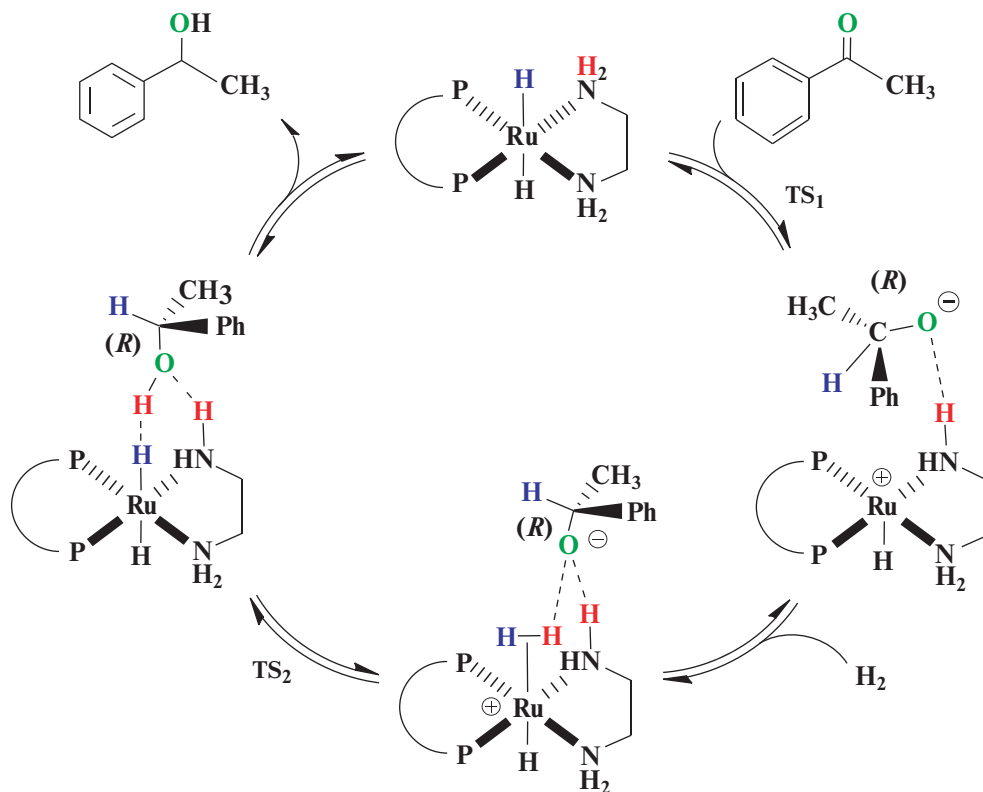


Схема 36. Адаптирована из работы [259]

Кинетические исследования присоединения H₂ по связи М–N комплексов (iPrPNP)MН(CO) (M = Fe, Ru) экспериментально показали, что протонсодержащие добавки (XH) активируют гетеролитический разрыв H₂ [261]. Полученные данные позволяют предположить, что перенос протона на амидогруппу лиганда (депротонирование XH), вероятно, происходит до депротонирования координированной молекулы диводорода (η^2 -H₂). При этом вторичные амины, такие как пиперидин, имеющие основную группу, но являющиеся более слабыми протонодонорами по сравнению со спиртами, не оказывают реального эффекта в реакции присоединения H₂.

Впервые описанные Мильштейном [262], пинцрные комплексы на основе «деароматизированного» пиридина (схема 38) также способны к гетеролитическому расщеплению водорода, которое многократно ускоряется в присутствии протонодоноров [261]. Гидридохлориды (PN^{Py}P)RuH(Cl)(CO) в присутствии сильных оснований катализируют превращение спиртов в сложные эфиры [262], в то время как «деароматизация» комплекса существенно повышает его каталитическую активность и позволяет проводить дегидроэтерификацию спиртов или дегидроацилирование аминов в отсутствие основания [263]. Эти пионерские работы вдохновили разработку различных пинцрных катализаторов для реакций дегидрирования и исследование механизмов реакций.

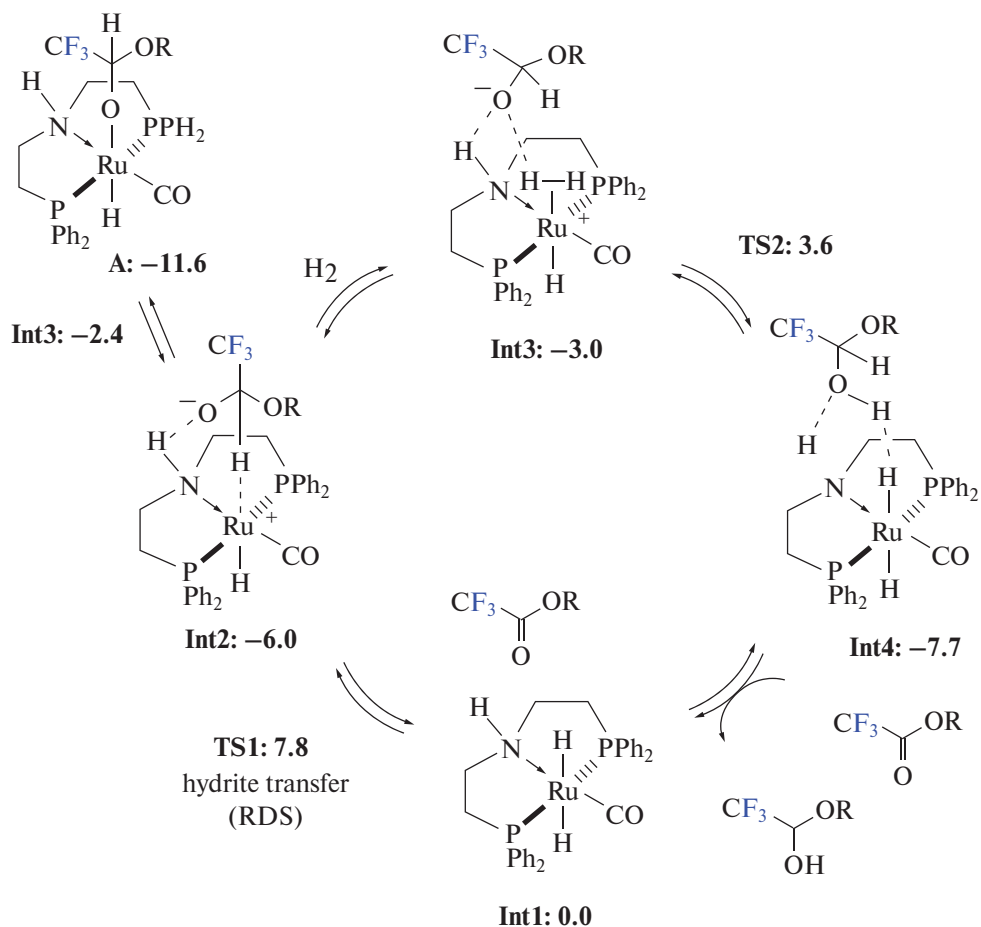


Схема 37. Возможный каталитический цикл ($\Delta G_{298\text{K}}$, ккал./моль) образования трифторацетальдегида метилполуацетала, $\text{R} = \text{CH}_3$. Воспроизведено из работы [260]

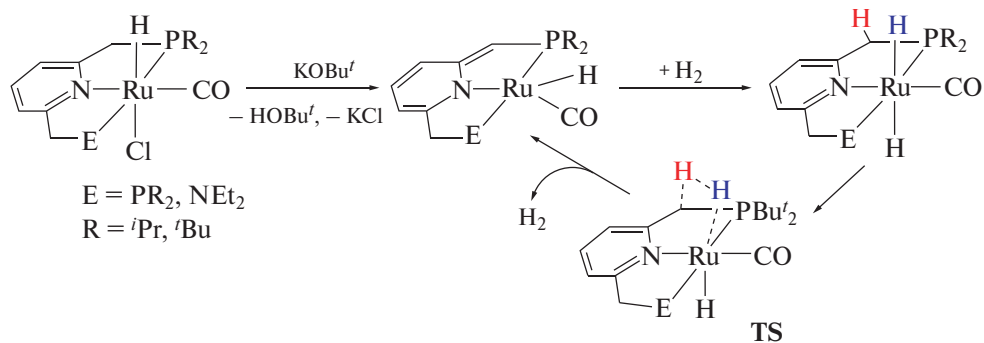


Схема 38

Предложенный в оригинальной работе Мильштейна [263] и исследованный теоретически [264–266] механизм каталитического дегидрирования спиртов в присутствии 16-электронных ($16\bar{e}$) комплексов $(\text{PN}^*\text{N})\text{RuH}(\text{CO})$ включает бифункциональный двойной перенос водорода (перенос протона и атома

водорода спирта на деароматизированный PNN лиганд и рутениевый центр, соответственно). Этот механизм напоминает обратную последовательность стадий бифункционального гидрирования, первоначально предложенную Нойори [267], и предполагает, что каталитическое дегидрирование спирта и дегидрирование полуаминаля/полуацетала сопровождается выделением (или переносом) H_2 из 18-электронных дигидридов $(\text{PN}^{\text{P}}\text{N})\text{RuH}_2(\text{CO})$ для регенерации 16e^- деароматизированных катализаторов $(\text{PN}^*\text{N})\text{RuH}(\text{CO})$ (схема 38). Однако накопленные экспериментальные данные предполагают, что это маловероятно в каталитических условиях, а в сочетании с детальным DFT моделированием предполагают другой механизм [268–272]. Деароматизированный 16e^- комплекс не существует в присутствии спирта, сразу образуя алкоксидный комплекс $(\text{PN}^{\text{P}}\text{N})\text{RuH}(\text{OCH}_2\text{R})(\text{CO})$ [268, 273]. Как и во многих других примерах, рассмотренных выше, дигидрид $(\text{PN}^{\text{P}}\text{N})\text{RuH}_2(\text{CO})$ может протонироваться спиртом-субстратом (схема 39) с барьером этого процесса 17.9 ккал/моль

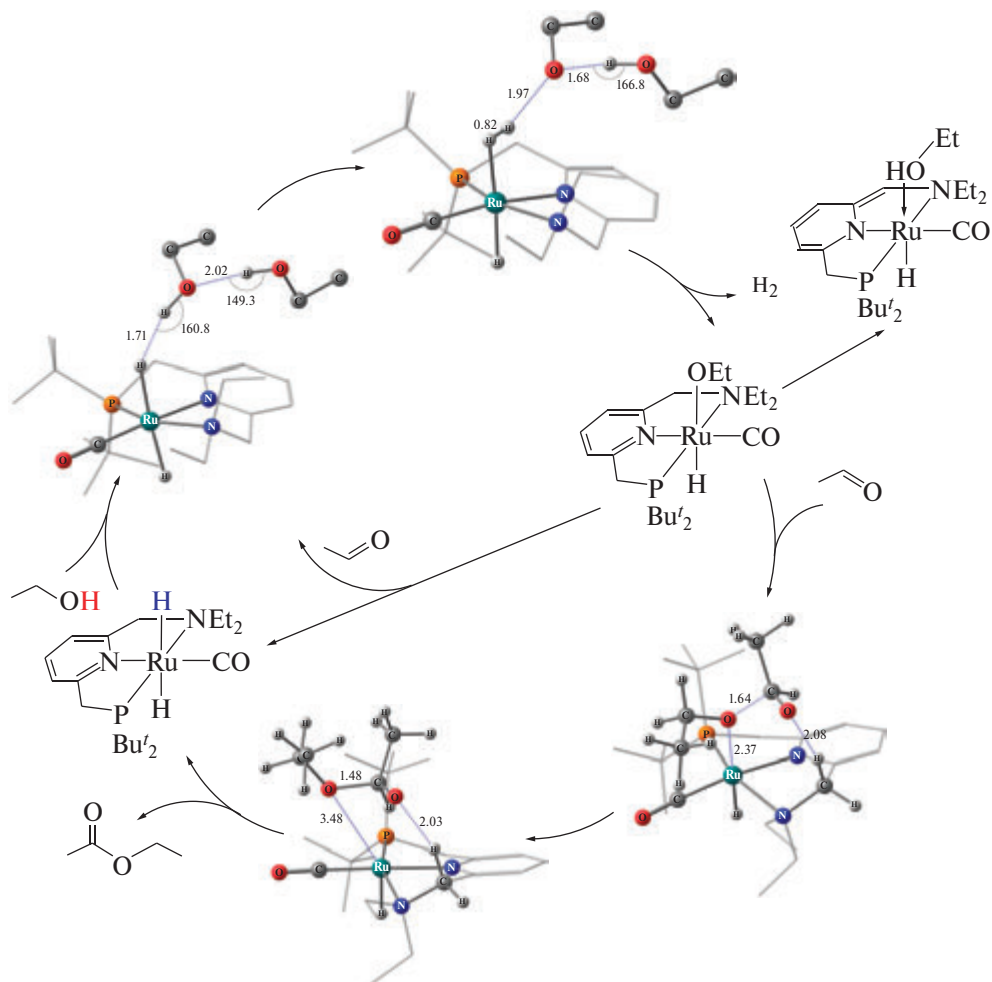


Схема 39. Каталитический цикл образования этилацетата, показывающий структуры ключевых промежуточных продуктов по данным квантово-химических расчетов из работы [268]

(свободная энергия Гиббса M06-L в толуоле), что на 7.1 ккал/моль ниже TS внутримолекулярного протонирования [268]. Затем выделение H_2 дает водородно-связанный, который либо превращается в альдегид и дигидрид, либо вступает в последующий цикл внешнесферного присоединения альдегида в случае образования сложного эфира (см. схему 39). Примечательно, что эти превращения происходят на менее стерически затрудненной аминной «стороне» комплекса.

