

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.
НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

Филиппов Олег Андреевич

**Водородные связи гидридов переходных металлов и
элементов главных групп: природа взаимодействия и участие в
реакциях переноса протона**

02.00.04 - Физическая химия

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 2017

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

Официальные оппоненты:

Бурейко Сергей Федорович

доктор физико-математических наук, профессор кафедры молекулярной спектроскопии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Кетков Сергей Юлиевич

доктор химических наук, заведующий лабораторией наноразмерных систем и структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

Баранин Сергей Викторович

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Карбоциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Защита диссертации состоится 15 июня 2017 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, 28. Автореферат разослан 2017 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН по адресу: 119991, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28 и на сайте: www.ineos.ac.ru

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.250.01

кандидат химических наук

Ольшевская В.А

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Водородная связь - это одно из наиболее важных природных явлений, она связывает различные области химии с физикой и биологией. В конце XX века был открыт нетрадиционный тип водородных связей (ВС) с гидридами переходных металлов и элементов главных групп – диводородные связи (ДВС, $\text{EH}\cdots\text{HX}$). Бурное развитие исследований ДВС связано с различными аспектами развития современной химии. Несомненной фундаментальной проблемой остается природа взаимодействия протонодоноров и гидридов в диводородно связанных комплексах. Реакции с миграцией протона, гидрид иона и трансформацией молекулы водорода в координационной сфере металла являются элементарными стадиями в каталитических процессах, таких как гидрирование и дегидрирование, также как в процессах получения водорода и его активации с помощью металлокомплексов. Исследования протонирования гидридов переходных металлов, проведенные до начала настоящей работы, показали, что ДВС комплексы выступают в роли ключевых интермедиатов этих процессов. Однако, такие данные для гидридов главных групп отсутствовали. Интерес к реакционной способности гидридов главных групп и, особенно, гидридов бора, возрос в самое последнее время, что связано с поиском систем для хранения водорода, с развитием водородной энергетики и созданием новых материалов с заданной структурой и свойствами. Гидриды бора, в частности амин-бораны, в настоящее время считаются наиболее перспективными объектами для хранения и получения водорода.

Несмотря на огромное внимание к природе $\text{EH}\cdots\text{HX}$ взаимодействий, в большинстве квантовохимических работ рассматриваются гомолептические гидриды элементов главных групп 2 и 3 периодов, и как следствие, отсутствует сопоставление расчетов с экспериментальными данными. Очевидно, что комплекс типа $\text{LiH}\cdots\text{H}_2\text{O}$ достаточно просто исследовать *in silico*, и практически невозможно *in vitro*.

Кроме того, хорошо известно, что гидриды переходных металлов являются источниками протона и гидрид иона, а межмолекулярные взаимодействия могли бы предшествовать гетеролитической диссоциации связи металл-водород. Поэтому исследования, посвященные изучению природы межмолекулярных взаимодействий, включающих гидриды переходных металлов и элементов главных групп, а также выяснению возможного участия ВС и ДВС комплексов в реакциях с переносом ионов водорода и выделением молекулярного водорода, являются актуальными для понимания каталитических и биохимических процессов.

Цель работы. Изучение природы водородно связанных комплексов с участием гидридов переходных металлов и элементов главных групп. Выявление факторов, влияющих на структурные, спектральные и энергетические характеристики комплексов. Установление влияния межмолекулярных взаимодействий на характер гетеролитической активации МН (EH) и ХН связей. Установление механизмов реакций с миграцией ионов водорода и выделением молекулярного водорода. Для достижения этих целей проводились систематические исследования ВС комплексов гидридов принципиально различной природы: простых гидридов элементов 13 группы, полиэдрических гидридов бора, гидридов, содержащих функциональные органические

группы (основные или кислотные) гидридов ранних и поздних переходных металлов с лигандами, делающими их не только акцепторами, но и донорами протона.

Научная новизна и практическая ценность работы.

Разработана общая методология исследования реакций с участием гидридов переходных металлов и элементов главных групп. Методология подразумевает постадийное исследование процессов переноса протона и гидрид иона с помощью сочетания спектральных методов и обязательного привлечения квантовохимических расчетов, как с целью качественного и количественного описания получаемой спектральной картины, так и с целью предсказания направления процессов, также как интермедиатов и продуктов реакций.

Разработаны новые подходы к анализу орбитальных взаимодействий в ВС комплексах гидридов, основанные на использовании множественных индикаторов электронного строения связи.

Установлено существование ранее неизвестных ДВС комплексов с участием гидридов галлия и алюминия. Впервые установлен механизм реакций переноса протона к тетрагидридам элементов 13 группы через ДВС интермедиаты. Механизм имеет концертный характер, перенос протона к гидридному лиганду и выделение водорода происходит в одну стадию через η^2 -H₂-подобное переходное состояние. Определен механизм дейтерообмена для гидридного лиганда, показано, что он имеет общий характер для гидридов переходных металлов и гидридов элементов главных групп. Установлено, что баланс энергий заполненных d-орбиталей переходного металла и связывающей σ_{MH} орбитали определяет баланс между $M \cdots H^{\delta+}$ и $H \cdots H^{\delta+}$ взаимодействиями в ВС комплексах гидридов переходных металлов, вплоть до образования связи по атому металла в присутствии гидридного лиганда. Установлено образование водородной связи между нейтральным гидридом металла, выступающим в качестве донора протона, и органическими и металлоорганическими основаниями, и участие такого водородно связанного (ВС) комплекса в качестве интермедиата депротонирования гидрида металла.

Полученные данные углубляют понимание природы водородной связи и роли водородно связанных интермедиатов в реакциях с миграцией ионов водорода. Выработанные подходы активно используются при исследовании разнообразных практически важных систем, в том числе каталитических процессов дегидрирования амин-боранов и спиртов, а также гидрирования кратных связей.

Публикации и апробация диссертационной работы. Основные результаты данного исследования опубликованы в 24 статьях, в том числе в двух обзорах и в главах двух книг, докладывались на различных конференциях (более 50 тезисов докладов), в том числе, XVIII Менделеевском конгрессе по общей и прикладной химии (Москва, 2007), XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011), Международных конференциях по металлоорганической химии ICOMC (Лиссабон, 2012, Мельбурн 2016), 18-21 Европейских конференциях по металлоорганической химии EUCOMC (2009-2015), XV-XXI Международных конференциях “Horizons in Hydrogen Bond Research” (2003-2015), 3-6 Европейских конференциях по химии бора Euroboron (2004-2013) и др.

Личный вклад автора. Все исследования, описанные в диссертации, выполнены лично автором или в сотрудничестве с коллегами, аспирантами и дипломниками лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН. Выбор темы, постановка задач и целей исследования, выбор методов исследования, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулировка научных положений и выводов, которые выносятся на защиту, принадлежат лично автору настоящей работы. В ходе выполнения диссертационной работы соискатель в качестве руководителя подготовил трех кандидатов химических наук (Цупрева В.Н. 2009, Титов А.А. 2014, Голуб И.Е. 2015).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 294 страницах машинописного текста; включает введение, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы (304 наименования), содержит 148 рисунков, 25 схем и 84 таблицы.

Работа выполнена в Лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН и РФФИ (гранты № 04-03-32456-а, 05-03-22001-НЦНИ_а, 07-03-00739-а, 08-03-00464-а, 08-03-92506-НЦНИЛ_а, 10-03-00960-а, 12-03-33018-мол_а_вед, 13-03-00604-а), РФФ 14-13-00801, грантов INTAS и ЕС.

Автор выражает бесконечную признательность своим учителям проф. Л. М. Эпштейн и проф. Е.С. Шубиной за помощь и поддержку.

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам, аспирантам и студентам Лаборатории.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

1. Диводородные связи с простыми гидридами элементов 13 группы.

В данной главе обсуждены спектральные, структурные и энергетические характеристики ДВС комплексов BH_4^- (1), AlH_4^- (2) и GaH_4^- (3) с широким набором протонодоноров.

Диводородные связи тетрагидрида GaH_4^- . Взаимодействие Bu_4NGaH_4 (3) со слабыми протонодонорами (CH_3OH , ${}^i\text{PrOH}$, $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (МФЭ), $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (ТФЭ), 4- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ (ПНА), индол) в мало полярных средах приводит к образованию диводородных связей $\text{GaH}\cdots\text{NH}$, о чем свидетельствует появление новых низкочастотных полос в области валентных колебаний протонодонора ($\nu(\text{XH})_{\text{связ}} = 3393\text{-}3224\text{ см}^{-1}$) (Таблица 1), и низкочастотное смещение валентных колебаний GaH ($\Delta\nu(\text{GaH})_{\text{связ}} \leq -40\text{ см}^{-1}$). При этом полосы $\nu(\text{GaH})$ групп, не участвующих во взаимодействии, смещаются в высокочастотную область ($\nu(\text{GaH})_{\text{своб}} = 1\text{-}4\text{ см}^{-1}$). ДВС комплексы для всех протонодоноров можно наблюдать только при низких температурах. Спектральные параметры, такие как величины смещения $\Delta\nu(\text{XH}) = \nu(\text{XH})_{\text{связ}} - \nu(\text{XH})_{\text{исх}}$, полуширины полос $\Delta\nu_{1/2}$ и интегральные интенсивности $A(\text{XH})_{\text{связ}}$, увеличиваются с ростом протонодонорной способности XH кислот (Таблица 1). При повышении температуры низкочастотные полосы νGaH исчезают и появляются полосы продуктов частичного аминолиза или алкоголиза.

Величины энтальпий ($-\Delta H^\circ$) ДВС $\text{GaH}\cdots\text{NH}$ с анионным гидридом галлия рассчитаны из корреляционных уравнений, предложенных Йогансеном для органических систем (Таблица 1). Исследуемые ДВС комплексы характеризуются водородными связями средней силы, они незначительно прочнее ДВС комплексов аниона BH_4^- с аналогичными протонодонорами.

Таблица 1. Спектральные характеристики ДВС комплексов протонодоноров с GaH_4^- .

НХ	$\nu(\text{XH})_{\text{исх}}$, см^{-1}	$\nu(\text{XH})_{\text{связ}}$, см^{-1}	$\Delta\nu(\text{XH})$, см^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$, см $^{-1}$	$A(\text{XH})_{\text{связ}} \cdot 10^4$, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{г}}$, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta\text{H}^{\circ}_{\text{д}}$, $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
индол	3473	3224	-249	132	7.33	4.4	4.5
4-NO ₂ - C ₆ H ₄ NH ₂	3509($\nu^{\text{ас}}$)	3481 ^[а]	-123 ^[б]	68 ^[в]	5.12 ^[в]	2.6	-
ⁱ PrOH	3411($\nu^{\text{с}}$)	3337 ^[а]	-212	219	-	4.0	-
CH ₃ OH	3604	3392	-226	189	6.23	4.3	4.1
FCH ₂ CH ₂ OH	3619	3393	-236	235	7.67	4.4	4.7
CF ₃ CH ₂ OH	3605	3369	-250	287	9.52	5.4	5.2

^[а] Полосы относятся к $\nu(\text{NH})_{\text{своб}}$ и $\nu(\text{NH})_{\text{связ}}$ в комплексе с монодентатной координацией анилина.

^[б] Для расчёта $\Delta\nu(\text{XH})$ в качестве $\nu(\text{XH})_{\text{исх}}$ использовалась полусумма частот свободных групп $[\nu(\text{NH})^{\text{ас}} + \nu(\text{NH})^{\text{с}}]/2$. ^[в] Для полосы 3337 см^{-1} . ^[г] - по уравнению $-\Delta\text{H}^{\circ}[\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}] = 18 \cdot |\Delta\nu[\text{см}^{-1}]| / (720 + |\Delta\nu[\text{см}^{-1}]|)$. ^[д] - по уравнению $-\Delta\text{H}^{\circ}[\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}] = 2.9 \cdot (A_{\text{связ}}^{1/2} - A_{\text{исх}}[10^4 \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}]^{1/2})$.

Протоноакцепторная способность GaH_4^- ($E_j=1.37$) GaH_4^- значительно больше, чем нейтральных гидридов бора ($E_j < 0.6$) и BH_4^- ($E_j=1.25$), т.е. протоноакцепторная способность гидридных лигандов увеличивается вниз по группе $\text{BH} < \text{GaH}$. Таким образом, впервые экспериментально охарактеризованы ДВС комплексы с тетрагидридом галлия.

Квантовохимическое исследование ДВС комплексов тетрагидридов элементов 13 группы

В данном разделе представлены результаты квантовохимического исследования структуры, электронного строения, энергии образования ДВС комплексов тетрагидридов бора, алюминия и галлия с моно- и полидентатными OH и NH протонодонорами. Исследование проведено следующими методами: функционала плотности (B3LYP), многочастичной теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка (MP2), с использованием континуальной модели растворителя (CPCM) для расчетов в среде, и с привлечением теорий электронного строения - естественных связывающих орбиталей (NBO) и атомы в молекуле (AM).

Структура. ДВС комплексы характеризуются укороченным расстоянием $\text{H} \cdots \text{H}$ ($< 2.4 \text{ \AA}$). Значения $r(\text{H} \cdots \text{H})$ коррелируют со свойствами партнеров, уменьшаясь для более кислых спиртов и более основных гидридов. Длины связи $\text{H} \cdots \text{H}$ для различных гидридов в комплексах с одним и тем же спиртом достаточно близки и уменьшаются в ряду: $\text{BH}_4 > \text{GaH}_4 > \text{AlH}_4$. В то же время кислотность протонодоноров гораздо сильнее влияет на длину межмолекулярной связи $\text{H} \cdots \text{H}$, которая для BH_4^- изменится от 1.654 к 1.553 и 1.351 \AA для CH_3OH , ТФЭ и CF_3OH , соответственно. Углы ДВС связи $\text{O}-\text{H} \cdots \text{H}(\text{E})$ близки к 180° , что характерно как для классических водородно связанных, так и для ДВС комплексов. В комплексе **1·ТФМ** $\angle \text{OH} \cdots \text{H} = 164.6^\circ$, что обусловлено геометрией тетрагидроборатного аниона. Как видно из данных Таблицы 2, анион BH_4^- характеризуется наименьшим расстоянием E-H, в результате чего расстояние между двумя гидридными лигандами составляет всего $\sim 2.0 \text{ \AA}$, поэтому протон, расположенный на расстоянии $\sim 1.3 \text{ \AA}$ от одного из гидридных лигандов, фактически вынужденно взаимодействует с соседним гидридным

водородом. Несмотря на относительно короткий второй Н···Н контакт в комплексе 1·ТФМ (2.069 Å), анализ электронного строения комплекса показывает, что вклад этого контакта по сравнению с основным не превышает 5-10%.

Таблица 2. Геометрические характеристики: расстояния Н···Н, углы ОН···Н, а также длины Е-Н и О-Н связей в ДВС комплексах и их удлинения (Δr , в скобках, относительно свободных реагентов) полученные на уровне ВЗLYP/6-311++G(d,p). Расстояния в Å, углы в градусах.

Гидрид \ ROH		CH ₃ OH	ТФЭ	CF ₃ OH
BH ₄ ⁻	r(H···H)	1.654	1.553	1.351
	∠ОН···Н	174.2	176.4	164.6
	r(B-H)	1.243 (0.005)	1.245 (0.007)	1.252 (0.014)
	r(O-H)	0.982 (0.023)	0.989 (0.025)	1.039 (0.075)
AlH ₄ ⁻	r(H···H)	1.622	1.513	1.258
	∠ОН···Н	174.0	174.8	179.2
	r(Al-H)	1.657 (0.012)	1.662 (0.017)	1.675 (0.030)
	r(O-H)	0.982 (0.023)	0.991 (0.027)	1.050 (0.086)
GaH ₄ ⁻	r(H···H)	1.628	1.520	1.269
	∠ОН···Н	174.2	175.0	178.3
	r(Ga-H)	1.638 (0.023)	1.646(0.023)	1.670 (0.047)
	r(O-H)	0.982 (0.023)	0.990 (0.026)	1.050 (0.086)

Образование ДВС комплексов Н₃ЕН⁻···НОR приводит к удлинению ОН связи протонодонора и ЕН связи гидрида, участвующих в образовании водородной связи. Удлинение (Δr) ОН и ЕН связи возрастает с увеличением протонодонорной способности спиртов в ряду: CH₃OH < CF₃CH₂OH < CF₃OH. Удлинение О-Н связи в меньшей степени зависит от центрального атома и изменяется в последовательности В < Ga ≤ Al (Таблица 2). Величина Δr (Е-Н) меньше, чем для связи О-Н, и возрастает в ряду В < Al < Ga. Длина Е-Н связей, не участвующих во взаимодействии, укорачивается при образовании комплексов.

Электронная плотность на межмолекулярной Н···Н связи охарактеризована нами с помощью нескольких методов: заселенность по Малликену, методом NBO, методом АМ согласно теории Бейдера «Атомы в молекуле», а также с помощью индексов Вайберга (Таблица 3). Для ДВС комплексов ЕН₄⁻/ROH обнаружены критические точки (3,-1) Н···Н связи (Рисунок 1). Электронная плотность (ρ_c) в критической точке колеблется от 0.025 до 0.063 а.е.. Значения Лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho_c$) и общей плотности электронной энергии ($H(r)_c$) критической точки Н···Н связи (Таблица 3), а также индексы Вайберга, интерпретируемые как порядки химической связи между атомами А и В, указывают на частично ковалентный характер ДВС комплексов.

Все характеристики распределения электронной плотности в ДВС комплексах: перенос заряда, электронная плотность (ρ_c) и Лапласиан ($\nabla^2\rho_c$) в критической точке Н···Н связи, индексы Вайберга возрастают с уменьшением расстояния Н···Н связи и изменяются в ряду В < Ga ≤ Al а также с ростом силы протонодонора.

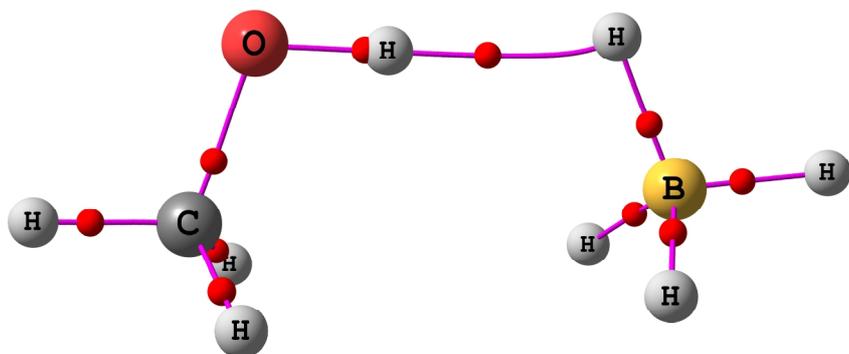


Рисунок 1. Молекулярный граф ДВС комплексов на примере комплекса BH_4^- с CH_3OH , (красные сферы: связевые критические точки (3,-1)).

Таблица 3. Перенос заряда (П.З.) от EH_4^- к молекуле спирта, заселенность по Малликену (О.Р.), индексы Вайберга $\text{H}\cdots\text{H}$ связи (ИСВ), электронная плотность (ρ_c , а.е.), ее Лапласиан ($\nabla^2\rho_c$, а.е.), общая плотность энергии электронов ($\text{H}(\mathbf{r})_c$, а.е.) и индекс заселенности (ИЗ) $\text{H}\cdots\text{H}$ связи в критической точке, для всех рассчитанных ДВС комплексов, расстояние $\text{H}\cdots\text{H}$ (в Å).

	CH_3OH			ТФЭ			CF_3OH		
	BH_4^-	AlH_4^-	GaH_4^-	BH_4^-	AlH_4^-	GaH_4^-	BH_4^-	AlH_4^-	GaH_4^-
П.З.	0.030	0.037	0.036	0.052	0.066	0.064	0.120	0.152	0.152
О.Р.	0.174	0.174	0.195	0.242	0.242	0.273	0.321	0.475	0.448
ИСВ	0.024	0.047	0.044	0.039	0.076	0.071	0.100	0.191	0.181
ρ_c	0.025	0.026	0.026	0.032	0.035	0.034	0.053	0.063	0.062
$\nabla^2\rho_c$	0.057	0.050	0.049	0.063	0.054	0.053	0.046	0.016	0.015
$\text{H}(\mathbf{r})_c$	-0.000	-0.001	-0.001	-0.002	-0.004	-0.004	-0.015	-0.023	-0.022
ИЗ	0.081	0.111	0.099	0.098	0.133	0.119	0.144	0.212	0.194
$r(\text{H}\cdots\text{H})$	1.654	1.622	1.628	1.553	1.513	1.520	1.351	1.258	1.269

Энергия ДВС комплексов. Значения ΔE_{ZPVE} , рассчитанные как разница между энергией комплекса и энергией исходных реагентов с учетом поправки на энергию нулевых колебаний (ZPVE), для GaH_4^- и AlH_4^- близки, в то время как величины ΔE_{ZPVE} для комплексов BH_4^- со всеми используемыми спиртами немного больше (Таблица 4). Значения энергии в газовой фазе находятся в диапазонах $-10.5 \div -12.7$ ккал·моль $^{-1}$ для CH_3OH , $-17.0 \div -19.3$ ккал·моль $^{-1}$ для ТФЭ и $-21.4 \div -24.9$ ккал·моль $^{-1}$ для CF_3OH . Энергия образования диводородной связи растет с увеличением кислотности спирта $\text{CH}_3\text{OH} < \text{ТФЭ} < \text{CF}_3\text{OH}$.

Таблица 4. Значения энергии ДВС комплексов (ккал·моль $^{-1}$).

