

Неклассические структуры органических соединений: нестандартная стереохимия и гиперкоординация

В.И.Минкин, Р.М.Миняев, Р.Хоффманн

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, факс (863) 243–4667

Корнельский университет, факультет химии и химической биологии

14853–1301 Итака, Штат Нью Йорк, США, факс +1(607)255–5707

Неклассические структуры органических соединений определены в соответствии с наличием в их молекулах или ионах нететраэдрических тетракоординированных или/и гиперкоординированных атомов углерода. Рассмотрена эволюция представлений и систематизированы накопленные теоретические и экспериментальные данные о строении и динамических превращениях неклассических органических соединений. Показано, что компьютерный анализ, основанный на методах и вычислительных возможностях современной квантовой химии, приобрел к настоящему времени высокую предсказательную силу и является наиболее важным источником данных о структурах неклассических соединений.

Библиография — 227 ссылок.

Оглавление

I. Введение	989
II. Тетракоординированный атом углерода с плоской конфигурацией связей в молекулах и ионах органических и элементоорганических соединений: стереоэлектронные стратегии стабилизации	991
III. Механизм внутримолекулярной инверсии тетраэдрической конфигурации связей атома углерода	996
IV. Структуры с пирамидальной конфигурацией связей тетракоординированного атома углерода	997
V. Тетракоординированный атом углерода с бисфеноидальной конфигурацией связей и инвертированный тетракоординированный атом углерода	1000
VI. Карбониевые ионы с пента-, гекса- и гептакоординированными атомами углерода	1002
VII. Плоский гексакоординированный атом углерода внутри циклического боруглеродного каркаса	1008
VIII. Молекулы и ионы, содержащие плоские пента-, гепта- и октакоординированные атомы углерода или других непереходных элементов	1009
IX. Заключение	1011

I. Введение

Молекулярная структура — ключевое понятие теоретической органической химии. В основу описания молекулярной структуры органических соединений положены фундамен-

тальные представления о двухцентровой двухэлектронной ковалентной связи, четырехвалентности атома углерода и тетраэдрической направленности его четырех ординарных связей. При помощи только этих понятий, легко экстраполируемых на другие элементы главных групп Периодической системы, оказалось возможным описать и предсказать все основные типы органических структур и виды изомерии. Эти представления могут быть материализованы с помощью молекулярного конструктора в простые стереохимические модели, изобретателем которых можно считать Якоба Хенрика Вант-Гоффа.[†] Фундаментальность принципов, лежащих в основе построения таких моделей, конкурирует лишь с внешней простотой их практической реализации, судить о которой можно по виду картонных моделей, изготовленных собственноручно Вант-Гоффом (рис. 1). Таким путем легко собираются структуры молекул миллионов органических и элементоорганических соединений. Фактически для предсказания двуспирального строения ДНК (возможно, наиболее

В.И.Минкин. Академик, директор НИИ ФОХ РГУ.

Телефон: (863)243–4700, e-mail: minkin@ipoc.rsu.ru

Область научных интересов: молекулярная динамика, квантовая химия органических соединений, фотохромизм, стереохимия координационных соединений металлов.

Р.М.Миняев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией квантовой химии того же института.

Телефон: (863)243–4088, e-mail: minyaev@ipoc.rsu.ru

Область научных интересов: молекулярная динамика, квантовая химия, теория строения неклассических органических соединений.

Р.Хоффманн. Профессор факультета химии и химической биологии Корнельского университета. Телефон: +1(607)255–3419, e-mail: rh34@cornell.edu

Область научных интересов: теория химической связи в молекулах, кластерах и твердом теле, теория строения неклассических соединений.

Дата поступления 15 мая 2002 г.

[†] Полный перевод статьи Вант-Гоффа «О структурных формулах в пространстве»¹ и его оригинальные рисунки, иллюстрирующие конструирование пространственных структур молекул, можно найти в монографии Быкова².

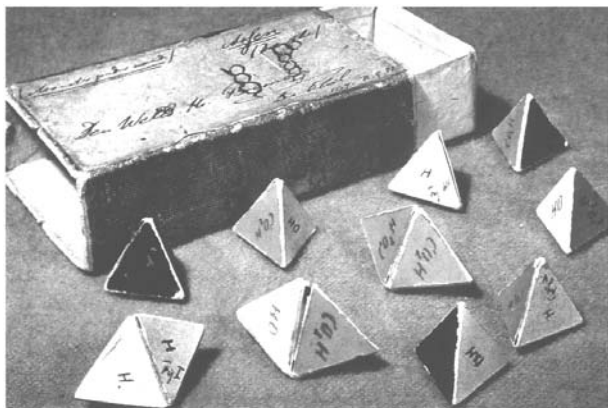


Рис. 1. Собственноручно изготовленные Вант-Гоффом трехмерные стереохимические модели (экспозиция Лейденского национального музея истории естествознания).

важного открытия прошлого столетия) потребовалось привлечение только одной дополнительной структурной концепции — понятия о водородной связи.

Создание и широкое применение новых методов исследования строения и динамики молекул, а также развитие металлоорганической химии, связавшей органическую химию с образами и теоретическими представлениями координационной химии, расширили горизонт классической структурной теории. При этом оказалось невозможным, пользуясь только системой понятий и языком классической структурной теории, описать все многообразие новых типов структур и их динамических превращений. Это послужило причиной появления и разработки двух взаимосвязанных концепций — стереохимически нежестких (флуктуирующих) соединений и многоцентровой связи. В свою очередь, следствием развития концепции многоцентровой связи стали представления о гипервалентности и гиперкоординации. Таким образом, подход к описанию молекулярных структур с многоцентровыми связями можно сравнить с усложнением стандартного молекулярного конструктора путем добавления к нему набора новых элементов — многоцентровых связей ($mc-pe$, где $n = 1, 2$ и $m > n$), например трехцентровых двухэлектронных ($3c-2e$). Примеры последовательного применения такого подхода для анализа химического строения соединений гиперкоординированного углерода и производных полиэдрических боранов можно найти в монографии³.

Более общим и, главное, обладающим значительно более широкими предсказательными возможностями является развитый во второй половине XX века орбитальный подход к анализу молекулярных структур и их превращений, основанный на полуквантовом подходе теории орбитальных взаимодействий.⁴⁻⁶ Особое внимание в этой теории обращается на замкнутость электронной оболочки валентных молекулярных орбиталей и наличие достаточно широкой энергетической щели между граничными МО — главные факторы термодинамической устойчивости молекулярной структуры. При этом кинетическая устойчивость молекулярной структуры по отношению к перегруппировкам или распаду на фрагменты определяется условиями термической запрещенности таких процессов согласно правилам сохранения орбитальной симметрии. Важное достоинство орбитального подхода как качественной теории современной теоретической химии заключается в возможности прямого переноса и использования его языка и представлений в металлоорганической и координационной химии переходных металлов и даже в химии твердого тела.^{7,8} Подробный анализ данных, накопленных к началу 90-х годов XX века, о структурах и

свойствах неклассических органических соединений, выполненный с использованием теории орбитальных взаимодействий, сделан нами в монографиях^{9,10} и обзорах^{11,12}.

Любые качественные представления нуждаются в проверке их достоверности посредством строгих количественных расчетов. К началу 90-х годов прошлого века возможности проведения таких расчетов для соединений с числом неводородных атомов, превышающим 6–7, были достаточно ограниченными, поэтому расчеты молекулярных систем проводили преимущественно в валентном приближении полуэмпирическими методами квантовой химии. Полуэмпирические методы сыграли и продолжают играть важную роль в теоретическом моделировании задач структурной химии. Однако будучи параметрическими методами, в которых подбор параметров производится путем подгонки расчетных данных к хорошо известным экспериментальным данным, полученным для классических молекулярных структур (стандартов), они хуже всего работают как раз в случае неклассических структур.

В последнее десятилетие ситуация заметно улучшилась. Колоссальный прогресс в области производства высокопроизводительной вычислительной техники нового поколения, а также в области разработки сопутствующего программного обеспечения сделал возможными (и уже почти рутинными) расчеты весьма сложных молекул при помощи неэмпирических (*ab initio*) методов квантовой химии достаточно высокого уровня.¹³ Точность такого рода расчетов вполне сопоставима с достигаемой в эксперименте. Это открывает новые возможности как для дополнительного, сделанного на более высоком количественном уровне анализа развитой ранее качественной теории строения неклассических органических соединений, так и для компьютерного дизайна новых молекулярных систем и новых структурных мотивов с нестандартными геометрией и координационными типами.

Задача настоящего обзора — рассмотреть основные результаты описанной выше эволюции представлений о неклассических органических структурах. Если на начальном уровне своего развития представления о неклассических структурах концентрировались преимущественно на обсуждении строения карбониевых катионов с гиперкоординированным атомом углерода,^{3,14} то в последнее время они существенно расширились за счет появления новых данных о нестандартной стереохимии органических соединений. В настоящее время неклассические органические структуры составляют весьма обширную область теоретической и структурной химии, рассмотреть которую в рамках одного обзора невозможно. Поэтому мы ограничимся главным образом анализом данных об основных неклассических типах координации углеродного атома, полученных в последние годы.

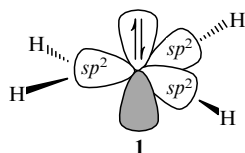
В каждом исследовании постановка задачи не менее важна, чем полученные в ходе ее решения результаты. Поэтому, чтобы не потерять общей перспективы, первые разделы обзора построены так, чтобы читатель мог проследить за развитием каждой проблемы, начиная с ее истоков, вплоть до результатов новейших исследований. В этом духе рассмотрены структуры соединений, содержащих нететраэдрический тетракоординированный атом углерода[‡] (так называемая анти-вант-гофф–лебелевская (*anti-van't Hoff–LeBel*) химия), а также структуры соединений с пента- и гексакоординированными атомами углерода. Заключительные разделы обзора посвящены теоретическому дизайну соединений, в которых гиперкоординированные (с координационными числами от пяти до восьми) атомы углерода и изоэлектронные им атомы и ионы инкапсулированы в планарные органические и элементоорганические каркасы.

‡ Здесь и далее имеется в виду топологический тетраэдрический тип, а не точная тетраэдрическая геометрия с углами $109^{\circ}28'$.

II. Тетракоординированный атом углерода с плоской конфигурацией связей в молекулах и ионах органических и элементоорганических соединений: стереоэлектронные стратегии стабилизации

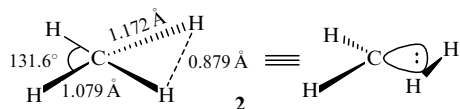
Идея существования тетракоординированного атома углерода с плоской конфигурацией связей⁸ в органических молекулах была отвергнута еще Вант-Гоффом и ЛеБелем (см.²) как неспособная объяснить число изомеров производных метана. В течение последующих почти 100 лет эта идея не привлекала к себе внимания исследователей, пока Хоффманн, Альдер и Уилкокс,^{15, 16} опираясь на метод орбитальных взаимодействий, не сформулировали задачу стабилизации такого центра и не предложили способы ее структурной реализации. Эта, на первый взгляд парадоксальная, задача сразу стала (и остается до настоящего времени) одним из наиболее интригующих вызовов воображению и возможностям теоретиков и экспериментаторов. Начальным и более поздним этапам ее разработки посвящены детальные обзоры^{9, 17–23}. Наша цель состоит в том, чтобы рассмотреть результаты, полученные в самое последнее время, а также выделить главные стратегии, направленные на решение проблемы стабилизации плоского тетракоординированного атома углерода. Данные более ранних исследований привлекаются для обсуждения именно в таком контексте.

Причины неустойчивости плоской конфигурации связей тетракоординированного атома углерода понятны из рассмотрения диаграммы Уолша для молекулы метана (рис. 2). Из диаграммы видно, что одна из трехкратно вырожденных связывающих t_{1u} -МО тетраэдрической (T_d) структуры трансформируется в несвязывающую a_{2u} -МО, являющуюся p_z -АО атома углерода плоской D_{4h} -формы (1), которую занимают два валентных электрона.



Таким образом, на образование четырех связей С–Н в плоской структуре расходуются всего шесть электронов. По данным наиболее точных расчетов плоская D_{4h} -форма молекулы метана неустойчива по отношению к диссоциации на атом водорода и метильный радикал. Она на 138.4 (QCISD(T)(fc)/6-311 + G(3df,2p)//CISD(fc)/6-311G**) или 136.2 ккал·моль⁻¹ (CCD(full)/6-311 + G**) энергетически менее выгодна, чем тетраэдрическая T_d -форма.[†] Более того, D_{4h} -конфигурация вообще не соответствует локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) метана. Как предсказывалось и ранними (MINDO/3), и более поздними (RHF/4-31G) расчетами,^{9, 26} колебательный спектр плоской структуры содержит четыре мнимые частоты, которые означают наличие четырех типов деформаций, приводящих к безбарьерной перестройке молекулы.

Энергетически более предпочтительной является другая плоская форма метана, имеющая симметрию C_{2v} , — структура 2.



[§] В дальнейшем атом углерода с такой конфигурацией связей будем называть плоским тетракоординированным атомом углерода.

[†] Расшифровку аббревиатур, описание методов расчетов и базисов орбиталей см. в книге J.B.Foresman, A.Frish. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc., Pittsburg, 1996.