Таким образом, механизмы реакций (де)гидрирования с участием пинцерных комплексов, содержащих протонодонорные группы, включают принципиально схожие интермедиаты. Так же как и в стехиометрических реакциях с ХН кислотами, образование диводородных связей предшествует образованию η^2-H_2 комплексов и выделению водорода в реакциях дегидрирования/дегидросочетания. Обратный порядок этих элементарных стадий описывает процесс активации водорода в реакциях гидрирования. При этом роль протонодонорной группы заключается не в том, чтобы, как предполагалось в начале подобных исследований, служить источником протона, а скорее в том, чтобы стабилизировать интермедиаты и переходные состояния.

5.3. Каталитические реакции дегидрирования амин-боранов

Способность FLP систем активировать H_2 была использована в каталитических реакциях гидрирования, в основе которых лежит способность гидробората фосфония, полученного в результате гетеролитического расщепления H_2 , переносить H^+/H^- на ненасыщенные субстраты, такие как имины [236]. Напротив, FLP системы, способные катализировать реакции дегидрирования, очень редки. Частично это связано с тем, что в отсутствие подходящего со-агента, действующего в качестве акцептора водорода (или применения повышенной температуры/вакуума), спонтанная потеря H_2 термодинамически невыгодна (см. рис. 62). Соответственно, выделение H_2 как стадия реакции дегидрирования может наблюдаться только при образовании термодинамически выгодного Льюисового комплекса, что фактически противоречит концепции FLP и предотвращает возможность проведения катализа.

Выше описаны фосфин-бораны на основе диметилксантена (см. рис. 63), способные к гетеролитическому расщеплению водорода. Для наименее основного $Ph_2PArB(C_6F_5)_2$ наблюдается только 5%-ная конверсия H_2 при давлении 4 атм. и 295 К ($\Delta H^\circ = 8.1$ ккал/моль, $\Delta S^\circ = 33$ кал/(моль·К)) [274]. Однако именно это соединение проявляет каталитическую активность в дегидрировании амин-боранов. Согласно полученным экспериментальным данным, авторами предложен механизм реакции (схема 40), которая инициируется активацией В-Н связи при взаимодействии $H_3B \cdot NMe_nH_{3-n}$ ($n = 0-2$) с $Ph_2PArB(C_6F_5)_2$, за которой следует реакция с участием концевой NH связи связанного BN фрагмента и связи ВН входящего мономера амин-борана. $P-(BH_2 \cdot NMe_nH_{3-n})$ производные, образующиеся в стехиометрической реакции с амин-боранами, а также продукты выделения двух молекул H_2 — $P-(BH_2 \cdot NMe_nH_{2-n} \cdot BH_2 \cdot NMe_nH_{3-n})$ были выделены и структурно охарактеризованы. РСИ показало наличие коротких контактов $NH \cdots HB$ ($\sim 1.9 \text{ \AA}$) с участием боргидрида $[ArB(C_6F_5)_2H]^-$ (рис. 64).

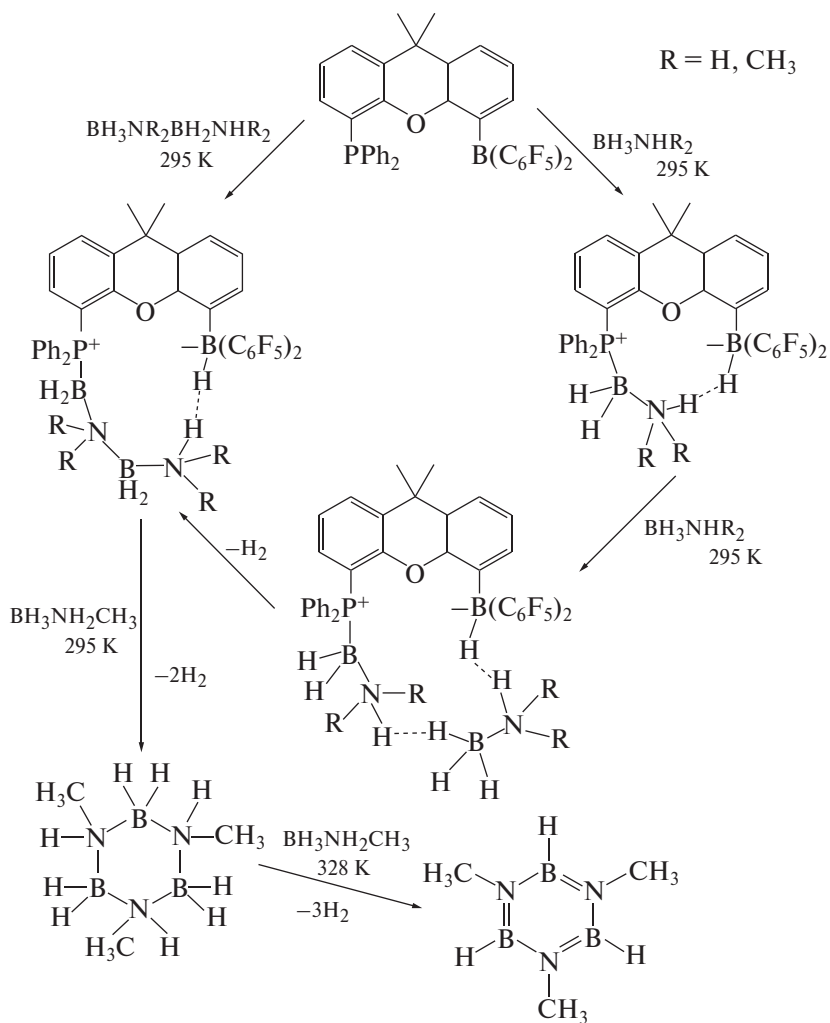


Схема 40

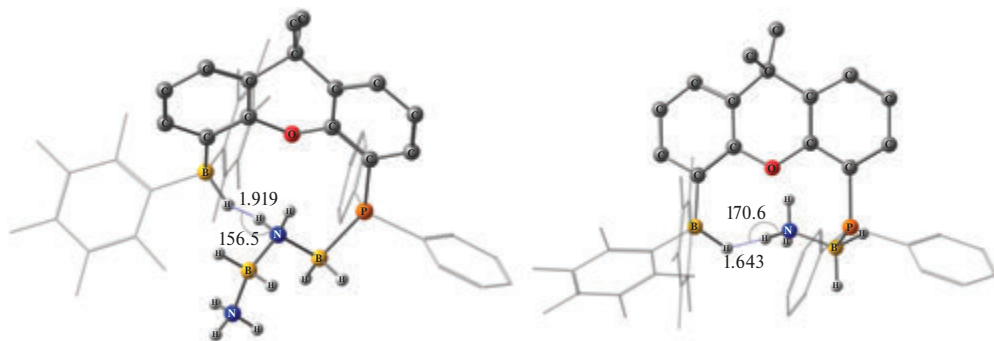
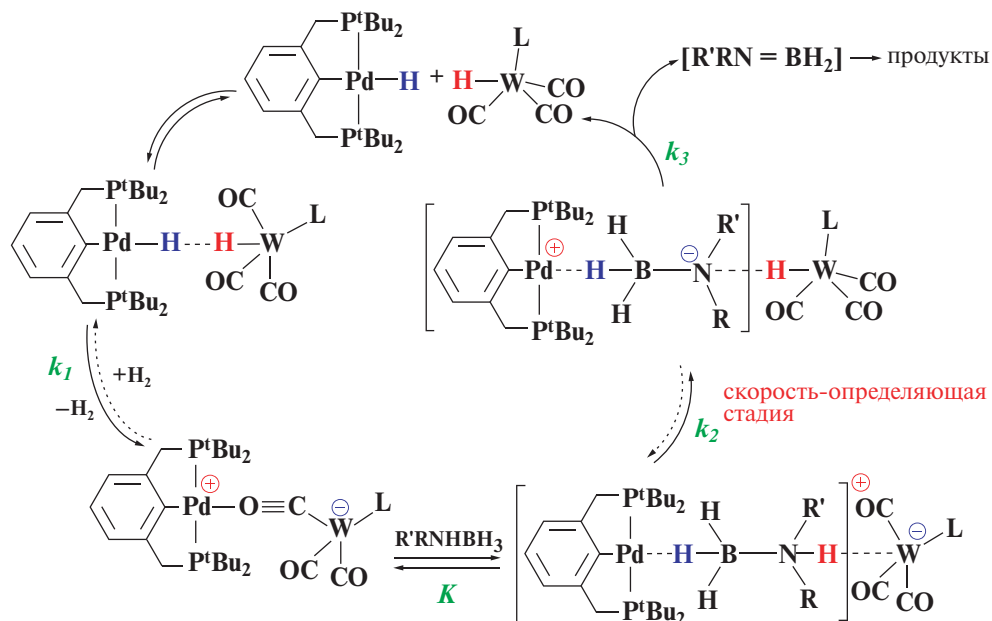


Рис. 64. Структуры интермедиатов дегидросочетания аминоборана, катализируемого $\text{Ph}_2\text{PArB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ на основе диметилксантена



L = Cp, Tp

DMAB: R = R' = Me

TBAB: R = ^tBu; R' = H

Схема 42. Механизм дегидрирования амин-боранов биметаллической ионной парой. Из работы [230]

ции являются кооперативное взаимодействие ВН и НН связей с кислотным и основным Льюисовыми центрами (Pd^+ и W^- соответственно). При этом выделение водорода происходит не в результате $NH \cdots HB$ взаимодействия двух молекул амин-борана, а в результате взаимодействия двух гидридов металлов через интермедиат, связанный диводородной связью $PdH \cdots HW$. Особенностью данной системы является возможность проводить реакцию, используя в качестве катализатора как предварительно полученный ионный комплекс $[(PCP)Pd][LM'(CO)_3]$, так и смесь соответствующих нейтральных гидридов $(PCP)PdH$ и $LM'H(CO)_3$.

В реакции дегидрирования амин-боранов, катализируемой комплексами марганца с бидентантными дифосфиновыми (dprpe), $NHC-P$ (N -мезитилимидазолил) CH_2PPh_2) или *бис*- NHC ($(N$ -мезитилимидазолил) $_2CH_2$) лигандами, молекулярный водород выделяется в результате протон-гидридного переноса внутри тримолекулярного аддукта, который и является скоростью-определяющей стадией, приводящей к образованию нестабильного $Mn(\eta^2-H_2)$ комплекса (схема 43 [280]). Особенностью данной бифункциональной каталитической системы является кооперативное действие металлокомплексного катиона (кислоты Льюиса) и гидрида (основания), получаемых *in situ* из одного и того же прекатализатора — бромидного комплекса.

Таким образом, рассмотренные выше примеры каталитических процессов гидрирования и дегидрирования демонстрируют новые подходы к определению механизмов каталитических процессов, включающих металл-лиганд-

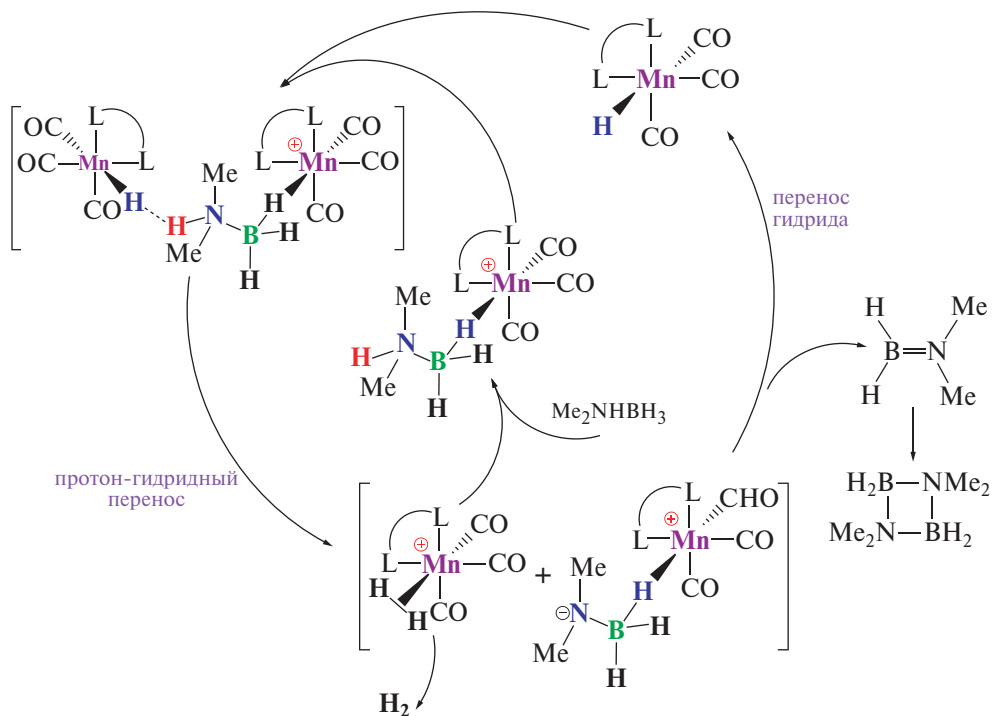


Схема 43

ную или биметаллическую кооперацию и участие водородных и диводородных связей в основном и переходном состояниях. Такие нековалентные связи направляют, ускоряют и облегчают процессы получения продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной книге нам хотелось показать, что для химии гидридов переходных металлов и элементов главных групп огромное значение имеют открытые и исследованные в течение последних 30 лет водородные связи с участием гидридного лиганда как кислоты ($MH \cdots B$), основания ($MH \cdots HX$) (ДВС) и между двумя гидридами ($MH \cdots HM$).

Большое количество экспериментальных и теоретических исследований позволило сделать очень много для понимания природы водородной связи как явления и ДВС как одного, особенного, типа ВС. Диводородные связи, являясь относительно слабыми взаимодействиями, вызывают удлинение участвующих в реакциях валентных связей и производят их дополнительную поляризацию (реполяризацию) за счет перераспределения электронной плотности. Таким образом происходит одновременная активация взаимодействующих MH и XH связей, облегчая перенос протона и гидрида. Исследования структуры и энергетики ДВС комплексов показали, что диводородные связи могут контролировать реакционную способность металлокомплексов и воздействовать на селективность реакций, в которых ключевыми стадиями являются перенос протона и/или гидрид-иона, таких как водородный обмен, алкоголиз и аминолиз, выделение водорода или восстановление (гидрирование) кратных связей.