	CH_3OH			ТФЭ			CF_3OH		
	BH_4^-	AlH_4^-	GaH_4^-	BH_4^-	AlH_4^-	GaH_4^-	BH_4^-	AlH_4^-	GaH_4^-
ΔE_{ZPVE}	-12.0	-10.1	-10.1	-19.0	-16.0	-16.0	-24.7	-22.2	-22.0
$\Delta E_{\text{ТГФ}}^{\text{а}}$	-3.5	-3.3	-3.0	-5.3	-5.3	-5.0	-8.9	-8.5	-8.0
$\Delta E_{\text{ТГФ}}^{\text{опт б}}$	-3.7	-3.5	-3.2	-5.4	-5.2	-5.0	-9.1	-8.6	-8.1
$E_{\text{BC}}^{\text{в}}$	-4.4	-4.4	-4.3	-6.2	-6.6	-6.4	-12.8	-15.5	-14.8
$\Delta \text{H}^\circ(\Delta \nu)^{\text{г}}$	-6.1	-6.3	-6.2	-7.2	-7.7	-7.6	-11.2	-11.8	-11.8
$\Delta \text{H}^\circ_{\text{экс}}$	-4.1		-4.3	-5.2		-5.4			

^а $\Delta E_{\text{ТГФ}}$ определена в ТГФ методом СРСМ, ^б $\Delta E_{\text{ТГФ}}^{\text{опт}}$ рассчитана в ТГФ методом СРСМ с оптимизацией исходных реагентов и комплексов в растворителе, ^в E_{BC} рассчитана согласно корреляции по данным АМ $E_{\text{BC}}[\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}] = 313.8 \cdot V(\mathbf{r})_c[\text{e}\cdot\text{a}_0^{-3}]$, ^г $-\Delta \text{H}^\circ$ получена с использованием квантовохимически определенных $\Delta \nu(\text{OH})$ по уравнению $\Delta \text{H}^\circ[\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}] = 18 \cdot |\Delta \nu[\text{см}^{-1}]| / (720 + |\Delta \nu[\text{см}^{-1}]|)$.

Эффект сольватации оказывает сильное влияние на значение энергии диводородной связи: включение в расчет полярности растворителя (ТГФ, $\epsilon=7.58$) методом CPSCM приводит к значительному уменьшению энергии взаимодействия (Таблица 4), которая становится ближе к экспериментально определенным значениям энтальпий образования ДВС тетрагидридами бора и галлия. Однако, ряды зависимости энергии от центрального атома ($B > Al \approx Ga$) не согласуются с экспериментальными величинами энтальпии образования ($B < Ga$). Таким образом, энергии $\Delta E_{эл}$, ΔE_{ZPVE} , $\Delta E_{ТГФ}$, $\Delta E_{эл}(MP2)$, полученные методами «прямого» определения ΔE из разницы в энергиях комплекса и исходных реагентов, плохо описывают энергию взаимодействия при переходе от бора к алюминию и галлию (они не только не согласуются с экспериментом, но и не коррелируют с расстоянием $H \cdots H$ связи).

Энергия $H \cdots H$ взаимодействия, рассчитанная с использованием корреляции между энергией связи (E_{BC}) и значением плотности потенциальной энергии электронов $V(r)_C$ в соответствующей критической точке (3,-1), и ее зависимости от силы протонодонора и протоноакцептора хорошо согласуются с экспериментальными данными. Энтальпии $-\Delta H^\circ(\Delta v)$, определенные из уравнения Иогансена с использованием величин $\Delta v(OH)_{расч}$, также согласуются с экспериментально определенным рядом (Таблица 4).

При переходе из газовой фазы в растворитель средней полярности (ТГФ) водородные связи ослабляются, что отражается в увеличении расстояния $H \cdots H$ на 0.02-0.12 Å. Степень ослабления (удлинения $H \cdots H$) максимальна для более прочных комплексов и коррелирует с величиной переноса заряда с основания на кислоту для GaN_4^- и AlN_4^- . Такие небольшие изменения в геометрии ДВС комплексов при оптимизации в ТГФ по сравнению с газовой фазой приводят к минимальным изменениям величин энергии комплексообразования. Различия в электронных энергиях для оптимизированных в газовой фазе ($\Delta E_{ТГФ}$, Таблица 4) и в ТГФ ($\Delta E_{ТГФ}^{opt}$, Таблица 4) комплексов не превышают 0.2 ккал·моль⁻¹.

Таким образом, с помощью квантовохимического анализа впервые охарактеризованы ДВС комплексы изоструктурных гидридов на примере тетрагидридов элементов 13 группы. Установлено качественное сходство структуры и электронного строения ДВС комплексов EN_4^- с RON , а именно, короткое расстояние $H \cdots H$, линейность фрагмента $OH \cdots H$, небольшая величина переноса заряда от EN_4^- к NOR , рост отрицательного заряда на гидридном водороде, а также более существенная чувствительность основных характеристик ДВС к силе протонодонора, чем к замене центрального атома в гидриде.

Бидентатные протонодоноры (вода и трифторметиламин) образуют с GaN_4^- комплексы с бидентатной координацией протонодонора, т.е. каждый из кислых водородов протонодонора связан с отдельным гидридным лигандом (Рисунок 2). Бидентатные комплексы характеризуются эквивалентными ДВС, углами водородной связи $XN \cdots H$ далекими от линейных (140-145°) и относительно большими расстояниями $H \cdots H$ (~2.0 Å) (Рисунок 2).

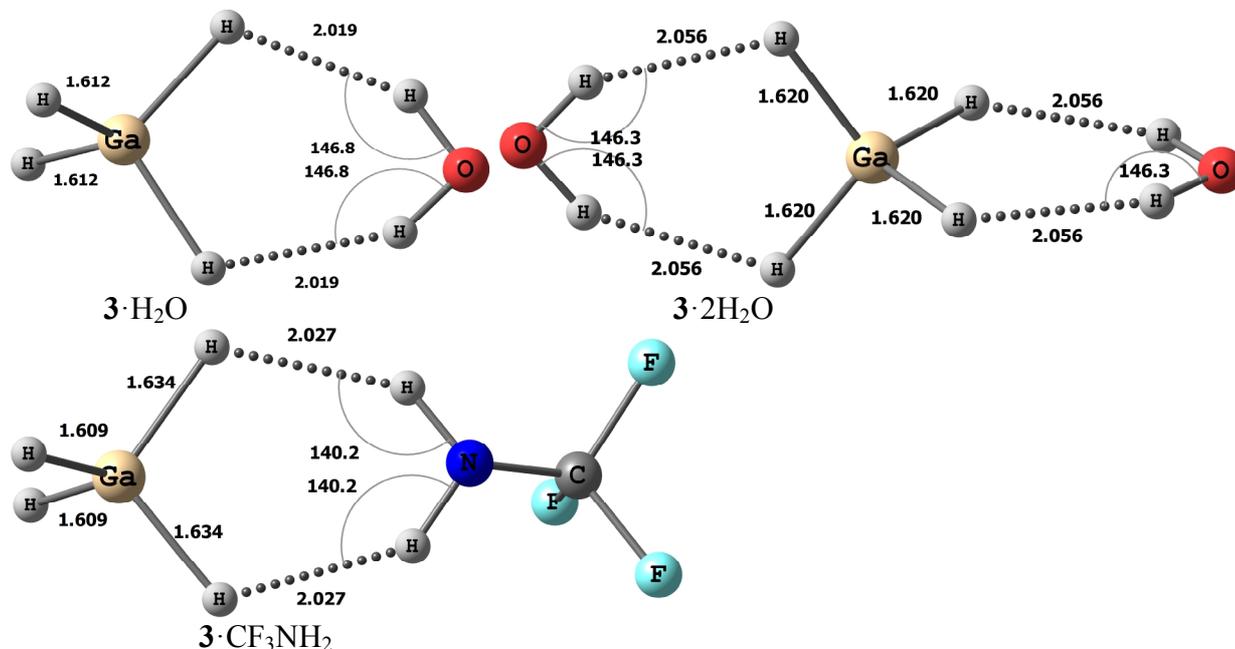


Рисунок 2. Геометрия оптимизированных хелатных ДВС комплексов GaH_4^- с бидентатными протонодонорами.

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» монодентатной координацией одной ХН группы протонодонора с одним гидридным лигандом, такая же картина наблюдается при взаимодействии 4-нитроанилина как с GaH_4^- , так и с BH_4^- ($\angle\text{XH}\cdots\text{H} = 167\text{-}174^\circ$, $r(\text{H}\cdots\text{H}) \sim 1.7 \text{ \AA}$).

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 (Таблица 5), причем такие характеристики в циклических ДВС одинаковы для всех пар взаимодействующих атомов.

Таблица 5. Энергия образования и характеристики распределения электронной плотности ДВС комплексов образуемых тетрагидридами GaH_4^- и BH_4^- с бидентатными протонодонорами.

	$3\cdot\text{H}_2\text{O}^a$	$3\cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	$3\cdot\text{CF}_3\text{NH}_2^a$	3·ПНА	1· H_2O	1· CF_3NH_2	1·ПНА
$\Delta E_{\text{эл}}$	-11.8	-22.3	-14.4	-20.1	-13.3	-16.9	-23.7
$\Delta E(\text{на Н связь})$	-5.9	-5.6	-7.2	-20.1	-13.3	-16.9	-23.7
$\Delta q_{\text{H}_{\text{связ}}}$	-0.028	-0.013	-0.033	-0.042	-0.028	-0.019	-0.019
$\Delta q_{\text{H}_{\text{своб}}}$	0.013	^b	0.016	0.009	0.006	0.014	0.017
$\Delta q(\text{H}_X)$	0.023	0.021	0.035	0.062	0.047	0.068	0.086
$\Delta q(\text{X})$	-0.058	-0.050	-0.030	0.020	-0.067	-0.033	0.023
$\Delta q(\text{E})$	0.041	0.067	0.054	0.058	0.034	0.011	0.013
ИСВ($\text{H}\cdots\text{H}$)	0.008	0.006	0.011	0.041	0.019	0.025	0.026
$\Delta\text{ИСВ}(\text{E}_{\text{связ}})$	-0.029	-0.019	-0.039	-0.084	-0.029	-0.039	-0.042
$\Delta\text{ИСВ}(\text{E}_{\text{своб}})$	0.005	^b	0.007	0.001	-0.002	-0.001	-0.004
$\Delta\text{ИСВ}(\text{XH}_{\text{связ}})$	-0.035	-0.031	-0.047	-0.113	-0.084	-0.109	-0.136

^a бидентатная координация протонодонора, ^b все гидридные лиганды связаны водородной связью

Спектроскопические характеристики диводородно связанных комплексов.

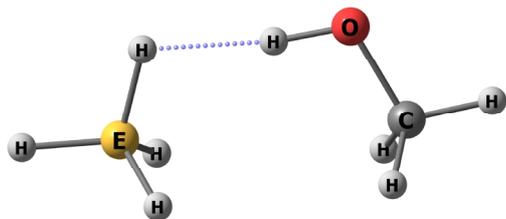
Для всех ДВС комплексов EH_4^-/ROH ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{ROH} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{ТФЭ}$) проведен расчет частот и форм нормальных колебаний с целью выявления собственных колебаний ДВС комплексов.

Расчет частот валентных колебаний EH в комплексах тетрагидридов 13 группы с OH кислотами дает картину, полностью совпадающую с экспериментально наблюдаемой. Частоты колебаний $\nu(\text{EH})$ исходных тетрагидридов A_1 и T_2 зависят от центрального атома и уменьшаются в ряду $\text{B} > \text{Ga} > \text{Al}$. Вырождение колебаний T_2 $\nu(\text{EH})$ естественным образом снимается при образовании несимметричного комплекса $\text{EH} \cdots \text{HOR}$, и в случае комплексов в ИК спектре активны все 4 колебания. Три колебания, принадлежащие гидридным лигандам не связанным с протонодонором, смещены в высокочастотную область, колебание, смещенное в низкочастотную область принадлежит EH группе, связанной диводородной связью ($\nu(\text{EH})_{\text{связ}}$).

Собственные колебания ДВС комплексов проявляются в низкочастотной области спектра ($< 720 \text{ см}^{-1}$). В этой области исходные гидридные анионы EH_4^- не имеют колебаний, в то время как для OH кислот наблюдается одна характеристичная полоса торсионного колебания $\tau(\text{OH})$ (для CH_3OH $\tau(\text{OH}) = 303 \text{ см}^{-1}$). При образовании ДВС комплексов полоса $\tau(\text{OH})$ спирта смещается в область $717 - 680 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от центрального атома (ν_7 , Таблица 6), а в низкочастотной области появляются шесть новых колебаний ($\nu_1 - \nu_6$, Таблица 6). Из них $\nu_1 - \nu_3$ имеют форму смешанных торсионных и крутильных колебания ($\tau(\text{CH}_3\text{OH}), t(\text{CH}_3), (t\text{EH}_3)$), вклад которых в РПЭ (распределение потенциальной энергии) сильно зависит от центрального атома. Колебания ν_4 и ν_5 относятся к деформационным колебаниям водородной связи ($\delta(\text{OH} \cdots \text{H}), \delta(\text{EH} \cdots \text{H})$). Колебание ν_6 является межмолекулярным высоко характеристичным валентным колебанием $\text{H} \cdots \text{H}$ связи, ν_6 (Таблица 6). Максимальная характеристичность этих колебаний найдена в случае ДВС комплекса CH_3OH с BH_4^- (РПЭ = 102%), для комплексов с гидридами Al и Ga наблюдается небольшое уменьшение характеристичности (81% для обоих комплексов). Частоты этого колебания находятся в диапазоне ниже 400 см^{-1} и уменьшаются при переходе от $\text{BH}_4^-/\text{CH}_3\text{OH}$ к соответствующему ДВС комплексу с AlH_4^- на 61 см^{-1} . Последующий переход к гидриду галлия практически не приводит к изменению частоты и РПЭ (Таблица 6).

На примере комплексов ТФЭ с EH_4^- продемонстрировано, что различия между частотами полученными методами MP2 и V3LYP небольшие ($9-18 \text{ см}^{-1}$), что согласуется с выведенными ранее для обоих методов скалирующими факторами (Таблица 7). Для учета влияния ангармоничности на частоты колебаний в низкочастотном диапазоне нами проведен расчет ангармонических частот колебаний на примере ДВС комплекса $\text{BH}_4^-/\text{ТФЭ}$. Для ТФЭ различия между частотами, рассчитанными с учетом гармонического и ангармонического приближения, составляют $\Delta\nu = 1 - 10 \text{ см}^{-1}$, то есть они меньше различий, получаемых при использовании разных методов расчета. Ангармонические частоты ν_6 , для ДВС комплекса уменьшаются на $25-28 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с частотами, полученными в гармоническом приближении. Заметим, что такие же изменения происходят с другими низкочастотными колебаниями, в которых участвуют углы и связи, содержащие легкий атом водорода.

Таблица 6. Рассчитанные методом B3LYP гармонические частоты ДВС комплексов $\text{EH}_4^-/\text{CH}_3\text{OH}$ в низкочастотной области и их отнесение согласно вкладам в РПЭ (газовая фаза).



№	ν , cm^{-1}	BH_4^-	ν , cm^{-1}	GaH_4^-	ν , cm^{-1}	AlH_4^-
		Форма (РПЭ)		Форма (РПЭ)		Форма (РПЭ)
ν_1	55	$\tau\text{CH}_3\text{OH}$ (64) τCH_3 (23)	49	$t\text{GaH}_3$ (73) δEHH (35)	33	$\delta\text{AlH}\cdots\text{H}$ (74) $\delta\text{OH}\cdots\text{H}$ (17) $t\text{AlH}_3$ (26)
ν_2	70	τBH_3 (108)	52	$t\text{GaH}_3$ (48) $\delta\text{GaH}\cdots\text{H}$ (41)	42	$t\text{CH}_3$ (33) $\tau\text{CH}_3\text{OH}$ (24)
ν_3	82	$\tau\text{CH}_3\text{OH}$ (62) τCH_3 (37)	65	$\tau\text{CH}_3\text{OH}$ (112)	60	$\tau\text{CH}_3\text{OH}$ (56) $t\text{AlH}_3$ (49)
ν_4	122	$\delta\text{BH}\cdots\text{H}$ (74) $\delta\text{OH}\cdots\text{H}$ (25)	88	$\tau\text{CH}_3\text{OH}$ (68) $\delta\text{GaH}\cdots\text{H}$ (24)	92	$\tau\text{CH}_3\text{OH}$ (42) $t\text{AlH}_3$ (33) $t\text{CH}_3$ (33)
ν_5	141	$\delta\text{OH}\cdots\text{H}$ (49) $\delta\text{BH}\cdots\text{H}$ (39)	137	$\delta\text{OH}\cdots\text{H}$ (84) $\delta\text{GaH}\cdots\text{H}$ (15)	142	$\delta\text{OH}\cdots\text{H}$ (29) $\delta\text{AlH}\cdots\text{H}$ (57)
ν_6	296	ν_σ (102)	233	ν_σ (81)	235	ν_σ (81)
ν_7	717	$\tau\text{OH}^{\text{связ}}$ (90)	671	$\tau\text{OH}^{\text{связ}}$ (61) δGaH_3 (26)	680	$\tau\text{OH}^{\text{связ}}$ (64) δAlH_3 (25)

ν : валентное, δ : деформационное, τ : торсионное, t : крутильные колебания

Увеличение протонодонорной способности кислот при переходе от CH_3OH к ТФЭ в ДВС комплексах ROH/EH_4^- приводит к высокочастотному смещению полосы ν_σ (Таблица 7), в соответствии с силовыми постоянными $\text{H}\cdots\text{H}$ связи. Например, K_{HH} для BH_4^-/ROH изменяется от 0.22 мдин/Å (ДВС комплекс с CH_3OH) до 0.35 мдин/Å (комплекс с ТФЭ). При этом наблюдается также уменьшение характеристичности колебания ν_σ (РПЭ уменьшается от 102-81 до 81-63%). В зависимости от атома металла частота и вклад растяжения $\text{H}\cdots\text{H}$ связи в РПЭ колебания ν_σ уменьшается в ряду $\text{BH}_4^- > \text{AlH}_4^- \approx \text{GaH}_4^-$ для обоих протонодоноров (Таблица 7).

Таблица 7. Рассчитанные методами MP2 и B3LYP гармонические частоты валентного колебания ν_σ (cm^{-1}), длина диводородной связи ($r(\text{H}\cdots\text{H})$, Å), и РПЭ (B3LYP) колебания ν_σ .

Гидрид \ ROH	CH_3OH ($r(\text{H}\cdots\text{H})$, Å)			$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($r(\text{H}\cdots\text{H})$, Å)		
	MP2	B3LYP	РПЭ	MP2	B3LYP	РПЭ
BH_4^-	264 (1.723)	295 (1.654)	102	339 (1.580)	338 (1.553)	84
AlH_4^-	256 (1.632)	234 (1.622)	81	308 (1.512)	285 (1.513)	63
GaH_4^-	253 (1.666)	233 (1.628)	81	299 (1.531)	281 (1.520)	61

При увеличении массы центрального атома от 11 до 80 а.е.м. наблюдается снижение частоты колебания ν_σ от 296 до 274 cm^{-1} и незначительное уменьшение характеристичности (значение РПЭ изменяется от 102 до 91).

Хорошо известно, что изотопозамещение (например, H/D, H/T) приводит к смещению полос в колебательных спектрах, которое максимально выражено в высокочастотной области для валентных колебаний с участием атомов водорода. Нас интересовало изменение частоты ν_σ при

изотопозамещении атомов водорода в молекулах спирта и гидрида. На основании модельного расчета для систем BH_4^-/ROH ($\text{ROH} = \text{CH}_3\text{OH}$, ТФЭ), в которых варьировались массы атомов водородов партнеров, показано, что основной вклад в нормальное колебание диводородной связи вносит масса атома водорода боргидрида (Рисунок 3). То есть, для экспериментальных исследований изотопного эффекта целесообразно использовать ED_4^- , а не дейтероспирт.

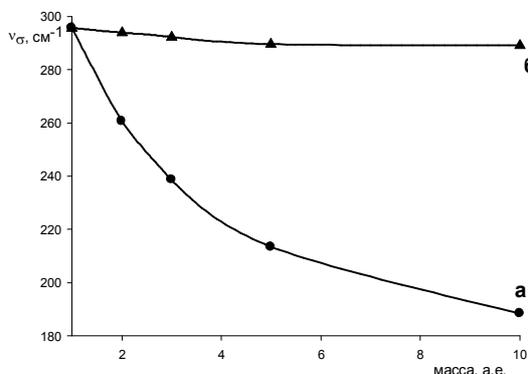


Рисунок 3. Зависимость частоты колебания $\text{H}\cdots\text{H}$ связи от варьирования массы атомов водорода, участвующих в образовании водородной связи комплекса $\text{BH}_4^-/\text{CH}_3\text{OH}$, а: H_B , б: H_O .

Таким образом, исходя из частот v_σ , рассчитанных для ДВС комплексов EH_4^- с CH_3OH и ТФЭ (Таблица 6-7), следует, что наиболее удобны для проведения экспериментального исследования гидрид с минимальной массой центрального атома (BH_4^-) и спирт с максимальной протонодонорной способностью.

Взаимодействие Bu_4NBH_4 с фторированными спиртами $\text{CFH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (МФЭ), $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (ТФЭ), $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (ГФИП) исследовалось методом ИК спектроскопии в малополярных растворителях CH_2Cl_2 и $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$. Полосы в ИК низкочастотном спектре ТФЭ в CH_2Cl_2 хорошо согласуются с расчетными данными, включающими учет влияния растворителя (СРСМ метод) (Таблица 8).

В присутствии избытка боргидрида (Рисунок 4) наблюдаются небольшие изменения положения полос деформационных колебаний ТФЭ ($\Delta\nu = 2\text{-}4 \text{ cm}^{-1}$) (полосы **1'** – **3'**, Таблица 8), исчезновение двух торсионных колебаний спирта при 388 и 330 cm^{-1} и появление двух новых колебаний 360 и 324 cm^{-1} . (Таблица 8, Рисунок 4). Первая соответствует $\nu_{\text{расч}} = 347 \text{ cm}^{-1}$ и относится к деформационным колебаниям CF_3 группы $\delta(\text{CF}_3)$ в спирте, связанном диводородной связью. Второе колебание проявляется как широкая полоса при 324 cm^{-1} и относится к собственному колебанию диводородной связи ν_σ (Таблица 8, Рисунок 4).