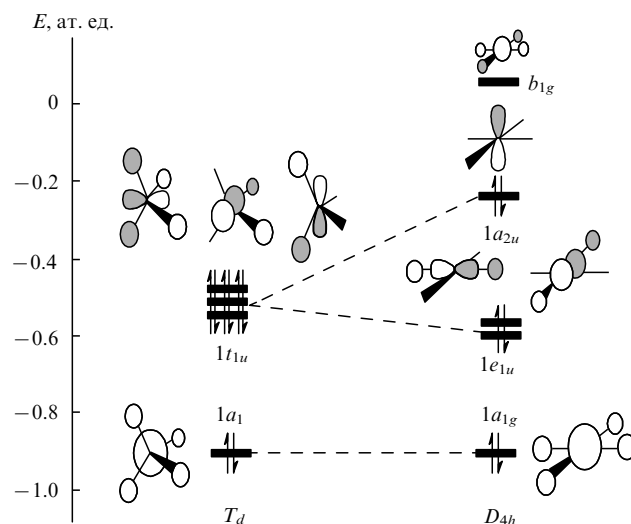


Рис. 2. Корреляционная диаграмма молекулярных орбиталей тетраэдрической и плоскоквадратной конфигураций молекулы метана.

Этой форме также не отвечает локальный минимум на ППЭ, но она представляет интерес как иллюстрация приспособления плоской структуры к электронному дефициту, испытываемому ее связями С–Н. Эту и приведенную на рис. 3 энергетически более выгодную структуру 3g (C_s -симметрия)

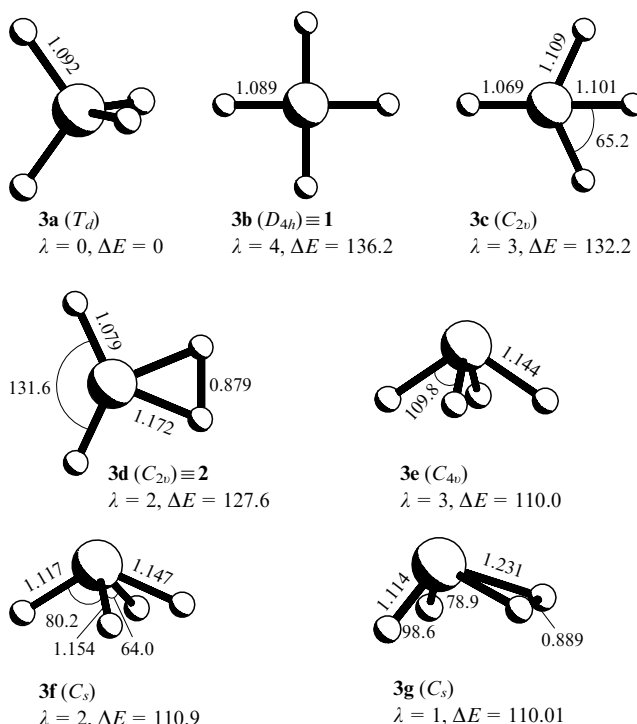


Рис. 3. Геометрические параметры структур, соответствующих стационарным точкам на ППЭ молекулы метана, рассчитанные²⁵ по методу CCD(full)/6-311 + G**.

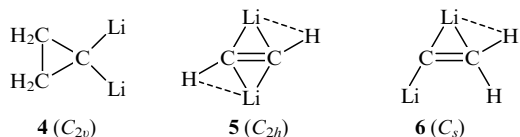
Здесь и далее величина λ показывает число собственных отрицательных значений матрицы Гесса в данной стационарной точке: для минимума $\lambda = 0$, для переходного состояния (седловой точки первого порядка) $\lambda = 1$, для седловой точки второго порядка (вершины двумерного холма) $\lambda = 2$. Относительные энергии (ΔE , ккал·моль⁻¹) конфигураций даны с поправкой на нулевую энергию (ZPE) гармонических колебаний. Здесь и далее длины связей указаны в ангстремах, валентные углы — в градусах.

можно рассматривать как комплекс синглетного метилена (1A_1) с молекулой водорода. Обе структуры (**2** и **3g**) устойчивы по отношению к диссоциации на CH_2 и H_2 . На рис. 3 показаны геометрические структуры метана, соответствующие всем стационарным точкам на ППЭ, найденным в расчетах.²⁵

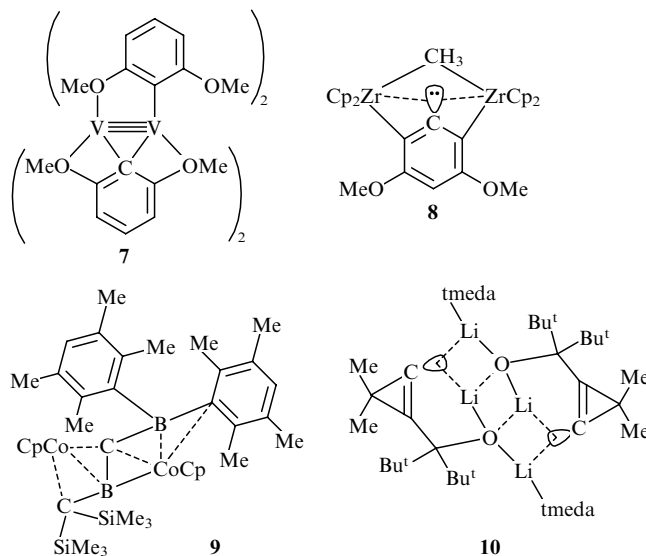
Электронное и пространственное строение модельной молекулы метана, имеющей симметрию D_{4h} , — ключ к поиску направлений стабилизации соединений с плоским тетракоординированным атомом углерода. Перейдем к их рассмотрению.

1. π -Акцепторные и σ -донорные заместители

Замещение атомов водорода в плоском метане π -акцепторными группами приводит к делокализации неподеленной пары электронов $1a_{2u}$ -орбитали (см. рис. 2), а σ -донорные заместители частично восполняют электронный дефицит, испытываемый σ -связями D_{4h} - и C_s -структур метана. Выдвинутая впервые Хоффманом^{15, 16} и вскоре подкрепленная экстенсивными неэмпирическими расчетами²⁷ концепция электронной стабилизации является главной и наиболее успешной стратегией компьютерного и экспериментального поисков соединений с плоским тетракоординированным атомом углерода. Недавний обзор²¹ содержит весьма полную сводку данных о структурах широкого ряда так называемых полярных металлоорганических соединений — производных метана, этена и циклопропана, в которых атомы водорода замещены атомами лития, натрия, группами BeH , MgH , BH_2 и AlH_2 . В нем рассмотрены как результаты ранних теоретических работ, так и расчетные данные, полученные в последнее время группой Шлейера²⁸ методом теории функционала плотности с использованием расширенного базиса орбиталей (B3LYP/6-311 + G**). Полученные результаты полностью подтверждают ожидаемый эффект — значительное сужение энергетической щели между плоской и тетраэдрической (здесь и далее имеется в виду тетраэдрическая топологическая форма) структурами. Для таких соединений, как 1,1-дилитиоциклопропан, 1,2- и 1,1-дилитиоэтены, структуры с плоскими тетракоординированными углеродными центрами (структуры **4–6** соответственно) являются наиболее энергетически выгодными.



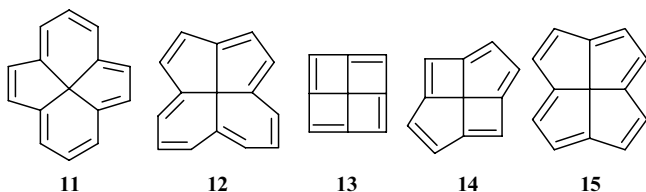
Первым экспериментально исследованным соединением с плоским тетракоординированным атомом углерода был, по-видимому, диванадиевый комплекс **7**. Его структура установлена с помощью рентгеноструктурного анализа.²⁹ В нем и структурно близком дицирконоценовом комплексе **8** плоская конфигурация реализуется в результате образования многоцентровой связи, формируемой sp^2 -орбиталью атома углерода фенильного аниона, подобно тому, как осуществляется связывание в C_{2v} -форме метана (структура **2**). К обширному классу биметаллических комплексов, в которых плоские тетракоординированные атомы углерода связаны с переходными (или непереходными) атомами металла, принадлежит комплекс **9**.³⁰ Практически плоская геометрия углеродного центра найдена в соединении **10** — ассоциате замещенного 2-литоциклопропена³¹ и в ряде карбидов, например в детально изученном экспериментально³² и теоретически³³ $Ca_4Ni_3C_5$. Многочисленные примеры биметаллических комплексов со структурами, аналогичными структурам **7–10**, и описание методов их синтеза можно найти в обзорах^{22, 23}. Все эти данные служат хорошей иллюстрацией плодотворности предложенной Р.Хоффманом концепции электронной стабилизации плоского тетракоординированного углеродного центра.



Cr — циклопентадиенил, tmeda — тетраметилэтилендиамин.

2. Атом углерода в центре аннуленового цикла

Другая идея стабилизации плоской конфигурации связей у атома углерода, также выдвинутая Р.Хоффманом,¹⁶ состоит во внедрении такого атома углерода внутрь аннуленового цикла, обладающего ароматической $(4n + 2)$ электронной оболочкой. Это приводит к образованию таких структур, как, например, у соединений **11**, **12**. Расчеты с использованием расширенного метода Хьюккеля действительно показали, что эти структуры обладают замкнутой электронной оболочкой и характеризуются достаточно широкой энергетической щелью между высшей заполненной и низшей свободной МО. В то же время структуры **13–15** с антиароматическими аннуленовыми циклами оказались нестабильными.



Расчеты полуэмпирическими методами MINDO/3 (см.³⁴) и MNDO (см.³⁵) с оптимизацией геометрии подтвердили неустойчивость плоских структур **13–15**. Однако этими же методами было показано, что плоская конфигурация не реализуется и для соединений **11** и **12**. На рис. 4 представлены устойчивые конформации молекул фенестранов **11**, **12** и **15**, полученные нами в расчетах методом B3LYP/6-311 + G**. Можно видеть, что во всех этих структурах центральный атом углерода сохраняет тетраэдрическую конфигурацию связей, хотя угловые искажения достигают величины 30° . Интересно, что в соединениях **11** и **12** центральные атомы углерода имеют заряды +3.6 и +3.7 соответственно,[†] т.е. все их валентные электроны выведены на периферию молекулы. При этом сохраняется ароматичность 14-членных циклов (~ 18 π -электронов) и достигается уменьшение эффективного радиуса центрального атома, что способствует снижению стерического напряжения. В то же время в соединении **15** заряд на центральном атоме углерода на 2е меньше (+1.9), в результате чего в сопряженном 12-членном цикле оказывается 14 π -электронов, как это и требуется условиями ароматичности.

[†] Здесь и далее заряды определяли по Малликену.

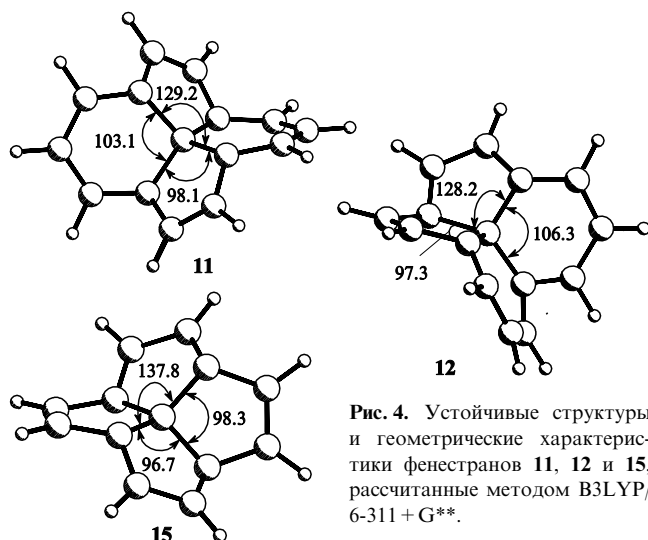


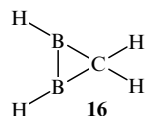
Рис. 4. Устойчивые структуры и геометрические характеристики феностранов 11, 12 и 15, рассчитанные методом B3LYP/6-311 + G**.