Диводородные связи обладают хорошей комбинацией силы и направленности, позволяющей самоорганизацию молекулярных строительных блоков в расширенные регулярные структуры. Это определяет физические свойства материалов, открывая путь к твердофазному созданию новых материалов, хотя эти аспекты и не рассматривались в данной книге. Среди перспективных направлений применения таких знаний — область материалов для химического хранения водорода, в том числе на основе разнообразных BH_2 -содержащих соединений. К важным концепциям, неразрывно связанным с ДВС, относятся FLP и другие системы, осуществляющие кооперацию металл-лиганд или в общем случае кислотного и основного центров при активации водорода. Эти же элементарные стадии играют важную роль и в обратной реакции выделения H_2 , например, при электрохимическом или ферментативном восстановлении H^+ .

ДВС, как и другие нековалентные взаимодействия, является инструментом организации вещества на молекулярном уровне, а ее способность к активации участвующих связей может быть использована для контроля и управления реакционной способностью гидридов переходных металлов и элементов главных групп.

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

- AIM — теория «атомов в молекулах»
Ar^F = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃
binap — 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил
BCP — критическая точка связи
bppm = κ²-*P,P*-(Ar^FP)₂CH₂
Cp — η⁵ — циклопентадиенил
Cp* — η⁵ — пентаметилциклопентадиенил
CP₃ = κ³-CH₃C(CH₂CH₂PPh₂)₃
DFT — теория функционала плотности
dmpe = κ²-*P,P*-Me₂P(CH₂)₂PMe₂
dppp = κ²-*P,P*-Ph₂P(CH₂)₂PPh₂
dppm = κ²-*P,P*-(PPh₂)₂CH₂
FLP — frustrated Lewis pairs — стерически затрудненные Льюисовы пары (комплексы Льюиса)
Im — имидазол
Ind — индол
PCP = κ³-2,6-C₆H₃(CH₂P^tBu₂)₂
PN^{Py}P = κ³-*P,N,P*-2,6-C₆H₂N(CH₂PR₂)₂
RPN^HP = κ³-*P,N,P*-HN(CH₂CH₂PR₂)₂
RPNP = [κ³-*P,N,P*-N(CH₂CH₂PR₂)₂]⁻
PP₃ = κ⁴-P(CH₂CH₂PPh₂)₃
PR₂N^{R'} = κ²-*P,P*-аминодифосфаны
PR₂N^{R'}₂ = κ²-*P,P*-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктаны
PTA = 1,3,5-триаза-7-фосфаадамтан
Py — пиридин
R^FO — фторсодержащий алкоксид анион
TfO — CF₃SO₃
TMP^H — 2,2,6,6-тетраметилпиперидиний
Tr — κ³-*N,N,N*-триспиразоллилборат
TRPTS = P(*m*-C₆H₄SO₃Na)₃
Ts — тозил, *p*-CF₃C₆H₄SO₂
ГФИП — (CF₃)₂CHOH — 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ол
ДМАБ — диметиламинборан
ПФТБ — (CF₃)₃COH — перфтор-*трет*-бутанол
ПП — перенос протона
ТФЭ — CF₃CH₂OH — 1,1,1-трифторэтанол

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jeffrey G.A.* An Introduction to Hydrogen Bonding; Oxford University Press: New York, 1997, p. 320.
2. *Desiraju G.R., Steiner T.* The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology; International Union of Crystal, 2001, 9.
3. *Scheiner S.* Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective; Oxford University Press: New York, 1997, p. 375.
4. *Latimer W. M., Rodebush W.H.* Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence. *J. Am. Chem. Soc.* 1920, 42, 1419–1433.
5. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond Cornell University, NY: Ithaca, 1960, p. 664.
6. *Vinogradova L.E., Kreindlin A.Z., Leites L.A., Chizhevskii I. T., Shubina E.S., Epshstein L.M.* A new type of hydrogen bonding: intermolecular H-bond with participation of a transition-metal atom as an electron donor. *Metalloorg. Khim.* 1990, 3, 1192.
7. *Shubina Y. S., Epstein L. M.* Regularities in Formation of Intramolecular Hydrogen-Bonds with the Metal Atom .1. Alpha-Metalloacylcarbinols of the Iron Subgroup. *J. Mol. Struct.* 1992, 265, 367–384.
8. *Shubina E. S., Krylov A. N., Kreindlin A. Z., Rybinskaya M. I., Epstein L. M.* Intermolecular Hydrogen-Bonds with d-Electrons of Transition-Metal Atoms : H-Complexes with Metallocenes of the Iron Subgroup. *J. Mol. Struct.* 1993, 301, 1–5.
9. *Stevens R. C., Bau R., Milstein D., Blum O., Koetzle T. F.* Concept of the H(δ^+)...H(δ^-) interaction. A low-temperature neutron diffraction study of cis-[IrH(OH)(PMe₃)₄]PF₆. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1429–1432. DOI: 10.1039/DT9900001429
10. *Park S., Ramachandran R., Lough A. J., Morris R. H.* A new type of intramolecular H...H...H interaction involving N–H...H(Ir)...H–N atoms. Crystal and molecular structure of [IrH(η^1 -SC₅H₄NH)₂(η^2 -SC₅H₄N)(PCy₃)]BF₄·0.72CH₂Cl₂. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2201–2202.
11. *Lough A. J., Park S., Ramachandran R., Morris R. H.* Switching On and Off a New Intramolecular Hydrogen-Hydrogen Interaction and the Heterolytic Splitting of Dihydrogen. Crystal and Molecular Structure of [Ir{H(η^1 -SC₅H₄NH)}₂(PCy₃)₂]BF₄·2.7CH₂Cl₂. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 8356–8357.
12. *Lee J. C., Rheingold A., Muller B., Pregosin P. S., Crabtree R. H.* Complexation of an amide to iridium via an iminol tautomer and evidence Ir–H...H–O hydrogen bond. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1021–1022.
13. *Lee J. C., Peris E., Rheingold A., Crabtree R. H.* An Unusual Type of H...H...H Interaction: Ir–H...H–O and Ir–H...H–N Hydrogen Bonding and Its Involvement in σ -Bond Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11014–11019.
14. *Shubina E. S., Belkova N. V., Krylov A. N., Vorontsov E. V., Epstein L. M., Gusev D. G., Niedermann M., Berke H.* Spectroscopic Evidence for Intermolecular M–H...H–OR Hydrogen Bonding: Interaction of WH(CO)₂(NO)L₂ Hydrides with Acidic Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 1105–1112.

15. Richardson T, de Gala S, Crabtree R. H., Siegbahn P. E. M. Unconventional Hydrogen Bonds: Intermolecular B–H···H–N Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12875–12876. DOI: 10.1021/ja00156a032
16. Brown M. P., Heseltine R. W. Co-ordinated BH₃ as a proton acceptor group in hydrogen bonding. *Chem. Commun.* 1968, 1551–1552. DOI: 10.1039/C19680001551
17. Brown M. P., Heseltine R. W., Smith P. A., Walker P. J. An infrared study of co-ordinated BH₃ and BH₂ groups as proton acceptors in hydrogen bonding. *J. Chem. Soc. A* 1970, 410–414. DOI: 10.1039/J19700000410
18. Brown M. P., Walker P. J. Hydrogen bonds between co-ordinated BH₃ and BH₂ groups and OH groups. Thermodynamics of formation by infrared spectroscopy. *Spectr. Acta A: Mol. Spectr.* 1974, 30, 1125–1131. DOI: 10.1016/0584–8539(74)80028-0
19. Arunan E., Desiraju G. R., Klein R. A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D. C., Crabtree R. H., Dannenberg J. J., Hobza P., Kjaergaard H. G., Legon A. C., Mennucci B., Nesbitt D. J. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* 2011, 83, 1637–1641. DOI: 10.1351/Pac-Rec–10-01-02
20. Levina V. A., Filippov O. A., Gutsul E. I., Belkova N. V., Epstein L. M., Lledós A., Shubina E. S. 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. DOI: 10.1021/ja103862r
21. Custelcean R., Jackson J. E. Dihydrogen Bonding: Structures, Energetics, and Dynamics. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1963–1980. DOI: 10.1021/cr000021b
22. Epstein L. M., Shubina E. S. New types of hydrogen bonding in organometallic chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 2002, 231, 165–181.
23. Belkova N. V., Shubina E. S., Epstein L. M. Diverse World of Unconventional Hydrogen Bonds. *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 624–631.
24. Mani D., Arunan E. In *Noncovalent Forces*; Scheiner, S., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2015, p. 323–356.
25. Erdélyi M. Halogen bonding in solution. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 3547–3557. DOI: 10.1039/C2CS15292D
26. Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst. B* 2016, 72, 171–179. DOI: 10.1107/S2052520616003954
27. Tickner B. J., Parker R. R., Whitwood A. C., Duckett S. B. Probing the Hydrogenation of Vinyl Sulfoxides Using para-Hydrogen. *Organometallics* 2019, 38, 4377–4382. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00610
28. Eguillor B., Esteruelas M. A., Fernández I., Gómez-Gallego M., Lledós A., Martín-Ortiz M., Oliván M., Oñate E., Sierra M. A. Azole Assisted C–H Bond Activation Promoted by an Osmium-Polyhydride: Discerning between N and NH. *Organometallics* 2015, 34, 1898–1910. DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00174
29. Landwehr A., Dudle B., Fox T., Blacque O., Berke H. Bifunctional Rhenium Complexes for the Catalytic Transfer-Hydrogenation Reactions of Ketones and Imines. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 5701–5714. DOI: 10.1002/chem.201103685
30. Belkova N. V., Epstein L. M., Filippov O. A., Shubina E. S. Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides. *Chem. Rev.* 2016, 116, 8545–8587. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00091
31. Wessel J., Lee J. C., Peris E., Yap G. P. A., Fortin J. B., Ricci J. S., Sini G., Albinati A., Koetzle T. F., Eisenstein O., Rheingold A. L., Crabtree R. H. An unconventional intermolecular three center N–H...H₂Re hydrogen bond in crystalline [ReH₅(PPh₃)₃].indole.C₆H₆. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 1995, 34, 2507–2509.
32. Patel B. P., Yao W., Yap, G. P. A., Rheingold, A. L., Crabtree, R. H. Re–HH–N interactions in the second-coordination sphere of crystalline [Re(PPh₃)₂(imidazole)]. *Chem. Comm.* 1996, 991–992.

33. *Belkova, N. V., Shubina E. S., Gutsul E. I., Epstein L. M., Eremenko I. L., Nefedov S. E.* Structural and energetic aspects of hydrogen bonding and proton transfer to $\text{ReH}_2(\text{CO})(\text{NO})(\text{PR}_3)_2$ and $\text{ReHCl}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$ by IR and X-ray studies. *J. Organomet. Chem.* 2000, 610, 58–70.
34. *Gilli G., Gilli P.* The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory; Oxford university press, 2009, 23.
35. *Belkova N. V., Epstein L. M., Filippov O. A., Shubina E. S.* In *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and Applications*; Yarwood, J., Douthwaite, R., Duckett, S., Eds.; The Royal Society of Chemistry: 2012, 43, p. 1–28.
36. *Voronova E. D., Golub I. E., Pavlov A. A., Belkova N. V., Filippov O. A., Epstein L. M., Shubina E. S.* Comprehensive Insight into the Hydrogen Bonding of Silanes. *Chem. Asian J.* 2018, 13, 3084–3089. DOI: 10.1002/asia.201801156
37. *Belkova N. V., Filippov O. A., Filin A. M., Teplitskaya L. N., Shmyrova Y. V., Gavrilenko, V. V., Golubinskaya L. M., Bregadze V. I., Epstein L. M., Shubina E. S.* Interaction of the $[\text{GaH}_4]^-$ Anion with Weak XH Acids – A Spectroscopic and Theoretical Study. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 2004, 3453–3461.
38. *Hugas D., Simon S., Duran M.* $\text{MH} \cdot \text{sHX}$ Dihydrogen Bond with $\text{M} \equiv \text{Li}, \text{Na}$ and $\text{X} \equiv \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$: A CP-Corrected PES Calculation and an AIM Analysis. *Structural Chemistry* 2005, 16, 257–263. DOI: 10.1007/s11224-005-4456-7
39. *Orlova G., Scheiner S.* Intermolecular $\text{MH} \cdots \text{HR}$ Bonding in Monohydride Mo and W Complexes. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 260–269.
40. *Filippov O. A., Tsupreva V. N., Epstein L. M., Lledos A., Shubina E. S.* Intermolecular HH Vibrations of Dihydrogen Bonded Complexes $\text{H}_3\text{EH} \cdots \text{HOR}$ in the Low-Frequency Region: Theory and IR Spectra. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 8198–8204. DOI: 10.1021/jp804303j
41. *Bakmutov V. I.* Dihydrogen bonds: Principles, Experiments and Applications; John Willey & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2008, p. 241.
42. *Shubina E. S., Belkova N. V., Ionidis A. V., Golubev N. S., Smirnov S. N., Shakh-Mokhammedi P., Epstein L. M.* Interaction of rhenium hydride ($\text{h}^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{ReH}(\text{CO})(\text{NO})$ with fluorinated alcohols. *Russ. Chem. Bull.* 1997, 46, 1349–1351.
43. *Padilla-Martínez I. I., Rosalez-Hoz M. D. J., Tlahuext H., Camacho-Camacho C., Ariza-Castolo A., Contreras R.* Azolylborane adducts. Structural and conformational analysis by x-ray diffraction and NMR. Protic-hydric ($\text{C}-\text{H}^{\delta+} \cdots \delta-\text{H}-\text{B}$) and Protic-Fluoride ($\text{C}-\text{H}^{\delta+} \cdots \delta-\text{F}-\text{B}$) interactions. *Chemische Berichte.* 1996, 129, 441–449. DOI: 10.1002/cber.19961290413
44. *Donghi D., Beringhelli T., D'Alfonso G., Mondini M.* NMR Investigation of the Dihydrogen-Bonding and Proton-Transfer Equilibria between the Hydrido Carbonyl Anion $[\text{HRe}_2(\text{CO})_9]^-$ and Fluorinated Alcohols. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 1016–1025. DOI: 10.1002/chem.200500920
45. *Lam Y. F., Yin C., Yeung, C. H., Ng S. M., Jia G., Lau C. P.* Attenuation of Intramolecular $\text{Ru}-\text{H} \cdots \text{H}-\text{N}$ Dihydrogen Bonding in Aminocyclopentadienyl Ruthenium Hydride Complexes Containing Phosphite Ligands. *Organometallics* 2002, 21, 1898–1902. DOI: 10.1021/om010966z
46. *Osipova E. S., Belkova N. V., Epstein L. M., Filippov O. A., Kirkina V. A., Titova E. M., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E. S.* Dihydrogen Bonding and Proton Transfer from MH vs OH acids to Group 10 Metal Hydrides ($^{\text{tBu}}\text{PCP}$)MH [$^{\text{tBu}}\text{PCP} = \kappa^3\text{-2,6-(tBu}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}$]. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 1415–1424. DOI: 10.1002/ejic.201600034
47. *Sabo-Etienne S., Chaudret B.* Quantum Mechanical Exchange Coupling in Polyhydride and Dihydrogen Complexes. *Chem. Rev.* 1998, 98, 2077.
48. *Gründemann S., Ulrich S., Limbach H.-H., Golubev N. S., Denisov G. S., Epstein L. M., Sabo-Etienne S., Chaudret B.* Solvent-assisted reversible proton transfer within an

intermolecular dihydrogen bond and characterization of an unstable dihydrogen complex. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2550–2551. DOI: 10.1021/ic981320a

49. *Jimenez-Tenorio M., Puerta M. C., Valerga P., Moncho S., Ujaque G., Lledos A.* Proton-Transfer Reactions to Half-Sandwich Ruthenium Trihydride Complexes Bearing Hemilabile P,N Ligands: Experimental and Density Functional Theory Studies. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 6035–6057.