Таблица 8. Экспериментальные частоты колебаний ТФЭ и ТФЭ в присутствии Bu_4NBH_4 в CH_2Cl_2 и сравнение их с рассчитанными частотами колебаний ТФЭ и комплекса ТФЭ/ BH_4^- (в CH_2Cl_2 с использованием СРСМ метода).

	ТФЭ			ТФЭ/ BH_4^-		
	$\nu_{\text{эксп}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{расч}}, \text{cm}^{-1}$	отнесение	$\nu_{\text{эксп}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{расч}}, \text{cm}^{-1}$	отнесение
1	552	536	δCF_3	552	537	δCF_3
2	536	526	δCF_3	532	523	δCF_3
3	420	411	δCF_3	424	415	δCF_3
4	388	368	$\tau\text{OH}, \delta\text{CF}_3$	360	347	δCF_3
5	330	293	$\tau\text{OH}, \delta\text{CF}_3$	324	323	ν_σ

Наблюдается хорошее сходство между расчетными и экспериментальными частотами (для частот 1' – 5' различия составляют 1-15 см^{-1}).

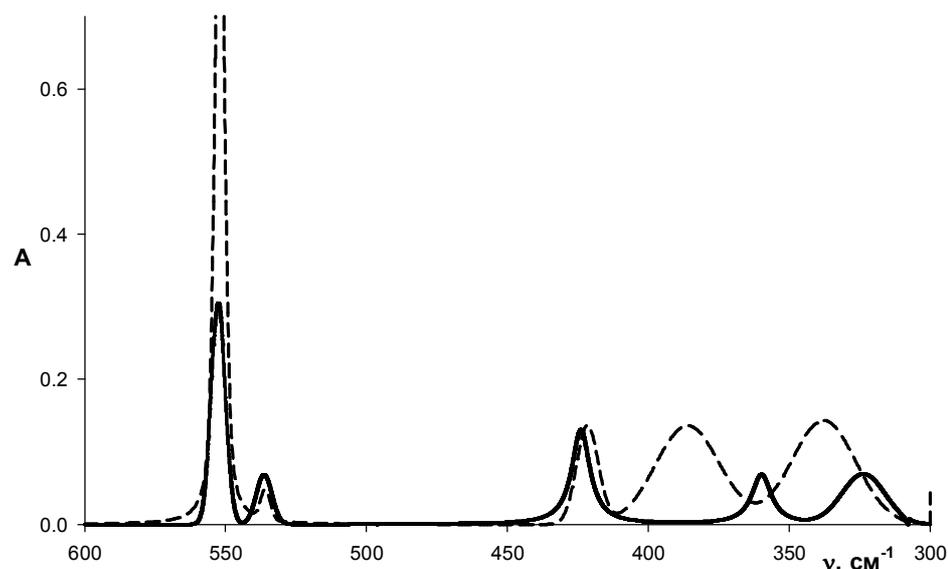


Рисунок 4. ИК спектр: ТФЭ (0.08М) (пунктирная линия) и ТФЭ в присутствии Bu_4NBH_4 (0.4М), (сплошная линия) в CH_2Cl_2 .

Интенсивность полосы ν_σ увеличивается при понижении температуры, что связано со смещением равновесия в сторону ДВС комплекса. Замена BH_4^- на BD_4^- приводит к исчезновению полосы ν_σ (324см^{-1}). К сожалению, в растворе CH_2Cl_2 наблюдение полосы $\text{BD}\dots\text{HOR}$ затруднено из-за поглощения растворителя.

Таблица 9. Спектральные ($\Delta\nu(\text{OH})$, ν_σ), термодинамические ($-\Delta\text{H}_{\text{эксп}}^\circ$) и структурные ($r\text{H}\dots\text{H}$) характеристики ДВС комплексов анионного тетрагидрида бора с различными протодонорами.

ROH	ν_σ , см^{-1} в CH_2Cl_2	$\Delta\nu(\text{OH})$	$-\Delta\text{H}_{\text{эксп}}^\circ$, ккал·моль $^{-1}$ в CH_2Cl_2	$r\text{H}\dots\text{H}$, Å
$\text{CFH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	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

Частота полосы ν_σ повышается с ростом протодонорной способности кислот, что соответствует увеличению энтальпии образования ($-\Delta\text{H}^\circ$) ДВС комплексов и согласуется с уменьшением длины связи $\text{H}\dots\text{H}$ (Таблица 9). В случае наиболее сильного протодонора – ГФИП полоса колебания ν_σ можно наблюдать только при низкой температуре (210-230 К). Повышение температуры приводит к ее исчезновению, что связано с переносом протона и выделением H_2 при образовании органилоксипроизводного.

Таким образом, квантовохимическое предсказание области проявления низкочастотных валентных межмолекулярных колебаний $\text{H}\dots\text{H}$ связи, ν_σ , ДВС комплексов EH_4^- с протодонорами, установление характеристичности и зависимости ν_σ от прочности и длины связи $\text{H}\dots\text{H}$ в расчетном исследовании помогли впервые зафиксировать и изучить это колебание экспериментально на примерах ДВС комплексов BH_4^- с фторированными спиртами.

2. Конкуренция классического и неклассических центров образования водородных связей

Исследование конкуренции между классическими и неклассическими водородными связями, также как сопоставление их структуры и спектральных характеристик проведено на примерах соединений $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3)[\text{BH}_3\text{CN}^-]$ (4) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}^-]$ (5), обладающих различными протонакцепторными центрами: гидридный водород BH группы, неподеленная пара электронов атома азота, π -плотность тройной связи CN группы. В качестве соединений, обладающих несколькими центрами образования водородных связей, использовались также OR и OH -производные клозо-декаборатного аниона $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[1\text{-OH-B}_{10}\text{H}_9]$ (6), $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]_2[2\text{-OH-B}_{10}\text{H}_9]$ (7) и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[2\text{-OEt-B}_{10}\text{H}_9]$ (8), обладающие помимо боргидридных лигандов основным центром – атомом кислорода, а также кислотным центром – протоном OH группы.

В ходе исследований экспериментально определялись энтальпия и энтропия образования ДВС и классических ВС, а также факторы основности широкого круга гидридов элементов 13 группы (Рисунок 5). Они позволили сопоставить активность различных центров образования водородных связей и проанализировать проблему их конкуренции.

Нами показано, что гидридный лиганд успешно конкурирует с атомом азота при образовании водородно связанных комплексов с анионом BH_3CN^- , несмотря на значительное различие в протонакцепторной способности двух центров (Рисунок 5). Продемонстрировано уменьшение протонакцепторных свойств BH_3 и CN^- групп в рамках одной молекулы по сравнению с незамещенными аналогами ($E_j(\text{BH}_4^-) = 1.25$ и $E_j(\text{CN}^-) = 2.00$) в результате их взаимного электронного влияния.

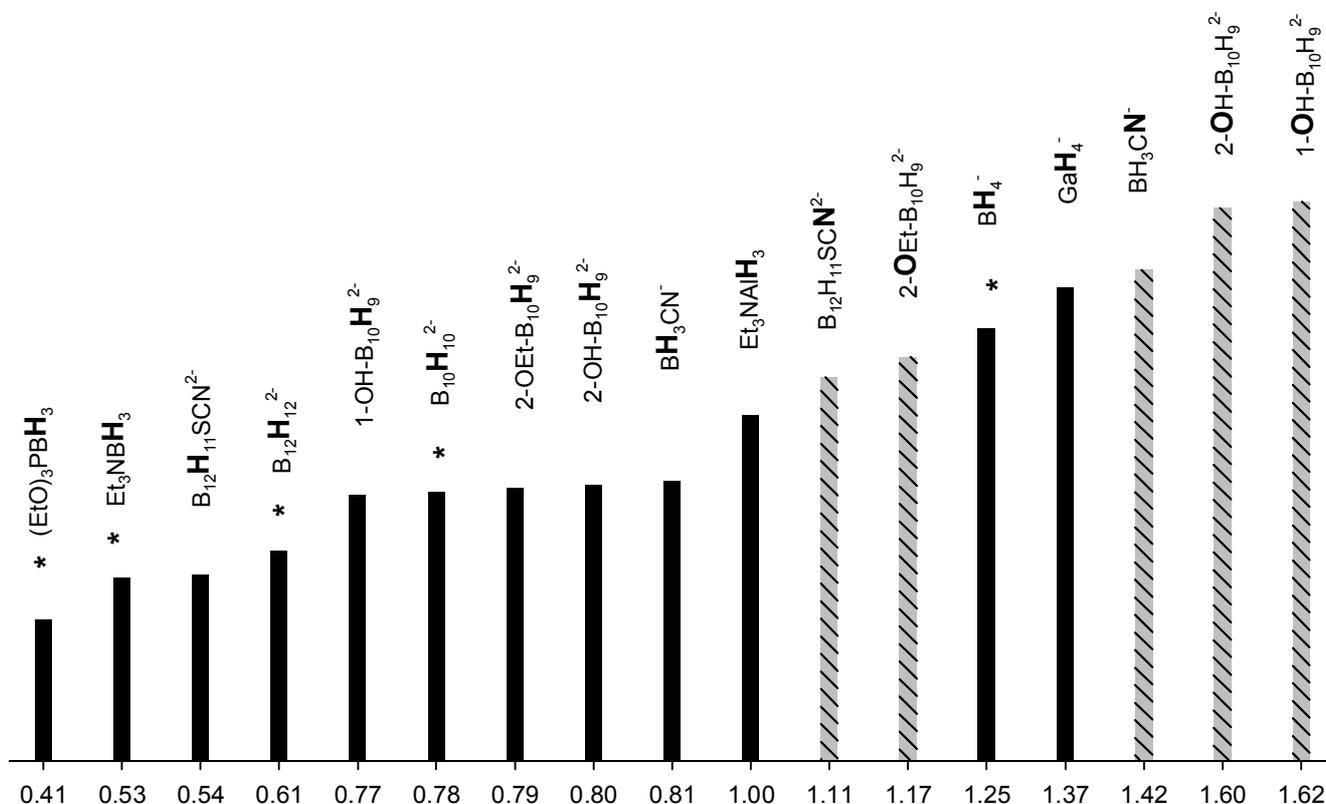


Рисунок 5. Шкала факторов основности гидридов элементов 13 группы. Заштрихованные столбцы - факторы основности классических центров замещенных гидридов; * - литературные данные.

Доказана возможность образования водородно связанных комплексов состава 1:2 с одновременным участием обоих протоноакцепторных центров и взаимное ослабление протоноакцепторной способности центров при таком типе связывания.



Отметим, что $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}]^{2-}$ также образует 2 типа ВС комплексов - с гидридным лигандом и неподеленной парой электронов атома азота. Значения $-\Delta H^\circ$ для комплексов с $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}]^{2-}$, полученные из зависимости $\ln(K_{\text{обp}})$ от $1/T$ (Рисунок 6), составляют 3.1 ± 0.3 ккал·моль⁻¹ для $[\text{BH} \cdots \text{HOR}]$ и 5.2 ± 0.3 ккал·моль⁻¹ для $[\text{N} \cdots \text{HOR}]$, $-\Delta S^\circ = 2.0 \pm 0.5$ кал·моль⁻¹·К⁻¹ и 11 ± 1 кал·моль⁻¹·К⁻¹ соответственно. Полученные значения показывают, что энтропийный фактор имеет большее влияние в случае классических ВС комплексов $\text{N} \cdots \text{HX}$. В области низких температур, где влияние энтропийного фактора уменьшено, наблюдается смещение равновесия в сторону образования классических комплексов $\text{XH} \cdots \text{NCS}[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ за счет большей энтальпии их образования. В то же время доля ДВС комплексов $\text{BH} \cdots \text{HX}$ повышается при комнатных температурах, несмотря на меньшую энтальпию образования, за счет относительно небольшой энтропии образования.

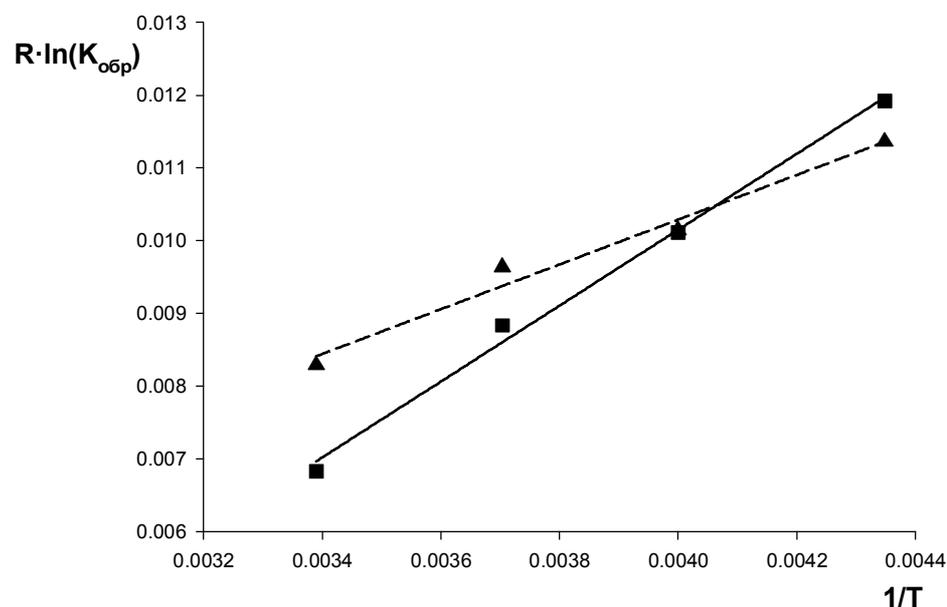


Рисунок 6. Зависимость $R \cdot \ln(K_{\text{обp}})$ от $1/T$ для $\text{BH} \cdots \text{HX}$ комплекса (▲, пунктир) и $\text{N} \cdots \text{HX}$ комплекса (■, сплошная) образуемых **5** с ПФТБ в CH_2Cl_2 ($C_5=0.013$, $C_{\text{ПФТБ}}=0.013$ моль·л⁻¹).

Конкуренция классического и неклассического протоноакцепторного центра в $[\text{OR-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ также регулируется энтропийным фактором. В отличие от $[\text{BH}_3\text{CN}]^-$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}]^{2-}$ OH и OR заместители в ($[1\text{-OH-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$, $[2\text{-OH-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ и $[2\text{-OEt-B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$) практически не влияют на основные свойства боргидридных лигандов. При этом OH-производные *клозо*-декаборат анионов образуют водородные связи как кислоты, с участием протона OH группы, и как основания, с участием неподеленной пары электронов атома кислорода и гидридного атома водорода BH группы. Установлена самоассоциация гидрокси-нонагидро-*клозо*-декаборат дианионов в растворе с образованием водородно связанных комплексов двух типов – с классическими водородными связями $[\text{O} \cdots \text{HO}]$ и диводородными связями $[\text{BH} \cdots \text{HO}]$. Возможность такого комплексообразования подтверждена результатами квантовохимического расчета.

3. ДВС комплексы триметиламин алана с моно- и бидентатными ХН-кислотами.

ИК спектральными методами установлено существование ДВС комплексов триметиламин алана (ТМАА, **10**) с ХН кислотами (CH_3OH , $i\text{PrOH}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, адамантил ацетилен, индол, 2,3,4,5,6-пентафторанилин, 2,3,5,6-тетрахлоранилин). Определены условия образования, спектральные, структурные и энергетические характеристики связей $\text{AlH}\cdots\text{HX}$. Фактор основности (E_j) гидридного лиганда для ТМАА составляет 1.0 ± 0.1 . Данные квантовохимических расчетов (B3LYP/6-311++G(d,p)) полностью согласуются с экспериментально наблюдаемой картиной – образуемые ТМАА ДВС комплексы менее прочные по сравнению с ДВС тетрагидрида алюминия с аналогичными протонодонорами. В то же время, в отличие от тетрагидридов EH_4^- , триметиламин алан характеризуется наличием кислотного центра – атома Al, и способен за счет этого образовывать комплексы с кислород содержащими протонодонорами со связью $\text{Al}\cdots\text{O}$.

С использованием ТМАА было показано образование циклического ДВС комплекса с двумя $\text{AlH}\cdots\text{HX}$ связями в системе ТМАА/ $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{HNNH}_2$. При небольшом изменении протонодонорных свойств NH кислоты и использовании пентафторанилина $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ образуется обычный ДВС комплекс с одной линейной связью $\text{AlH}\cdots\text{HX}$.

4. Строение диводородных связей с гидридами переходных металлов богатых электронами.

В разделе 1 показано качественное сходство структуры (Схема 1а) и электронного строения ДВС комплексов гидридов главных групп на примерах EH_4^-/ROH . Их характеризует короткое расстояние $\text{H}\cdots\text{H}$, линейность фрагмента $\text{OH}\cdots\text{H}$, небольшая величина переноса заряда от EH_4^- к HOR , рост отрицательного заряда на гидридном водороде, а также более значительная чувствительность основных характеристик ДВС к силе протонодонора, чем к замене центрального атома E в гидриде.

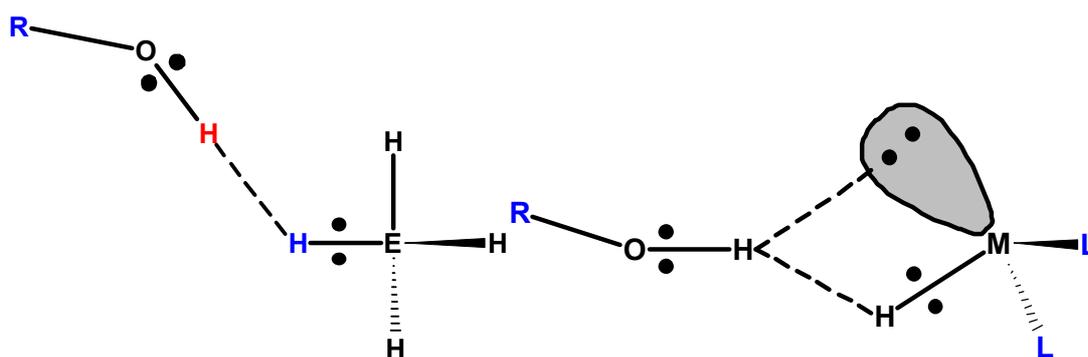


Схема 1. Структура ДВС комплекса с EH_4^- (слева), б) два потенциально возможных центра ВС в гидридах переходных металлов (справа).

Гидридные комплексы переходных металлов обладают двумя потенциальными протоноакцепторными центрами – это электроны MH связи и неподеленные пары электронов на d орбиталях атома металла. Детальное квантовохимическое исследование взаимодействия изоструктурных комплексов металлов 8 группы RP_3MH_2 (**11**) $\text{Cr}^*\text{M}(\text{dppe})\text{H}$ (**12**) с протонодонорами проведено нами для выявления участия металла в ДВС комплексах; определяющего строение и природу ВС. Нами привлекались такие методы исследования

электронного строения комплексов как «Атомы в молекулах» (АМ) и анализ натуральных связевых орбиталей (NBO). В качестве «реперной» точки «чистого» ДВС комплекса взят гидрид Cr_2NbH_3 (**13**), обладающий d^0 конфигурацией атома металла. Проведен также сравнительный анализ классических ВС комплексов пиридина и триэтиламина.

Установлено, что d -орбитали атома металла ($\text{M}\cdots\text{H}^{\delta+}$ взаимодействие) активно участвуют в образовании ДВС комплексов. Относительный вклад энергий d -орбиталей металла и связывающей σ_{MH} орбитали металла определяет баланс между $\text{M}\cdots\text{H}^{\delta+}$ и $\text{H}\cdots\text{H}^{\delta+}$ взаимодействиями в ДВС комплексах, что отражается на таких характеристиках комплексов как индексы заселенности $\text{M}\cdots\text{H}$ и $\text{H}\cdots\text{H}$ контактов, энергетические вклады донирования $\sigma_{\text{MH}} \rightarrow \sigma_{\text{OH}}^*$ и $p_{\text{M}} \rightarrow \sigma_{\text{OH}}^*$ и эллиптичность (отклонение от линейности) (Рисунок 7) перераспределение зарядов в фрагменте МН при образовании комплексов, перекрытие орбиталей $\langle p_{\text{M}} | \sigma_{\text{OH}}^* \rangle$ и $\langle \sigma_{\text{MH}} | \sigma_{\text{OH}}^* \rangle$.

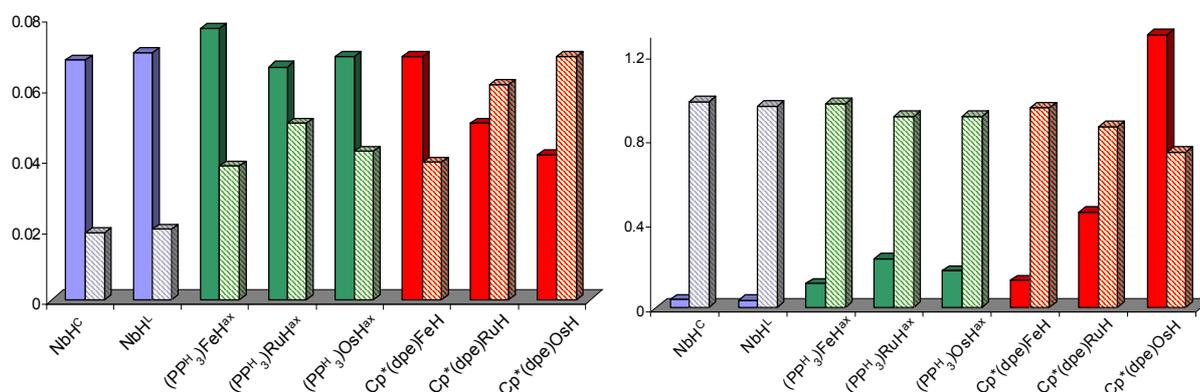


Рисунок 7. Индекс заселенности связи (ИЗ) для $\text{H}\cdots\text{H}$ (сплошные столбики) и $\text{M}\cdots\text{H}$ (штрихованные столбики) контактов в ДВС (слева). Эллиптичность ВС (сплошные столбики) и вклад донирования $p_{\text{MH}} \rightarrow \sigma_{\text{OH}}^*$ ($\text{MH}\% \cdot 10^{-2}$, штрихованные столбики) в ДВС (справа).