3. Включение углеродного атома в малый цикл

Один из выводов, сделанных Шлейером и сотр.²⁷ на основании проведенных ими экстенсивных расчетов, состоял в том, что стабилизации плоского тетракоординированного атома углерода должно способствовать включение его в состав малого цикла. Это объяснялось тем, что в трех- и четырехчленных циклах угловое напряжение при этом центре (угол HCN в плоской структуре 1 равен 90°) будет меньше, чем в тетраэдрической конфигурации (угол HCN 109.5°). Дополнительным аргументом²⁶ в пользу этого вывода служит также близость угла HCN в молекуле 2 (C_{2v} -симметрия) к валентным углам в малых циклах. Роль этого фактора проявляется, например, при сравнении относительной устойчивости ациклической структуры дилитиометана и 1,1-дилитиоциклопропана. Если для последнего более устойчива структура 4 с плоским атомом углерода, то для первого более предпочтительной (на 2.5 ккал·моль⁻¹, расчет методом B3LYP/6-311 + G**) является тетраэдрическая конфигурация.²¹

4. Плоский тетракоординированный атом углерода в борорганических каркасах. Стабилизирующая роль лиганд-лигандных взаимодействий

Этот подход к стабилизации структуры с плоским тетракоординированным атомом углерода нацелен на совместную реализацию рассмотренных выше электронных и пространственных эффектов. Уже ранние *ab initio* расчеты методом Хартри–Фока³⁵ показали, что при включении тетракоординированного атома углерода в трехчленный 1,2-диборадициклопропановый цикл создаются благоприятные условия для его уплощения: атомы бора имеют вакантные p_z -орбитали, участвующие в делокализации неподеленной электронной пары атома углерода, а потому проявляют σ -донорные свойства. Однако при учете электронной корреляции в рамках MP2/6-31G* (см.^{36,37}) или B3LYP/6-311 + G* (см.²¹) приближений оказалось, что ни структура 16,



ни включающая диборадициклопропановый цикл плоская форма 2,3-дибораспиropентана 17с не соответствуют истинным минимумам на ППЭ. По данным наиболее точных

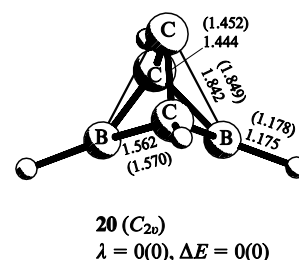
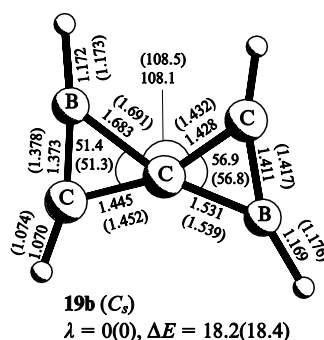
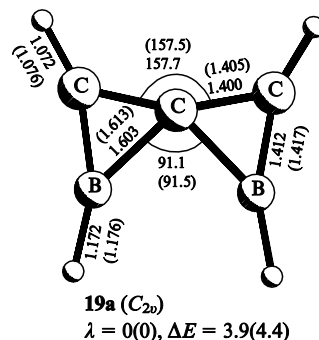
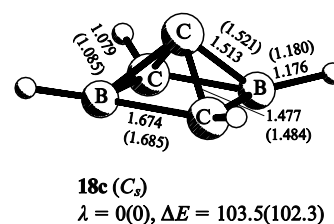
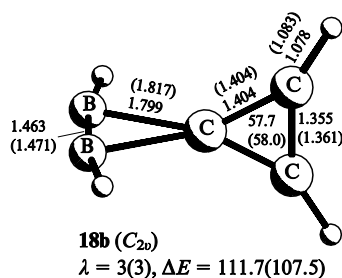
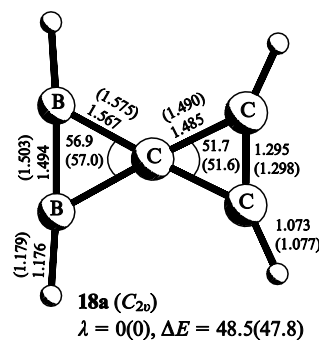
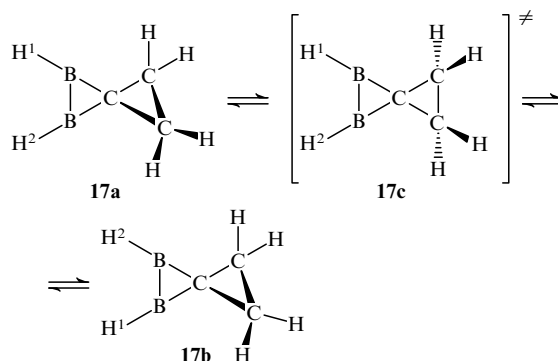


Рис. 5. Геометрические характеристики, относительные энергии (ΔE , ккал·моль⁻¹) и величины λ борсодержащих гетероциклических соединений 18а–с, 19а,б и 20, рассчитанные методами MP2(full)/6-31G** и MP2(full)/6-311 + G** (числа в скобках).³⁸

MP2(full)/6-311 + + G** расчетов³⁸ соединение **17c** представляет собой переходное состояние практически безбарьерной (с энергией активации $\Delta E = 0.23$ ккал·моль⁻¹) реакции энантиотопомеризации тетраэдрической конформации.

При переходе к 2,3-дибораспироциклопентену происходит обращение энергетических уровней тетраэдрической (**18b**) и планарной (**18a**) структур (рис. 5). В планарной структуре **18a** оба трехчленных цикла содержат по два π -электрона, т.е. обладают определенной степенью ароматичности, за счет чего достигается дополнительная стабилизация этой структуры. Как видно из рис. 6, две связывающие π -МО структуры **18a** полностью соответствуют связывающей π -МО циклопропениевого иона. В результате структура **18a** отвечает истинному минимуму на ППЭ. Согласно расчетам методом MP2(full)/6-311 + + G** + ZPE, структура с плоским атомом углерода на 58.2 ккал·моль⁻¹ энергетически предпочтительнее, чем структура **18b** с тетраэдрическим спироуглеродным атомом. Последней структуре соответствует вершина холма на ППЭ ($\lambda = 3$).

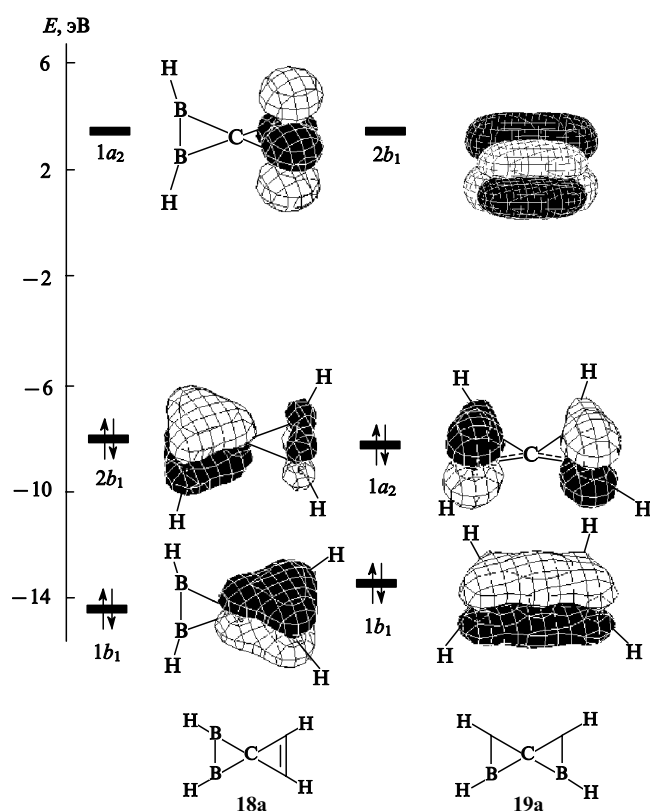
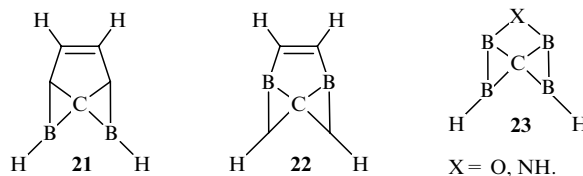


Рис. 6. Формы π -молекулярных орбиталей плоских структур **18a** и **19a**.³⁸

На рис. 5 представлены данные о геометрии структур **18a** и **18b** и типе стационарных точек на ППЭ, отвечающих этим структурам. Здесь же приведены данные для изомерных им стабильных структур **19a** и **19b**, содержащих плоский тетракоординированный атом углерода. Структура **19a** лишь на 3.9 ккал·моль⁻¹ энергетически менее выгодна, чем структура синглетного карбена **20**, соответствующая глобальному минимуму на ППЭ $C_3B_2H_4$.

Можно считать, что стабилизация плоского углеродного центра в соединениях **18a** и **19a,b** является следствием сочетания всех рассмотренных выше факторов: σ -донорного и π -акцепторного влияния соседних атомов бора, включения этого центра в состав малого цикла, а также наличия стабильной π -сопряженной системы. Последний фактор есть ни что иное, как создание условий для стабилизирующих

лиганд-лигандных взаимодействий, отсутствующих или более слабых в структурах с тетраэдрическими атомами углерода. Усиление такого взаимодействия при расширении π -системы лигандного окружения приводит к дополнительной стабилизации структур с плоским атомом углерода, как, например, в соединениях **21** – **23**.³⁸



5. Ян-теллеровская нестабильность тетраэдрических структур

Особенно велика роль связывающих лиганд-лигандных взаимодействий в пентаатомных структурах типа CX_2Y_2 , CX_3Y^{n-} и CX_4^{n-} ($X = Al, Ga; Y = Si, Ge; n = 0, 1$), включающих плоский тетракоординированный атом углерода.^{39–42} Так, плоский металлический каркас Al_4^- в соединении $CaAl_4^-$ обладает свойствами ароматической 2π -электронной системы.⁴³ Как следует из результатов расчетов,⁴³ стабильность планарных структур этих соединений прямо связана с образованием связывающих четырехцентровых лигандных орбиталей σ - и π -типа. Кроме того, большая стабильность планарных структур по сравнению с тетраэдрическими изомерами объясняется тем, что валентным 17- или 18-электронным оболочкам тетраэдрических соединений типа CX_4 ($1a_1^2 1t_2^6 2a_1^2 2t_2^6 1e^1$ и $1a_1^2 1t_2^6 2a_1^2 2t_2^6 1e^2$) соответствуют вырожденные электронные состояния и, следовательно, для них характерны ян-теллеровские деформации.⁴⁰ В то же время 16-электронные соединения с замкнутой электронной оболочкой $1a_1^2 1t_2^6 2a_1^2 2t_2^6$, например $CaAl_4$, сохраняют тетраэдрическое строение. Как видно из приведенных на рис. 7

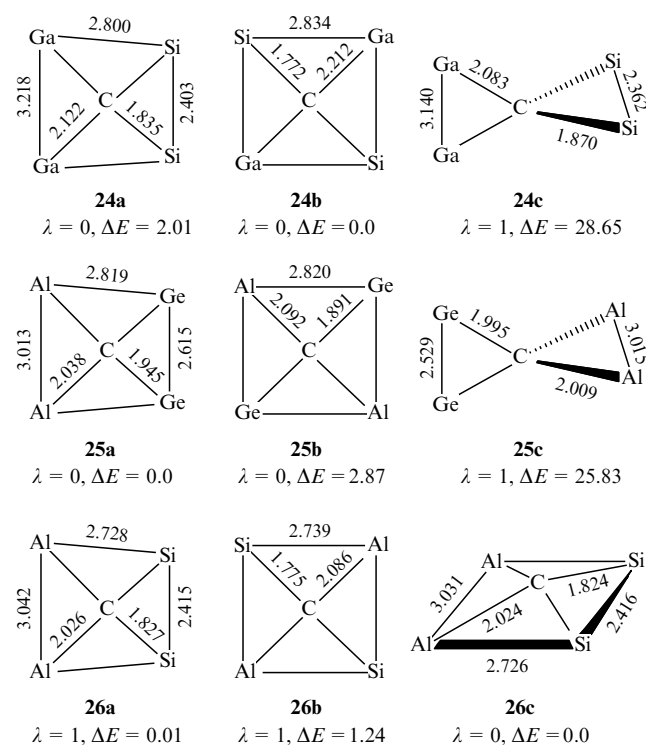


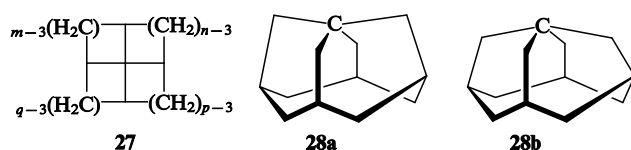
Рис. 7. Геометрические параметры, относительные энергии (ΔE , ккал·моль⁻¹) и величины λ кластеров CGa_2Si_2 (**24a**–**c**), $CaAl_2Ge_2$ (**25a**–**c**) и CSi_2Al_2 (**26a**–**c**), рассчитанные методами MP2(fc)/6-31G** (для CGa_2Si_2 и $CaAl_2Ge_2$) и MP2(full)/6-311 + + G** (для CSi_2Al_2).⁴⁰

данных, структуры 18-электронных соединений CSi_2Ga_2 (**24c**) и CGe_2Al_2 (**25c**) с тетраэдрическим атомом углерода энергетически менее выгодны, чем структуры плоских *цис*- (**24a** и **25a**) и *транс*-изомеров (**24b** и **25b**). Они соответствуют не локальным минимумам на ППЭ, а переходным состояниям. Интересно, что в случае CSi_2Al_2 (**26a**) размер образуемого лигандами четырехчленного цикла недостаточно велик, что затрудняет внедрение атома углерода в его центр. Это приводит к выталкиванию атома углерода из плоскости цикла и к формированию несколько более устойчивой пирамидальной формы **26c**. Однако энергетическая щель и частота колебания с отрицательной силовой константой столь малы, что флуктуирующую структуру CSi_2Al_2 следует рассматривать как обладающую эффективной C_{2v} -симметрией.