50. *Ayllon J. A., Sabo-Etienne S., Chaudret B., Ulrich S., Limbach H.-H.* Modulation of Quantum Mechanical Exchange Couplings in Transition Metal Hydrides through Hydrogen Bonding. *Inorg. Chim. Acta* 1997, 259, 1–4.

51. *Bakmutov V. I.* Practical NMR Relaxation for Chemists; John Wiley & Sons, Ltd, 2005, 202.

52. *Desrosiers P. J., Cai L., Lin Z., Richards R., Halpern J.* Assessment of the “ T_1 criterion” for distinguishing between classical and nonclassical transition-metal hydrides: hydride relaxation rates in tris(triarylphosphine)osmium tetrahydrides and related polyhydrides. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4173–4184.

53. *Peris E., Lee J. C., Rambo J. R., Eisenstein O., Crabtree R. H.* Factors Affecting the Strength of N–H \cdots H–Ir Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 3485–3491.

54. *Shubina E. S., Belkova N. V., Bakmutova E. V., Vorontsov E. V., Bakmutov V. I., Ionidis A. V., Bianchini C., Marvelli L., Peruzzini M., Epstein L. M.* In situ IR and NMR study of the interactions between proton donors and the Re(I) hydride complex [$\{MeC(CH_2PPh_2)_3\}Re(CO)_2H$]. ReH \cdots H bonding and proton-transfer pathways. *Inorg. Chim. Acta* 1998, 280, 302–307.

55. *Belkova N. V., Ionidis A. V., Epstein L. M., Shubina E. S., Gruendemann S., Golubev N. S., Limbach H. H.* Proton transfer to CpRuH(CO)(PCy₃) studied by low-temperature IR and NMR spectroscopy. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 1753–1761.

56. *Gutsul E. I., Belkova N. V., Sverdlov M. S., Epstein L. M., Shubina E. S., Bakmutov V. I., Gribanova T. N., Minyaev R. M., Bianchini C., Peruzzini M., Zanobini F.* Low-temperature IR and NMR studies of the interaction of group 8 metal dihydrides with alcohols. *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 2219–2228. DOI: DOI 10.1002/chem.200204510

57. *Belkova N. V., Dub P. A., Baya M., Houghton J.* Kinetics and Thermodynamics of Proton transfer to Cp^{*}Ru(dppe)H: via dihydrogen bonding and (h²-H₂)-complex to the dihydride. *Inorg. Chim. Acta* 2007, 360, 149–162.

58. *Iogansen A. V.* Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching $\nu(XH)$ vibration in infrared spectra. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectr.* 1999, 55, 1585–1612. DOI: 10.1016/s1386-1425(98)00348-5

59. *Iogansen A. V.* Estimation of medium (solvent) influence on hydrogen bond properties by using rule of products of acid-base functions of molecules. *Theor. Experim. Khim.* 1971, 7, 312–317.

60. *Iogansen A. V.* Rule of products of acid-base functions of molecules upon hydrogen bonding in CCl₄ solutions. *Theor. Experim. Khim.* 1971, 7, 302–311.

61. *Golub I. E., Gulyaeva E. S., Filippov O. A., Dyadchenko V. P., Belkova N. V., Epstein, L. M., Arkhipov D. E., Shubina E. S.* Dihydrogen Bond Intermediated Alcoholysis of Dimethylamine–Borane in Nonaqueous Media. *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 3853–3868. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b01921

62. *Golub I. E., Filippov O. A., Gutsul E. I., Belkova N. V., Epstein L. M., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E. S.* Dimerization Mechanism of Bis(triphenylphosphine)copper(I) Tetrahydroborate: Proton Transfer via a Dihydrogen Bond. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 6486–6497. DOI: 10.1021/ic202598c

63. *Liu Q., Hoffmann R.* Theoretical Aspects of a Novel Mode of Hydrogen-Hydrogen Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10108–10112. DOI: 10.1021/ja00145a024

64. Orlova G., Scheiner S., Kar T. Activation and Cleavage of H–R Bonds through Intermolecular H...H Bonding upon Reaction of Proton Donors HR with 18-Electron Transition Metal Hydrides. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 514–520. DOI: 10.1021/jp9827779
65. Orlova G., Scheiner S. Intermolecular H...H bonding and proton transfer in semisandwich Re and Ru complexes. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 4813–4818.
66. Calhorda M. J. Weak hydrogen bonds: theoretical studies. *Chem. Commun.* 2000, 801–809.
67. Murray J. S., Paulsen K., Politzer P. Molecular surface electrostatic potentials in the analysis of non-hydrogen-bonding noncovalent interactions. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 1994, 106, 267–275. DOI: 10.1007/BF02840749
68. Murray J. S., Lane P., Politze, P. Expansion of the σ -hole concept. *J. Mol. Model.* 2009, 15, 723–729. DOI: 10.1007/s00894-008-0386-9
69. Filippov O. A., Belkova N. V., Epstein L. M., Lledos A., Shubina E. S. Directionality of Dihydrogen Bonds: The Role of Transition Metal Atoms. *ChemPhysChem* 2012, 13, 2677–2687. DOI: 10.1002/cphc.201200097
70. Belkova N. V., Gribanova T. N., Gutsul E. I., Minyaev R. M., Bianchini C., Peruzzini M., Zanobini F., Shubina E. S., Epstein L. M. Specific and non-specific influence of the environment on dihydrogen bonding and proton transfer to $\text{RuH}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(3)\}$. *J. Mol. Struct.* 2007, 844–845, 115–131. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.03.040
71. Филиппов О. А., Голуб И. Е., Осипова Е. С., Куркина В. А., Гуцул Е. И., Белкова Н. В. Активация связей М–Н гидридов переходных металлов при образовании комплексов с кислотами и основаниями. *Изв. АН, сер. хим.* 2014, 2428–2433.
72. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*; 3rd ed.; Wiley, 2017
73. Jabłoński M. On the Uselessness of Bond Paths Linking Distant Atoms and on the Violation of the Concept of Privileged Exchange Channels. *Chem. Open* 2019, 8, 497–507. DOI: 10.1002/open.201900109
74. Myburgh D., von Berg S., Dillen J. A comparison of energetic criteria to probe the stabilizing interaction resulting from a bond path between congested atoms. *J. Comput. Chem.* 2018, 39, 2273–2282. DOI: 10.1002/jcc.25547
75. Jabłoński M. Counterintuitive bond paths: An intriguing case of the $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ ion. *Chem. Phys. Lett.* 2020, 759, 137946. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137946
76. Grabowski S. Non-covalent interactions — QTAIM and NBO analysis. *J. Mol. Model.* 2013, 19, 4713–4721. DOI: 10.1007/s00894-012-1463-7
77. Grabowski S. J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? *Chem. Rev.* 2011, 111, 2597–2625. DOI: 10.1021/Cr800346f
78. Grabowski S. J., Sokalski W. A., Leszczynski J. Nature of X-H+ δ^- ... δ^+ H–Y Dihydrogen Bonds and X-H... σ Interactions. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 5823–5830. DOI: 10.1021/jp049874o
79. Kar T., Scheiner S. Comparison between hydrogen and dihydrogen bonds among H_3BNH_3 , H_2BNH_2 , and NH_3 . *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 1473–1482. DOI: 10.1063/1.1580093
80. Kulkarni S. A. Dihydrogen Bonding in Main Group Elements: An ab Initio Study. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 7704–7711. DOI: 10.1021/JP9817630
81. Kulkarni S. A., Srivastava A. K. Dihydrogen Bonding in Main Group Elements: A Case Study of Complexes of LiH , BH_3 , and AlH_3 with Third-Row Hydrides. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 2836–2842. DOI: 10.1021/JP984135R
82. Mitoraj M. P. Bonding in Ammonia Borane: An Analysis Based on the Natural Orbitals for Chemical Valence and the Extended Transition State Method (ETS-NOCV). *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 14708–14716. DOI: 10.1021/jp209712s

83. *Hugas D., Simon S., Duran M., Guerra C. F., Bickelhaupt F. M.* Dihydrogen Bonding: Donor-Acceptor Bonding (AH \cdots HX) versus the H₂ Molecule (A-H₂-X). *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 5814–5822. DOI: 10.1002/chem.200802641
84. *Hugas D., Guillaumes L., Duran M., Simon S.* Delocalization indices for non-covalent interaction: Hydrogen and DiHydrogen bond. *Comput. Theor. Chem.* 2012, 998, 113–119. DOI: 10.1016/j.comptc.2012.07.005
85. *Cybulski H., Tyminska E., Sadlej J.* The properties of weak and strong dihydrogen-bonded D–H \cdots H–A complexes. *ChemPhysChem* 2006, 7, 629–639. DOI: 10.1002/cphc.200500462
86. *Fabiano E., Constantin L. A., Della Sala F.* Wave Function and Density Functional Theory Studies of Dihydrogen Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* 2014, 10, 3151–3162. DOI: 10.1021/ct500350n
87. *Kar T., Scheiner S.* Comparison between hydrogen and dihydrogen bonds among H₃BNH₃, H₂BNH₂, and NH₃. *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 1473–1482. DOI: 10.1063/1.1580093
88. *Filippov O. A., Golub I. E., Osipova E. S., Kirkina V. A., Gutsul E. I., Belkova N. V.* Activation of M–H bonds of transition metal hydrides upon complexation with acids and bases. *Russ. Chem. Bull.* 2014, 63, 2428–2433. DOI: 10.1007/s11172-014-0758-5
89. *Grabowski J. S.* In *Noncovalent Forces*; Scheiner, S., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2015, p. 159–187.
90. *Grabowski S. J., Sokalski W. A., Leszczynski J.* Wide spectrum of H \cdots H interactions: van der Waals contacts, dihydrogen bonds and covalency. *Chem. Phys.* 2007, 337, 68–76. DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.06.042
91. *Oliveira B. G., Araújo R. C., Ramos M.* Multiple proton donors on BeH₂ \cdots 2HCl trimolecular dihydrogen-bonded complex: some theoretical insights. *Struct. Chem.* 2008, 19, 665–670. DOI: 10.1007/s11224-008-9344-5
92. *Bakhmutova E. V., Bakhmutov V. I., Belkova N. V., Besora M., Epstein L. M., Lledós A., Nikonov G. I., Shubina E. S., Tomas J., Vorontsov E. V.* First investigation of non-classical dihydrogen bonding between an early transition-metal hydride and alcohols: IR, NMR, and DFT approach. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 661–671. DOI: 10.1002/chem.200305244
93. *Belkova N. V., Bakhmutova-Albert E. V., Gutsul E. I., Bakhmutov V. I., Golub I. E., Filippov O. A., Epstein L. M., Peruzzini M., Rossin A., Zanolini F., Shubina E. S.* Dihydrogen Bonding in Complex (PP₃)RuH(η^1 -BH₄) Featuring Two Proton-Accepting Hydride Sites: Experimental and Theoretical Studies. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 1080–1090. DOI: 10.1021/ic4026206
94. *Dub P. A., Baya M., Houghton J., Belkova N. V., Daran J. C., Poli R., Epstein L. M., Shubina E. S.* Solvent control in the protonation of Cp*Mo(dppe)H₃ by CF₃COOH. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 2813–2826.
95. *Chu H. S., Lau C. P., Wong K. Y., Wong W. T.* Intramolecular N–H \cdots H–Ru Proton-Hydride Interaction in Ruthenium Complexes with (2-(Dimethylamino)ethyl)cyclopentadienyl and (3-(Dimethylamino)propyl)cyclopentadienyl Ligands. Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid via the N–H \cdots H–Ru Hydrogen-Bonded Complexes. *Organometallics* 1998, 17, 2768–2777.
96. *Shi F.* Theoretical Investigation on the Nature of Intramolecular Interactions in Aminocyclopentadienyl Ruthenium Hydride Complexes. *Organometallics* 2006, 25, 4034–4037.
97. *Filippov O. A., Kirkina V. A., Belkova N. V., Stoccoro S., Zucca A., Babakhina G. M., Epstein L. M., Shubina E. S.* First Example of Hydrogen Bonding to Platinum Hydride. *Z. Phys. Chem.* 2013, 227, 869–880. DOI: 10.1524/zpch.2013.0393