Увеличение относительного вклада $\text{M}\cdots\text{H}^{\delta+}$ взаимодействия при переходе от металла 3 периода (**Fe**) к 5 (**Os**) вызывает искажение геометрии ДВС с изгибанием пути водородной связи, увеличение эллиптичности (Рисунок 7, Рисунок 8). Одновременно происходит уменьшение вклада $\text{H}\cdots\text{H}^{\delta+}$ взаимодействия. В серии гидридов $\text{Cr}^*\text{MH}(\text{dprpe})$ это приводит к малой зависимости энтальпии образования комплексообразования от изменения металла вниз по группе, установленной экспериментально.

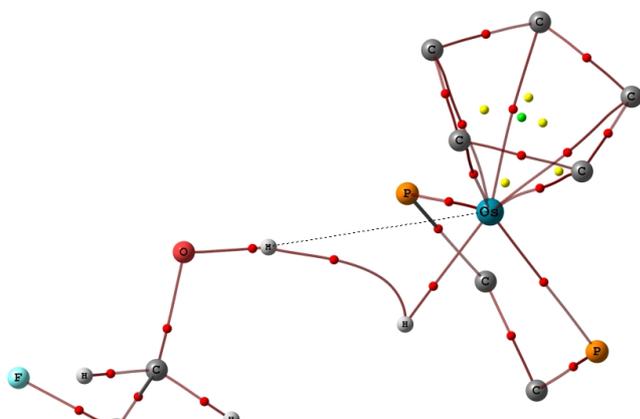


Рисунок 8. Фрагмент молекулярного графа комплекса $\text{Cr}^*\text{Os}(\text{dpe})\text{H}\cdots\text{HOR}$ (● – критическая точки связи (3,-1), ● – критические точки цикла (3,+1), ● – критические точки клетки (3,+3)).

Одним из следствий бифуркатной природы диводородных связей является значительная преактивация ХН связи протонодонора, и, как следствие, меньший барьер переноса протона. Усиление взаимодействия с атомом металла приводит к наблюдаемому экспериментально изменению строения кинетического продукта протонирования от неклассического ($\eta^2\text{-H}_2$) комплекса в случае **12-Fe** и **12-Ru** к классическому *цис*-(H)₂ для **12-Os**. Прямое образование классического полигидридного продукта, обладающего более низкой кислотностью, очевидно, влияет на поведение катионных интермедиатов в каталитическом цикле.

Образование водородных связей и перенос протона к атому металла в присутствии гидридного лиганда. Гидридный комплекс платины с тридентатным NNC-лигандом (NNC = 6-(1,1'-диметилбензил)-2,2'-бипиридин) (**14**, Схема 2) представляет собой интересный пример соединения с высокой степенью стерической доступности, как атома металла, так и гидридного лиганда.

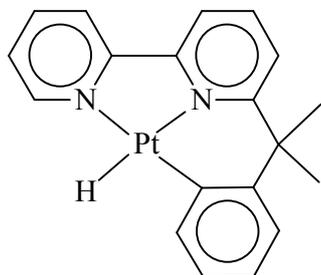
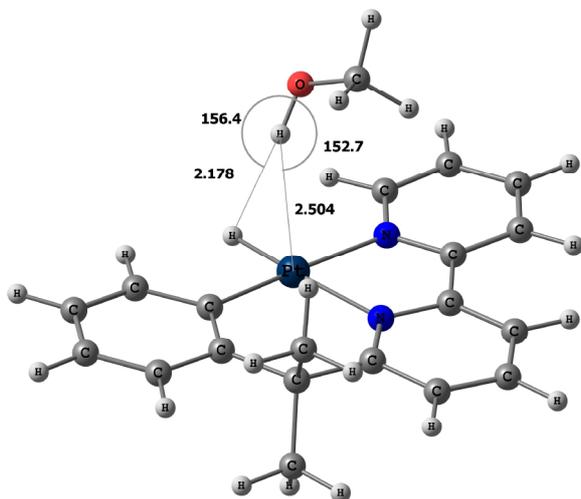


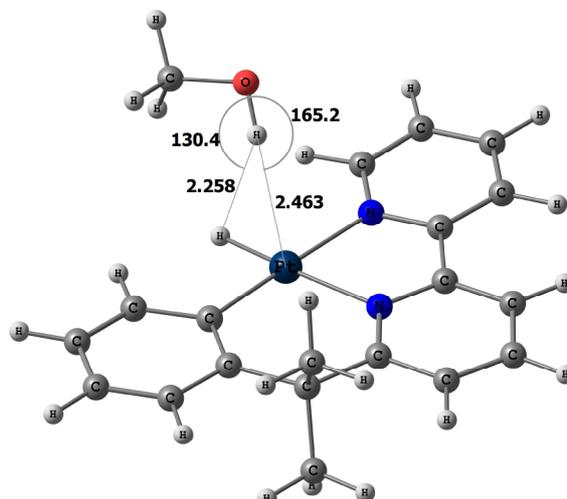
Схема 2.

Образование водородной связи протонодоноров с гидридом **14** в дихлорметане при низких температурах (200-230К) подтверждается появлением в ИК спектрах новых низкочастотных полос $\nu(\text{XH})_{\text{связ}}$ водородно связанных ХН групп. Взаимодействие гидрида **14** с избытком ГФИП при низких температурах приводит к смещению резонанса δ_{PtH} в сильное поле (на 0.3 м.д. при 210 К) и уменьшение его $T_{1\text{мин}}$ до 280 мс, что характерно для образования ДВС комплексов. Изменения времени релаксации позволяют оценить расстояние $r(\text{H}\cdots\text{H})=1.96 \text{ \AA}$. Изменения в области колебаний $\nu(\text{PtH})$ в ИК спектре **14** ($\nu(\text{PtH})^{\text{исх}} = 2146 \text{ см}^{-1}$) не характерны для образование ДВС. При добавлении 10-кратного избытка ТФЭ интенсивность полосы $\nu(\text{PtH})$ увеличивается в ~1.5 раза и ее положение смещается в высокочастотную область на 5 см^{-1} , что может свидетельствовать о значительном вкладе атома металла во взаимодействие с протонодонором.

DFT расчет на уровне M06/ccPVTZ/ccPVDZ проводился для реальной молекулы гидрида, без каких-либо ограничений и упрощений. Анализ геометрии, характеристик критических точек водородной связи и энергий орбитальных взаимодействий показал, что комплексы гидрида **14** с протонодонорами (CH_3OH , CH_3OH_2 , ТФЭ, ГФИП, ТФК) описываются как ВС комплексы с атомом металла (Рисунок 9). В случае комплексов со слабыми протонодонорами (CH_3OH , ТФЭ) наблюдается дополнительное взаимодействие с гидридным лигандом. Следует отметить, что для каждого протонодонора обнаружено по 2 конформера с немного различающимися характеристиками взаимодействий $\text{Pt}\cdots\text{H}_\text{O}$ и $\text{H}_{\text{Pt}}\cdots\text{H}_\text{O}$. Анализ топологии методом АМ показывает наличие в каждом аддукте одной критической точки (3,-1), соединяющей протон с атомом платины. Значения эллиптичности связи $\text{Pt}\cdots\text{H}_\text{O}$ ($\epsilon_{\text{ВС}}$) варьируются от 0.030 для **14**·(CH_3OH)₂_А до 0.356 в **14**·ТФК_Б. В то же время, можно отметить, что комплексы с более короткими контактами $\text{Pt}\cdots\text{H}_\text{O}$ (**14**· CH_3OH _Б, **14**·(CH_3OH)₂_А, **14**·ТФЭ_Б, **14**·ГФИП_Б, **14**·ТФК_Б) характеризуются более линейными путями водородной связи, чем их парные конформеры. При образовании аддуктов со всеми протонодонорами наблюдается корреляция между прочностью комплекса и длиной контакта $\text{Pt}\cdots\text{H}_\text{O}$.



14·CH₃OH_A



14·CH₃OH_B

Рисунок 9. Оптимизированные структуры водородно связанных комплексов гидрида **14** на примере метанола.

Таким образом, увеличение электронодонорных свойств атома металла приводит к изменению направленности водородной связи и образованию бифуркатных ДВС комплексов. Полученные расчетные результаты позволили объяснить изменение пути протонирования - прямой переход протона на атом металла с точки зрения ВС интермедиата, а также дали возможность впервые охарактеризовать водородную связь с атомом металла в присутствии гидридного лиганда.

5. Гидриды переходных металлов как доноры протона

Гидриды переходных металлов являются источником протона и гидрид ионов, следовательно, могут образовывать водородные связи не только как основания, но и как кислоты. Последнее продемонстрировано нами на примере взаимодействия гидридов $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$), **15**, с органическими основаниями (Me_3N , пиридин (Py), Os_3PO , $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ (ГМФА)).

Взаимодействие **15** с основаниями приводит к образованию водородно связанных комплексов типа $\text{MH}\cdots\text{Y}$, о чем свидетельствует появление новых низкочастотных полос гидридов **15**: $\nu(\text{MH})$ и $\nu(\text{CO})$ а также полос валентных колебаний функциональных групп оснований $\nu(\text{PO})$ в ИК спектрах растворов в гексане при низких температурах. Энтальпии образования водородно связанных комплексов $\text{MH}\cdots\text{Y}$ (2.6-3.3 ккал·моль⁻¹ для комплексов с ГМФА) характерны для слабых водородных связях, а протонодонорные способности исследуемых гидридов ($P_i = 0.44$ и 0.35 для **15-Mo** и **15-W**, соответственно) сопоставимы с протонодонорными свойствами таких СН кислот как CH_2Cl_2 ($P_i = 0.25$) и CHCl_3 ($P_i = 0.36$). Результаты квантовохимических расчетов комплексов **15/Y**, где $\text{Y} = \text{Py}, \text{Me}_3\text{N}, \text{Me}_3\text{PO}$, показали, что межмолекулярные взаимодействия $\text{MH}\cdots\text{Y}$ проявляют все свойства, характерные для водородных связей (сходная геометрия и картина перераспределения электронной плотности в комплексе).

6. Природа водородных связей, включающих гидриды металлов.

Гидриды переходных металлов могут выступать в роли кислот и оснований при образовании водородных связей. При этом, гидридный лиганд, выступающий в роли кислоты, имеет частичный положительный заряд $H^{\delta+}$, в то время как гидридные комплексы, выступающие в качестве протоноакцепторов в водородной связи, характеризуются противоположной поляризацией связи металл-водород, $M-H^{\delta-}$. Экспериментально нами показано, что комплексы $SrM(CO)_3H$ выступают в качестве доноров протона при образовании водородных связей с органическими основаниями. С другой стороны, известно, что протонирование сильными кислотами гидрида $SrW(CO)_3H$, как и многих других основных гидридных комплексов, приводит к образованию катионного дигидрида $[SrW(CO)_3(H)_2]^+$. Поэтому возникает вопрос об условиях переполяризации $M-H$ связи под воздействием межмолекулярных взаимодействий с кислотами или основаниями. Для характеристики взаимодействий $SrMH(CO)_3$ в комплексах с основанием (NMe_3) и кислотой (BH_3), а также комплексов $Sr^*M(dpe)H \cdot TФЭ$ нами использовались методы естественных орбиталей (NBO), разложение энергии взаимодействия на компоненты по методу Циглера-Раука, а также теории естественных орбиталей для химической валентности (ETS-NOCV).

В водородной связи электронное взаимодействие описывается донированием электронов с заполненной орбитали основания на разрыхляющую орбиталь $\sigma^*_{ХН}$ протонодонора, которое сопровождается увеличением положительного заряда на атоме водорода кислоты и увеличением отрицательного заряда на взаимодействующем атоме основания. В случае диводородной связи (комплексы $Sr^*M(dpe)H \cdot TФЭ$) это взаимодействие $\sigma_{MH} \rightarrow \sigma^*_{OH}$, а в случае комплекса, где гидрид выступает в роли кислоты, ($15 \cdot NMe_3$) – $n_N \rightarrow \sigma^*_{MH}$. Количественные характеристики орбитального взаимодействия приведены в Таблице 10, орбитальная компонента имеет вклад 43-52% в энергию стабилизации как $MH \cdots N$, так и $MH \cdots HO$ комплексов. Метод ETS-NOCV определяет донирование электронной плотности с неподеленной пары атома азота на орбиталь σ^*_{MH} гидридных комплексов $SrM(CO)_3H$ как основное взаимодействие в комплексах $15 \cdot NMe_3$, т.е. эти комплексы полностью соответствуют характеристикам водородно связанных комплексов, в которых гидридный лиганд выступает в роли кислоты. ДВС комплексы $Sr^*M(dpe)H \cdot TФЭ$ характеризуются аналогичным типом донирования основание-кислота, за исключением того, что в связывании участвуют два основных центра - неподеленная пара d-электронов атома металла и электроны орбитали связи σ_{MH} .

Поляризация связей OH и MH , участвующих в образовании водородно связанных комплексов, т.е. доля электронной плотности на атоме водорода ($pol(Z-H)$, Таблица 10), также отражает природу взаимодействия. В комплексах $12 \cdot TФЭ$ наблюдается *увеличение* значения $pol(M-H)$ протоноакцептора и *уменьшение* значения $pol(O-H)$ протонодонора, т.е. увеличивается кислотность $TФЭ$ и гидридность металлокомплекса. Меньшее изменение поляризации связей RuH и OsH по сравнению с FeH связано с участием атома металла в образовании ДВС комплексов, которое увеличивается при переходе от 3d к 4d и 5d металлам. Аналогичным образом в комплексах $15 \cdot NMe_3$ поляризация связи MH *уменьшается*, т.е. увеличивается кислотность гидридного лиганда, что соответствует поведению протонодонора при образовании водородной связи.

Комплексы $[M]H \cdots BH_3$ характеризуются донированием с ВЗМО-2 и ВЗМО-4 гидроксида на НСМО кислоты Льюиса. Орбиталью связи МН является ВЗМО-4 гидридного комплекса **15** (по 26% вкладов атомов Н и М в образование орбитали), ВЗМО-2 представляет собой орбиталь W. При этом геометрия комплекса – а именно значения угла М-Н \cdots В в этих комплексах существенно отклоняются от 180°, что определяется перекрыванием σ_{MN} орбитали с орбиталью углеродов циклопентаденильного лиганда с небольшим вкладом гидридной связи (10% Н и 10% σ^*_B , которая расположена перпендикулярно плоскости гидридных лигандов BH_3).

Таблица 10. Характеристики ДВС комплексов гидридов $Sr^*MH(dpe)$ (**12**) с ТФЭ, водородно связанных комплексов гидридов $SrMH(CO)_3$ (**15**) с NMe_3 , и комплексов гидридов **13** с BH_3 .

М	12-М·ТФЭ ^а			15-М·NMe ₃ ^б		15-М·BH ₃ ^б	
	Fe	Ru	Os	Mo	W	Mo	W
$\Delta E_{\text{компл}}^B$	-8.2	-8.9	-9.3	-9.2	-10.3	-16.1	-19.9
$\Delta V_{\text{элстат}}^B$	-13.4	-13.7	-14.2	-7.3	-6.2	-16.7	-18.0
$\Delta E_{\text{Паули}} + \Delta V_{\text{элстат}}^B$	3.1	2.1	1.5	-3.2	-3.6	27.2	27.4
$\Delta E_{\text{орб}}^B$	-11.3	-11.0	-10.8	-6.0	-6.7	-43.2	-47.3
% $\Delta E_{\text{орб}}^B$ ^г	46	45	43	45	52	72	72
$\Delta r(M-H), \text{Å}$	0.011	0.011	0.006	0.012	0.005	0.081	0.072
$r(H \cdots Y)^d, \text{Å}$	1.612	1.735	1.795	2.329	2.431	1.500	1.498
$\angle XH \cdots Y^d, ^\circ$	156.8	147.6	144.7	177.7	170.2	142.6	139.6
$\Delta q(M)$	+0.027	+0.003	-0.014	+0.051	+0.036	+0.137	+0.160
$\Delta q(H_M)$	-0.067	-0.060	-0.044	+0.053	+0.058	-0.122	-0.114
$\Delta q(H_O)$	0.008	0.012	0.013				
$\Delta pol(M-H), \%^e$	9.1	3.4	2.6	-4.4	-2.8	7.2	9.4
$\Delta pol(O-H), \%^e$	-2.8	-2.6	-2.7				

^а оптимизация геометрии на уровне BP86/TZP, расчет характеристик на уровне BP86/TZP; ^б оптимизация геометрии на уровне M05/6-311++G(d,p)/LanL2DZ/6-31G(d,p), расчет характеристик на уровне M05/TZP; ^в энергии в ккал·моль⁻¹; ^г % $\Delta E_{\text{орб}} = 100 \cdot \Delta E_{\text{орб}} / (\Delta E_{\text{орб}} + \Delta V_{\text{элстат}})$; ^д Y = H_О для серии гидридов **12**, N для комплексов **15**·NMe₃, B для комплексов **15**·BH₃; ^е поляризация связи ($pol(Z-H)$, в % на H) определяется как доля электронной плотности на атоме водорода, связанном с тяжелым атомом, относительно общей электронной плотности на σ_{Z-H} , Z = M или O; изменение поляризации $\Delta pol(Z-H) = pol(Z-H)^{\text{компл}} - pol(Z-H)^{\text{исх}}$.

Таким образом, низкоэнергетические взаимодействия (водородно связанные или Льюисовы комплексы) активируют вовлеченные в них связи МН и стимулируют дальнейшие превращения. При этом природа орбитальных взаимодействий в комплексе определяет реакцию переноса иона водорода: взаимодействие $\sigma_{MN} \rightarrow \sigma^*_{OH}$ ведет к переносу протона к гидриднему лиганду, $n_M \rightarrow \sigma^*_{OH}$ – к протонированию атома металла, $n_N \rightarrow \sigma^*_{MN}$ к депротонированию гидроксида металла, а $\sigma_{MN} \rightarrow n^*_B$ к переносу гидроксида к кислоте Льюиса. Изменение поляризации МН связи при образовании комплексов с кислотами Бренстеда и Льюиса имеет одинаковый характер. Поляризация связи МН увеличивается по сравнению с исходными гидроксидами в комплексах **12**·ТФЭ и **15**·BH₃, что свидетельствует об увеличении гидридного характера атома водорода, и, в предельном случае, может приводить к отрыву гидридного иона. Перенос гидроксида, как правило, не происходит из ДВС комплексов с ХН кислотами по причине более легкого разрыва ХН связи, которая также поляризована в ДВС комплексе и «подготовлена» к переносу протона с образованием катионного ди(поли)гидрида или комплекса с молекулярным водородом. Взаимодействие же с кислотами Льюиса приводит к переносу гидроксида. Уникальность поведения гидридных комплексов $SrMH(CO)_3$ определяется распределением электронной плотности связи М-Н, которая смещена в

сторону металла, но легко перераспределяется при образовании комплексов с основаниями или кислотами Льюиса.

7. Перенос протона от гидридов переходных металлов к органическим основаниям

Высокая поляризуемость связи М–Н в комплексах $\text{CrM}(\text{CO})_3\text{H}$ обуславливает легкость переноса протона, который наблюдается в гексане при взаимодействии гидридов **15** с ГМФА при низкой температуре. При низких температурах в равновесии находятся три формы: исходный гидрид **15**, водородно связанный комплекс **15**·Y и ионная пара **16**·⁺HY (Схема 3).

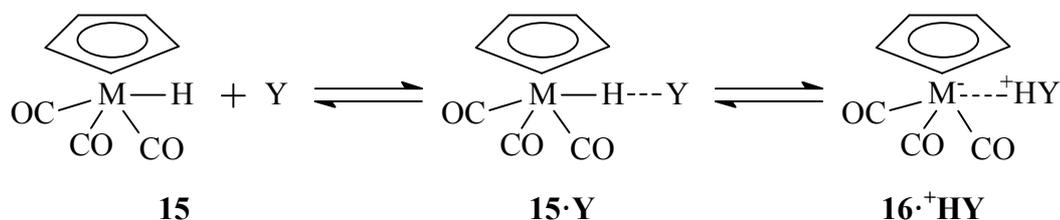


Схема 3.

Полученные экспериментально термодинамические параметры процесса переноса протона свидетельствуют о двухъямном энергетическом профиле реакции, в котором первый минимум принадлежит Н-комплексам $[\text{M}]\text{H} \cdots \text{Y}$, а второй – ионным парам $[\text{M}]^- \cdots \text{H}^+\text{Y}$ (Таблица 11).

Таблица 11. Термодинамические параметры процесса переноса протона от гидридов **15** к ГМФА в гексане.

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

^a экспериментально полученные данные; ^b данные рассчитанные по разнице между величинами $\Delta H^\circ_\Sigma / \Delta S^\circ_\Sigma$ и $\Delta H^\circ_{\text{BC}} / \Delta S^\circ_{\text{BC}}$

Водородная связь для гидрида молибдена **15-Mo** сильнее, чем для **15-W**, соответственно, первый минимум глубже. Перенос протона также более выгоден (глубина второго минимума больше) в случае гидрида молибдена **15-Mo**, что согласуется с его большей кислотностью по сравнению с гидридом вольфрама **15-W**. Такая тенденция реализуется для всех оснований.

Энергетическая диаграмма процесса переноса протона в газовой фазе (Рисунок 10а), демонстрирует довольно низкие активационные барьеры. Рассчитанные как разница энергий переходного состояния (ПС) и водородно связанного комплекса, $\Delta E_a = E_{\text{ПС}} - E_{\text{BC}}$, они составляют 8.9, 10.9, 4.7 и 6.2 ккал·моль⁻¹ для пар **15-Mo**/Py, **15-W**/Py, **15-Mo**/Me₃N и **15-W**/Me₃N, соответственно. Высота барьера в случае **15-Mo** ниже, чем для **15-W**, что объясняет его депротонирование в более мягких условиях. Барьер переноса протона к более сильному основанию, триметиламину, на 2.2 ккал·моль⁻¹ ниже, чем к пиридину. Только для самой прочной системы **15-Mo**/Me₃N ионная форма энергетически более выгодна в газовой фазе.