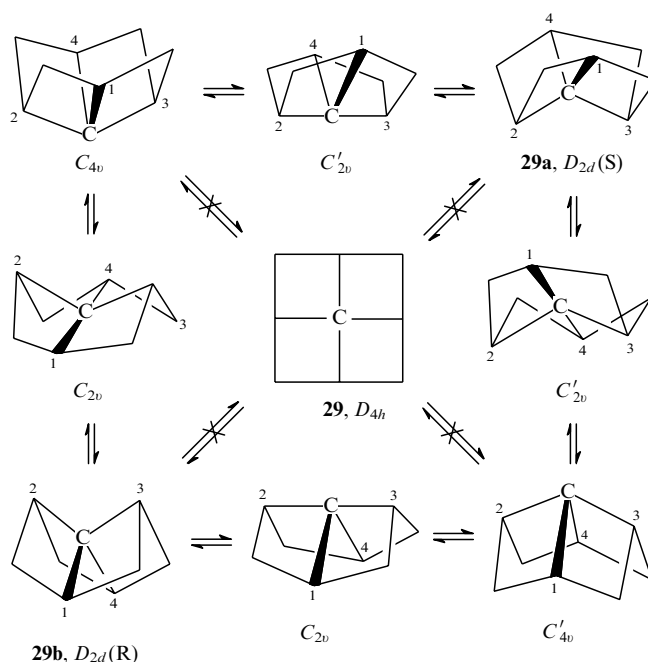
Фотоэлектронные спектры анионов CAI_4^- , CAI_3Si^- и CAI_3Ge^- , генерированных посредством лазерного испарения соответствующих карбидных кластеров и зарегистрированных с помощью времяпролетной фотоэлектронной спектроскопии,^{40–42} свидетельствуют о плоской структуре этих анионов. Аналогичным путем были получены теоретические и экспериментальные доказательства в пользу плоской структуры 17-электронных анионов SiAl_4^- и GeAl_4^- . Плоская и почти плоская C_s -формы были найдены также для 16-электронных SiAl_4 и GeAl_4 .⁴⁴ Простые плоские кластеры типа **24–26** — это принципиально новые типы структурных мотивов, которые могут быть реализованы в твердотельных структурах со свойствами, полезными для высокотехнологичных материалов.^{43–45}

6. Уплотнение тетраэдрической конфигурации атома углерода в пространственно напряженных насыщенных системах

Стратегия стерической стабилизации планарной угловой деформации связей тетраэдрического атома углерода путем помещения его в центр насыщенной полициклической системы аналогична рассмотренной выше в разделе 1.2. Разработке этого подхода были посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные исследования (см. обзоры^{17–20, 46} и ссылки в них). Особое внимание было привлечено к $[m.n.p.q]$ фенестранам **27** и впоследствии к бауланам **28**. Основным результатом этих исследований, как и для соединений типа **11**, **12**, был вывод о том, что полное уплотнение тетраэдрической структуры недостижимо.



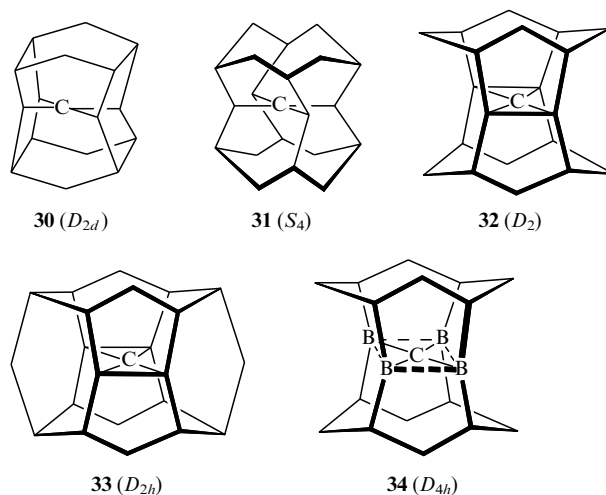
Как полуэмпирические (MINDO/3 (см.^{12, 47}) и MNDO (см.⁴⁸)), так и неэмпирические^{49, 50} расчеты показали, что для молекулы [4.4.4]фенестрана (**29**) — наиболее вероятного кандидата для реализации плоской структуры — предпочтительна уплотненная тетраэдрическая D_{2d} -форма (**29a** и **29b**). Изомерная пирамидальная C_{4v} -конформация, вопреки предположениям,⁵¹ оказалась энергетически менее выгодной (на 28.5 и 48.3 ккал·моль⁻¹ по результатам расчетов методами MINDO/3 (см.⁴⁷) и MP2(fc)/4-31G (см.⁵⁰) соответственно). Переходы между D_{2d} - и C_{4v} -формами осуществляются через переходное состояние C_{2v} -симметрии, энергия которого на 17 ккал·моль⁻¹ выше энергии C_{4v} -формы. Плоская D_{4h} -форма **29** нестабильна, ей отвечает вершина холма на ППЭ. Представленная ниже схема конформационных превращений отражает общую топологию ППЭ [4.4.4]фенестрана.⁴⁷



Аналогичные структурные превращения реализуются и в случае баулана **28**. Согласно данным расчетов по методу RHF/6-31G* (см.⁵²), минимуму энергии отвечает уплотненная тетраэдрическая структура **28a**, а структура с пирамидализированным четвертичным атомом углерода **28b** является переходным состоянием при интерконверсии зеркальных топомеров **28a**.

7. Плоский тетракоординированный атом углерода внутри жесткого трехмерного каркаса связей

Успешным развитием стерической (механической) стратегии планаризации связей тетракоординированного атома углерода явился компьютерный дизайн алкапланов и спироалкапланов. Эти полициклические структуры могут быть построены из плоских неопентанового и спироопентанового узлов соответственно путем включения периферийных атомов углерода в жестко связанные циклоалкановые фрагменты.^{53–56} В алкапланах полное уплотнение связей центрального атома углерода не достигается: углы $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ в молекулах гексаплана **30** и октаплана **31** по данным расчетов методом RHF/6-31G* равны соответственно 168.6° и 168.8° (см.^{53, 54}). Для спирооктаплана **32** отклонение от идеально плоской конфигурации составляет всего 3.1°. Абсолютная планаризация связей центрального атома углерода реализуется в молекуле диметаноспи-



ро[2.2]октаплана **33**, причем этот результат получен в расчетах, выполненных на достаточно высоком уровне (MP2/6-311 + G**).⁵⁵ Высшая занятая МО каждого из соединений типа **30–33** является p_z -орбиталью, локализованной на плоском атоме углерода. Этим объясняются рекордно низкие для углеводородов значения потенциалов ионизации (4.5–5.0 эВ), сравнимые с потенциалами ионизации щелочных металлов.

Интересное развитие алкаплановый дизайн получил в работе Уонга и Шлейера.⁵⁷ Они предложили использовать для уплощения тетракоординированного атома углерода помимо стерических (механических) факторов еще и электронные факторы, благоприятствующие такой деформации. Проведенные ими расчеты (B3LYP/6-311 + G**) показали, что бораплан **34**, образуемый из октаплана **31** посредством замещения четырех примыкающих к центральному атому углеродов на атомы бора, обладает D_{4h} -симметрией и, следовательно, содержит плоский атом углерода. Особенностью структуры **34** является перпендикулярная ориентация двух связей В–С по отношению к связям центрального атома углерода. В отличие от октаплана **31**, высшая занятая МО бораплана **34** не локализована на центральном атоме углерода, а распределена по периметру боруглеродного скелета молекулы. Именно этот эффект вовлечения неподеленной пары электронов в многоцентровое связывание ответствен за дополнительную стабилизацию плоской формы, не реализуемой ни в октаплане **31**, ни в моделирующем строение зеркальной плоскости бораплана фрагменте $C(BH_2)_4$.

III. Механизм внутримолекулярной инверсии тетраэдрической конфигурации связей атома углерода

Рассмотренные в предыдущем разделе результаты теоретических и экспериментальных исследований молекул и ионов в основном электронном состоянии свидетельствуют о возможности стабилизации плоского тетракоординированного атома углерода. При этом возникает вопрос — можно ли стабилизировать структуры переходных состояний подобных соединений таким образом, чтобы существенно снизить энергетический барьер инверсии тетраэдрических форм и выявить обусловленные этой инверсией классы стереохимически нежестких органических и элементоорганических соединений.[‡]

Уже ранние расчеты полуэмпирическими и *ab initio* (RHF/DZ)^{58,59} методами ППЭ энантиотопомеризации молекулы метана, выполненные при условии сохранения эквивалентности четырех связей С–Н вдоль всего пути реакции, показали, что плоскоквадратная структура **1** не соответствует седловой точке первого порядка и не является переходным состоянием стереоизомеризации. При снятии этого ограничения расчеты^{9,60} по методу MINDO/3 показали, что инверсия тетраэдрической конфигурации молекулы метана осуществляется по схеме несимметричной диагональной твистовой деформации, причем переходному состоянию отвечает C_s -структура, геометрия которой весьма сходна с геометрией переходной C_s -структуры **3g** и другими такими структурами, рассчитанными при использовании строгих *ab initio* методов.^{24,61,62} Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что относительная энергия переходного состояния с C_s -структурой примерно на 25–30 ккал·моль^{–1} ниже энергии структуры плоского метана с D_{4h} -симметрией. Однако эта структура все еще неустойчива относительно распада $CH_4 \rightarrow CH_3 + H^\cdot$, требующего затраты 104 ккал·моль^{–1}.

‡ Стереохимически нежесткие молекулы характеризуются низким барьером внутримолекулярной перегруппировки (ниже фиксируемого в шкале характеристического времени метода ЯМР), в результате чего они претерпевают быстрые (в шкале времени ЯМР) и обратимые перегруппировки.

Таблица 1. Барьеры инверсии молекулы метана, полученные в наиболее точных *ab initio* расчетах.

Метод	ΔE , ^a ккал·моль ^{–1}	Ссыл- ки
MCSCF/TZV + + G(<i>d, p</i>)	125.6	61
SOCI/TZV + + G(<i>d, p</i>)	117.9	61
MP2(full)/6-311 + G**	109.2	24
CISD(fc)/6-311G**	117.9	24
QCISD(T)(fc)/6-311 + G(3df,2p)// CISD(fc)/6-311G**	110.2	24
QCISD(T)(fc)/6-311 + G(3df,2p)// CISD(fc)/6-311G** + ZPE	105.1	24
B3LYP/6-311G** + ZPE	109.4	62
CCD/6-311 + + G**	115.4	25
CCD/6-311 + + G** + ZPE	110.1	25

^a Разность энергий структур **3g** (переходное состояние с симметрией C_s) и **3a** (основное состояние с симметрией T_d).

Это означает, что недиссоциативный путь инверсии молекулы метана при обычных условиях не реализуем.

Инверсия тетраэдрической структуры — один из важнейших структурных типов политопадных перегруппировок. Разрешенными по симметрии являются траектории реакции, соответствующие деформациям типа диагонального твиста ($T_d - D_2 - \bar{T}_d$) или тетраэдрического сжатия ($T_d - D_{2d} - \bar{T}_d$).^{15,63,64} Последний механизм получил также название реберной инверсии^{65,66} (в отличие от вершинной инверсии, характерной для стереоизомеризации трехкоординированных пирамидальных структур). Детальные исследования^{61,62} пути реакции стереоизомеризации метана с использованием метода внутренней координаты реакции (т.е. траектории, получаемой при спуске из точки на ППЭ, соответствующей структуре переходного состояния, по направлениям переходного вектора⁶⁷) показали, что в действительности эти траектории имеют более сложный характер (рис. 8). Как следует из рис. 8, только на начальном этапе процесса инверсии изменения геометрии могут быть описаны схемой диагонального твиста, а после начального поворота плоскости одного фрагмента CH_2 относительно другого

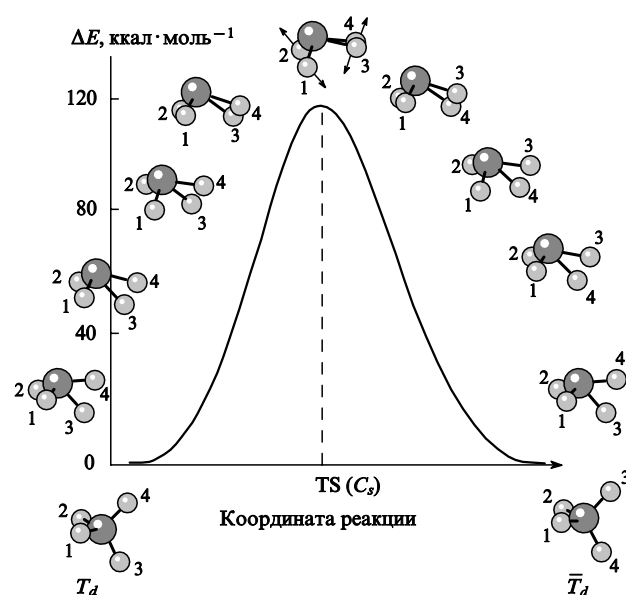


Рис. 8. Эволюция геометрии молекулы метана вдоль энергетического профиля инверсии тетраэдрической конфигурации $T_d - C_s - \bar{T}_d$ по данным *ab initio* расчетов.^{25,62}

происходит не учитываемая указанными выше схемами пирамидализация центрального атома.

Было бы весьма интересно проследить, как скажется снижение симметрии структуры, вызванное частичным замещением атомов водорода в молекуле метана на другие атомы и группы, на типе реакционной траектории процесса инверсии. К настоящему времени такие расчеты, основанные на методе внутренней координаты реакции, выполнены только для молекулы диформметана (метод Хартри–Фока в малом базисе STO-3G).⁶⁸ Идентифицированы два переходных состояния (плоские *цис*- и *транс*-структуры), которые возникают на путях реакции, характерных для механизмов дигонального твиста и тетраэдрического сжатия соответственно.