98. *Marelius D. C., Darrow E. H., Moore C. E., Golen J. A., Rheingold A. L., Grotjahn D. B.* Hydrogen-Bonding Pincer Complexes with Two Protic N-Heterocyclic Carbenes from Direct Metalation of a 1,8-Bis(imidazol-1-yl)carbazole by Platinum, Palladium, and Nickel. *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 10988–10992. DOI: 10.1002/chem.201501945
99. *McDowell S. A., Forde T. S.* Isotope effects in linear dihydrogen bonded complexes containing LiH. *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 6032–6037. DOI: 10.1063/1.1503774
100. *McDowell S. A., Forde T. S.* Isotope effects in $\text{BeH}_2 \cdots \text{HCN}$. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 2003, 624, 109–114. DOI: 10.1016/S0166-1280(02)00747-9
101. *Hayashi A., Shiga M., Tachikawa M.* HD isotope effect on the dihydrogen bond of $\text{NH}_4^+ \cdots \text{BeH}_2$ by ab initio path integral molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 204310. DOI: 10.1063/1.2388257
102. *Ubbelohde A., Gallagher K.* Acid-base effects in hydrogen bonds in crystals. *Acta Cryst. B* 1955, 8, 71–83. DOI: 10.1107/S0365110X55000340
103. *Nakai H., Ikabata Y., Tsukamoto Y., Imamura Y., Miyamoto K., Hoshino M.* Isotope effect in dihydrogen-bonded systems: application of the analytical energy gradient method in the nuclear orbital plus molecular orbital theory. *Mol. Phys.* 2007, 105, 2649–2657. DOI: 10.1080/00268970701618416
104. *Udagawa T., Tachikawa M.* Why is $\text{N} \cdots \text{Be}$ distance of $\text{NH}_3\text{H}^+ \cdots \text{DBeH}$ shorter than that of $\text{NH}_3\text{D}^+ \cdots \text{HBeH}$? paradoxical geometrical isotope effects for partially isotope-substituted dihydrogen-bonded isotopomers. *J. Comput. Chem.* 2014, 35, 271–274. DOI: 10.1002/jcc.23505
105. *Alabugin I. V., Bresch S., dos Passos Gomes G.* Orbital hybridization: a key electronic factor in control of structure and reactivity. *J. Phys. Org. Chem.* 2015, 28, 147–162. DOI: 10.1002/poc.3382
106. *Oliveira B. G. d.* Structure, energy, vibrational spectrum, and Bader's analysis of π -H hydrogen bonds and $\text{H}^\delta-\text{H}^{\delta+}$ dihydrogen bonds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 37–79. DOI: 10.1039/C2CP41749A
107. *Liu Y.* Hydrogen bonding characterization of $\text{XH}_2\text{NH}_2 \cdots \text{HNO}$ ($\text{X}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) complexes: A theoretical investigation. *Intern. J. Quant. Chem.* 2008, 108, 1123–1129. DOI: 10.1002/qua.21587
108. *Silantyev G. A., Filippov O. A., Tolstoy P. M., Belkova N. V., Epstein L. M., Weisz K., Shubina E. S.* Hydrogen Bonding and Proton Transfer to Ruthenium Hydride Complex $\text{CpRuH}(\text{dppe})$: Metal and Hydride Dichotomy. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 1787–1797. DOI: 10.1021/ic301585k
109. *Macchioni A.* Ion Pairing in Transition-Metal Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* 2005, 105, 2039–2074.
110. *Bullock R. M., Song J.-S., Szalda D. J.* Protonation of metal hydrides by strong acids. Formation of an equilibrium mixture of dihydride and dihydrogen complexes from protonation of $\text{Cp}^*\text{Os}(\text{CO})_2\text{H}$. Structural characterization of $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]^+\text{OTf}^-$. *Organometallics* 1996, 15, 2504–2516.
111. *Belkova N. V., Collange E., Dub P., Epstein L. M., Lemenovskii D. A., Lledós A., Maresca O., Maseras F., Poli R., Revin P. O., Shubina E. S., Vorontsov E. V.* Experimental and Computational Studies of Hydrogen Bonding and Proton Transfer to $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})\text{H}$. *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 873–888.
112. *Belkova N. V., Besora M., Epstein L. M., Lledós A., Maseras F., Shubina E. S.* Influence of media and homoconjugate pairing on transition metal hydride protonation. An IR and DFT study on proton transfer to $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 7715–7725.
113. *Belkova N. V., Revin P. O., Besora M., Baya M., Epstein L. M., Lledós A., Poli R., Shubina E. S., Vorontsov E. V.* Hydrogen bonding and proton transfer to the trihydride

complex [Cp*MoH₃(dppe)]: IR, NMR, and theoretical investigations. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 2192–2209.

114. *Belkova N. V., Revin P. O., Epstein L. M., Vorontsov E. V., Bakhmutov V. I., Shubina E. S., Collange E., Poli R.* Kinetics and Mechanism of the Proton Transfer to Cp*Fe(dppe)H: Absence of a Direct Protonation at the Metal Site. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 11106–11115.

115. *Rossin A., Gutsul E. I., Belkova N. V., Epstein L. M., Gonsalvi L., Lledós A., Lyssenko K. A., Peruzzini M., Shubina E. S., Zanobini F.* Mechanistic Studies on the Interaction of [(κ³-P,P,P-NP₃)IrH₃] [NP₃ = N(CH₂CH₂PPh₂)₃] with HBF₄ and Fluorinated Alcohols by Combined NMR, IR, and DFT Techniques. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 4343–4354.

116. *Basallote M. G., Besora M., Castillo C. E., Fernández-Trujillo M. J., Lledós A., Maseras F., Manez M. A.* Crucial Role of Anions on the Deprotonation of the Cationic Dihydrogen Complex trans-[FeH(η²-H₂)(dppe)₂]⁺. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 6608–6618.

117. *Dub P. A., Filippov O. A., Belkova N. V., Daran J.-C., Epstein L. M., Shubina E. S., Poli R.* Hydrogen bonding to carbonyl hydride complex Cp*Mo(PMe₃)₂(CO)H and its role in proton transfer *Dalton Trans.* 2010, 39, 2008–2015. DOI: 10.1039/B916084A

118. *Papish E. T., Rix F. C., Spetseris N., Norton J. R., Williams R. D.* Protonation of CpW(CO)₂(PMe₃)H: Is the Metal or the Hydride the Kinetic Site? *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12235–12242.

119. *Hamon P., Toupet L., Hamon J.-R., Lapinte C.* Novel Diamagnetic and Paramagnetic Iron(II), Iron(III), and Iron(IV) Classical and Nonclassical Hydrides. X-ray Crystal Structure of [Fe(C₅Me₅)(dppe)D]PF₆. *Organometallics* 1992, 11, 1429–1431. DOI: 10.1021/om00040a001

120. *Baya M., Maresca O., Poli R., Coppel Y., Maseras F., Lledós A., Belkova N. V., Dub P. A., Epstein L. M., Shubina E. S.* Dihydrogen to Dihydride Isomerization Mechanism in [(C₅Me₅)FeH₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)]⁺ through the Experimental and Theoretical Analysis of Kinetic Isotope Effects. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 10248–10262.

121. *Andrieu J., Belkova N. V., Besora M., Collange E., Epstein L. M., Lledós A., Poli R., Revin P. O., Shubina E. S., Vorontsov E. V.* Hydrogen bonding and proton transfer involving the trihydride complexes Cp*MH₃(dppe) (M = molybdenum, tungsten) and fluorinated alcohols: the competitive role of the hydride ligands and the metal. *Russ. Chem. Bull.* 2003, 52, 2679–2682.

122. *Belkova N. V., Besora M., Baya M., Dub P. A., Epstein L. M., Lledós A., Poli R., Revin P. O., Shubina E.* Effect of the metal atom nature on hydrogen bonding and proton transfer to [Cp*MH₃(dppe)]: tungsten vs. molybdenum. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 9921–9934.

123. *Albinati A., Bakhmutov V. I., Belkova N. V., Bianchini C., de los Rios I., Epstein L., Gutsul E. I., Marvelli L., Peruzzini M., Rossi R., Shubina E. S., Vorontsov E. V., Zanobini F.* Synthesis; characterization; and interconversion of the rhenium polyhydrides [ReH₃(h⁴-NP₃)] and [ReH₄(h⁴-NP₃)]⁺ {NP₃ = tris[2-(diphenylphosphanyl)-ethyl]amine}. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 1530–1539.

124. *Dub P. A., Belkova N. V., Lyssenko K. A., Silantyev G. A., Epstein L. M., Shubina E. S., Daran J.-C., Poli R.* Synthesis and Protonation Studies of Cp*Os(dppe)H: kinetic vs thermodynamic control. *Organometallics* 2008, 27, 3307–3311.

125. *Jia G., Lough A. J., Morris R. H.* Synthesis and the Kinetic and Thermodynamic Acidity of h²-Dihydrogen and Dihydride Complexes of the Type [Ru(C₅Me₅)H₂L₂]⁺. X-ray Crystal Structure Determination of the Complex [Ru(C₅Me₅)(η²-H₂)(PPh₂CH₂PPh₂)]BF₄. *Organometallics* 1992, 11, 161–171.

126. Egbert J. D., Bullock R. M., Heinekey D. M. Cationic Dihydrogen/Dihydride Complexes of Osmium: Structure and Dynamics. *Organometallics* 2007, 26, 2291–2295.
127. Guan H., Imura M., Magee M. P., Norton J. R., Zhu G. Ruthenium-Catalyzed Ionic Hydrogenation of Iminium Cations. Scope and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 7805–7814.
128. Heinekey D. M., Oldham W. J. Coordination Chemistry of Dihydrogen. *Chem. Rev.* 1993, 93, 913–926.
129. Crabtree R. H. Dihydrogen Complexation. *Chem. Rev.* 2016, 116, 8750–8769. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00037
130. Fong T. P., Forde C. E., Lough A. J., Morris R. H., Rigo P., Rocchini E., Stephan T. Synthesis of the acidic dihydrogen complexes $\text{trans-[M(H}_2\text{)(CN)L}_2\text{]}^+$ and $\text{trans-[M(H}_2\text{)(CNH)L}_2\text{]}^{2+}$ where M = Fe, Ru, Os and L = dpmm, dppe, dppp, depe, and dihydrogen substitution by the trifluoromethanesulfonate anion to give $\text{trans-[Ru(OTf)(CN)L}_2\text{]}$ or $\text{trans-[Ru(OTf)(CNH)L}_2\text{]OTf}$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 4475–4486.
131. Belkova N. V., Epstein L. M., Krylova A. I., Faerstein E. G., Shubina E. S. Kinetics of protonation of tungsten hydrides $\text{WH(CO)}_2\text{(NO)L}_2$ by weak OH-acids. *Russ. Chem. Bull.* 2007, 56, 870–874.
132. Basallote M. G., Estevan F., Feliz M., Fernandez-Trujillo M. J., Hoyos D. A., Llusar R., Uriel S., Vicent C. Synthesis and structure of the incomplete cuboidal clusters $[\text{W}_3\text{Se}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$, $[\text{W}_3\text{Se}_4\text{H}_3(\text{OH})(\text{dmpe})_3]^+$ and $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3]^+$, and the mechanism of the acid-assisted substitution of the coordinated hydrides. *Dalton Trans.* 2004, 530–536. DOI: 10.1039/B315841A
133. Algarra A. G., Basallote M. G., Feliz M., Fernández-Trujillo M. J., Llusar R., Safont V. S. The Role of Solvent on the Mechanism of Proton Transfer to Hydride Complexes: The Case of the $[\text{W}_3\text{PdS}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3(\text{CO})]^+$ Cubane Cluster. *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 1613–1623. DOI: 10.1002/chem.200902233
134. Ayllón J. A., Sayers S. F., Sabo-Etienne S., Donnadieu B., Chaudret B., Clot E. Proton transfer in aminocyclopentadienyl ruthenium hydride complexes. *Organometallics* 1999, 18, 3981–3990. DOI: 10.1021/om9903011
135. Espino G., Caballero A., Manzano B. R., Santos L., Pérez-Manrique M., Moreno M., Jalón F. A. Experimental and Computational Evidence for the Participation of Nonclassical Dihydrogen Species in Proton Transfer Processes on Ru–Arene Complexes with Uncoordinated N Centers. Efficient Catalytic Deuterium Labeling of H_2 with CD_3OD . *Organometallics* 2012, 31, 3087–3100. DOI: 10.1021/om300015j
136. Mebi C. A., Frost B. J. Effect of pH on the Biphasic Catalytic Hydrogenation of Benzylidene Acetone Using $\text{CpRu(PTA)}_2\text{H}$. *Organometallics* 2005, 24, 2339–2346.
137. Rossin A., Gonsalvi L., Phillips A. D., Maresca O., Lledos A., Peruzzini M. Water-Assisted H–H Bond Splitting Mediated by $[\text{CpRu(PTA)}_2\text{Cl}]$ (PTA=1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane). A DFT Analysis. *Organometallics* 2007, 26, 3289–3296.
138. Silakov A., Wenk B., Reijerse E., Lubitz W. ^{14}N HYSCORE investigation of the H-cluster of $[\text{FeFe}]$ hydrogenase: evidence for a nitrogen in the dithiol bridge. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 6592–6599. DOI: 10.1039/B905841A
139. Wiedner E. S., Appel A. M., Raugei S., Shaw W. J., Bullock R. M. Molecular Catalysts with Diphosphine Ligands Containing Pendant Amines. *Chemical Reviews* 2022, 122, 12427–12474. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c01001
140. Liu T., Chen S., O'Hagan M. J., Rakowski DuBois M., Bullock R. M., DuBois D. L. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Fe Complexes Containing Cyclic Diazadiphosphine Ligands: The Role of the Pendant Base in Heterolytic Cleavage of H_2 . *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6257–6272. DOI: 10.1021/ja211193j