Для учета влияния полярности растворителей на энергии молекулярных и ионных Н-комплексов и на барьер переноса протона нами использовались квантовохимические расчеты

методом СРСМ. Полученные данные (Рисунок 10а) показывают, что при переходе от газовой фазы к раствору энергетический минимум, соответствующий водородно связанному комплексу, становится менее выраженным (ΔE_{BC} уменьшается на 4 ккал·моль⁻¹) и незначительно изменяется (в пределах 1 ккал·моль⁻¹) при смене растворителя. Второй минимум, принадлежащий ионной паре, становится более глубоким с увеличением полярности среды – образование ионных продуктов становится энергетически более предпочтительным в ряду гептан < ТГФ \approx ДХМ < ацетонитрил. Рассчитанный барьер переноса протона ($\Delta E_a = E_{ПС} - E_{BC}$) немного уменьшается (<2 ккал·моль⁻¹) при переходе от газовой фазы к раствору, достигая минимума в наиболее полярном растворителе (CH₃CN) в соответствии с ионным характером переходного состояния.

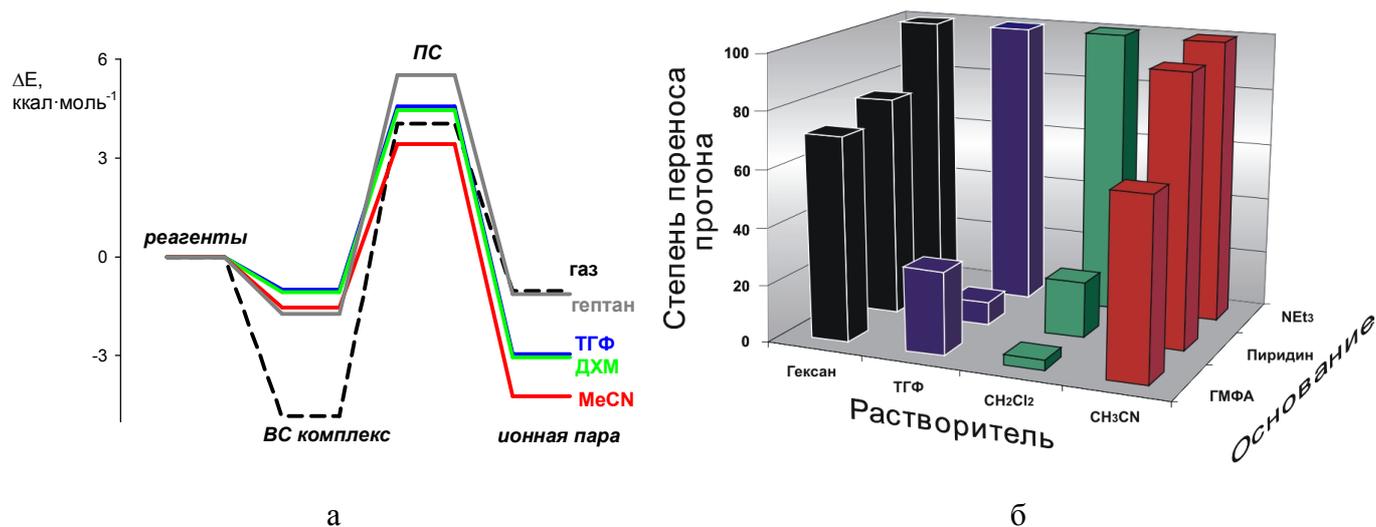


Рисунок 10. а) Энергетический профиль переноса протона от **15-Mo** к пиридину, рассчитанный в газовой фазе и различных растворителях. б) Экспериментально определенная степень переноса протона от гидрида **15-Mo** в зависимости от используемого основания и растворителя.

Проведенное спектральное исследование позволило получить количественные характеристики процесса переноса протона от гидридов **15** к основаниям в различных растворителях: степень переноса протона χ , константы равновесия $K_{\Sigma} = [M \cdots ^+NB]/([MH] \cdot [B])$ и свободные энергии реакции ΔG_{Σ} . Степень переноса протона к органическим основаниям и значения констант равновесия в зависимости от растворителя изменяется для **15/Py** в ряду ТГФ < ДХМ \ll гексан < ацетонитрил; для **15/ГМФА**: ДХМ < ТГФ \ll гексан < ацетонитрил. Для растворителей средней полярности – ТГФ и ДХМ – полученные K_{Σ} существенно меньше, чем в гексане (Рисунок 10б). Например, K_{Σ} системы **15-Mo/Py** в ДХМ (5 л·моль⁻¹) на один порядок, а в ТГФ – на два порядка (1.8 л·моль⁻¹) меньше чем в гексане (72 л·моль⁻¹). Величины K_{Σ} (или ΔG_{Σ}) зависят от природы основания: в ТГФ K_{Σ} **15/ГМФА** > **15/Py**, а в ДХМ **15/ГМФА** < **15/Py**. В первом случае ряд коррелирует с уменьшением протоноакцепторной способности оснований В (E_j); в последнем с увеличением кислотности сопряженных кислот ($pK_a(BH^+)$). Таким образом, растворители средней полярности, способные к образованию ВС, конкурируют с основным процессом, идущим через ВС $MH \cdots Y$, ослабляя перенос протона в сравнении с неполярным гексаном. Анализ Схемы 4 позволил объяснить эффекты сольватации в разных средах водородными связями между растворителем и участниками реакции на различных стадиях.

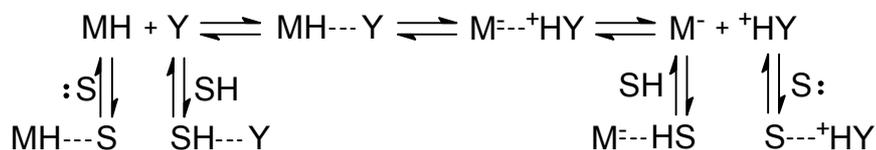


Схема 4.

8. Механизм переноса протона к гидридам элементов 13 группы

В данном разделе представлены результаты квантовохимического исследования механизма переноса протона к анионным тетрагидридам элементов 13 группы через диводородно связанные интермедиаты. Механизм реакции перехода протона исследовался на примере взаимодействия EH_4^- ($\text{E}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) с CH_3OH , ТФЭ и CF_3OH в качестве протонодоноров.

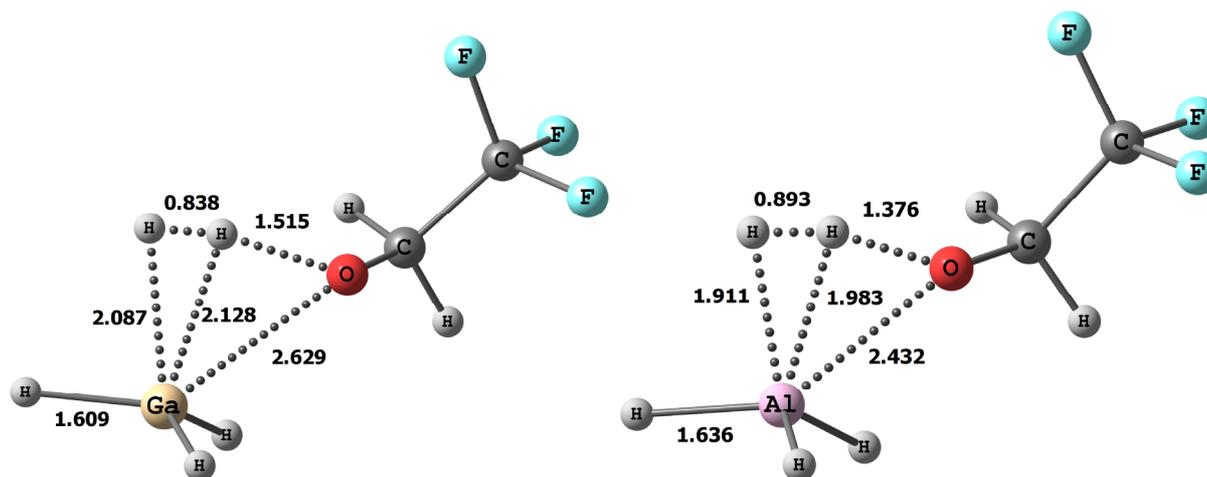


Рисунок 11. Структура переходных состояний реакции алкохолиза гидридов GaH_4^- (слева) и AlH_4^- (справа) с ТФЭ.

ДВС комплексы, описанные в главе 1, являются интермедиатами этого процесса. Перенос протона имеет общий характер для всех исследованных систем, за исключением протонирования BH_4^- с помощью CF_3OH , и происходит в одну стадию, т.е. перенос протона и элиминирование молекулы водорода протекают синхронно.

Переходные состояния могут быть представлены как комплексы с молекулярным водородом, (Рисунок 11), это подтверждается расстоянием $\text{H} \cdots \text{H}$ связи, лежащем в диапазоне между 0.769 и 0.981 Å (Таблица 12).

Продукты реакции могут быть представлены как Ван-дер-ваальсовы комплексы $[\text{H}_3\text{EOR}^-] \cdots \text{H}_2$, характеризующиеся слабым взаимодействием между H_2 и атомом кислорода (Рисунок 12), и имеют общее строение для всех трех элементов. Длины связей $\text{E}-\text{H}$ уменьшаются по сравнению с исходным гидридом, длина связи $\text{E}-\text{O}$ увеличивается в ряду: $\text{B} < \text{Al} < \text{Ga}$. Ее значения находятся в диапазоне от 1.511 до 1.930 Å для CH_3OH , от 1.529 до 1.953 Å для ТФЭ, от 1.598 до 2.031 Å для CF_3OH . Расстояние $\text{O} \cdots \text{H}_2$ изменяется в диапазоне 2.145 ÷ 2.843 Å, что очень близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов (2.6-2.8 Å).

Таблица 12. Геометрические параметры (расстояния в Å) переходных состояний (ПС) для реакций EH_4^- с протодонорами.

Гидрид	CH_3OH			ТФЭ			CF_3OH		
	$\text{H}\cdots\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{E}$	$\text{H}\cdots\text{O}/$ $\text{E}\cdots\text{O}$	$\text{H}\cdots\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{E}$	$\text{H}\cdots\text{O}/$ $\text{E}\cdots\text{O}$	$\text{H}\cdots\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{E}$	$\text{H}\cdots\text{O}/$ $\text{E}\cdots\text{O}$
BH_4^-	0.838	2.227 2.178	1.535/ 2.681	0.793	2.287 2.249	1.721/ 2.832	0.891(ПС1)	1.310	1.467/ 3.010
							0.755(ПС2)	2.584	2.132/ 3.284
AlH_4^-	0.981	1.962 1.989	1.244/ 2.232	0.893	1.911 1.983	1.376/ 2.432	0.780	2.080 1.990	1.802/ 2.877
GaH_4^-	0.921	2.131 2.130	1.325/ 2.444	0.838	2.087 2.128	1.515/ 2.629	0.769	2.188 2.299	1.857/ 3.028

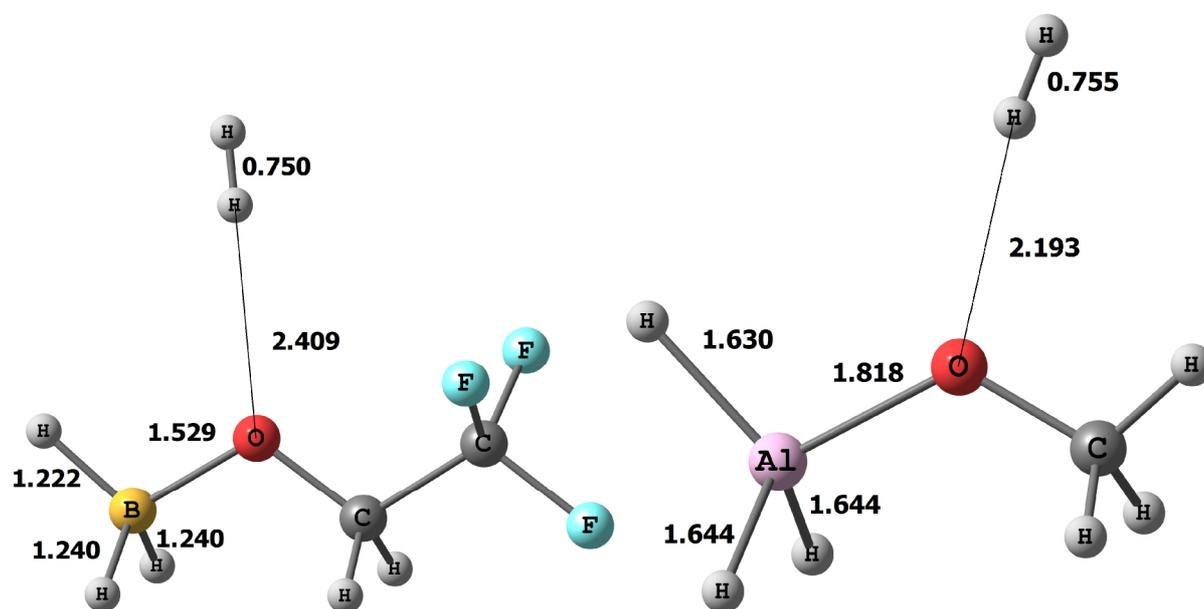


Рисунок 12. Структура продуктов реакции алкоголиза на примере $\text{BH}_4^-/\text{ТФЭ}$ (слева) и $\text{AlH}_4^-/\text{CH}_3\text{OH}$ (справа).

Энергетический профиль реакции между BH_4^- и CF_3OH кардинально отличается от рассмотренного однобарьерного процесса. Первый интермедиат реакции - это ДВС комплекс $\mathbf{1}\cdot\text{CF}_3\text{OH}$, аналогичный остальным EH_4^-/ROH (Рисунок 13). Однако, при переносе протона от ROH образуется $(\eta^2\text{-H}_2)\text{BH}_3$ интермедиат, координированный с анионом спирта. Интермедиат $\mathbf{1}\cdot\text{CF}_3\text{OH_ИНТ}$ имеет строение боргидридного фрагмента аналогичное свободной молекуле $(\eta^2\text{-H}_2)\text{BH}_3$ (Рисунок 13). Активационный барьер стадии невысок, составляя всего $4.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Вторая стадия процесса протекает по механизму замены лиганда, т.е. H_2 замещается алкокси группой с выделением водорода и образованием конечного продукта - трифторметилата бора. Активационный барьер этой стадии составляет $14.4 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

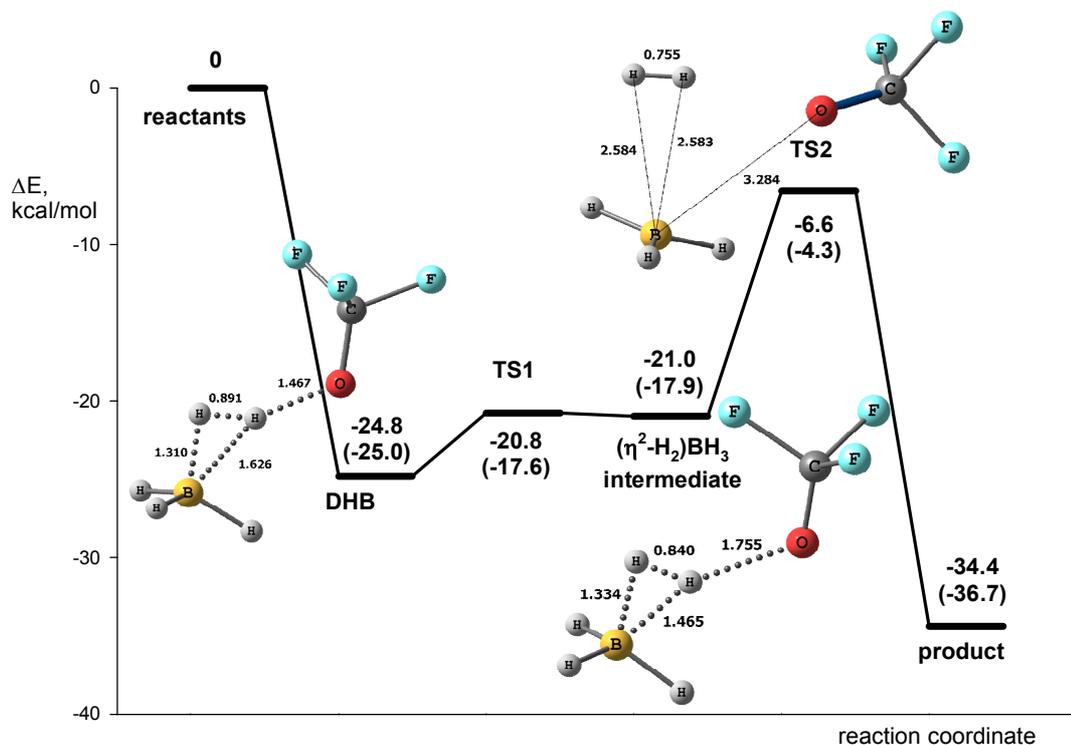


Рисунок 13. Энергетический профиль реакции BH_4^- с CF_3OH , структуры переходных состояний и $\eta^2\text{-H}_2$ интермедиата. Электронные энергии относительно исходных реагентов определены методами V3LYP и MP2 (в скобках).

Для учета влияния растворителя энергии исходных реагентов, ДВС комплексов, переходных состояний и продуктов реакции рассчитаны в ТГФ методом CPCM. Растворитель дестабилизирует все частицы (ДВС, ПС и продукты) относительно исходных реагентов (суммы энергий $\text{EH}_4^- + \text{ROH}$, Рисунок 14).

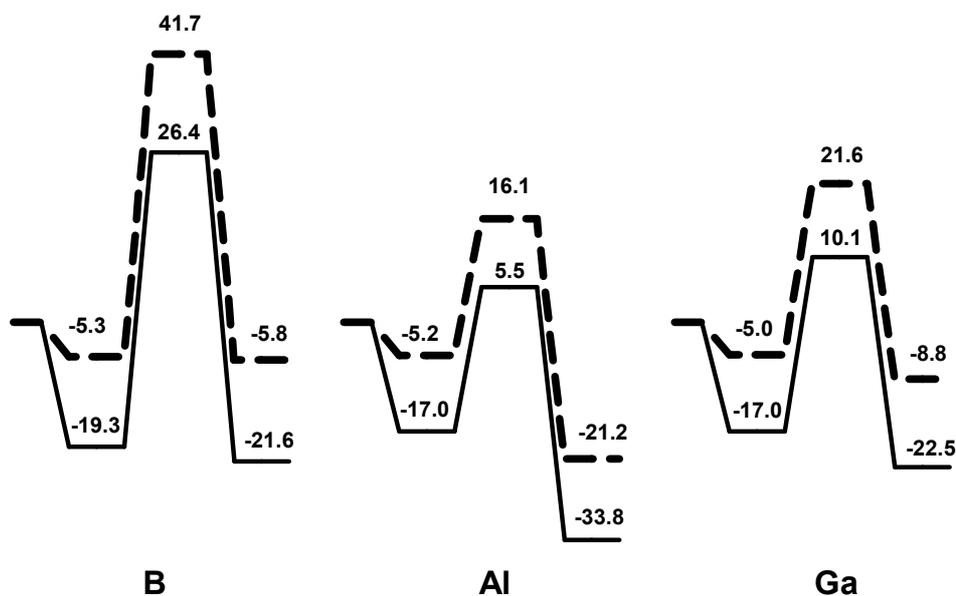


Рисунок 14. Энергетические профили (ΔE , $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) реакции EH_4^- с ТФЭ в газовой фазе (сплошные линии) и в ТГФ (пунктирные линии).

Барьеры активации обратных процессов существенно выше, чем для прямых процессов, особенно для галлия и алюминия, делая реакцию перехода протона необратимой; при этом влияние растворителя на барьеры активации обратных процессов также невелико.

При рассмотрении механизма дальнейшего протонирования (замещения трех оставшихся гидридных лигандов) показано, что профиль протонирования имеет нисходящий пилообразный вид (Рисунок 15). Скорость лимитирующей стадией является первый перенос протона, при этом диводородно связанный интермедиат предшествует активации В–Н и О–Н связей. В ходе реакции алкоголиза, происходит выделение водорода и образование алкоксиборатов $[(RO)_nBH_{(4-n)}]^-$ ($n=1-3$), каждое замещение в них приводит к значительному снижению барьера активации за счёт уменьшения энергии разрыва В–Н связи (гидридодонорной способности).

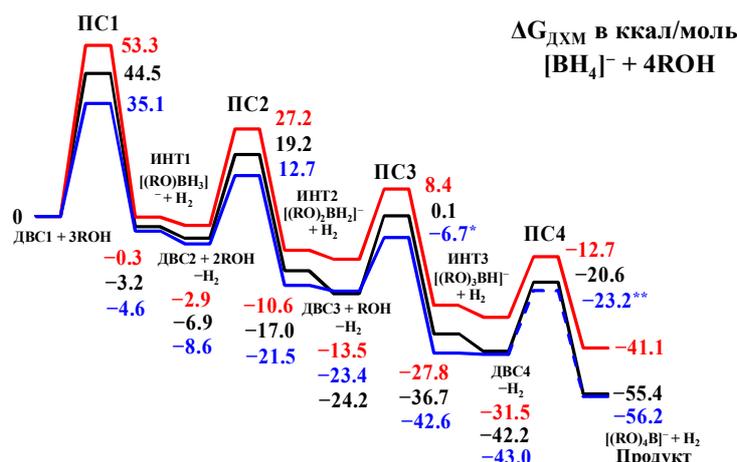


Рисунок 15. Энергетически профиль постадийного переноса протона к BH_4^- от CH_3OH (красный), ТФЭ (черный) и ГФИП (синий). Свободные энергии в растворителе получены методом M06/6-311++G(d,p) и приведены относительно ДВС комплексов.

Особенности механизма протонирования триметиламин алана.