Вопрос о том, какие структурные факторы способны стабилизировать C_s -структуру переходного состояния инверсии тетраэдрической конфигурации типа **3g**, не обсуждался в литературе. В принципе, понятно, что эта задача имеет общее решение с задачей стабилизации плоского тетракоординированного атома углерода. Так, в комплексе **35** в результате наличия двух электроположительных атомов металла при углеродном центре барьер инверсии понижается до уровня, определяемого при помощи метода динамического ЯМР ^1H по коалесценции сигналов протонов метиленовой группы. Согласно данным расчетов по методу PMX, стереоизомеризация комплекса **35** обусловлена недиссоциативным механизмом и структура переходного состояния содержит плоский тетракоординированный атом углерода.⁶⁹

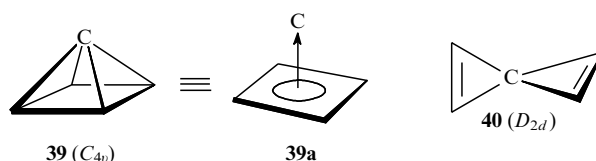
Известно, что энергетическая щель между тетраэдрической и плоской структурами, образуемыми элементами главных групп Периодической системы, заметно сужается по мере понижения электроотрицательности центрального атома.^{9, 70} При переходе от атома углерода к изоэлектронным центрам Be^{2-} , B^- , Al^- , Si , Ge , а также к d^{10} -атомам (Zn , Cd , Hg) происходит обращение уровней граничных орбиталей, в результате чего стабилизация плоской конфигурации достигается посредством введения электроотрицательных заместителей, содержащих неподеленные электронные пары. Имеется достаточно много примеров стереохимически нежестких соединений такого рода, среди которых можно упомянуть, например, производное бис(этаноламино)германия **36** (см.⁷¹) и обширную группу бисхелатных комплексов **37** (см.^{72, 73}). Необходимо отметить, однако, что в общем случае недиссоциативная внутримолекулярная инверсия конфигурации не является единственным механизмом, ответственным за наблюдаемые при помощи метода ЯМР обменные процессы.^{72–74} Вполне надежные доказательства недиссоциативного механизма обращения конфигурации для соединений **35–37** были получены только для комплексов **37** с d^{10} -металлами,^{72, 75} тогда как для комплексов **35** и **36** нельзя исключить механизм, приводящий к разрыву-рекомбинации одной из

связей центрального атома. Этот механизм реализуется для бериллиевых комплексов **37** и 1,3,2-оксазаборолов **38**.^{72, 76, 77}

IV. Структуры с пирамидальной конфигурацией связей тетракоординированного атома углерода

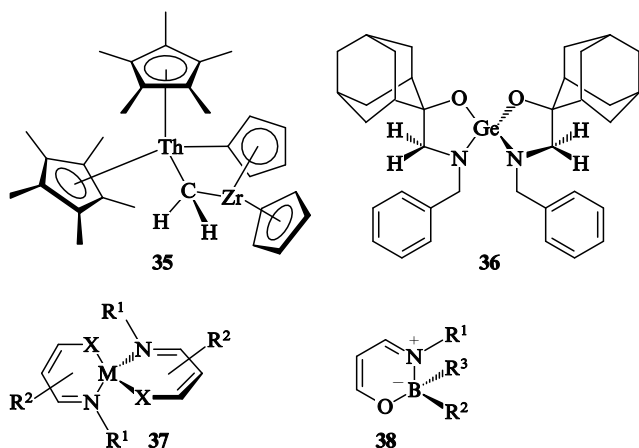
Анализ стереохимических конфигураций и хиральности соединений, содержащих тетракоординированные атомы, в частности, тетракоординированный атом углерода, основывается на рассмотрении топологических характеристик трех возможных симплексов (конфигураций, симметрия которых обеспечивает эквивалентность всех четырех связей).⁷⁸ Помимо тетраэдрической T_d - и плоской D_{4h} -структур, такими свойствами обладает еще только квадратно-пирамидальная C_{4v} -форма. Ранние расчеты методами PMX и *ab initio* (RHF/DZ)^{58, 59} предсказывали, что C_{4v} -структура **3e** молекулы метана (см. рис. 3) энергетически предпочтительнее D_{4h} -формы и именно она представляет собой переходное состояние в процессе инверсии тетраэдрической конфигурации. В связи с этим возникла задача стабилизации тетракоординированного пирамидального атома углерода в молекулах органических соединений. Проведенные в последние годы расчеты методом *ab initio* высокого уровня^{24, 25} полностью подтвердили первый из этих выводов: полная энергия C_{4v} -конфигурации молекулы метана, вычисленная с учетом энергии нулевых колебаний, ниже полной энергии C_s -структуры **3g**. Однако было найдено, что стационарная точка на ППЭ метана, отвечающая молекуле метана с C_{4v} -симметрией, является седловой точкой третьего порядка, и, следовательно, эта структура не является переходным состоянием.

Поиск путей стабилизации соединений, содержащих тетракоординированный атом углерода с пирамидальной конфигурацией связи (ниже — пирамидальный углерод), в основном ведется по двум направлениям: 1) электронная стабилизация и 2) стерическая стабилизация. Наиболее важными результатами, полученными на первом из указанных направлений, являются теоретическое предсказание стабильности родоначальника этого класса соединений — тетрацикло[2.1.0.0.1.^{3,0}2.⁵]пентана (**39**), названного пирамиданом, — а также объяснение природы устойчивости структуры **39** и описание возможных путей синтеза пирамидана.^{59, 79, 80}



Соответствие структуры **39** достаточно глубокому минимуму на ППЭ C_5H_4 было впервые установлено при теоретическом (PMX, MINDO/3, HF/4-31G) изучении^{12, 59} путей изомеризации спиропентадиена **40** — простейшего спироалкена, синтез которого удалось осуществить лишь сравнительно недавно.^{81, 82}

Как видно из рис. 9, деформация структуры **40** по угловым координатам α и β приводит к четырем топомерам (вырожденным изомерам) пирамидана **39**, характеризующимся более низкой энергией. В то же время структуры **39** и **40** отделены друг от друга весьма высоким энергетическим барьером, препятствующим экзотермической перегруппировке **40** → **39**. Этим объясняется кинетическая устойчивость спиропентадиена и возможность его получения. Хотя структура пирамидана не соответствует глобальному минимуму энергии на ППЭ C_5H_4 , но, как и в случае спиропентадиена, она отличается высокой кинетической устойчивостью по отношению к возможным реакциям распада и перегруппировок.



$\text{M} = \text{Be}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}; \text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Hal}, \text{NO}_2.$
 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Hal}, \text{NO}_2.$

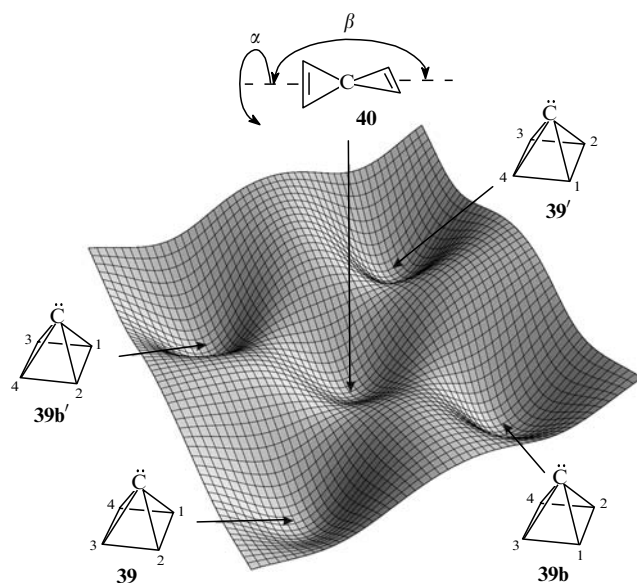
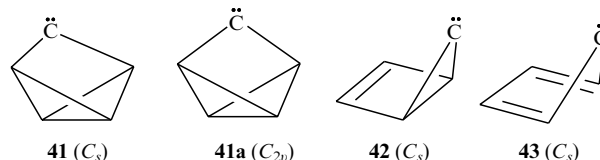


Рис. 9. Топография ППЭ C_5H_4 в области структур **39** и **40** при деформации последней вдоль угловых координат α и β .⁵⁹

Пирамидан **39** — простейшая органическая система с пирамидальным атомом углерода. Он, как [3.3.3]фенестран, является первым членом семейства [m.n.p.q]фенестранов **27**. Не удивительно поэтому, что исследованию его

строения и свойств было посвящено значительное число работ,^{83–88} в которых расчеты проводились с использованием неэмпирических методов на различных уровнях приближения. Результаты расчетов полных и относительных энергий молекулы пирамидана **39** и его наиболее стабильных изомеров **40–43**, а также некоторых других параметров этих молекул приведены в табл. 2.



Из приведенных данных следует, что структура пирамидана **39** всего на 9 ккал·моль^{–1} энергетически менее выгодна, чем структура его наиболее стабильного в синглетном электронном состоянии карбенового изомера **43**. Вычисленное для структуры **39** синглет-триплетное расщепление достаточно велико (46.8 ккал·моль^{–1}), а энергия напряжения в расчете на одну связь C–C (19 ккал·моль^{–1}) меньше, чем энергия напряжения молекулы тетраэдрана (~25 ккал·моль^{–1}).^{9,84} В то же время можно ожидать, что пирамидан **39** обладает достаточно высокой кинетической стабильностью. Частоты наиболее низкочастотных колебаний, рассчитанные для C_{4v} -структуры пирамидана,^{85,88} имеют довольно высокие значения: 453.6 и 478.9 см^{–1} (CCD/6-311 + G**). На ППЭ C_5H_4 отсутствует реакционная долина, связывающая два минимума, которые соответству-

Таблица 2. Полные ($-E_{\text{tot}}$, а.е.) и относительные (ΔE , ккал·моль^{–1}) энергии молекулы пирамидана **39** и его изомеров **40–43** в основном синглетном электронном состоянии, заряды на четвертичном атоме углерода и дипольные моменты, рассчитанные при помощи неэмпирических методов квантовой химии.

Метод расчета	$-E_{\text{tot}}$	ΔE	q_C	μ , Д	Ссылки	Метод расчета	$-E_{\text{tot}}$	ΔE	q_C	μ , Д	Ссылки
Пирамидан 39 (C_{4v})						Изомер 41a ^a (C_{2v})					
RHF/3G	189.08749	0	–0.102	1.43	84	RHF/3G	189.06525	13.7	–0.24	3.2	84
RHF/6-31G*	191.45834	0	–0.43	1.79	86	RHF/6-31G*	191.41790	24.4	–	–	86
MP2(fc)/6-31G*	192.09980	0	–	–	86	MP2(fc)/6-31G*	192.03046	42.8	–	–	86
OCISD(T)//MP2/6-31G*	192.15317	0	–	–	86	OCISD(T)//MP2/6-31G*	192.0954	35.4	–	–	86
B3LYP/6-311 + G**	(192.78107)	0	–0.46	1.83	88	B3LYP/6-311 + G**	(192.72932)	32.5	–0.34	3.65	88
MP2(full)/6-311 + G**	192.30990	0	–0.42	1.77	88	MP2(full)/6-311 + G**	192.22987	50.2	–0.29	3.67	88
CCSD/6-311 + G**	192.31312	0	–0.46	1.84	88	CCSD/6-311 + G**	192.26066	32.9	–0.22	3.41	88
Изомер 40 (D_{2d})						Изомер 42 (C_s)					
RHF/3G	189.07558	27.3	–0.123	0	84	RHF/3G	–	–	–	–	84
RHF/6-31G*	191.44637	6.2	+0.25	0	86	RHF/6-31G*	191.44109	10.3	–0.84	–	86
MP2(fc)/6-31G*	192.07803	12.1	–	0	86	MP2(fc)/6-31G*	192.06529	21.3	–	–	86
OCISD(T)//MP2/6-31G*	192.13976	6.8	–	0	86	OCISD(T)//MP2/6-31G*	191.13154	13.2	–	–	86
B3LYP/6-311 + G**	(192.71311)	5.0	+0.40	0	88	B3LYP/6-311 + G**	(192.76380)	10.8	–0.40	3.97	88
MP2(full)/6-311 + G**	192.26986	25.1	+0.59	0	88	MP2(full)/6-311 + G**	192.26111	30.6 ^b	–0.36	3.86	88
CCSD/6-311 + G**	192.29504	11.3	+0.48	0	88	CCSD/6-311 + G**	192.28738	16.1 ^b	–0.55	3.90	88
Изомер 41 (C_s)						Изомер 43 (C_s)					
RHF/3G	–	–	–	–	84	RHF/3G	189.11556	–17.8	–	1.1	84
RHF/6-31G*	191.43272	15.8	–0.77	–	86	RHF/6-31G*	191.48997	–19.9	–0.34	–	86
MP2(fc)/6-31G*	192.06434	22.3	–	–	86	MP2(fc)/6-31G*	192.10866	–6.2 ^c	–	–	86
OCISD(T)//MP2/6-31G*	192.12006	20.8	–	–	86	OCISD(T)//MP2/6-31G*	192.17408	–13.7	–	–	86
B3LYP/6-311 + G**	(192.74965)	19.7	–0.46	4.26	88	B3LYP/6-311 + G**	(192.81089)	–18.7	+0.15	1.02	88
MP2(full)/6-311 + G**	192.26209	30.0	–0.24	4.53	88	MP2(full)/6-311 + G**	192.30280	4.4	+0.28	0.68	88
CCSD/6-311 + G**	192.28218	19.4	–0.36	4.31	88	CCSD/6-311 + G**	192.32741	–9.0	–0.155	1.46	88

^a C_{2v} -Структура **41a** является переходным состоянием для конформационной изомеризации **41**, происходящей по типу маятникового колебания карбенового центра относительно плоскости четырех остальных атомов углерода.^{85,87,88}

^b На этом уровне приближения C_s -структура **42** имеет в своем колебательном спектре одну мнимую частоту.