141. Liu T., DuBois D. L., Bullock R. M. An iron complex with pendent amines as a molecular electrocatalyst for oxidation of hydrogen. *Nature Chem.* 2013, 5, 228–233. DOI: 10.1038/nchem.1571
142. Liu T., Liao Q., O'Hagan M., Hulley E. B., DuBois D. L., Bullock R. M. Iron Complexes Bearing Diphosphine Ligands with Positioned Pendant Amines as Electrocatalysts for the Oxidation of H₂. *Organometallics* 2015, 34, 2747–2764. DOI: 10.1021/om501289f
143. Liu T., Wang X., Hoffmann C., DuBois D. L., Bullock R. M. Heterolytic Cleavage of Hydrogen by an Iron Hydrogenase Model: An Fe–H···H–N Dihydrogen Bond Characterized by Neutron Diffraction. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2014, 53, 5300–5304. DOI: 10.1002/anie.201402090
144. Darmon J. M., Raugei S., Liu T., Hulley E. B., Weis, C. J., Bullock R. M., Helm M. L. Iron Complexes for the Electrocatalytic Oxidation of Hydrogen: Tuning Primary and Secondary Coordination Spheres. *ACS Catal.* 2014, 4, 1246–1260. DOI: 10.1021/cs500290w
145. Dutta A., Appel A. M., Shaw W. J. Designing electrochemically reversible H₂ oxidation and production catalysts. *Nature Rev. Chem.* 2018, 2, 244–252. DOI: 10.1038/s41570-018-0032–8
146. Wilson A. D., Shoemaker R. K., Miedaner A., Muckerman J. T., DuBois D. L., DuBois M. R. Nature of hydrogen interactions with Ni(II) complexes containing cyclic phosphine ligands with pendant nitrogen bases. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2007, 104, 6951–6956. DOI: 10.1073/pnas.0608928104
147. O'Hagan M., Ho M.-H., Yang J. Y., Appel A. M., DuBois M. R., Raugei S., Shaw W. J., DuBois D. L., Bullock R. M. Proton Delivery and Removal in [Ni(PR₂N^{R'}₂)₂]²⁺ Hydrogen Production and Oxidation Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 19409–19424. DOI: 10.1021/ja307413x
148. Das P., Ho M.-H., O'Hagan M., Shaw W. J., Morris Bullock R., Raugei S., Helm M. L. Controlling proton movement: electrocatalytic oxidation of hydrogen by a nickel(II) complex containing proton relays in the second and outer coordination spheres. *Dalton Trans.* 2014, 43, 2744–2754. DOI: 10.1039/C3DT53074D
149. Raugei S., Chen S., Ho M.-H., Ginovska-Pangovska B., Rousseau R. J., Dupuis M., DuBois D. L., Bullock R. M. The Role of Pendant Amines in the Breaking and Forming of Molecular Hydrogen Catalyzed by Nickel Complexes. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 6493–6506. DOI: doi:10.1002/chem.201103346
150. Yang J. Y., Smith S. E., Liu T., Dougherty W. G., Hoffert W. A., Kassel W. S., DuBois M. R., DuBois D. L., Bullock R. M. Two Pathways for Electrocatalytic Oxidation of Hydrogen by a Nickel Bis(diphosphine) Complex with Pendant Amines in the Second Coordination Sphere. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 9700–9712. DOI: 10.1021/ja400705a
151. Cardenas A. J. P., Ginovska B., Kumar N., Hou J., Raugei S., Helm M. L., Appel A. M., Bullock R. M., O'Hagan M. Controlling Proton Delivery through Catalyst Structural Dynamics. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2016, 55, 13509–13513. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201607460>
152. Kireev N. V., Kiryutin A. S., Pavlov A. A., Yurkovskaya A. V., Musina E. I., Karasik A. A., Shubina E. S., Ivanov K. L., Belkova N. V. Nickel(II) Dihydrogen and Hydride Complexes as the Intermediates of H₂ Heterolytic Splitting by Nickel Diazadiphosphacyclooctane Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021, 2021, 4265–4272. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.202100489>
153. Filippov O. A., Filin A. M., Tsupreva V. N., Belkova N. V., Lledós A., Ujaque G., Epstein L. M., Shubina E. S. Proton-Transfer and H₂-Elimination Reactions of Main-Group Hydrides EH₄[−] (E = B, Al, Ga) with Alcohols. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 3086–3096.

154. *Tague T. J., Andrews L.* Reactions of Pulsed-Laser Evaporated Boron Atoms with Hydrogen. Infrared Spectra of Boron Hydride Intermediate Species in Solid Argon. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4970–4976. DOI: 10.1021/ja00090a048
155. *Wang X., Andrews L., Tam S., DeRose M. E., Fajardo M. E.* Infrared Spectra of Aluminum Hydrides in Solid Hydrogen: Al_2H_4 and Al_2H_6 . *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9218–9228. DOI: 10.1021/ja0353560
156. *Filippov O. A., Filin A. M., Tsupreva V. N., Belkova N. V., Lledos A., Ujaqu G., Epstein L. M., Shubina E. S.* Proton-Transfer and H_2 -Elimination Reactions of Main-Group Hydrides EH_4^- (E = B, Al, Ga) with Alcohols. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 3086–3096. DOI: 10.1021/ic052028n
157. *Davis R. E., Swain C. G.* General Acid Catalysis of the Hydrolysis of Sodium Borohydride. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 5949–5950. DOI: 10.1021/ja01507a039
158. *Davis R. E., Kibby C. L., Swain C. G.* An Inverse Hydrogen Isotope Effect in the Hydrolysis of Sodium Borohydride. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 5950–5951. DOI: 10.1021/ja01507a040
159. *Davis R. E., Gottbrath J. A., Boron Hydrides. V.* Methanolysis of Sodium Borohydride. *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 895–898. DOI: 10.1021/ja00865a003
160. *Mochalov K. N., Khain V. S., Gil'manshin G. G.* A generalized scheme for hydrolysis of borohydride ion and diborane. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 1965, 162, 613–616.
161. *Mochalov K. N., Khain V. S., Gil'manshin G. G.* Kinetic studies on intermediate steps of BH_4^- hydrolysis. *Kinet Katal*, 1965, 6, 541–544.
162. *Golub I. E., Filippov O. A., Gulyaeva E. S., Gutsul E. I., Belkova N. V.* The interplay of proton accepting and hydride donor abilities in the mechanism of step-wise boron hydrides alcoholysis. *Inorg. Chim. Acta* 2017, 456, 113–119. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2016.10.037>
163. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.* 1998, 285, 170–173. DOI: 10.1016/s0009-2614(98)00036-0
164. *Espinosa E., Alkorta I., Rozas I., Elguero J., Molins E.* About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 336, 457–461. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00178-6
165. *Brown H. C., Chandrasekharan J.* Hydroboration kinetics. 13. Kinetics and mechanism of hydroboration of representative alkenes and alkynes with dibromoborane-methyl sulfide. Remarkable catalysis of the reaction by small quantities of boron tribromide. *The Journal of Organic Chemistry* 1988, 53, 4811–4814. DOI: 10.1021/jo00255a028
166. *Jaganyi D., Xaba N., Mzinyati A., Grimmer C.* Kinetics and mechanism of hydroboration reactions of $\text{HBBR}_2 \cdot \text{SMe}_2$ and $\text{HBCl}_2 \cdot \text{SMe}_2$ — Application of ^{11}B NMR spectroscopy. *J. Organomet. Chem.* 2007, 692, 1150–1155. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2006.11.021
167. *Filippov O. A., Tsupreva V. N., Golubinskaya L. M., Krylova A. I., Bregadze V. I., Lledos A., Epstein L. M., Shubina E. S.* Proton-Transfer and H_2 -Elimination Reactions of Trimethylamine Alane: Role of Dihydrogen Bonding and Lewis Acid-Base Interactions. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 3667–3678.
168. *Epstein L. M., Shubina E. S., Bakhmutova E. V., Saitkulova L. N., Bakhmutov V. I., Chistyakov A. L., Stankevich I. V.* Unusual Hydrogen Bonds with a Hydride Atom in Boron Hydrides Acting as Proton Acceptor. Spectroscopic and Theoretical Studies. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 3013–3017. DOI: 10.1021/ic971461x
169. *Tan G., Szilvási T., Inoue S., Blom B., Driess M.* An Elusive Hydridoaluminum(I) Complex for Facile C–H and C–O Bond Activation of Ethers and Access to Its Isolable

Hydridogallium(I) Analogue: Syntheses, Structures, and Theoretical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 9732–9742. DOI: 10.1021/ja504448v

170. Yu Z., Wittbrodt J. M., Xia A., Heeg M. J., Schlegel H. B., Winter C. H. Hydrogen and Dihydrogen Bonding as Important Features of the Reactivity of the Bridging Hydride in Pyrazolate-Bridged Dialuminum Complexes. *Organometallics* 2001, 20, 4301–4303. DOI: 10.1021/om010531b

171. Махаев В. Д. Структурно-динамические особенности тетрагидроборатных комплексов. *Успехи химии* 2000, 69, 795–816. DOI: 10.1070/RC2000v-069n09ABEH000580

172. Besora M., Lledós A. In *Contemporary Metal Boron Chemistry I*; Marder T., Lin Z., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2008; Vol. 130, p. 149–202.

173. Green B. E., Kennard C. H. L., Smith G., James B. D., Healy P. C., White A. H. Crystal and molecular structure of μ -tetrahydroborato-bis[bis(triphenylphosphine)copper(I)] perchlorate. *Inorg. Chim. Acta* 1984, 81, 147–150. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)88750-2

174. Esteruelas M. A., Garcia M. P., Lopez A. M., Oro L. A., Ruiz N., Schluenzen C., Valero, C., Werner, H. Reactivity of $MH(\eta^2-H_2BH_2)(CO)(PiPr_3)_2$ (M = osmium, ruthenium) toward electrophiles: synthesis of new hydridocarbonylosmium(II) and -ruthenium(II) complexes containing trisopropylphosphine as ligand. *Inorg. Chem.* 1992, 31, 5580–5587. DOI: 10.1021/ic00052a038

175. Koehne I., Schmeier T. J., Bielinski E. A., Pan C. J., Lagaditis P. O., Bernskoetter W. H., Takase M. K., Würtele C., Hazari N., Schneider S. Synthesis and Structure of Six-Coordinate Iron Borohydride Complexes Supported by PNP Ligands. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 2133–2143. DOI: 10.1021/ic402762v

176. Safronov S. V., Gutsul E. I., Golub I. E., Dolgushin F. M., Nelubina Y. V., Filippov O. A., Epstein L. M., Peregodov A. S., Belkova N. V., Shubina E. S. Synthesis, structural properties and reactivity of ruthenocene-based pincer Pd(II) tetrahydroborate. *Dalton Trans.* 2019, 48, 12720–12729. DOI: 10.1039/C9DT02176K

177. Golub I. E., Filippov O. A., Belkova N. V., Epstein L. M., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E. S. Two pathways of proton transfer reaction to (triphos)Cu(η^1 -BH₄) via a dihydrogen bond [triphos = 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane]. *Dalton Trans.* 2016, 45, 9127–9135. DOI: 10.1039/C6DT01104G

178. Golub I. E., Filippov O. A., Belkova N. V., Gutsul E. I., Epstein L. M., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E. S. Competition between the Hydride Ligands of Two Types in Proton Transfer to [κ^3 -P-CH₃C(CH₂CH₂PPh₂)₃]RuH(η^2 -BH₄). *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, 2017, 4673–4682. DOI: 10.1002/ejic.201700624

179. Zheng J., Fayer M. D. Hydrogen Bond Lifetimes and Energetics for Solute/Solvent Complexes Studied with 2D-IR Vibrational Echo Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 4328–4335.

180. Belkova N. V., Epstein L. M., Shubina E. S. Dihydrogen Bonding, Proton Transfer and Beyond: What We Can Learn from Kinetics and Thermodynamics. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 2010, 3555–3565. DOI: 10.1002/ejic.201000546

181. Abdur-Rashid K., Fong T. P., Greaves B., Gusev D. G., Hinman J. G., Landau S. E., Lough A. J., Morris R. H. An acidity scale for phosphorus-containing compounds including metal hydrides and dihydrogen complexes in THF: toward the unification of acidity scales. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 9155–9171.

182. Belkova N. V., Bakmutova E. V., Shubina E. S., Bianchini C., Peruzzini M., Bakmutov V. I., Epstein L. M. The energy profile of proton transfer from Bronsted acids to terminal hydrides in transition metal complexes can be estimated by combining in situ IR and NMR spectroscopy. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 2163–2165.