Механизм реакции перехода протона к триметиламин алану (10) исследован с помощью квантовохимических расчетов. Взаимодействие ТМАА с метанолом и ТФЭ приводит к двум различным по энергии аддуктам (ДВС и комплексы Льюиса), которые могут выступать в роли интермедиатов реакции. Таким образом принципиально возможны два пути перехода протона: первый (путь А) начинается с ДВС комплекса ($10 \cdot CH_3OH_A$ или $10 \cdot TФЭ_A$), второй (путь В) – с комплекса Льюиса ($10 \cdot CH_3OH_B$ или $10 \cdot TФЭ_B$) (Схема 5).

Для сильного протонодонора – CF_3OH , а также для NH и CN кислот в расчетах были найдены только локальные минимумы соответствующие ДВС комплексам. Перенос протона при взаимодействии ТМАА с CF_3OH и пирролом происходит аналогично EH_4^- анионам через ДВС комплексы (Схема 5a). ПС реакции характеризуется коротким расстоянием $H \cdots H$ связи в образующемся диводородном лиганде, для слабого протонодонора это расстояние существенно длиннее чем для сильного. Обратная зависимость наблюдается для расстояния $Al \cdots X$ ($X=N, O$).

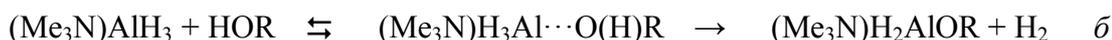


Схема 5. Два пути протонирования триметиламин алана.

Два переходных состояния: одно для пути через ДВС и второе для пути через комплекс Льюиса, найдены для реакции перехода протона с CH_3OH и ТФЭ. Геометрии переходных состояний для реакции ТМАА с метанолом ($\text{ПС10}\cdot\text{CH}_3\text{OH_A}$ и $\text{ПС10}\cdot\text{CH}_3\text{OH_B}$) представлены на Рисунке 16.

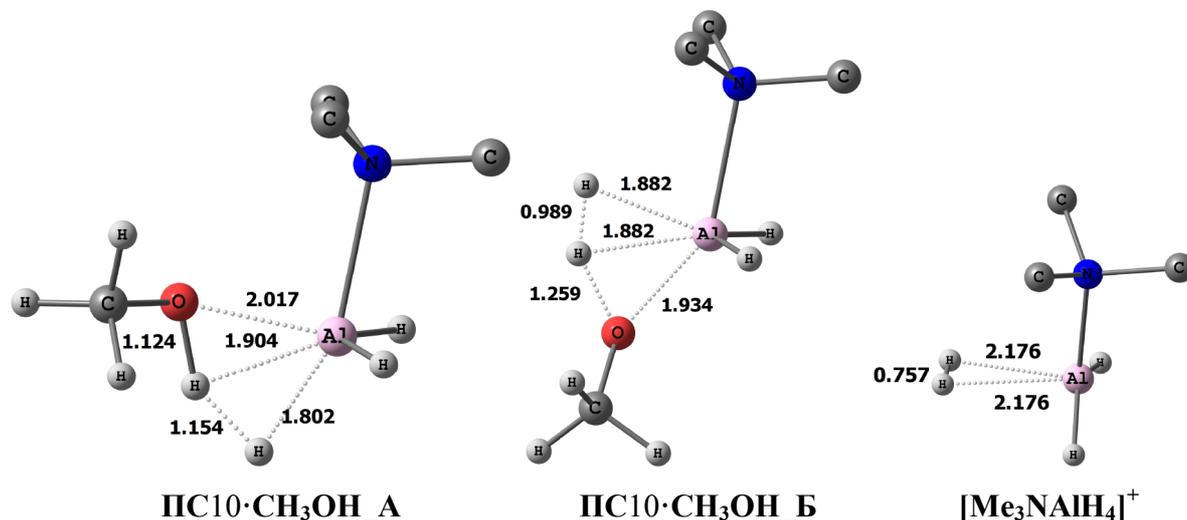


Рисунок 16. Переходные состояния переноса протона к ТМАА из ДВС комплекса с CH_3OH ($\text{ПС10}\cdot\text{CH}_3\text{OH_A}$, слева), из Льюисова комплекса с CH_3OH ($\text{ПС10}\cdot\text{CH}_3\text{OH_B}$, в центре) и структура протонированного ТМАА $[\text{Me}_3\text{NAlH}_4]^+$ (справа) (атомы водорода NMe_3 лиганда не показаны).

Несмотря на различную природу ДВС комплексов и комплексов Льюиса, геометрии переходных состояний для обоих путей схожи, различаясь лишь взаимным расположением фрагментов H_2 и OR относительно плоскости алюмогидридного фрагмента: в $\text{ПС10}\cdot\text{CH}_3\text{OH_A}$ OR лиганд расположен в плоскости, противоположной группе NMe_3 , в $\text{ПС10}\cdot\text{CH}_3\text{OH_B}$ – в плоскости группы NMe_3 , обратная картина наблюдается для H_2 лиганда.

Оптимизация систем ТМАА/ $(\text{CH}_3\text{OH})_2$ приводит к двум комплексам (Рисунок 17). Если вторая молекула CH_3OH взаимодействует только с первой молекулой спирта, наличие такого метанольного димера ($10\cdot 2\text{CH}_3\text{OH_A}$, Рисунок 17) приводит к усилению ДВС комплекса (расстояние $\text{H}\cdots\text{H}$ укорачивается на 0.071 \AA , энергия взаимодействия повышается на $7.4 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Помимо традиционной структуры ВС комплекса с димером метанола, получен второй минимум, соответствующий комплексу с шестичленным циклу через 3 новые связи (классическая водородная связь в димере метанола, ДВС $\text{OH}\cdots\text{NAl}$ и $\text{Al}\cdots\text{O}$) ($10\cdot 2\text{CH}_3\text{OH_B}$, Рисунок 17). Образование такого циклического комплекса на $1.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ более выгодно, чем для $10\cdot 2\text{CH}_3\text{OH_A}$, при этом значение энергии кооперативного эффекта увеличивается в два раза при переходе от $10\cdot 2\text{CH}_3\text{OH_A}$ к $10\cdot 2\text{CH}_3\text{OH_B}$. Попытки найти на ППЭ комплексы, в которых две молекулы CH_3OH независимо взаимодействовали бы с двумя центрами (гидрид и атом Al) или кооперативный комплекс по атому алюминия, без взаимодействия с гидридным лигандом, приводили к описанным выше локальным минимумам.

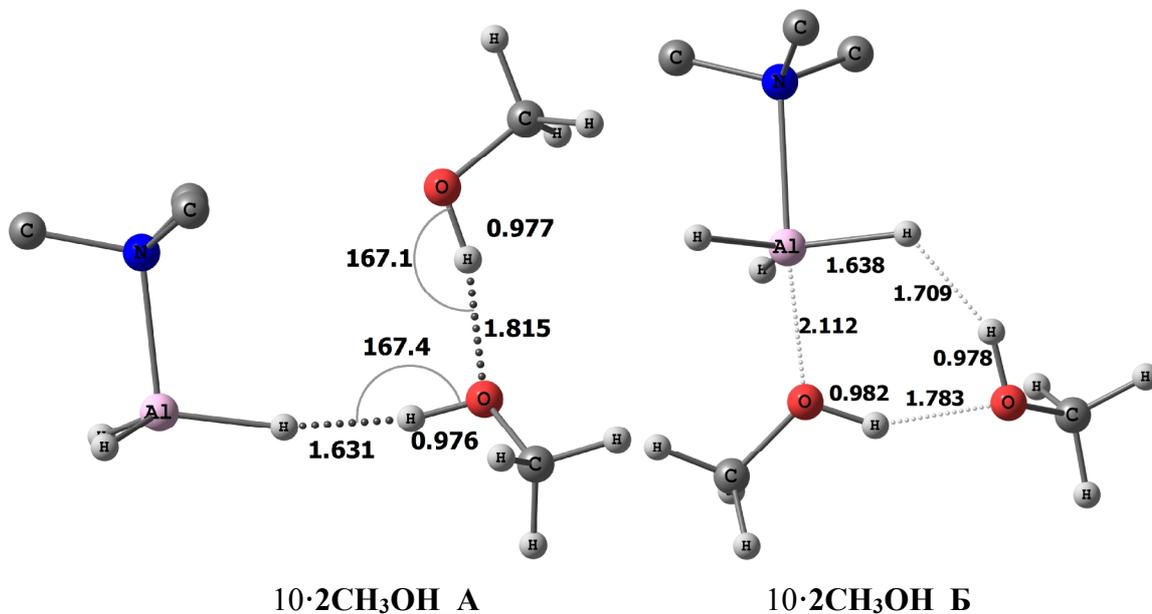


Рисунок 17. Комплексы ТМАО с двумя молекулами метанола: кооперативный ДВС комплекс 10·2CH₃OH_A (слева) и циклический комплекс 10·2CH₃OH_B (справа). Атомы водорода NMe₃ лиганда не показаны.

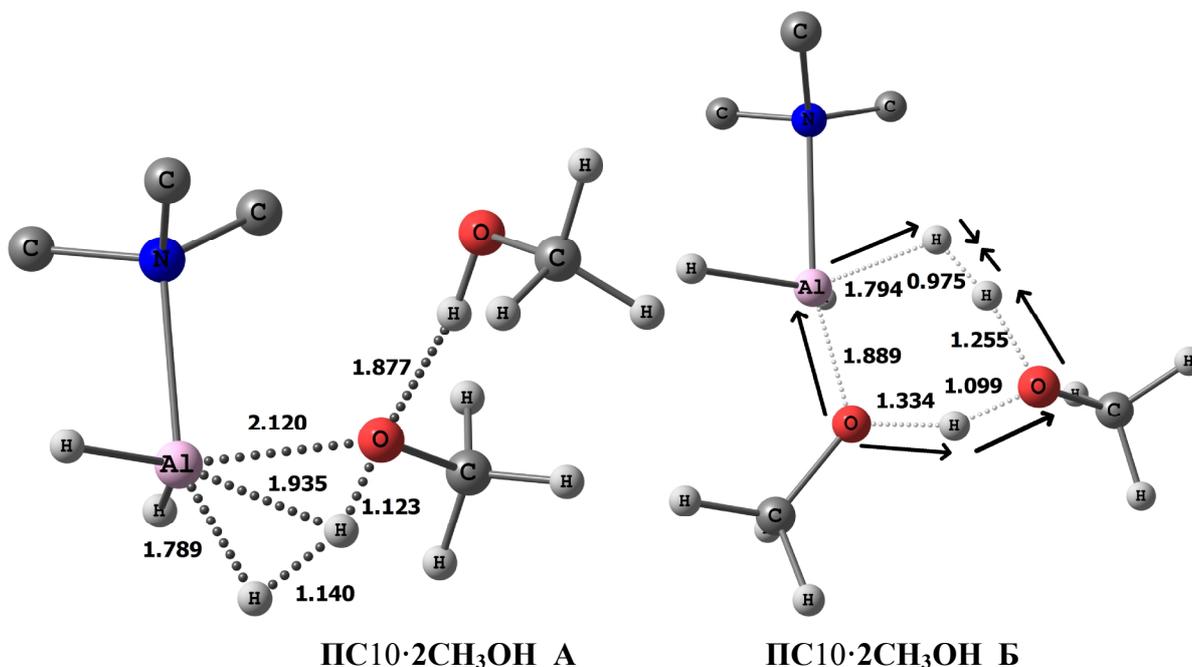


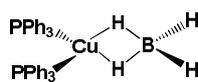
Рисунок 18. Переходные состояние переноса протона к ТМАО через кооперативный ДВС комплекс 10·2CH₃OH_A (слева) и циклический комплекс 10·2CH₃OH_B (справа). Стрелками указаны направления движения атомов в процессе реакции. Атомы водорода NMe₃ лиганда не показаны.

Оба этих комплекса являются интермедиатами реакции протонирования ТМАО в избытке спирта. Переход протона от метанола через интермедиат 10·2CH₃OH_A протекает по тому же механизму, что и через ДВС комплекса 10·CH₃OH_A. Переход протона через циклический интермедиат 10·2CH₃OH_B протекает следующим образом: новая связь Al-O образуется с молекулой ROH, изначально взаимодействующей с атомом Al, в то время как протон от диводородно связанной молекулы CH₃OH переходит к гидриду с образованием молекулы диводорода. Вторая молекула метанола выступает в роли бифункционального катализатора,

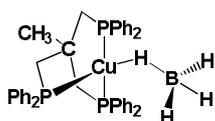
переноса протон к гидриду и принимая протон от молекулы метанола, связанной с атомом Al. Весь этот процесс протекает в одну стадию через кооперативное шестичленное переходное состояние (**ПС10·2СН₃ОН_Б**, Рисунок 18). Барьер активации процесса, протекающего через **ПС10·2СН₃ОН_А**, незначительно выше, чем через **ПС10·СН₃ОН_А** (19.6 и 17.4 ккал·моль⁻¹, соответственно), существенное понижение барьера активации наблюдается для реакции через **ПС10·2СН₃ОН_Б** ($\Delta E^\ddagger = 12.3$ ккал·моль⁻¹). В результате обоих путей образуются одинаковые продукты реакции ((Me₃N)H₂AlO(R)···HOR + H₂), участие второй молекулы метанола стабилизирует продукт реакции на 8.1 ккал·моль⁻¹.

Таким образом, проведено экспериментальное (ИК спектроскопия) и квантовохимическое исследование перехода протона и реакций H₂-элиминирования нейтрального гидрида алюминия AlH₃(NMe₃) с ХН- кислотами. Показана возможность образования двух типов ДВС комплексов при взаимодействии с полидентатными кислотами. Найдены два типа комплексов в случае взаимодействия с ОН-кислотами – ДВС со связью ОН···НАl и комплекс Льюиса со связью (Н)О···Al(Н). Выявлено влияние второй молекулы спирта как бифункционального катализатора, существенно облегчающего перенос протона и выделение водорода.

Диводородные связи и механизмы реакций переноса протона с участием тетрагидроборатных комплексов меди



17



18

Тетрагидроборатные комплексы переходных металлов характеризуются присутствием гидридных лигандов различной природы - терминальных В-Н, мостиковых Cu-Н-В, очевидно обладающих различной реакционной способностью.

Комплексы меди (Ph₃P)₂Cu(η²-BH₄) (**17**) и (Cp₃)Cu(η¹-BH₄) (**18**), где Cp₃ = κ³-H₃CC(CH₂CH₂PPh₂)₃, отличаются типом координации тетрагидроборатного лиганда к атому меди, через два и один мостиковый гидридный лиганд соответственно.

Оба тетрагидроборатных комплекса меди **17** и **18** образуют ДВС комплексы средней силы с протонодонорами. С помощью ИК и ЯМР спектроскопии однозначно показано участие терминального гидридного ВН лиганда в диводородном связывании. С использованием квантовохимического расчета обнаружено большое разнообразие возможных структурных типов ДВС комплексов с моно-, би- и трифуркатной координацией протонодоноров (Схема 6). Несмотря на существование нескольких межмолекулярных контактов, критическая точка (3,-1) обнаружена только для контакта с наименьшим расстоянием ОН···НВ контакта и углом ОН···Н, близким к линейному. Наличие дополнительных взаимодействий нашло отражение в значении эллиптичности Н···Н связи (максимальные значения эллиптичности достигают значения 1.39). Сопоставление экспериментальных и расчетных данных показало, что наиболее качественно экспериментально наблюдаемые явления описываются для комплексов структурного типа **IIab**.

Величины энтальпий ДВС комплексов, полученных как из экспериментальных данных (в растворе), так и расчетных (в газовой фазе), линейно зависят от силы протонодонора. Фактор основности (E_j), характеризующий протоноакцепторную способность, определен на основании правила факторов Иогансена. Величины E_j^{теор}, полученные из рассчитанных спектральных

параметров, для комплексов типа **IIab** (0.93 ± 0.04 для **17** и 0.86 ± 0.04 для **18**) находятся в хорошем соответствии с значениями, полученными из экспериментальных данных ($E_j^{\text{экср}}$): **17** (0.91 ± 0.04) и **18** (0.87 ± 0.03).

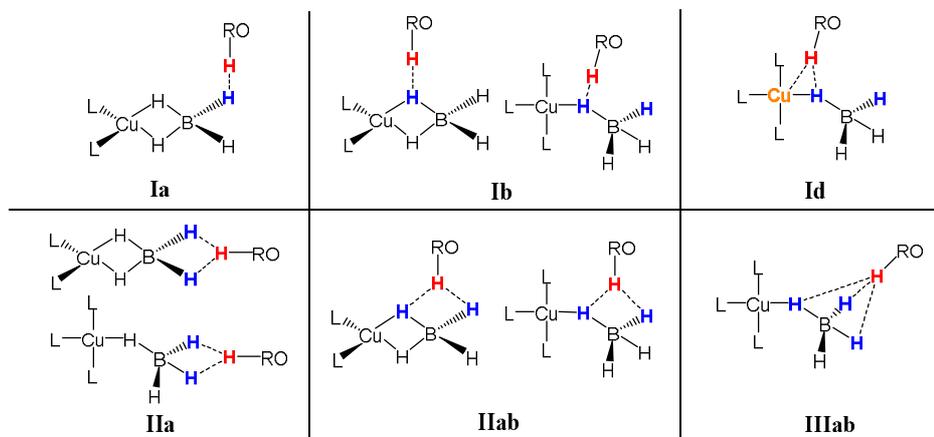


Схема 6. Типы ДВС комплексов **17**·ROH и **18**·ROH.

Перенос протона к комплексам 17 и 18 происходит в более мягких условиях, по сравнению с исходным анионом BH_4^- - а именно в CH_2Cl_2 в присутствии как эквимольных количеств сильных протонодоноров ПНФ ($P_i = 1.27$) и ГФИП ($P_i = 1.05$), так и избытка слабых спиртов (5–10 молярных эквивалентов ТФЭ ($P_i = 0.89$)). Реакция сопровождается выделением водорода, основным продуктом является димерный комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}]_2(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-BH}_4)^+[(\text{RO})_4\text{B}]^-$ [$\nu_{\text{BH димер}} = 2124 \text{ см}^{-1}$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: -0.61 м.д.; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: -27.82 м.д. (BH_4^- в димере), 2.66 м.д. ($[(\text{RO})_4\text{B}]^-$) в случае **17** и $[\text{CP}_3\text{Cu}]^+[(\text{RO})_4\text{B}]^-$ [$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 31.29 м.д.; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$: 2.09 м.д. (синглет, $[(\text{RO})_4\text{B}]^-$) в случае **18**.

Активационные параметры реакций протонирования установлены на основе анализа кинетических данных по методу Эйринга: $\Delta H^\ddagger = 3.3 \pm 0.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta S^\ddagger = -59 \pm 2 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ для **17** и $\Delta H^\ddagger = 9.0 \pm 0.5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta S^\ddagger = -44 \pm 2 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ для **18** соответственно. Высокое отрицательное значение энтропии свидетельствуют о высокоорганизованном переходном состоянии для обоих тетрагидроборатных комплексов.

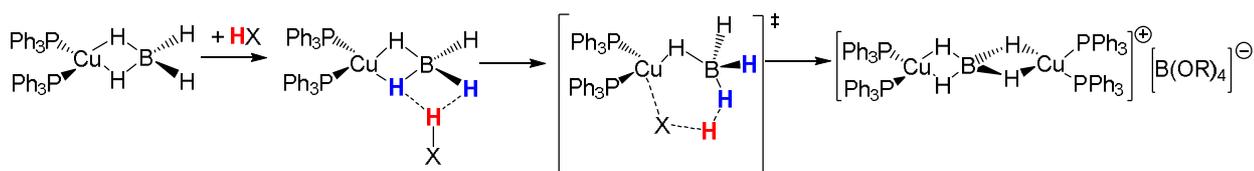


Схема 7. Механизм протонирования/димеризации **17**.

На основании данных квантовохимических расчетов (DFT/M06) установлено, что переходное состояние ($\text{ПС17_CF}_3\text{OH}^{\text{III}}$) протонирования имеет кооперативный характер и представляет собой шестичленный цикл $(\text{B})\text{-H}\text{-Cu}\cdots\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{H}\text{-}(\text{B})$ (Рисунок 19), включающий наряду с $\text{H}\cdots\text{H}$ взаимодействием (0.964 \AA), координацию кислородного атома спирта по атому меди ($\text{Cu}\cdots\text{O} = 2.257 \text{ \AA}$) и диссоциацию одного гидридного водорода (расстояние $\text{Cu}\cdots\text{H} = 1.908 \text{ \AA}$). Реакция димеризации не наблюдается в ТГФ, что можно объяснить невозможностью участия атома меди в согласованном ПС из-за его блокирования атомом кислорода молекулы ТГФ. Величина рассчитанного барьера составляет $\Delta G_{\text{теор}}^\ddagger (298\text{K, ДХМ}) = 27.7 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, что согласуется с экспериментальным значением $\Delta G_{\text{экср}}^\ddagger (297\text{K, ДХМ}) = 20.7 \pm 2.2 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ для реакции **17** с ПНФ.