^c На этом уровне приближения C_s -структура **43** отвечает весьма уплощенный участок на ППЭ C_5H_4 (ей соответствует седловая точка первого порядка). Лежащий рядом минимум отвечает C_2 -кумуленовой форме, полная энергия которой на 0.6 ккал·моль^{–1} ниже энергии C_s -структуры.

ют изомерам **39** и **43**.^{12,85} Структура пирамидана энергетически более предпочтительна, чем структуры двух других классических карбенов — **41** и **42**. Как показано полужемпирическими^{79,83} и неземпирическими^{85,87,88} методами, оба эти карбена могут служить предшественниками пирамидана, причем для каждого из них также могут быть найдены подходящие предшественники (см.^{89,90}). Так, по данным⁸⁷ потенциальный барьер термической изомеризации бицикло[2.1.0]пент-2-ен-5-илидена (**42**) в пирамидан **39** равен 16.3 ккал·моль⁻¹, а для аналогичного превращения трицикло[2.1.0.0.2.5]пент-3-илидена (**41**) требуется преодолеть потенциальный барьер всего 3.5 ккал·моль⁻¹. Это означает, что генерация указанных предшественников будет немедленно сопровождаться их изомеризацией в пирамидан. В то же время структура **39** отделена от ее более устойчивых изомеров, например 3-этинилциклопропена, достаточно высокими барьерами, соответствующими периоду полураспада более 4–5 ч при обычной температуре. Таким образом, синтез пирамидана представляет собой реальную задачу.

Природа устойчивости молекулы пирамидана и особенности его геометрической структуры (рис. 10) хорошо объясняются схемой орбитальных взаимодействий (рис. 11) фрагментов, составляющих эту молекулу, — базальной циклобутатидиновой части и апикального атома углерода (структура **39a**). Главным стабилизирующим фактором является образование связывающих $1e$ -МО молекулы пирамидана, возникающих при перекрывании p_x, p_y -АО апикального атома углерода с вырожденными e_g -МО циклобутанового фрагмента. Пара sp_z -АО атома углерода образует с a_{2u} -МО циклобутатидиена связывающую ($1a_1$), несвязывающую ($2a_1$) и высоколежащую разрыхляющую МО молекулы **39**, из которых только первые две заполняются электронами.

Подобное электронное строение характерно для всех пирамидальных структур, образуемых π -сопряженным циклическим фрагментом и апикальным атомом или группой. Пирамидальные структуры такого рода имеют только четыре связывающие (или три связывающие и одну несвязывающую) МО, которые могут быть заселены π -электронами базального фрагмента и всеми валентными электронами апикального атома (или группы). Отсюда следует правило восьми электронов, определяющее устойчивость пирамидальных структур.^{9,11,12} Это правило, связываемое с условиями трехмерной ароматичности,^{92,93} действует как для гетероатомных систем, так и для π -комплексов переходных металлов (при условии учета соотношений изолобальности).⁷ Многочисленные примеры пирамидальных структур можно найти в обзорах^{9,12,94–97} и недавних работах^{25,98}.

Устойчивость неклассической пирамидальной структуры **39** полностью определяется электронными факторами. Эффективность стерической (механической) стабилизации органических соединений с тетраординированным пирамидальным атомом углерода была продемонстрирована Расмуссеном и Рэдомом.⁸⁶ Жесткий каркас связей в соединениях с пирамидальным атомом углерода формируется, как и в алкапанах и спироалкапанах (см. раздел II.7), на основе

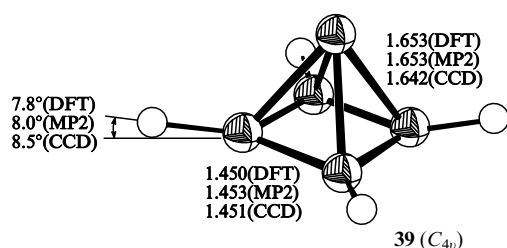


Рис. 10. Геометрические характеристики молекулы пирамидана (**39**), рассчитанные методами B3LYP/6-311 + G** (DFT), MP2(full)/6-311 + G** (MP2) и CCD(full)/6-311 + G** (CCD).⁸⁸

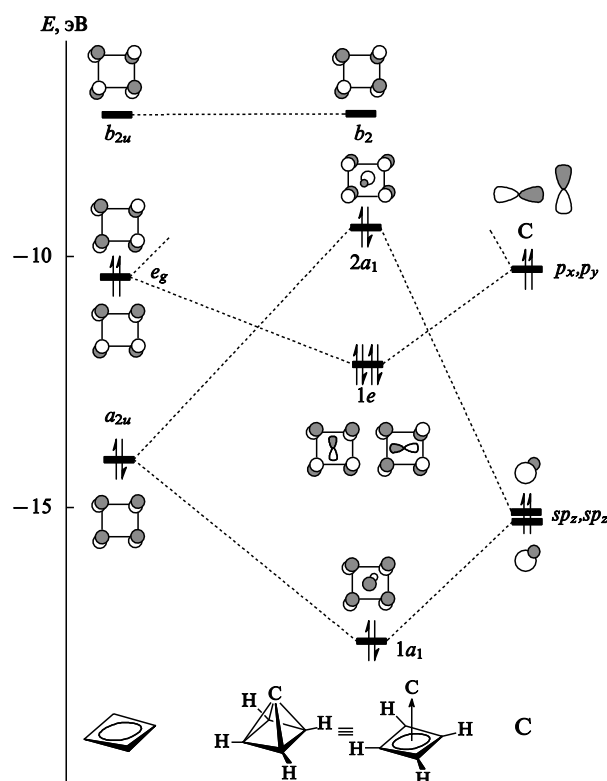
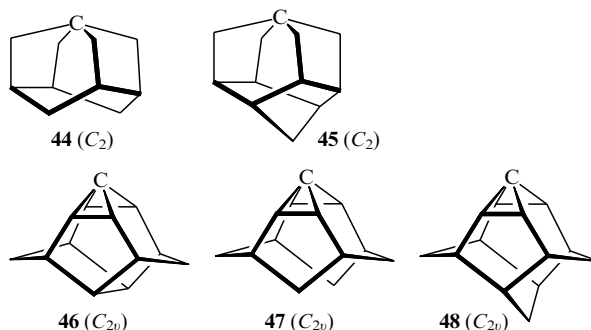


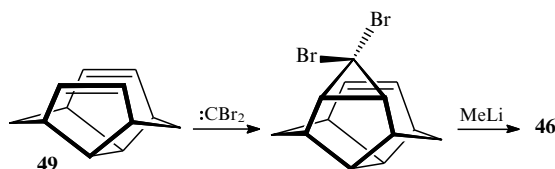
Рис. 11. Диаграмма орбитальных взаимодействий фрагментов молекулы пирамидана **39** ↔ **39a** по данным^{9,12}.

Энергетические уровни π -МО молекулы циклобутатидиена D_{4h} -симметрии рассчитаны с помощью РМХ, энергетические уровни гибридных орбиталей атома углерода соответствуют приведенным в работе⁹¹.

неопентановой и спиро неопентановой структур, к которым дополнительно приращивается один циклоалкановый фрагмент. Расчеты методами B3LYP/6-31G* и MP2(fc)/6-31G* показали, что полученные таким путем стабильные гемикаплановые (**44**, **45**) и гемиспироалкаплановые (**46**–**48**) структуры углеводородов содержат пирамидальный четвертичный атом углерода. Степень пирамидализации связей атома углерода в гемикапланах мала, а в спирогемикапланах она приближается к таковой в пирамидане **39**, причем рассчитанные длины связей C–C с участием апикального атома углерода (1.632–1.650 Å) весьма близки к длинам аналогичных связей в пирамидане.

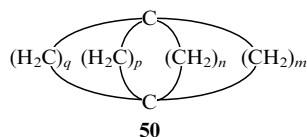


Энергии напряжения структур **44**–**48** сравнимы с энергиями напряжения таких хорошо изученных напряженных структур, как кубан и призмат. Это дает основание предположить, что такие соединения могут быть синтезированы. Основываясь на эффективном методе получения мостиковых спиро пентанов,^{99–101} авторы работы⁸⁶ предложили следующий путь синтеза гемиспиробиоктапана **46** из доступного углеводорода **49**.

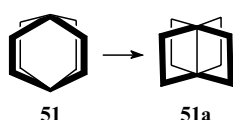


Как следует из данных табл. 2, апикальный атом углерода в структуре **39** несет значительный отрицательный заряд, при этом высшая занятая МО практически полностью локализована на этом атоме и является, по существу, орбиталью неподеленной электронной пары (см. рис. 10). Аналогичные результаты получены и для углеводородов **44–48**. Это обстоятельство определяет весьма низкие (4.5–5.0 эВ) энергии ионизации пирамидана, гемалкапланов и гемиспироалкапланов, сопоставимые по величине с потенциалами ионизации легких щелочных металлов, а также исключительно высокую основность этих соединений. Приведенные в табл. 3 значения сродства к протону для соединений с тетракоординированным пирамидальным атомом углерода, рассчитанные с использованием различных методов, являются рекордными для органических соединений, включая такие супероснования, как протонные губки.

Первоначально предполагалось, что $[m.n.p.q]$ пэддланы **50**, так же как и $[m.n.p.q]$ фенестраны **27**, могут содержать в составе молекул пирамидальные атомы углерода.^{51, 104}



Однако все известные к настоящему времени пэддланы содержат хотя бы один большой цикл ($m > 8$), что ведет к уплощению тетраэдрической конфигурации связей четвертичных атомов углерода. Структуры низших $[1.1.1.1]$ - и $[2.2.2.2]$ пэддланов (структура **51**) не отвечают минимумам на соответствующих ППЭ,^{48, 52, 105} причем по данным полуэмпирических расчетов⁴⁸ методами MINDO/3 и MNDO структура **51** релаксирует в сторону необычной структуры **51a**, в которой расстояние между двумя плоскими атомами углерода равно всего 1.56 Å.

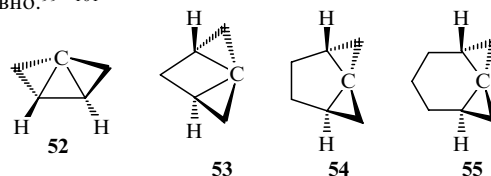


Существенно пирамидализованные тетракоординированные атомы углерода присутствуют в другой группе про-

Таблица 3. Величины сродства к протону PA (ккал·моль⁻¹) в газовой фазе (298 К) для структур с тетракоординированным пирамидальным атомом углерода.

Соединение	Метод расчета	PA	Ссылки
39	CCD/6-311 + G**	236.8	88
	HF/3-21G	253.3	82
	MP2/6-311 + G**//MP2/6-31G*	230.6	86
28b	MP2/6-311 + G**//MP2/6-31G*	269.3	86
46	MP2/6-311 + G**//MP2/6-31G*	280.1	86
47	MP2/6-311 + G**//MP2/6-31G*	280.8	86
48	MP2/6-311 + G**//MP2/6-31G*	281.8	86
Тетраметилзамещенный гемиспирооктаплан 47	MP2/6-311 + G**//MP2/6-31G*	285.1	86
1,8-Бис(диметиламино)нафталин (протонная губка)	MP2/6-311 + G**//HF/6-31G*	245.5	102
	Экспериментальные данные	245.7	103

странственно напряженных соединений — трицикло- $[n.1.0.0^{1,3}]$ алканах.^{99–101, 106–109} Первый член этого ряда мостиковых спиропентанов — соединение **52** — обладает достаточным для детектирования при -55°C временем жизни на пути перегруппировки пирамидана в спиропентан.^{107, 110} Трицикло[2.1.0.0^{1,3}]алкан (**53**) пока неизвестен, но следующие члены этого ряда — соединения **54**, **55** и некоторые их производные — получены и выделены препаративно.^{99–101}

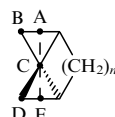


В табл. 4 приведены данные, характеризующие пространственное строение и энергии напряжения молекул **52–55**. По мере увеличения размера цикла, т.е. при переходе от соединения **52** к соединению **55**, угол $\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2$ быстро уменьшается, в таком же порядке понижается энергия напряжения молекулы. Для соединения **55** она уже почти не отличается от энергии напряжения спиропентана (63 ккал·моль⁻¹).

Таблица 4. Угловые параметры, характеризующие конфигурацию четвертичного атома углерода в молекулах **52–55**, и энергии напряжения этих структур, рассчитанные *ab initio* по методу MP2/6-31G** (см.¹⁰¹).

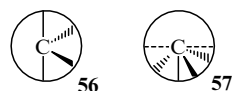
Соединение	n	Угол перегиба, ^a град	Угол скручивания, ^b град	Энергия напряжения, ккал·моль ⁻¹
52	0	71.5	21.3	137.2
53	1	47.8	6.1	115.5
54	2	26.1	6.3	79.2
55	3	15.0	1.5	66.0

^a Угол перегиба равен $180^\circ - \angle ACE$; ^b угол скручивания равен $90^\circ - \gamma$ (γ — двугранный угол между плоскостями ABC и CDE).