183. *Bakhmutov V. I., Bakhmutova E. V., Belkova N. V., Bianchini C., Epstein L. M., Masi D., Peruzzini M., Shubina E. S., Vorontsov E. V., Zanolini F.* In-depth NMR and IR study of the proton transfer equilibrium between $[\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}\text{Ru}(\text{CO})\text{H}_2]$ and hexafluoroisopropanol. *Can. J. Chem.* 2001, 79, 479–489.
184. *Ayllon J. A., Gervaux C., Sabo-Etienne S., Chaudret B.* First NMR Observation of the Intermolecular Dynamic Proton Transfer Equilibrium between a Hydride and Coordinated Dihydrogen: $(\text{dppm})_2\text{HRuH}\cdots\text{H}-\text{OR} = [(\text{dppm})_2\text{HRu}(\text{H}_2)]^+(\text{OR})^-$. *Organometallics* 1997, 16, 2000–2002. DOI: 10.1021/om970079p
185. *Gutsul E., Belkova N., Sverdlov M., Epstein L., Shubina E., Bakhmutov V., Griбанова T., Minyaev R., Bianchini C., Peruzzini M., Zanolini F.* Low-temperature IR and NMR studies of the interaction of group 8 metal dihydrides with alcohols. *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 2219–2228.
186. *Avramovic N., Hock J., Blacque O., Fox T., Schmalle H. W., Berke H.* Hydridic reactivity of $\text{W}(\text{CO})(\text{H})(\text{NO})(\text{PMe}_3)(3)$ — Dihydrogen bonding and H–2 formation with protic donors. *J. Organomet. Chem.* 2010, 695, 382–391. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.10.036
187. *Algarrá A. G., Basallote M. G., Feliz M., Fernández-Trujillo M. J., Llusar R., Safont V. S.* New Insights into the Mechanism of Proton Transfer to Hydride Complexes: Kinetic and Theoretical Evidence Showing the Existence of Competitive Pathways for Protonation of the Cluster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ with Acids. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 1413–1426.
188. *Basallote M. G., Durán J., Fernández-Trujillo M. J., Mániz M. A.* Kinetics of Formation of Dihydrogen Complexes by Protonation of CpRuHL Complexes (L = DPPM, DPPE, 2 PPh₃) with $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ in THF and the Failure To Observe Dihydrogen Complexes in the Reactions with Other Acids. *Organometallics* 2000, 19, 695–698. DOI: 10.1021/om9907775
189. *Bakhmutov V. I.* Proton transfer to hydride ligands with formation of dihydrogen complexes: a physicochemical view. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 245–255.
190. *Белкова Н. В., Эпштейн Л. М., Крылова А. И., Файерштейн Е. Г., Шубина Е. С.* Кинетика протонирования гидридов вольфрама $\text{WH}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}_2$ слабыми ОН-кислотами. *Изв. АН, сер. хим.* 2007, 837–841.
191. *Basallote M. G., Duran J., Fernandez-Trujillo M. J., Maniz M. A., Rodriguez de la Torre J.* Kinetics of formation of dihydrogen complexes: protonation of $\text{cis}-[\text{FeH}_2\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}]$ with acids in tetrahydrofuran. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998, 745–750. DOI: 10.1039/A707491C
192. *Custelcean R., Jackson J. E.* Topochemical Dihydrogen to Covalent Bonding Transformation in $\text{LiBH}_4\cdot\text{TEA}$: A Mechanistic Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5251–5257. DOI: 10.1021/ja994361u
193. *Feracin S., Buergi T., Bakhmutov V.I., Eremenko I., Vorontsov E. V., Vimenits A. B., Berke H.* Hydrogen/Hydrogen Exchange and Formation of Dihydrogen Derivatives of Rhenium Hydride Complexes in Acidic Solutions. *Organometallics* 1994, 13, 4194–4202.
194. *Mesmer R. E., Jolly W. L.* The Hydrolysis of Aqueous Hydroborate. *Inorg. Chem.* 1962, 1, 608–612. DOI: 10.1021/ic50003a031
195. *Marincean S., Jackson J. E.* Quest for IR-Pumped Reactions in Dihydrogen-Bonded Complexes. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 5521–5526. DOI: 10.1021/jp048626p
196. *Belkova N. V., Filippov O. A., Shubina E. S.* Z–H Bond Activation in (Di)hydrogen Bonding as a Way to Proton/Hydride Transfer and H₂ Evolution. *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 1464–1470. DOI: 10.1002/chem.201704203
197. *Reichardt C.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry; 3 ed.; WILEY-VCH: Weinheim, 2003, p 653.

198. *Basallote M. G., Feliz M., Fernández-Trujillo M. J., Llusar R., Safont V. S., Uriel S.* Mechanism of the Reaction of the $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ Cluster with Acids: Evidence for the Acid-Promoted Substitution of Coordinated Hydrides and the Effect of the Attacking Species on the Kinetics of Protonation of the Metal-Hydride Bonds. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 1463–1471.
199. *Song G., Su Y., Periana R. A., Crabtree R. H., Han K., Zhang H., Li X.* Anion-Exchange-Triggered 1,3-Shift of an NH Proton to Iridium in Protic N-Heterocyclic Carbenes: Hydrogen-Bonding and Ion-Pairing Effects. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2010, 49, 912–917. DOI: 10.1002/anie.20090569
200. *Dub P. A., Belkova N. V., Filippov O. A., Daran J.-C., Epstein L. M., Lledós A., Shubina E. S., Poli R.* Solvent dependent dihydrogen/dihydride stability for $[Cp^*Mo(CO)-(PMe_3)_2H_2]^+[BF_4]^-$ determined by multiple solvent•••anion•••cation non-covalent interactions. *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 189–201.
201. *Maseras F., Lledós A., Clot E., Eisenstein O.* Transition metal polyhydrides: from qualitative ideas to reliable computational studies. *Chem. Rev.* 2000, 100, 601–636.
202. *Filippov O. A., Belkova N. V., Epstein L. M., Lledós A., Shubina E. S.* Hydrogen–deuterium exchange in hydride chemistry: Dihydrogen bonded complexes as key intermediates. *Comput. Theor. Chem.* 2012, 998, 129–140. DOI: 10.1016/j.comptc.2012.07.007
203. *Carrión M. C., Ruiz-Castañeda M., Espino G., Aliende C., Santos L., Rodríguez A. M., Manzano B. R., Jalón F. A., Lledós A.* Selective Catalytic Deuterium Labeling of Alcohols during a Transfer Hydrogenation Process of Ketones Using D_2O as the Only Deuterium Source. Theoretical and Experimental Demonstration of a Ru–H/D⁺ Exchange as the Key Step. *ACS Catal* 2014, 4, 1040–1053. DOI: 10.1021/cs401224g
204. *Kubas G. J.* Fundamentals of H₂ Binding and Reactivity on Transition Metals Underlying Hydrogenase Function and H₂ Production and Storage. *Chem. Rev.* 2007, 107, 4152–4205. DOI: 10.1021/cr050197j
205. *Baya M., Dub P. A., Houghton J., Daran J.-C., Belkova N. V., Shubina E. S., Epstein L. M., Lledós A., Poli R.* Investigation of the $[Cp^*Mo(PMe_3)_3H]_n^+$ (n = 0, 1) Redox Pair: Dynamic Processes on Very Different Time Scales. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 209–220. DOI: 10.1021/ic801676n
206. *Baur J., Jacobsen H., Burger P., Artus G., Berke H., Dahlenburg L.* The chemistry of new nitrosyltungsten complexes with pyridyl-functionalized phosphane ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 1411–1422.
207. *van der Zeijden A. A. H., Sontag C., Bosch W., Shklover V., Berke H., Nanz D., von Philipsborn W.* IR, Multinuclear-NMR, and Structural Studies on $[WH(CO)_2(NO)(PR_3)_2]$: cis-Influence of Phosphorus Ligands on Hydride Character. *Helv. Chim. Acta* 1991, 74, 1194–1204.
208. *Kuo L. Y., Weakley T. J. R., Awana K., Hsia C.* Aqueous «Green» Organometallic Chemistry: Structure of the Molybdocene Monohydride Used for Carbonyl Reduction in Water. *Organometallics* 2001, 20, 4969–4972. DOI: 10.1021/om0105829
209. *Caballero A., Jalón F.* Three-centre dihydrogen bond with fast interchange between proton and hydride: a very active catalyst for D⁺-H₂ exchange. *Chem. Comm.* 1998, 1879–1880. DOI: 10.1039/A803972K
210. *Henry R. M., Shoemaker R. K., DuBois D. L., DuBois M. R.* Pendant Bases as Proton Relays in Iron Hydride and Dihydrogen Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 3002–3010.
211. *Toomey H. E., Pun D., Veiros L. F., Chirik P. J.* 1,2-Addition versus σ -Bond Metathesis Reactions in Transient Bis(cyclopentadienyl)zirconium Imides: Evidence for a d⁰ Dihydrogen Complex. *Organometallics* 2008, 27, 872–879. DOI: 10.1021/om7010485
212. *Hulley E. B., Welch K. D., Appel A. M., DuBois D. L., Bullock R. M.* Rapid, Reversible Heterolytic Cleavage of Bound H₂. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 11736–11739. DOI: 10.1021/ja405755j

213. Gomez-Gallego M., Sierra M. A. Kinetic Isotope Effects in the Study of Organometallic Reaction Mechanisms. *Chem. Rev.* 2011, 111, 4857–4963.
214. Henderson R. A., Oglieve K. E. The mechanisms of protonation of $[M(h^5-C_5H_5)_2H_2]$ ($M = Mo$ or W). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993, 3431–3439. DOI: 10.1039/DT9930003431
215. Basallote M. G., Duran J., Fernandez-Trujillo M. J., Manez M. A. Kinetics of protonation of $cis-[FeH_2(dppe)_2]$: formation of the dihydrogen complex $trans-[FeH(H_2)(dppe)_2]^+$ ($dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998, 2205–2210. DOI: 10.1039/A800916C
216. Basallote M. G., Durán J., Fernández-Trujillo M. J., Mánñez M. A. Mechanisms of Reactions of Dihydrogen Complexes: Formation of $trans-[RuH(H_2)(dppe)_2]^+$ and Substitution of Coordinated Dihydrogen. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 5067–5071. DOI: 10.1021/ic9902267
217. Kovács G., Schubert G., Joó F., Pápai I. Theoretical Mechanistic Study of Rhodium(I) Phosphine-Catalyzed H/D Exchange Processes in Aqueous Solutions. *Organometallics* 2005, 24, 3059–3065. DOI: 10.1021/om0501529
218. Bai W., Lee K.-H., Tse S. K. S., Chan K. W., Lin Z., Jia G. Ruthenium-Catalyzed Deuteration of Alcohols with Deuterium Oxide. *Organometallics* 2015, 34, 3686–3698. DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00134
219. Schulz F., Sumerin V., Heikkinen S., Pedersen B., Wang C., Atsumi M., Leskelä M., Repo T., Pyykkö P., Petry W., Rieger B. Molecular Hydrogen Tweezers: Structure and Mechanisms by Neutron Diffraction, NMR, and Deuterium Labeling Studies in Solid and Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 20245–20257. DOI: 10.1021/ja206394w
220. Welch G. C., Juan R. R. S., Masuda J. D., Stephan D. W. Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation. *Science* 2006, 314, 1124–1126. DOI: 10.1126/science.1134230
221. Morris R. H. Brønsted–Lowry Acid Strength of Metal Hydride and Dihydrogen Complexes. *Chem. Rev.* 2016, 116, 8588–8654. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00695
222. Belkova N. V., Gutsul E. I., Filippov O. A., Levina V. A., Valyaev D. A., Epstein L. M., Lledós A., Shubina E. S. Intermolecular Hydrogen Bonding between Neutral Transition Metal Hydrides ($\eta^5-C_5H_5$) $M(CO)_3H$ ($M = Mo, W$) and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 3486–3487.
223. Domagala M., Grabowski S. J. Hydrocarbons as proton donors in $C-H \cdots N$ and $C-H \cdots S$ hydrogen bonds. *Chem. Phys.* 2010, 367, 1–6. DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.10.018
224. Kuejt A., Leito I., Kaljurand I., Soovaeli L., Vlasov V. M., Yagupolskii L. M., Koppel I. A. A Comprehensive Self-Consistent Spectrophotometric Acidity Scale of Neutral Brønsted Acids in Acetonitrile. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 2829–2838.
225. Jordan R. F., Norton J. R. Kinetic and Thermodynamic Acidity of Hydrido Transition-Metal Complexes. 1. Periodic trends in group 6 complexes and substituent effects in osmium complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1255–1263. DOI: 10.1021/ja00369a019
226. Skagestad V., Tilset M. Thermodynamics of heterolytic and homolytic metal-hydrogen bond cleavage reactions of 18-electron and 17-electron group 6 hydridotris(pyrazolyl)borate metal hydrides. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 5077–5083. DOI: 10.1021/ja00065a019
227. Kütt A., Tshepelevitsh S., Saame J., Lõkov M., Kaljurand I., Selberg S., Leito I. Strengths of Acids in Acetonitrile. *Eur. J. Org. Chem.* 2021, 2021, 1407–1419. DOI: 10.1002/ejoc.202001649
228. Stirling M. J., Sweeney G., MacRory K., Blacker A. J., Page M. I. The kinetics and mechanism of the organo-iridium-catalysed enantioselective reduction of imines. *Org. Biomol. Chem.* 2016, 14, 3614–3622. DOI: 10.1039/C6OB00245E
229. Levina V. A., Rossin A., Belkova N. V., Chierotti M. R., Epstein L. M., Filippov O. A., Gobetto R., Gonsalvi L., Lledós A., Shubina E. S., Zanobini F., Peruzzini M. Acid-

Base Interaction between Transition-Metal Hydrides: Dihydrogen Bonding and Dihydrogen Evolution. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2011, 50, 1367–1370.