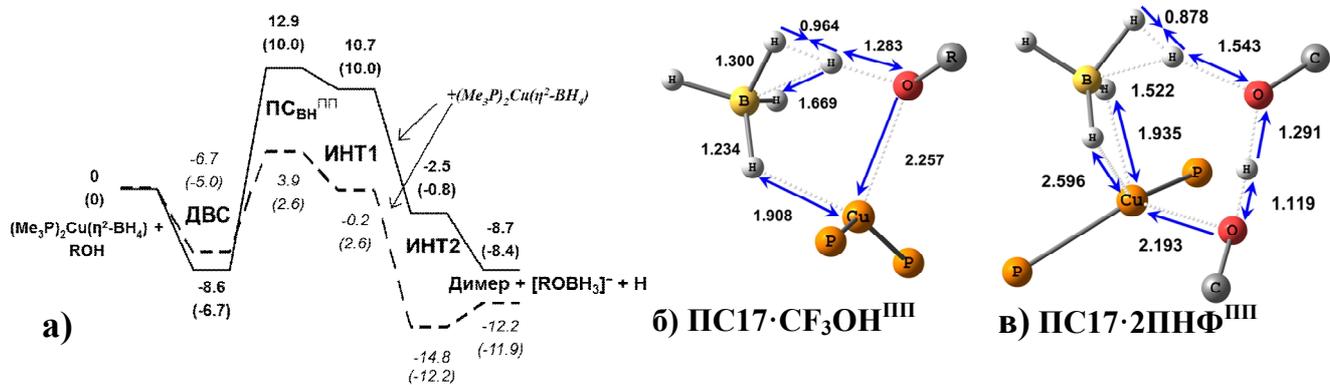


Рисунок 19. (а) Энергетический профиль реакции протонирования и димеризации **17** в присутствии CF_3OH (пунктирная линия) и $2x\text{PNF}$ (сплошная линия). Энергии [$\Delta E_{\text{ДХМ}}$ и $\Delta H_{\text{ДХМ}}^\circ$ (в скобках), в $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ взяты относительно исходных реагентов с учетом неспецифической сольватации (SMD) в CH_2Cl_2 . Оптимизированные геометрии (DFT/M06) $\text{PC17}\cdot\text{RXH}^{\text{III}}$ для CF_3OH (б) и димера ПНФ (в).

Квантовохимические расчеты (DFT/M06) протонирования тетрагидроборатного комплекса **18** показали наличие трех отдельных элементарных стадий: (А) нуклеофильное замещение BH_4^- лиганда кислородом протонодонора, сопровождающееся разрывом Cu-N связи и активацией O-H связи за счет координации $\text{Cu}\cdots\text{O}$; (В) протонируемый активацией связи OH перенос протона через ДВС интермедиат $(\text{CP}_3)\text{Cu}(\eta^1\text{-O}^+(\text{R}))\text{H}\cdots\text{H}_4\text{B}$ с образованием $\eta^2\text{-H}_2$ комплекса $(\text{CP}_3)\text{Cu}(\eta^1\text{-O}(\text{R}))\cdots(\eta^2\text{-H}_2)\text{BH}_3$; (С) элиминирование молекулы диводорода и образования продукта реакции $(\text{CP}_3)\text{Cu}(\eta^1\text{-O}(\text{R}))\text{BH}_3$. Тем не менее три отдельные стадии процесса не наблюдаются, поскольку для сильных протонодоноров (CF_3OH) нуклеофильное замещение А и перенос протона В происходят в одну стадию через $\text{PC}^{\text{A+B}}$ с последующим низкобарьерным выделением водорода, а для более слабых протонодоноров за первой стадией нуклеофильного замещения PC^{A} следует концертный перенос протона с выделением водорода $\text{PC}^{\text{B+C}}$ (Рисунок 20). Следует отметить, что $\text{PC}^{\text{A+B}}$ по структуре аналогично PC полученному при протонировании **17**, а $\text{PC}^{\text{B+C}}$ фактически аналогично протонированию BH_4^- слабыми спиртами (ТФЭ и CH_3OH). Рассчитанный барьер активации для скорости определяющей стадии переноса протона для ГФИП $\text{PC}^{\text{B+C}}$ составил $\Delta G_{273\text{K}}^\ddagger = 20.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, что находится в хорошем соответствии с экспериментально определенными значениями ($\Delta G_{270\text{K}}^\ddagger = 20.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ и $\Delta G_{315\text{K}}^\ddagger = 21.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Необходимо отметить, что возможна реализация альтернативного механизма протонирования **18** через перенос протона к мостиковому гидриду и диссоциацию $\text{BH}_{\text{мост}}$ связи с отщеплением BH_3 фрагмента, последующей его координацией по кислороду спирта и образованием гидрида меди. Несмотря на то, что этот механизм имеет большие барьеры активации ($33.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ для ГФИП), он может реализоваться в присутствии молекул координирующего растворителя, поскольку не предусматривает участие атома меди как кислоты Льюиса в переходном состоянии. Этим объясняется протекание реакции переноса протона в ТГФ к комплексу **18** в отличие от **17**.

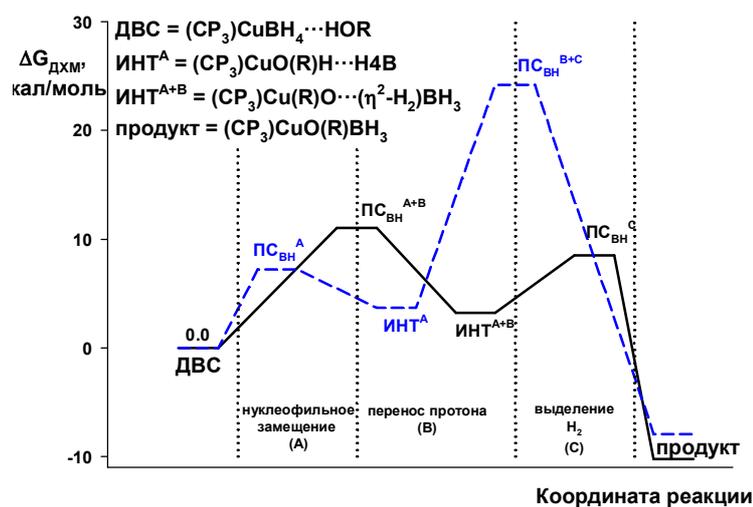


Рисунок 20. Энергетические профили протонирования **18** CF₃OH (черный сплошной) и ГФИП (синий пунктир).

9. Механизм дейтериеобмена в гидридах

Целью этого раздела является квантовохимическое описание изотопного обмена на примере полиэдрического гидрида бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и гидридного комплекса молибдена $Sr^*Mo(CO)(PMe_3)_2H$ при их взаимодействии с метанолом. Квантовохимическое описание основывается на ранее полученных экспериментальных данных. Для декагидро-κлозо-декаборатного аниона известно региоселективное образование диводородных связей по апикальному гидридному лиганду, а его взаимодействие с дейтерометанолом приводит к селективному образованию $[1,10-B_{10}H_8D_2]^{2-}$. Процессы образования водородных связей и переноса протона с участием $Sr^*Mo(CO)(PMe_3)_2H$ (**20**) также были исследованы ранее экспериментальными и расчетными методами. Две исследуемые системы существенно отличаются по способности к стабилизации H₂ лиганда по причине отсутствия обратного донирования в случае гидрида бора.

Впервые проведен детальный анализ механизма протий-дейтериевого обмена в гидридах переходных металлов и элементов главных групп с использованием дейтерометанола в качестве источника дейтерия. Полученные результаты показывают, что введение дейтерия по гидридному положению – процесс эндергоничный. В условиях эксперимента это преодолевается за счет использования больших избытков ROD или проведения реакции непосредственно в среде дейтероспирта. Поскольку в этих условиях спирт находится в виде самоассоциатов, в расчетах это было смоделировано. Эта модель позволила также решить проблему определения свободной энергии в растворе. Предложенный подход компенсирует изменения энтропии, вызванные неодинаковым количеством частиц с правой и левой сторон искомым равновесий, например:



Образование диводородно связанных комплексов является первым этапом реакции. Достаточно высокие энергетические барьеры для H/D обмена (30-37 ккал·моль⁻¹ относительно ДВС комплексов) указывают на медленное протекание реакции в соответствии с имеющимися экспериментальными данными. Переходные состояния H/D обмена являются по структуре неклассическими η^2-H_2 комплексами, получаемыми в результате протонирования гидридов

переходных металлов. Поскольку гидриды элементов главных групп не способны эффективно стабилизировать диводородный лиганд по причине отсутствия обратного донирования, неудивительно, что такие структуры являются переходными состояниями, а не минимумами на ППЭ. Тем не менее, дополнительная стабилизация таких состояний наблюдается при замене протонодонора на более сильный, например CF_3OH . Эта тенденция еще более ярко выражена в случае гидридов переходных металлов и показана нами на примере $\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2\text{H}$. В случае тримера метанола $\eta^2\text{-H}_2$ комплекс является локальным минимумом, который только на $1.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ниже переходного состояния, тогда как использование сильной кислоты - $(\text{CF}_3\text{COOH})_2$ приводит к его стабилизации на $7.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ относительно ПС. Особый интерес этих результатов определяется тем, что комплекс с молекулярным водородом $[\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\eta^2\text{-H}_2)]^+$ наблюдался в качестве продукта протонирования **20** кислотами: CF_3COOH или HBF_4 в ТГФ при низких температурах ($T < 230\text{K}$). Хотя к настоящему времени не получены доказательства существования комплексов типа $[\text{V}_{10}\text{H}_9(\eta^2\text{-H}_2)]^-$, однако проведенное квантовохимическое исследование показало, что оно возможно, а стабильность таких комплексов должна зависеть от тонкого баланса между протонодонорной способностью кислоты и координирующими свойствами сопряженного аниона.

Описанный механизм дейтерообмена имеет общий характер для гидридов переходных металлов и гидридов элементов главных групп. Принципиальный вид энергетического профиля реакции в зависимости от силы кислоты приведен на Рисунке 21. Из рисунка виден постепенный переход от ПС протон-гидридного (или H/D) обмена к полному переносу протона к гидридному лиганду. Оба процесса имеют схожие ДВС интермедиаты и переходные состояния $\eta^2\text{-H}_2$ строения. Возможность образования $\eta^2\text{-H}_2$ комплексов и их стабильность зависит от свойств как атома металла (также определяемых лигандным окружением), так и от протонодонора. Вращение HD фрагмента или качание аниона A^- приводят к H/D обмену.

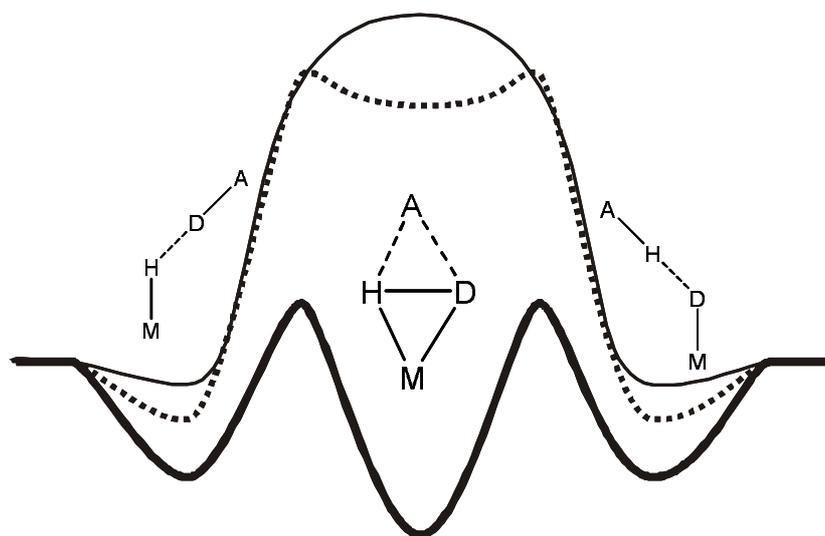


Рисунок 21. Схематичный профиль процесса миграции водорода от кислот: слабых (сплошная линия), средней силы (пунктирная линия) и сильных (жирная сплошная линия) и участие интермедиатов протий-дейтериевом обмене.

10. Водородная связь между двумя гидридами переходных металлов и перенос протона

Перенос протона между двумя гидридами переходных металлов изучен на примере взаимодействия гидрида вольфрама **15-W** как кислоты с гидридом никеля $(\text{PCP})\text{NiH}$ **21** ($\text{PCP}=2,6\text{-}$

$C_6H_3(CH_2P^tBu_2)_2$) (Схема 8). ДВС комплекс **21-А** между двумя гидридами переходных металлов является интермедиатом этого процесса.

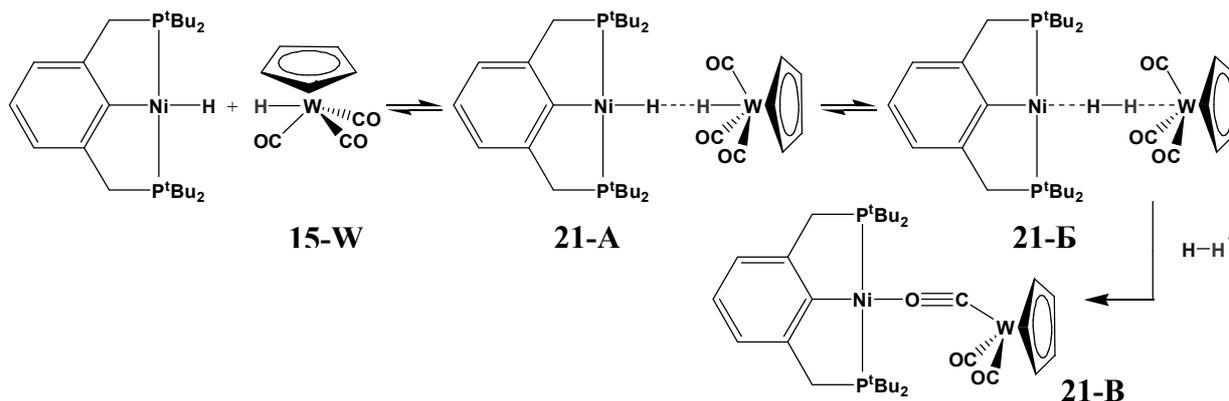


Схема 8.

Образование ДВС комплекса **21-А** в спектрах ЯМР 1H вызывает уменьшение минимума времени релаксации T_1 резонансного сигнала $\delta(NiH)$ исходного гидрида **21**. Расстояние $H \cdots H$ определенное из этих данных оказалось достаточно коротким (2.09 Å). В ИК спектрах этому соответствует появление новой полосы $\nu(NiH)^{связ}$.

ДВС комплекс **21-А** на основании квантовохимических расчетов (DFT/M06), включает взаимодействие гидридного лиганда NiH не только с гидридным лигандом партнера NiH \cdots HW, но еще и с одним из атомов водорода Cp-кольца комплекса **15-W** NiH \cdots HC (Рисунок 22). Анализ электронного строения ДВС комплекса методом АМ подтвердил существование дополнительного взаимодействия, обнаружив две критические точки (3,-1) между взаимодействующими атомами водорода (Рисунок 22, Таблица 13). Энергии $WH \cdots HNi$ и $CH \cdots HNi$ составляют -0.67 и -1.48 ккал·моль $^{-1}$ соответственно, согласуясь с большей длиной связи первой ДВС по сравнению со второй (2.58 и 2.16 Å соответственно). Однако, несмотря на более сильное связывание с CH протоном, дальнейшее взаимодействие и перенос протона идет по связи W-H из-за ее меньшей прочности и большей поляризуемости.

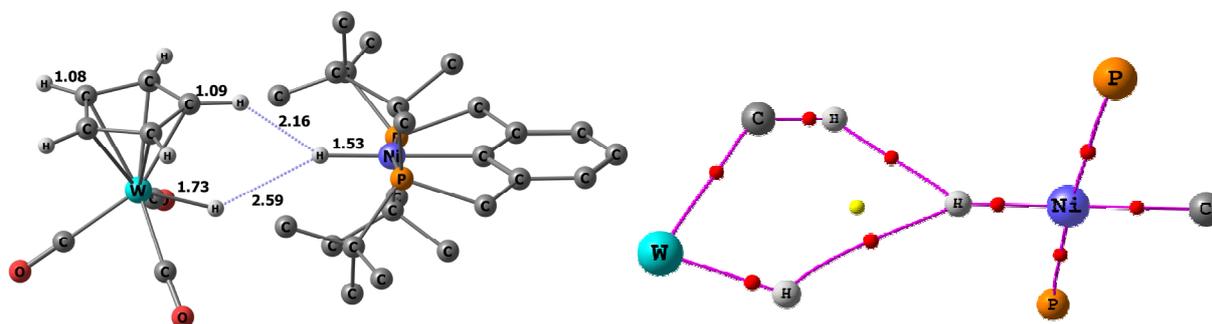


Рисунок 22. Оптимизированная геометрия ДВС комплекса **21-А** (слева). Ni – синий, W – голубой, P – оранжевый, C – серый, O – красный, H – светло-серый. Фрагмент молекулярного графа комплекса **21-А** (справа). ● – критические точки связей (3,-1), ● – кольцевые критические точки (3,+1)

	CH...HNi	WH...HNi	Таблица 13. Данные анализа методом АМ двух межмолекулярных Н...Н контактов в комплексе 21-А .
$\rho(r)^a$	0.010	0.006	^a электронная плотность в критической точке (3,-1), а.е.; ^б Лапласиан электронной плотности в критической точке (3,-1), а.е.; ^в энергия диводородной связи $E_{BC}[\text{ккал}\cdot\text{моль}^{-1}] = 313.8 \cdot V(r)_c[\text{e}\cdot\text{a}_0^{-3}]$; ^г эллиптичность связи $\varepsilon = (\lambda_1/\lambda_2-1)$
$\nabla^2\rho(r)^б$	0.028	0.013	
$E_{BC}^в$	-1.48	-0.67	
$\varepsilon^г$	0.100	0.342	

На поверхности потенциальной энергии реакции переноса протона от гидрида вольфрама **15-W** (Рисунок 23) обнаружены локальные минимумы, соответствующие ДВС комплексу **21-А**, ионному комплексу **21-Б** (Рисунок 24) и продукту реакции **21-В** (Рисунок 26). Координате реакции в данном случае соответствует линейное движение протона по оси, соединяющей два металлоцентра. Структура переходного состояния **ПС_21** близка к структуре следующего интермедиата **21-Б**, который содержит мостиковый диводородный лиганд (Рисунок 24). При этом удлиненная молекула H_2 связывает между собой два атома металла очень необычным $\mu,\eta^{1:1}$ “*end-on*” образом, тогда как при переходе протона от ОН-кислот к гидридам переходных металлов 6 – 8 групп установлено образование комплексов с молекулярным водородом со структурой η^2-H_2 (“*side-on*”).

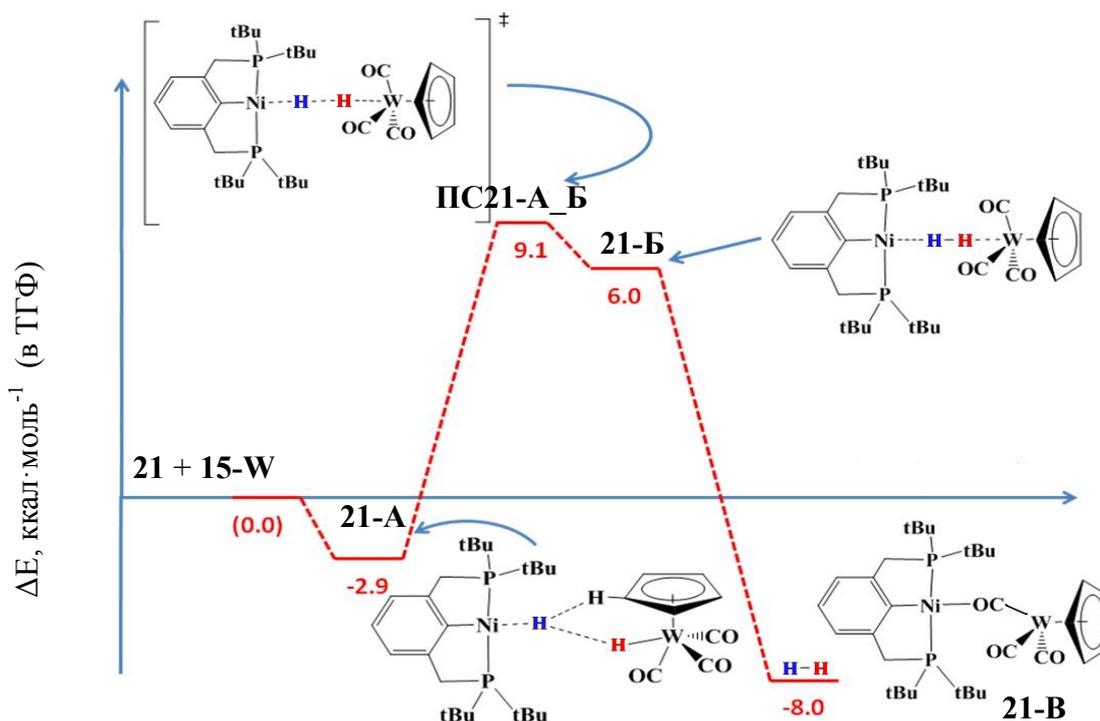


Рисунок 23. Энергетический профиль реакции между **21** и **15-W** (DFT/M05 в ТГФ).

Стоит заметить, что при взаимодействии гидрида **15-W** с дейтеридом никеля **21-d₁** в ИК спектре не появляется полоса $\nu(\text{NiH})$, то есть дейтерий отсутствует. Это подтверждает предложенный механизм переноса протона с участием $\mu,\eta^{1:1}-H_2(\text{HD})$ интермедиата **21-Б** (а не $\eta^2-H_2(\text{HD})$), поскольку $\eta^2-\text{HD}$ комплекс является ключевым интермедиатом дейтериеобмена в гидридных комплексах, как показано в предыдущем разделе.