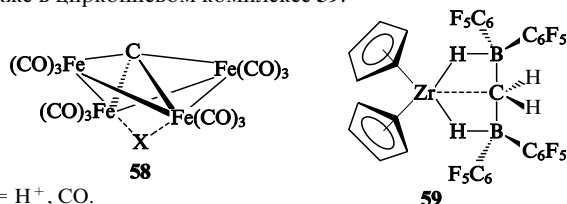


V. Тетракоординированный атом углерода с бисфеноидальной конфигурацией связей и инвертированный тетракоординированный атом углерода

Величина угла $\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2$ в трицикло[2.1.0.0^{1,3}]алкане **53** приближается к 180° , а конфигурация связей при четвертичном атоме углерода весьма близка к конфигурации связей в бисфеноиде **56** (конформация «бабочка»). Тетракоординированные углеродные центры такого рода было предложено называть полуплоскими.⁶⁴ Следуя топологическому определению,⁹ подразделяющему структуры с тетракоординированным атомом углерода на классические и неклассические (анти-вант-гофф–лебелевские) в зависимости от способа размещения четырех связей углерода, — соответственно в обеих или только в одной полусфере — структуры типа **56** следует отнести к неклассическим. Для соединений тетракоординированного углерода единственной другой топологической формой, принадлежащей к неклассическим структурам, является структура **57** с инвертированной конфигурацией связей у атома углерода.

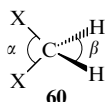


Полуплоский тетракоординированный атом углерода присутствует в структурах карбидных кластеров **58**,^{111–113} а также в циркониевом комплексе **59**.¹¹⁴



X = H⁺, CO.

Электронные факторы, влияющие на стабилизацию полуплоской конфигурации атома углерода в этих структурах, по своей природе аналогичны тем, которые проявляются в структурах с плоским и пирамидальным центрами (рис. 12). Здесь, как и в случае плоской (D_{4h}) и пирамидальной (C_{4v}) структур, высшей занятой МО молекулы метана C_{2v} -симметрии является $2a_1$ -АО неподеленной электронной пары атома углерода (последняя в очень малой степени делокализована по экваториальным связям C—H). Электроны этой орбитали не участвуют в связывании, что приводит к ослаблению σ -связей, образуемых полуплоским атомом углерода. Поэтому можно было ожидать, что σ -донорные (например, BHA_2^- -группы в соединении **59**) и π -акцепторные группы будут стабилизировать тетракоординированный полуплоский атом углерода. Эти представления были подтверждены расчетами⁶⁴ модельных соединений **60**. Результаты расчетов приведены в табл. 5.



Для производного **60** с σ -донорными заместителями (X = BH_3^-) в аксиальных положениях энергетическая щель между тетраэдрической и бисфеноидной конформациями уменьшается на 1.0 эВ, главным образом благодаря значи-

Таблица 5. Энергии деформации (в эВ) тетраэдрических структур (углы α и β соответствуют структурам с минимальной энергией) и заряды на углеродном атоме в соединениях **60**, рассчитанные с помощью PMX.⁶⁴

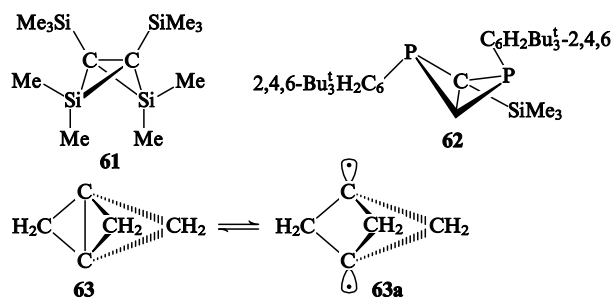
X	α , ^a град	β , ^a град	ΔE , ^b эВ	$\Delta E'$, ^c эВ	q_C
H	109.5	109.5	3.06	0.98	−0.44
Me	117	105	3.76	1.15	−0.39
OH	112	117	6.46	2.65	+0.82
CN	114	107	2.70	0.93	−0.01
BH_3^-	120	102	2.06	0.54	−0.96

^a Углы α и β даны для тетраэдрической конфигурации, отвечающей глобальному минимуму на ППЭ дизамещенного метана **60**. ^b Энергия деформации тетраэдрической структуры в структуру с полуплоским атомом углерода ($\alpha = 180^\circ$, $\beta = 140^\circ$). ^c Энергия деформации тетраэдрической структуры в структуру с геометрией углеродного атома, как в комплексе **59** ($\alpha = 180^\circ$, $\beta = 140^\circ$).

тельному переносу заряда на центральный атом углерода (ср. заряды q_C на полуплоском атоме углерода).

Следует отметить сильный дестабилизирующий конформацию соединения **56** эффект π -донорной и σ -акцепторной гидроксильной группы, проявляющийся в оттягивании электронной плотности с полуплоского атома углерода, в результате чего он приобретает положительный заряд. Стабилизации конфигурации **56** в комплексе **59** и комплексах редкоземельных элементов ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Y}[(\mu\text{-CH}_2)_2\text{SiMe}_2] \cdot [(\mu\text{-OBu})\text{Li}(\text{THF})_2]_2$ (см.¹¹⁵) и ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sm}[(\mu\text{-OPh})(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Li}(\text{THF})][(\mu\text{-OPh})_2\text{Li}(\text{THF})]$ (см.¹¹⁶) способствует также дополнительная координация полуплоского атома углерода с металлическим центром, осуществляемая в результате донирования электронов с $2a_1$ -АО атома углерода на АО атома металла.

Инвертированная (зонтиковая) конфигурация связей у атома углерода (структура **57**) наблюдается в молекулах некоторых производных бициклобутана, например в структурах **61**¹¹⁷ и **62**,¹¹⁸ и, несомненно, в высоконапряженной молекуле [1.1.1]пропеллана (**63**), синтез которого был осуществлен Уайбергом и Уокером¹¹⁹ в 1982 г.



Строению, методам синтеза и химии [1.1.1]пропеллана, его производных и высших гомологов посвящены многочисленные обзоры^{120–122} и теоретические работы^{85, 123–126}. Как отмечает Уайберг,¹²² [1.1.1]пропеллан является, вероятно, первой многоатомной молекулой, для которой устойчивость, строение, колебательные, фотоэлектронные спектры и энthalпия образования были предсказаны еще до его получения, причем все теоретические предсказания были успешно подтверждены последующими экспериментальными исследованиями. Теоретические исследования соединения **63** фокусировались в основном на выяснении природы центральной связи C—C и возможности ее диссоциации с образованием изомерного бирадикала **63a**. Результаты *ab initio* расчетов^{122, 125, 126} убедительно свидетельствуют в пользу сделанного на основании анализа орбитальных взаимодействий вывода¹²³ о предпочтительности недиссоциированной формы **63**. Согласно расчетам по методу HF/6-31G*, выиг-

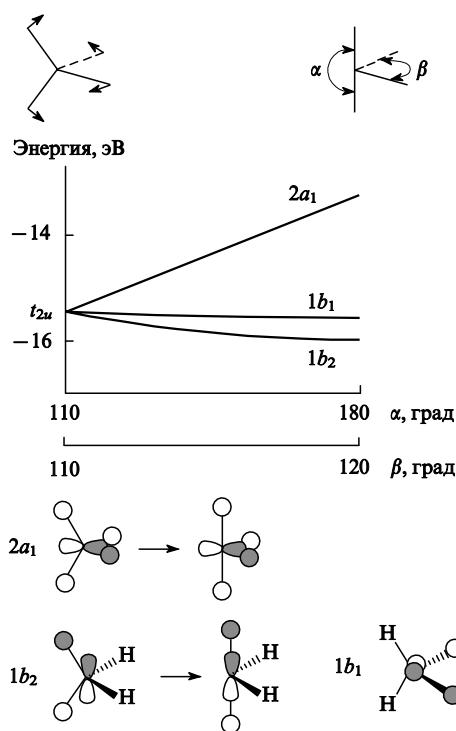
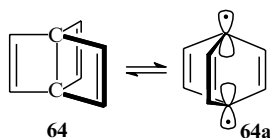


Рис. 12. Диаграмма Уолша, иллюстрирующая трансформацию t_{2u} -орбиталей тетраэдрического метана (см. рис. 2) при его деформации в структуру с полуплоским атомом углерода.⁶⁴

рыш в энергии составляет 65 ккал·моль⁻¹. Энергетическая щель между структурами **63** и **63a**, связанными между собой соотношениями изомерии по типу растяжения связи,^{127, 128} значительно сужена (разница в значениях теплот образования этих соединений составляет всего ~5 ккал·моль⁻¹). Ситуация изменяется на противоположную при переходе к [2.2.2]пропеллатриену (**64**). Хотя структуре **64** с инвертированным атомом углерода соответствует минимум энергии, синглетный бирадикал **64a**, согласно данным расчетов по методу CASSCF/6-31G* (см.¹²⁹), на 5.1 ккал·моль⁻¹ энергетически более выгоден.



Инвертированная конфигурация связей у атомов углерода предсказана методами MP2/6-31G** и B3LYP/6-31G** (см.¹³⁰) и для серии полициклических структур с бициклооктановым скелетом.

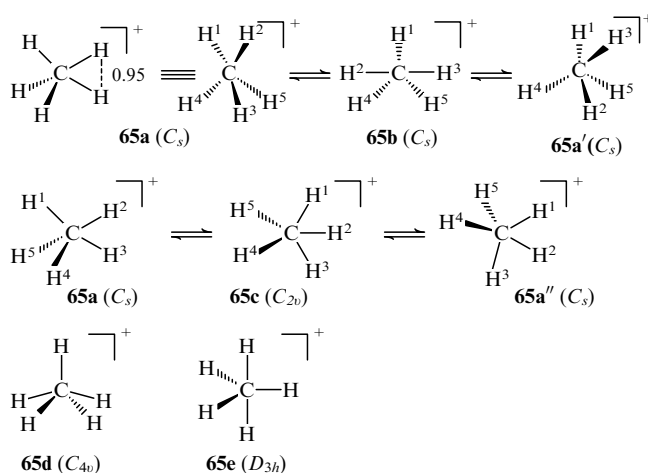
VI. Карбониевые ионы с пента-, гекса- и гептакоординированными атомами углерода

Предыдущие разделы обзора были посвящены нестандартным (т.е. отличным от тетраэдрической) типам координации атома углерода. В этом и последующих разделах рассматриваются соединения гиперкоординированного углерода, в которых атом углерода ковалентно связан с пятью и более атомами. Поскольку атом углерода имеет только четыре валентных электрона, он может образовать только четыре двухэлектронные (классические) связи, следовательно, гиперкоординация углерода требует делокализации σ -электронов.¹³¹ Этот эффект не укладывается в рамки классической октетной теории.^{3, 132} Следует отметить, что понятие неклассической структуры было впервые введено именно для описания структур гиперкоординированного углерода.^{131, 133}

1. Ион метония

Родоначальником пентакоординированных соединений углерода является ион метония. Протонированный метан (**65**) был впервые зафиксирован в газовой фазе Тальрозе и Любимовой^{134, 135} методом масс-спектропии и Ола и сотр.^{136–138} в жидких суперкислотных средах. Ион метония имеет важное значение для астрофизики, так как его микроволновой спектр служит индикатором содержания метана в молекулярных галактических облаках. Ион метония является прототипом промежуточных структур, возникающих при ион-молекулярных взаимодействиях¹³⁹ и, главное, в реакциях насыщенных углеводородов с электрофилами,^{3, 140–143} поэтому не удивительно, что изучению его строения и свойств было уделено особое внимание теоретиков. Результаты расчетов (вплоть до MP4SDQ/6-311G**//MP2/6-31G* уровня), выполненных до 1984 г., суммированы в монографии¹⁴⁴.

Возможные структуры катиона CH_5^+ описываются конформациями **65a–e**. Глобальному минимуму на ППЭ CH_5^+ отвечает структура **65a** с симметрией C_s , которую можно рассматривать как комплекс катиона CH_3^+ (C_{3v}) с молекулой H_2 . Устойчивость комплекса обеспечивается образованием 3с–2е-связи (энергия диссоциации на фрагменты, согласно данным расчетов и эксперимента, составляет 42–44 ккал·моль⁻¹). Этот вывод подтвержден последними расчетами на наиболее высоком (из достижимых к настоящему времени) уровне теории.^{145–149}



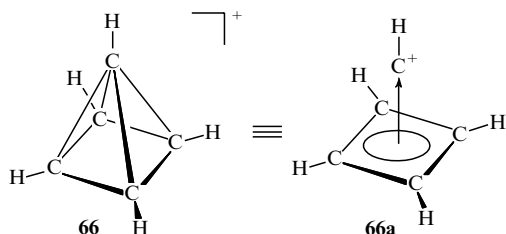
Структура **65b** (C_s) соответствует седловой точке первого порядка на ППЭ и служит переходным состоянием для поворота фрагмента H_2 , причем высота потенциального барьера, найденная с использованием различных методов расчета, исключительно мала (меньше 0.1 ккал·моль⁻¹). Структура **65c** (C_{2v}) также является переходным состоянием, но для другого процесса — обмена атомов водорода во фрагментах CH_3 и H_2 . Изучению реакций изотопного обмена такого типа, протекающих с высокой скоростью, посвящены экспериментальные работы^{3, 137, 140}. Энергетический уровень структуры **65c** всего на 0.9 ккал·моль⁻¹ выше энергетического уровня структуры **65a**, а с учетом энергии нулевых колебаний структуры **65a–c** энергетически почти эквивалентны. Это означает, что «перемешивание» протонов в метониевом ионе происходит практически безбарьерно даже при 0 К. В этой связи был поставлен вопрос о том, обладает ли вообще катион CH_5^+ конкретной структурой. Предлагалось рассматривать катион метония как внутримолекулярную жидкость, а его строение описывать не атомными координатами, а статистическими функциями (см. статью¹⁵⁰ о строении катиона метония, озаглавленную «Чеширский кот улыбается»). Мощным экспериментальным аргументом, свидетельствующим об исключительно высокой степени стереохимической нежесткости (флуктуальности) катиона метония, явилось сообщение о получении наконец (после многих лет напрасных усилий) ИК-спектра высокого разрешения этого катиона в матрице небольшого числа ($n = 1–6$) молекул водорода, присутствие которых необходимо для замедления описанных обменных процессов. Этот спектр оказался значительно сложнее ожидаемого для структуры с каким-нибудь определенным типом симметрии: только в области 2770–3150 см⁻¹ он содержал ~900 спектральных линий.