230. *Osipova E. S., Gulyaeva E. S., Gutsul E. I., Kirkina V. A., Pavlov A. A., Nelyubina Y. V., Rossin A., Peruzzini M., Epstein L. M., Belkova N. V., Filippov O. A., Shubina E. S.* Bifunctional activation of amine-boranes by the W/Pd bimetallic analogs of «frustrated Lewis pairs». *Chem. Sci.* 2021, 12, 3682–3692. DOI: 10.1039/D0SC06114J

231. *Osipova E. S., Sedlova D. V., Gutsul E. I., Nelyubina Y. V., Dorovatovskii P. V., Epstein L. M., Filippov O. A., Shubina E. S., Belkova N. V.* Reactivity of Heterobimetallic Ion Pairs in Formic Acid Dehydrogenation. *Organometallics* 2023, 42, 2651–2660. DOI: 10.1021/acs.organomet.3c00125

232. *Mazzacano T. J., Leon N. J., Waldhart G. W., Mankad N. P.* Fundamental organometallic chemistry under bimetallic influence: driving β -hydride elimination and diverting migratory insertion at Cu and Ni. *Dalton Trans.* 2017, 46, 5518–5521. DOI: 10.1039/C6DT04533B

233. *Welch G. C., Stephan D. W.* Facile Heterolytic Cleavage of Dihydrogen by Phosphines and Boranes. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 1880–1881. DOI: 10.1021/ja067961j

234. *Stephan D. W., Erker G.* Frustrated Lewis Pair Chemistry: Development and Perspectives. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2015, 54, 6400–6441. DOI: 10.1002/anie.201409800

235. *Stephan D. W.* Frustrated Lewis Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 10018–10032. DOI: 10.1021/jacs.5b06794

236. *Paradies J.* Structure–Reactivity Relationships in Borane-Based FLP-Catalyzed Hydrogenations, Dehydrogenations, and Cycloisomerizations. *Acc. Chem. Res.* 2023, 56, 821–834. DOI: 10.1021/acs.accounts.2c00832

237. *Rocchigiani L., Ciancaleoni G., Zuccaccia C., Macchioni A.* Probing the Association of Frustrated Phosphine–Borane Lewis Pairs in Solution by NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 136, 112–115. DOI: 10.1021/ja4119169

238. *Gao S., Wu, W., Mo Y.* The B–H···H–P Dihydrogen Bonding in Ion Pair Complexes $[(CF_3)_3BH^-][HPH_{3-n}(Me)_n^+]$ ($n = 0–3$) and Its Implication in H_2 Elimination and Activation Reactions. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 8108–8117. DOI: 10.1021/jp903059w

239. *Liu L., Lukose B., Jaque P., Ensing B.* Reaction mechanism of hydrogen activation by frustrated Lewis pairs. *Green Energy & Environment* 2019, 4, 20–28. DOI: 10.1016/j.gee.2018.06.001

240. *Zaher H., Ashley A. E., Irwin M., Thompson A. L., Gutmann M. J., Kramer T., O'Hare D.* Structural and theoretical studies of intermolecular dihydrogen bonding in $[(C_6F_5)_2(C_6Cl_5)B]-HH-[TMP]$. *Chem. Comm.* 2013, 49, 9755–9757. DOI: 10.1039/c3cc45889j

241. *Rokob T. A., Bakó I., Stirling A., Hamza A., Pápai I.* Reactivity Models of Hydrogen Activation by Frustrated Lewis Pairs: Synergistic Electron Transfers or Polarization by Electric Field? *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 4425–4437. DOI: 10.1021/ja312387q

242. *Rokob T. A., Hamza A., Stirling A., Soós T., Pápai I.* Turning Frustration into Bond Activation: A Theoretical Mechanistic Study on Heterolytic Hydrogen Splitting by Frustrated Lewis Pairs. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2008, 47, 2435–2438. DOI: 10.1002/anie.200705586

243. *Becerra M., Real-Enriquez M., Espinosa-Gavilanes C., Zambrano C. H., Almeida R., Torres F. J., Rincón L.* On the thermodynamic stability of the intermolecular association between Lewis acids and Lewis bases: a DFT study. *Theor. Chem. Acc.* 2016, 135, 1–11. DOI: 10.1007/s00214-016-1829-5

244. *Mo Z., Kolychev E. L., Rit A., Campos J., Niu H., Aldridge S.* Facile Reversibility by Design: Tuning Small Molecule Capture and Activation by Single Component Frustrated Lewis Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 12227–12230. DOI: 10.1021/jacs.5b08614

245. *Gatling S. C., Jackson J. E.* Reactivity Control via Dihydrogen Bonding: Diastereoselection in Borohydride Reductions of α -Hydroxyketones. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8655–8656. DOI: 10.1021/ja991784n
246. *Chakraborty S., Lagaditis P. O., Förster M., Bielinski E. A., Hazari N., Holthausen M. C., Jones W. D., Schneider S.* Well-Defined Iron Catalysts for the Acceptorless Reversible Dehydrogenation-Hydrogenation of Alcohols and Ketones. *ACS Catal.* 2014, 4, 3994–4003. DOI: 10.1021/cs5009656
247. *Chantler V. L., Chatwin S. L., Jazzar R. F. R., Mahon M. F., Saker O., Whittlesey M. K.* Stoichiometric and catalytic reactivity of the N-heterocyclic carbene ruthenium hydride complexes [Ru(NHC)(L)(CO)HCl] and [Ru(NHC)(L)(CO)H(η^2 -BH₄)] (L = NHC, PPh₃). *Dalton Trans.* 2008, 2603–2614. DOI: 10.1039/B719373D
248. *Langer R., Iron M. A., Konstantinovski L., Diskin-Posner Y., Leitus G., Ben-David Y., Milstein D.* Iron Borohydride Pincer Complexes for the Efficient Hydrogenation of Ketones under Mild, Base-Free Conditions: Synthesis and Mechanistic Insight. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 7196–7209. DOI: 10.1002/chem.201200159
249. *Sandoval C. A., Yamaguchi Y., Ohkuma T., Kato K., Noyori R.* Solution structures and behavior of trans-RuH(η^1 -BH₄)(binap)(1,2-diamine) complexes. *Magn. Res. Chem.* 2006, 44, 66–75. DOI: 10.1002/mrc.1728
250. *Sandoval C. A., Ohkuma T., Muñiz K., Noyori R.* Mechanism of Asymmetric Hydrogenation of Ketones Catalyzed by BINAP/1,2-Diamine–Ruthenium(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 13490–13503. DOI: 10.1021/ja030272c
251. *Fung W. K., Huang X., Man M. L., Ng S. M., Hung, M. Y., Lin Z., Lau C. P.* Dihydrogen-Bond-Promoted Catalysis: Catalytic Hydration of Nitriles with the Indenylruthenium Hydride Complex (η^5 -C₉H₇)Ru(dppm)H (dppm = bis(diphenylphosphino)methane). *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 11539–11544.
252. *Yadav S., Gupta R.* Hydration of Nitriles Catalyzed by Ruthenium Complexes: Role of Dihydrogen Bonding Interactions in Promoting Base-Free Catalysis. *Inorg. Chem.* 2022, 61, 15463–15474. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02058
253. *Alig L., Fritz M., Schneider S.* First-Row Transition Metal (De)Hydrogenation Catalysis Based On Functional Pincer Ligands. *Chem. Rev.* 2019, 119, 2681–2751. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00555
254. *Ohkuma T., Ooka H., Hashiguchi S., Ikariya T., Noyori R.* Practical Enantioselective Hydrogenation of Aromatic Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 2675–2676. DOI: 10.1021/ja00114a043
255. *Haack K.-J., Hashiguchi S., Fujii A., Ikariya T., Noyori R.* The Catalyst Precursor, Catalyst, and Intermediate in the Ru^{II}-Promoted Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Ketones. *Angew. Chem. Intern. Ed. Eng.* 1997, 36, 285–288. DOI: 10.1002/anie.199702851
256. *Noyori R., Ohkuma T.* Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2001, 40, 40–73. DOI: 10.1002/1521-3773(20010105)40:1<40::AID-ANIE40>3.0.CO;2-5
257. *Noyori R., Yamakawa M., Hashiguchi S.* Metal–Ligand Bifunctional Catalysis: A Nonclassical Mechanism for Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Carbonyl Compounds. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 7931–7944. DOI: 10.1021/jo010721w
258. *Hedberg C., Källström K., Arvidsson P. I., Brandt P., Andersson, P. G.* Mechanistic Insights into the Phosphine-Free RuCp*-Diamine-Catalyzed Hydrogenation of Aryl Ketones: Experimental and Theoretical Evidence for an Alcohol-Mediated Dihydrogen Activation. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 15083–15090. DOI: 10.1021/ja051920q

259. *Dub P. A., Henson N. J., Martin R. L., Gordon J. C.* Unravelling the Mechanism of the Asymmetric Hydrogenation of Acetophenone by [RuX₂(diphosphine)(1,2-diamine)] Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 3505–3521. DOI: 10.1021/ja411374j
260. *Otsuka T., Ishii A., Dub P. A., Ikariya T.* Practical Selective Hydrogenation of α -Fluorinated Esters with Bifunctional Pincer-Type Ruthenium(II) Catalysts Leading to Fluorinated Alcohols or Fluoral Hemiacetals. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 9600–9603. DOI: 10.1021/ja403852e
261. *Smith N. E., Bernskoetter W. H., Hazari N.* The Role of Proton Shuttles in the Reversible Activation of Hydrogen via Metal–Ligand Cooperation. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 17350–17360. DOI: 10.1021/jacs.9b09062
262. *Zhang J., Leitus G., Ben-David Y., Milstein D.* Facile Conversion of Alcohols into Esters and Dihydrogen Catalyzed by New Ruthenium Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10840–10841. DOI: 10.1021/ja052862b
263. *Gunanathan C., Ben-David Y., Milstein D.* Direct Synthesis of Amides from Alcohols and Amines with Liberation of H₂. *Science* 2007, 317, 790–792. DOI: 10.1126/science.1145295
264. *Li H., Hall M. B.* Computational Mechanistic Studies on Reactions of Transition Metal Complexes with Noninnocent Pincer Ligands: Aromatization–Dearomatization or Not. *ACS Catal.* 2015, 5, 1895–1913. DOI: 10.1021/cs501875z
265. *Cho D., Ko K. C., Lee J. Y.* Catalytic Mechanism for the Ruthenium-Complex-Catalyzed Synthesis of Amides from Alcohols and Amines: A DFT Study. *Organometallics* 2013, 32, 4571–4576. DOI: 10.1021/om4005324
266. *Li H., Wang X., Wen M., Wang Z.-X.* Computational Insight into the Mechanism of Selective Imine Formation from Alcohol and Amine Catalyzed by the Ruthenium(II)-PNP Pincer Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 2012, 5011–5020. DOI: 10.1002/ejic.201200473
267. *Noyori R., Yamakawa M., Hashiguchi S.* Metal–Ligand Bifunctional Catalysis: A Nonclassical Mechanism for Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Carbonyl Compounds. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 7931–7944. DOI: 10.1021/jo010721w
268. *Gusev D. G.* Revised Mechanisms of the Catalytic Alcohol Dehydrogenation and Ester Reduction with the Milstein PNN Complex of Ruthenium. *Organometallics* 2020, 39, 258–270. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00542
269. *Gusev D. G.* Rethinking the Dehydrogenative Amide Synthesis. *ACS Catal.* 2017, 6656–6662. DOI: 10.1021/acscatal.7b02415
270. *Cui P., Spaniol T. P., Maron L., Okuda, J.* Dehydrogenation of Amine-Borane Me₂NH·BH₃ Catalyzed by a Lanthanum-Hydride Complex. *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 13437–13444. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201301732>
271. *Morris S. A., Gusev D. G.* Rethinking the Claisen–Tishchenko Reaction. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2017, 56, 6228–6231. DOI: 10.1002/anie.201611186
272. *Nguyen D. H., Trivelli X., Capet F., Swesi, Y., Favre-Régouillon A., Vanoye L., Dumeignil F., Gauvin R. M.* Deeper Mechanistic Insight into Ru Pincer-Mediated Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Alcohols: Exchanges, Intermediates, and Deactivation Species. *ACS Catal.* 2018, 8, 4719–4734. DOI: 10.1021/acscatal.8b00995
273. *Balaraman E., Gunanathan C., Zhang, J., Shimon L. J. W., Milstein D.* Efficient hydrogenation of organic carbonates, carbamates and formates indicates alternative routes to methanol based on CO₂ and CO. *Nature Chem.* 2011, 3, 609–614. DOI: 10.1038/nchem.1089
274. *Mo Z., Rit A., Campos J., Kolychev E. L., Aldridge S.* Catalytic B–N Dehydrogenation Using Frustrated Lewis Pairs: Evidence for a Chain-Growth Coupling Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 3306–3309. DOI: 10.1021/jacs.6b01170
275. *Forrest S. J., Clifton J., Fey N., Pringle P. G., Sparkes H. A., Wass D. F.* Cooperative Lewis pairs based on late transition metals: Activation of small molecules by platinum(0) and B(C₆F₅)₃. *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2015, 54, 2223–2227.

276. *Mistry K., Pringle P. G., Sparkes H. A., Wass D. F.* Transition Metal Cooperative Lewis Pairs Using Platinum(0) Diphosphine Monocarbonyl Complexes as Lewis bases. *Organometallics* 2020, 39, 468–477. DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00568

277. *Campos J.* Dihydrogen and Acetylene Activation by a Gold(I)/Platinum(0) Transition Metal Only Frustrated Lewis Pair. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 2944–2947. DOI: 10.1021/jacs.7b00491

278. *Hidalgo N., Moreno J. J., Pérez-Jiménez M., Maya C., López-Serrano J., Campos J.* Tuning Activity and Selectivity during Alkyne Activation by Gold (I)/Platinum (0) Frustrated Lewis Pairs. *Organometallics* 2020, 39, 2534–2544.

279. *Hidalgo N., Moreno J. J., Pérez-Jiménez M., Maya C., López-Serrano J., Campos J.* Evidence for Genuine Bimetallic Frustrated Lewis Pair Activation of Dihydrogen with Gold(I)/Platinum(0) Systems. *Chem. Eur. J.* 2020, 26, 5982–5993. DOI: 10.1002/chem.201905793

280. *Gulyaeva E. S., Osipova E. S., Kovalenko S. A., Filippov O. A., Belkova N. V., Vendier L., Canac Y., Shubina E. S., Valyaev D. A.* Two active species from a single metal halide precursor: a case study of highly productive Mn-catalyzed dehydrogenation of amine-boranes via intermolecular bimetallic cooperation. *Chem. Sci.* 2024, 15, 1409–1417. DOI: 10.1039/D3SC05356C

Научное издание

**Белкова Н. В., Филиппов О. А.,
Шубина Е. С., Эпштейн Л. М.**

ДИВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Художник *П. Э. Палей*
Корректоры: *А. Ю. Обод, С. О. Розанова*
Оператор электронной верстки *А. Н. Прокошенко*

Издатель – Российская академия наук
Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН)
от 13.02.2025 № 19 и распространяется бесплатно

Подписано в печать 31.10.2025.
Формат 70 × 100^{1/16}. Уч.-изд. л. 6,3. Усл. печ. л. 7,5. Тираж 300 экз. Заказ

Редакция гуманитарной литературы
ФГБУ Издательство «Наука».
630008, Новосибирск, ул. Тургенева, 167.
E-mail: rednauka@yandex.ru
<https://naukapublishers.ru>, <https://naukabooks.ru>

ФГБУ Издательство «Наука»
(Типография «Наука»)
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1