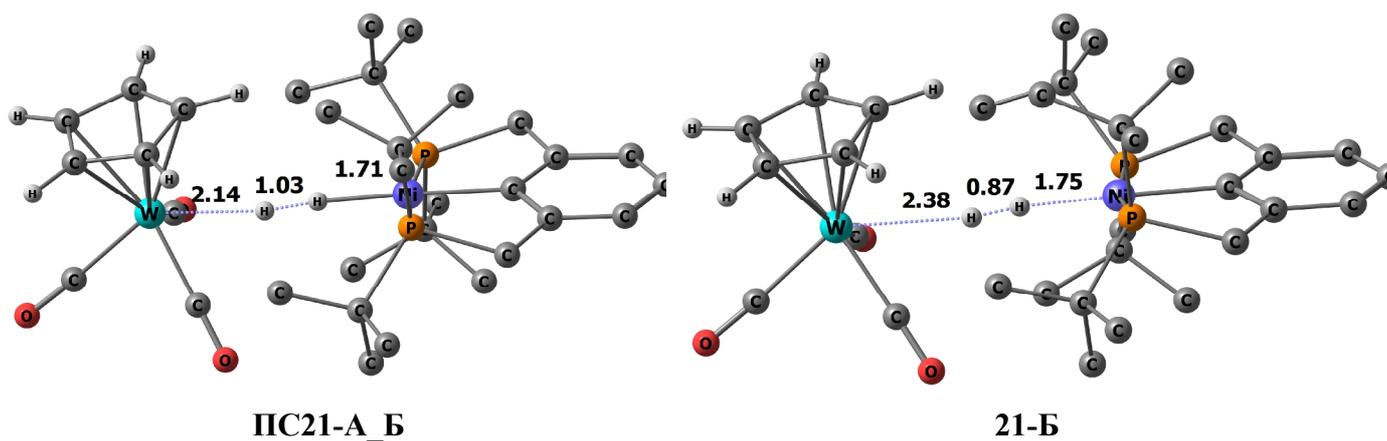


Рисунок 24. Оптимизированная геометрия переходного состояния **ПС21-А_Б** и интермедиата **21-Б**. Атомы водорода PCP лиганда не показаны.

Образование интермедиата **21-Б** зафиксировано с помощью ИК спектроскопии при 190 К по появлению полос ν_{CO} (1889 и 1770 cm^{-1}) связанного аниона вольфрама $[\text{CrW}(\text{CO})_3]^-$, входящего в состав ионной пары **21-Б** (Рисунок 25). Мониторинг образования продукта **21-В** во времени осуществлялся по области $\nu(\text{CO})$ при температурах 306-285 К. Анализ кинетических кривых показал, что скорость определяющей стадией является перенос протона. Из температурной зависимости наблюдаемых констант скорости получены энтальпия и энтропия активации: $\Delta H^\ddagger = 8.7 \pm 0.8$ ккал·моль $^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -41 \pm 3$ кал·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$. Свободная энергия активации при 298 К составляет $\Delta G^\ddagger = 20.8 \pm 0.9$ ккал·моль $^{-1}$.

Элиминирование молекулы водорода из комплекса **21-Б** происходит уже при низкой температуре с образованием продукта реакции – биметаллического комплекса **21-В** (Схема 8). При замене либо **21**, либо **15-W** на соответствующие дейтериды образование продукта **21-В** сопровождается образованием молекул HD, что проявляется в спектре ЯМР ^1H в виде триплетного сигнала $\delta_{\text{H}} = 4.56$ м.д. с константой $^1J_{\text{HD}} = 42.5$ Гц. В ИК спектрах наблюдаются полосы валентных колебаний карбонильных групп продукта реакции **21-В** при 1666, 1825 и 1917 cm^{-1} (Рисунок 25), при этом полоса при 1666 cm^{-1} свидетельствует о прочном связывании одной из карбонильных групп.

Структура продукта реакции **21-В** установлена методом PCA (Рисунок 26). Продукт представляет собой биметаллическую ионную пару $[\text{CrW}(\text{CO})_2(\mu\text{-}\kappa, \text{C}:\kappa, \text{O-CO}) \cdots \text{Ni}(\text{PCP})]$, в которой атомы вольфрама и никеля связаны через «изо-карбонильный» C-O мостик. Мы полагаем, что перенос протона между двумя гидридами, играющими роль кислоты и основания, сможет послужить подходом к синтезу различных биметаллических соединений.

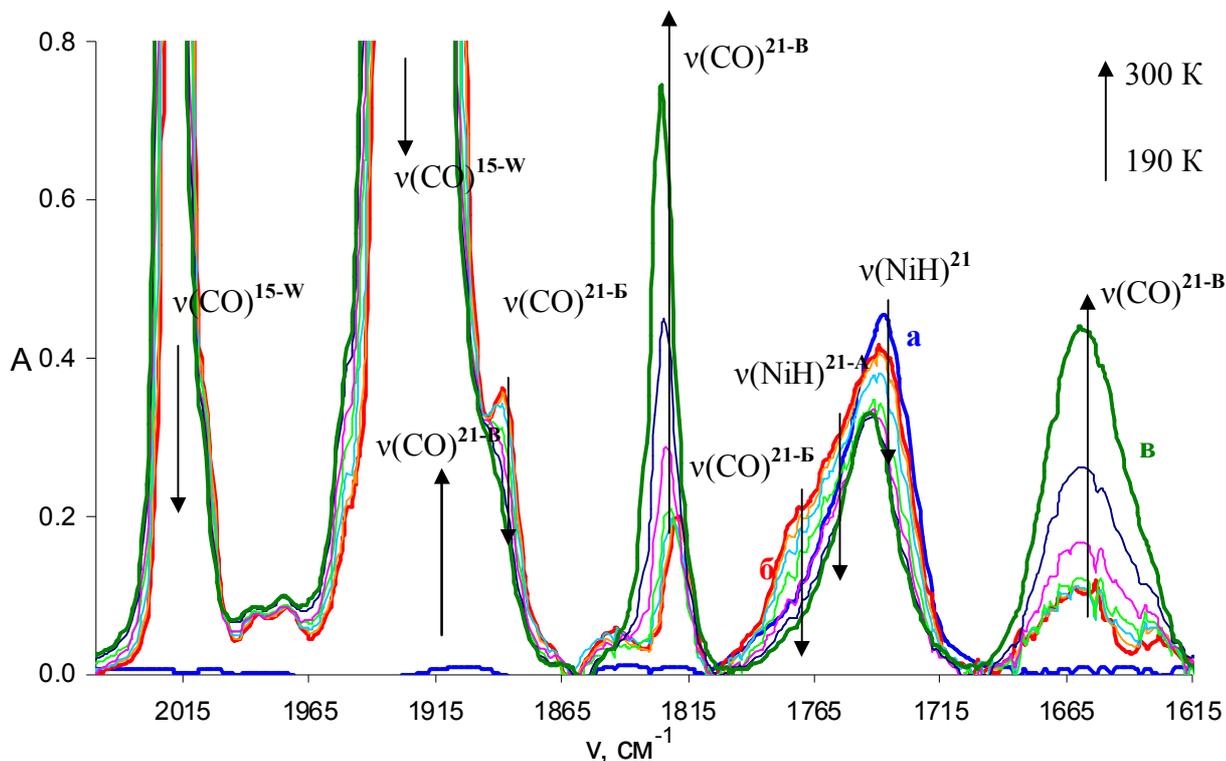


Рисунок 25. ИК спектры в областях $\nu(\text{MH})$ и $\nu(\text{CO})$ гидрида **15-W** (0.04 M) при 190 K (**a**) в присутствии **21** (0.053 M) в интервале температур 190 K (**б**) ÷ 300 K (**в**). Толуол, $l = 0.04$ см.

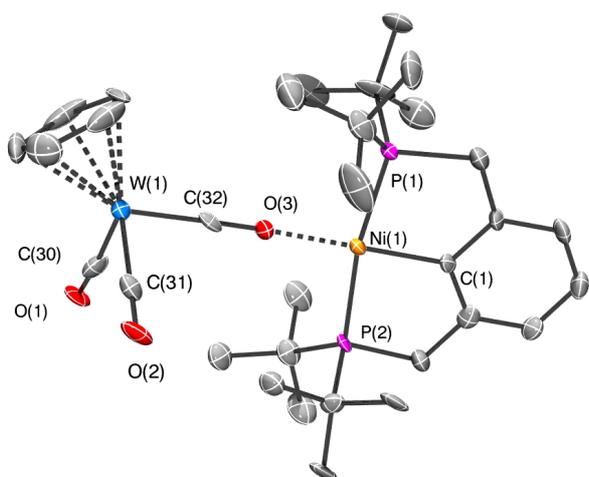


Рисунок 26. Структура биметаллической ионной пары **21-B**. Атомы водорода не приведены. Тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 40%. Расстояния C(30)O(1) - 1.208(18) Å, (31)O(2) - 1.153(17) Å, C(32)O(3) - 1.198(16) Å.

ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное квантовохимическое и спектральное исследование нетрадиционных водородных связей с гидридами главных групп и переходных металлов как кислот и оснований. Разработаны новые подходы к анализу орбитальных взаимодействий в ВС комплексах гидридов, основанные на использовании множественных индикаторов электронного строения связи. Такой анализ показал, что водородные связи активируют вовлеченные в них связи МН, стимулируя дальнейшие превращения.
2. Установлено существование ранее неизвестных ДВС с участием гидридов галлия и алюминия. Определены их структурные, спектральные, термодинамические параметры и электронное строение в зависимости от природы протонодоноров.
3. На основании колебательного анализа ДВС комплексов предсказано валентное межмолекулярное колебание $\text{H}\cdots\text{H}$ связи, ν_{σ} , установлена его характеристичность и

показана зависимость частоты колебания ν_{σ} от природы атома металла и силы протонодонора. Рассчитанные полосы низкочастотного колебания $\text{H}\cdots\text{H}$ экспериментально зафиксированы для ДВС комплексов с BH_4^- , подтверждена рассчитанная зависимость ν_{σ} от прочности и длины связи $\text{H}\cdots\text{H}$.

4. Показана возможность успешной конкуренция гидридного лиганда с более сильными протоноакцепторными центрами (например, атомом азота) той же молекулы. Анализ показал, что преобладание ДВС комплексов при комнатной и более высоких температурах определяется меньшими величинами их энтропии ($\Delta S: \text{H}\cdots\text{HX} < \text{N}\cdots\text{HX}$).
5. Установлено, что в ДВС комплексах гидридов переходных металлов кроме основного $\text{H}\cdots\text{H}^{\delta+}$ взаимодействия включается дополнительное взаимодействие с атомом металла ($\text{M}\cdots\text{H}^{\delta+}$) и их баланс определяется балансом энергий d-орбиталей переходного металла и связывающей σ_{MH} орбитали. Увеличение относительного вклада дополнительного $\text{M}\cdots\text{H}^{\delta+}$ взаимодействия для металлов, богатых электронами, приводит к искажению геометрии диводородной связи, образованию бифуркатного комплекса, и, как следствие, определяет строение кинетического продукта переноса протона к гидридам.
6. Впервые зафиксировано образование комплексов по атому металла в присутствии гидридного лиганда на примере комплексов $(\text{NNC})\text{PtH}/\text{ROH}$. ВС комплексы $\text{Pt}\cdots\text{HOR}$ стабилизированы дополнительными взаимодействиями протонодонора с PtH и PtC фрагментами.
7. Показано, что природа орбитальных взаимодействий в водородно связанных и Льюисовых комплексах с участием связей MH определяет реакцию переноса иона водорода: взаимодействие $\sigma_{\text{MH}} \rightarrow \sigma^*_{\text{OH}}$ ведет к переносу протона к гидридному лиганду, $n_{\text{M}} \rightarrow \sigma^*_{\text{OH}}$ – к протонированию атома металла, $n_{\text{Y}} \rightarrow \sigma^*_{\text{MH}}$ к депротонированию гидроксида металла, а $\sigma_{\text{MH}} \rightarrow n^*_{\text{A}}$ к переносу гидроксида к кислоте Льюиса.
8. Установлен механизм реакций переноса протона к тетрагидридам элементов 13 группы через ДВС интермедиаты. Механизм имеет концертный характер, перенос протона к гидридному лиганду и выделение водорода происходит в одну стадию через подобное $\eta^2\text{-H}_2$ комплексу переходное состояние.
9. Продемонстрирована роль Льюисового центра в механизме переноса протона на примере триметиламин алана. Координированная по атому Al вторая молекула спирта играет роль бифункционального катализатора, существенно облегчая перенос протона и ускоряя выделение водорода за счет формирования циклического переходного состояния.
10. Установлена роль ДВС интермедиатов в протонировании тетрагидроборатных комплексов меди. Показана направляющая и стабилизирующая роль Льюисовых кислотных центров – атомов металлов, приводящая к концертному переносу протона с низкими барьерами.
11. Установлен механизм дейтерообмена для гидридного лиганда, имеющий общий характер для гидридов переходных металлов и гидридов элементов главных групп. Его ключевыми особенностями является образование ДВС интермедиатов и возможность стабилизации подобного $\eta^2\text{-H}_2$ комплексам переходного состояния. Возможность образования и стабилизации $\eta^2\text{-H}_2$ комплексов зависит не только от атома металла, но и от характеристик протонодонора.
12. Впервые зафиксировано образование водородной связи между нейтральными гидридами переходных металлов, выступающими в качестве доноров протона, и органическими основаниями, продемонстрировано их участие в качестве интермедиатов депротонирования

гидрида металла. Показано, что комплексы $MH \cdots Y$ характеризуются низкой энергией взаимодействия, но большой реакционной способностью, обусловленной легкой поляризацией связи MH .

13. Впервые зафиксировано образование ДВС между двумя нейтральными гидридами $MH \cdots NM'$ и показано, что ДВС комплекс является первым интермедиатом реакции, образуя после переноса протона необычный $\mu, \eta^{1:1}-H_2$ «*end-on*» интермедиат.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

Обзоры

[1] N.V. Belkova, L.M. Epstein, O.A. Filippov, E.S. Shubina, Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 8545-8587.

[2] O.A. Filippov, N.V. Belkova, L.M. Epstein, E.S. Shubina, Chemistry of boron hydrides orchestrated by dihydrogen bonds, *J. Organomet. Chem.*, 747 (2013) 30-42.

Главы в книгах

[3] E. Shubina, N. Belkova, O. Filippov, L. Epstein, Weak Interactions and M–H Bond Activation, in: *Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 97-109.

[4] N.V. Belkova, L.M. Epstein, O.A. Filippov, E.S. Shubina, IR spectroscopy of hydrides and its application to hydrogen bonding and proton transfer studies, in: *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2012, pp. 1-28.

Статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

[5] I.E. Golub, O.A. Filippov, E.S. Gulyaeva, E.I. Gutsul, N.V. Belkova, The interplay of proton accepting and hydride donor abilities in the mechanism of step-wise boron hydrides alcoholysis, *Inorg. Chim. Acta.*, 456 (2017) 113–119.

[6] I.E. Golub, O.A. Filippov, N.V. Belkova, L.M. Epstein, A. Rossin, M. Peruzzini, E.S. Shubina, 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.*, 45 (2016) 9127-9135.

[7] I.E. Golub, E.S. Gulyaeva, O.A. Filippov, V.P. Dyadchenko, N.V. Belkova, L.M. Epstein, D.E. Arkhipov, E.S. Shubina, Dihydrogen Bond Mediated Alcoholysis of Dimethylamine-Borane in Non-Aqueous Media, *J. Phys. Chem. A*, 119 (2015) 3853-3868.

[8] О. А. Филиппов, И. Е. Голуб, Е. С. Осипова, В. А. Киркина, Е. И. Гуцул, Н. В. Белкова Активация связей М—Н гидридов переходных металлов при образовании комплексов с кислотами и основаниями *Изв. АН. Сер. хим.*, 63 (2014), No11, 2428-2433.

[9] N.V. Belkova, E.V. Bakhmutova-Albert, E.I. Gutsul, V.I. Bakhmutov, I.E. Golub, O.A. Filippov, L.M. Epstein, M. Peruzzini, A. Rossin, F. Zanobini, E.S. Shubina, Dihydrogen Bonding in Complex (PP3)RuH(η^1 -BH₄) Featuring Two Proton-Accepting Hydride Sites: Experimental and Theoretical Studies, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 1080-1090.

[10] O.A. Filippov, V.A. Kirkina, N.V. Belkova, S. Stoccoro, A. Zucca, G.M. Babakhina, L.M. Epstein, E.S. Shubina, First Example of Hydrogen Bonding to Platinum Hydride, *Z. Phys. Chem.*, 227 (2013) 869-880.

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

[12] O.A. Filippov, N.V. Belkova, L.M. Epstein, A. Lledos, E.S. Shubina, Hydrogen–deuterium exchange in hydride chemistry: Dihydrogen bonded complexes as key intermediates, *Comput. Theor. Chem.*, 998 (2012) 129-140.

[13] O.A. Filippov, N.V. Belkova, L.M. Epstein, A. Lledos, E.S. Shubina, Directionality of Dihydrogen Bonds: The Role of Transition Metal Atoms, *ChemPhysChem*, 13 (2012) 2677-2687.

[14] V.A. Levina, A. Rossin, N.V. Belkova, M.R. Chierotti, L.M. Epstein, O.A. Filippov, R. Gobetto, L. Gonsalvi, A. Lledos, E.S. Shubina, F. Zanobini, M. Peruzzini, Acid-base interaction between transition-metal hydrides: dihydrogen bonding and dihydrogen evolution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 1367-1370.

- [15] O.N. Kazheva, G.G. Alexandrov, A.V. Kravchenko, I.D. Kosenko, I.A. Lobanova, I.B. Sivaev, O.A. Filippov, E.S. Shubina, V.I. Bregadze, V.A. Starodub, L.V. Titov, L.I. Buravov, O.A. Dyachenko, Molecular conductors with a 8-hydroxy cobalt bis(dicarbollide) anion, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 444-450.
- [16] V.A. Levina, O.A. Filippov, E.I. Gutsul, N.V. Belkova, L.M. Epstein, A. Lledos, E.S. Shubina, Neutral transition metal hydrides as acids in hydrogen bonding and proton transfer: media polarity and specific solvation effects, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 11234-11246.
- [17] O.A. Filippov, V.N. Tsupreva, L.M. Golubinskaya, A.I. Krylova, V.I. Bregadze, A. Lledos, L.M. Epstein, E.S. Shubina, Proton-Transfer and H₂-Elimination Reactions of Trimethylamine Alane: Role of Dihydrogen Bonding and Lewis Acid–Base Interactions, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 3667-3678.
- [18] O.A. Filippov, V.N. Tsupreva, L.M. Epstein, A. Lledos, E.S. Shubina, Intermolecular HH vibrations of dihydrogen bonded complexes H₃EH⁻...HOR in the low-frequency region: theory and IR spectra, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 8198-8204.
- [19] I.B. Sivaev, V.I. Bragin, A.V. Prikaznov, P.V. Petrovskii, V.I. Bregadze, O.A. Filippov, T.A. Teplinskaya, A.A. Titov, E.S. Shubina, Study of proton-deuterium exchange in ten-vertex boron hydrides, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 72 (2007) 1725-1739.
- [20] E.S. Shubina, O.A. Filippov, A.M. Filin, N.V. Belkova, V.N. Tsupreva, Y.V. Shmyrova, I.B. Sivaev, L.M. Epstein, Competition between non-classical and classical hydrogen bonded sites in [BH₃CN]⁻: Spectral, energetic, structural and electronic features, *J. Mol. Struct.*, 790 (2006) 114-121.
- [21] O.A. Filippov, A.M. Filin, V.N. Tsupreva, N.V. Belkova, A. Lledos, G. Ujaque, L.M. Epstein, E.S. Shubina, Proton-Transfer and H₂-Elimination Reactions of Main-Group Hydrides EH₄⁻ (E = B, Al, Ga) with Alcohols, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 3086-3096.
- [22] N.V. Belkova, E.I. Gutsul, O.A. Filippov, V.A. Levina, D.A. Valyaev, L.M. Epstein, A. Lledos, E.S. Shubina, Intermolecular hydrogen bonding between neutral transition metal hydrides (h⁵-C₅H₅)M(CO)₃H (M = Mo, W) and bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 3486-3487.
- [23] O.A. Filippov, A.M. Filin, L.N. Teplitskaya, N.V. Belkova, Y.V. Shmyrova, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, L.M. Epstein, E.S. Shubina, Hydrogen bonding of the undecahydro-thiocyanato- closododecaborate anion with proton donors, *Main Group Chemistry*, 4 (2005) 97-110.
- [24] N.V. Belkova, O.A. Filippov, A.M. Filin, L.N. Teplitskaya, Y.V. Shmyrova, V.V. Gavrilenko, L.M. Golubinskaya, V.I. Bregadze, L.M. Epstein, E.S. Shubina, Interaction of the [GaH₄]⁻ anion with weak XH acids - A spectroscopic and theoretical study, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 3453-3461.

Тезисы докладов:

- [25] O. A. Filippov. Hydrogen Bond in Chemistry of Transition Metal Hydrides // 21st Conference on Organometallic Chemistry, 2015, July 5 - 9, Bratislava, Slovak Republic. Book of Abstracts, YP-1.
- [26] O. A. Filippov, N. V. Belkova. Role of hydrogen bonds in hydrogen transfer reactions of metal hydrides // XXI International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research, 13-18 September, 2015, Wrocław, Poland. Book of Abstracts, OC-3.
- [27] O.A. Filippov, I.E. Golub, G.A. Silantsev, N.V. Belkova, E.S. Shubina. Intermolecular interactions of amine boranes and their role in hydrogen evolution // XV IMEBORON, 24-28 August, 2014, Prague, Czech Republic, Book of Abstracts, O22.
- [28] O. A. Filippov, I. E. Golub, E. S. Shubina, L. M. Epstein, Dihydrogen bonded complexes as key intermediates in hydrogen/deuterium exchange in hydrides // 20th International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research, 15–20 September, 2013, Antwerp, Belgium, Book of Abstracts, OC8.
- [29] O.A. Filippov, N.V. Belkova, E.S. Shubina, R. Poli. Combined Computational and Spectral Approach to the Study of Reaction Mechanisms with Hydrides: How to Progress and Avoid Failure. // International Conference "Catalysis in Organic Synthesis" (ICCOS-2012), September 15th-20th, 2012, Moscow, Russia, Book of Abstracts, p. 175.
- [30] O. A. Filippov, V. N. Tsupreva, A. Lledos. Controlled H₂ evolution from 13 group hydrides // International Conference on Hydrogen and Hydrogen Storage: Methods and Materials, January 3-6, 2009, Bangalore, India, Book of Abstracts p. 65, OC-9.
- [31] O.A. Filippov, N.V. Belkova, L.M. Epstein, A. Lledos, E.S. Shubina The Role Of Metal Atom In Dihydrogen Bonding And Proton Transfer // XXV International Conference on Organometallic Chemistry. September 2-7, 2012, Lisbon, Portugal, Book of Abstracts, O8.5.