Вопрос о том, можно ли катион метония в силу его необычного флуктуирующего поведения охарактеризовать конкретной молекулярной структурой, до сих пор остается дискуссионным.^{148, 150–152} В то же время в случае его производных такой вопрос не возникает. Существует достаточно широкий спектр соединений, в которых реализуются структуры типа **65a,c**^{3, 138, 139, 149} и **65b**. Последняя наблюдается, в частности, в структурах σ -комплексов, образуемых ионами металлов (от Sc^+ до Cu^+) с молекулой метана. Строение и стереодинамика этих комплексов исследовались теоретически (с применением методов функционала плотности) в связи с моделированием задачи о снижении барьера стереомутации молекулы метана.⁶² Было показано, что при катализе этого превращения ионами металлов происходит понижение величины потенциального барьера энантиотопомеризации до 43–50 ккал·моль⁻¹. Кроме стационарных точек, отвечающих структурам **65a–c**, на ППЭ CH_5^+ найдены также стационарные точки высших порядков, соответствующие высокосимметричным формам **65d,e**.

Стабилизация таких конфигураций связей пентакоординированного атома углерода достигается лишь в более сложных структурах.

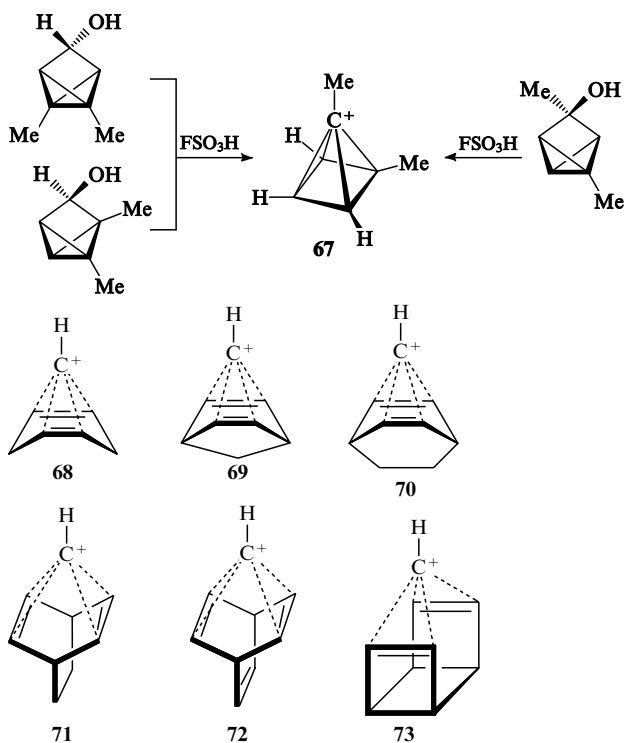
2. Пирамидальный катион $(\text{CH})_5^+$

Катион $(\text{CH})_5^+$ (**66**) является наиболее ярким примером структуры с квадратно-пирамидальной конфигурацией связей пентакоординированного атома углерода.^{153–155}

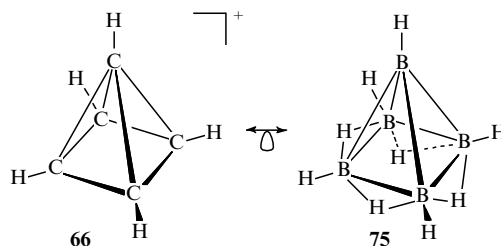
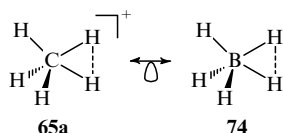


На возможность существования устойчивого катиона такого типа было указано Уильямсом.¹⁵⁶ Это предсказание вскоре получило теоретическое обоснование, сделанное на основе анализа орбитальных взаимодействий и расчета с помощью PMX.¹²⁷

Почти одновременно Мазамуне и сотр.¹⁵⁷ осуществили синтез первого производного пирамидального катиона $(\text{CH})_5^+$ — соединения **67**, его бисгомопроизводных и других аналогов (**68–73**).^{158–160}



Подобно тому как катион CH_5^+ (**65a**) воспроизводит структуру устойчивого^{153–155} изоэлектронного и изолобального пентагидридоборана **74** с гиперкоординированным атомом бора, катион $(\text{CH})_5^+$ (**66**) воспроизводит структуру изолобального нидо-пентаборана **75**.



Геометрия пирамидального катиона **66** показана на рис. 13. В катионе $(\text{CH})_5^+$, в отличие от пирамидана **39**, являющегося его сопряженным основанием, связи $\text{C}-\text{C}$ с участием апикального атома углерода лишь незначительно удлинены по сравнению с обычными ординарными связями $\text{C}-\text{C}$. Длины связей $\text{C}-\text{C}$ в четырехчленном цикле имеют промежуточные значения между длинами стандартных простых и двойных связей. Связи $\text{C}-\text{H}$ в этом цикле отогнуты в сторону апикального центра, как и в пирамидане **39**, что является следствием благоприятного перекрывания p_x - и p_y -орбиталей апикального углерода с σ^* -орбиталями связей $\text{C}-\text{H}$.

Пирамидальный катион **66** имеет необычное электронное строение — электронная плотность в нем концентрируется на апикальном атоме углерода. Так, по данным расчетов методом $\text{CCD}/6\text{-}311 + \text{G}^{**}$ отрицательный заряд на этом атоме углерода равен -0.18 , а весь положительный заряд рассредоточен в базальной плоскости.⁸⁸ Такое распределение заряда обуславливает характерную особенность спектров ЯМР ^1H и ^{13}C пирамидальных катионов **66**, **68–73**, проявляющуюся в сдвиге сигналов ядер углерода апикальных групп в исключительно высокие поля (химические сдвиги $\delta^{13}\text{C}$ находятся в интервале от $+2.4$ (для структуры **69**) до -33.6 (для структуры **72**)), а сигналов атомов углерода в базальном цикле — в слабые поля. Это обстоятельство позволяет легко идентифицировать возникновение неклассических пирамидальных катионов в ходе реакций.

Синтез 1,3,5-триметильного производного **76** из 1,5-диметил-3-метилтрицикло[2.1.0.0^{2,5}]пентана (**77**) служит хорошей иллюстрацией механизма трансформации трицикло[2.1.0.0^{2,5}]пентанового скелета предшественников **78** пирамидальных структур.¹⁶¹ Было найдено, что группа CD_2H , образующаяся при протонировании дейтерированного соединения **77**, занимает только базальное положение в

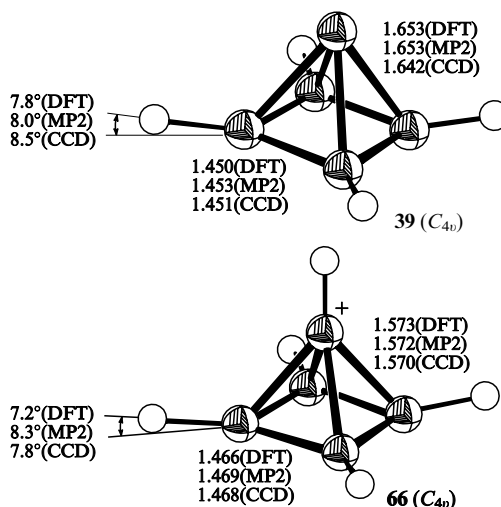
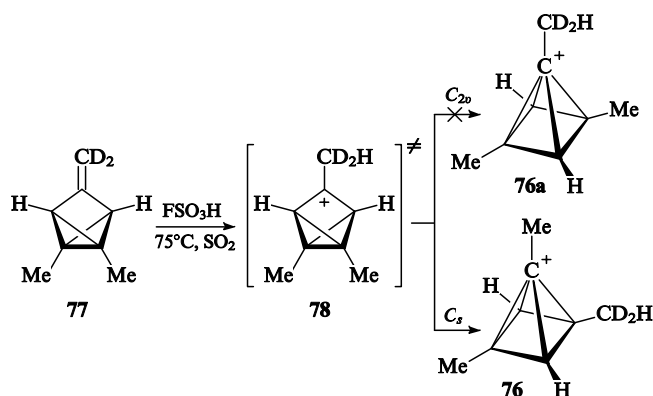


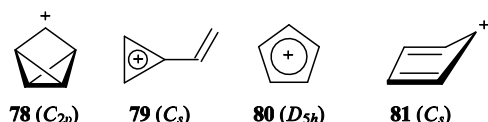
Рис. 13. Геометрические характеристики молекулы пирамидана **39** и катиона $(\text{CH})_5^+$ (**66**), рассчитанные методами $\text{B3LYP}/6\text{-}311 + \text{G}^{**}(\text{DFT})$, $\text{MP2}(\text{full})/6\text{-}311 + \text{G}^{**}(\text{MP2})$ и $\text{CCD}(\text{full})/6\text{-}311 + \text{G}^{**}(\text{CCD})$.⁸⁸

катионе **76**, т.е. в процессе трансформации соединения **77** в катион **76** не происходит переноса дейтериевой метки от базального углерода к апикальному. Следовательно, образование катиона **76** происходит не по пути C_{2v} -симметрии, а по разрешенному требованиями сохранения орбитальной симметрии⁴ C_s -пути. Сигналы химических сдвигов ($\delta^{13}C$) апикального четвертичного атома углерода и связанного с ним атома углерода метильной группы в соединении **76** находятся в области -20.89 и -3.20 м.д. соответственно.



Правило восьми электронов, как и более общие правила электронного счета для полиэдрических структур,^{92,162,163} хорошо объясняют кинетическую устойчивость катиона $(CH)_5^+$ и его производных. Отличие диаграммы орбитальных взаимодействий для катиона **66** от представленной на рис. 11 диаграммы орбитальных взаимодействий для молекулы пирамидана состоит лишь в том, что несвязывающая $2a_1$ -МО, локализованная в пирамидане **39** на апикальном атоме углерода, трансформируется в катионе **66** в орбиталь σ -связи C—H.⁹

Квадратно-пирамидальная структура **66** не является наиболее энергетически устойчивой формой $(CH)_5^+$. Согласно данным неэмпирических расчетов^{164–166} (табл. 6), глобальному минимуму на ППЭ $(CH)_5^+$ отвечает структура винилциклопропенильного катиона (**79**), которая всего лишь на $2–3$ ккал·моль^{–1} предпочтительнее D_{5h} -структуры циклопентадиенильного катиона (**80**) в триплетном электронном состоянии.



Однако перегруппировки **66** → **79** и **66** → **80** не реализуются: первая — в силу отсутствия на ППЭ синглетного электронного состояния $(CH)_5^+$ реакционной долины, связывающей катионы **66** и **79**, вторая — вследствие спинового запрета. Поэтому важно знать, насколько пирамидальная структура **66** энергетически менее выгодна, чем другие возможные структуры катиона $(CH)_5^+$, которым соответствуют стационарные точки на ППЭ синглетного электронного состояния.

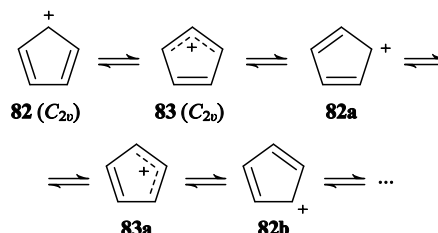
На основании результатов ранних полуэмпирических расчетов методом MINDO/3 (см.^{167–169}) был сделан вывод об энергетической предпочтительности неплоской C_s -структуры циклопентадиенильного катиона **81**. Однако последующие неэмпирические расчеты^{88,164,165} показали, что C_s -структура (**81**) не отвечает минимуму на ППЭ и релаксирует в плоскую C_{2v} -форму (**82**), которая всего на $3–4$ ккал·моль^{–1} энергетически предпочтительнее пирамидальной структуры **66** и отделена от нее достаточно высоким потенциальным барьером. Для циклопентадиенильного катиона возможна еще одна C_{2v} -форма (**83**), которая энергетически практически равноценна C_{2v} -структуре **82**, причем по данным последних, наиболее точных расчетов^{88,165} струк-

Таблица 6. Полные и относительные энергии пирамидального катиона $(CH)_5^+$ **66** и изомерных структур **78**, **82** и **83** в основном синглетном электронном состоянии, рассчитанные при помощи неэмпирических методов квантовой химии.

Метод расчета	$-E_{tot}$, а.е.	ΔE , ккал·моль ^{–1}	λ	Ссылки
<i>Изомер 66 (C_{4v})</i>				
HF/6-31G*	191.86520	0 (42.7) ^a	0	165
MP2/6-31G**//6-31G*	192.5263	0 (12.9) ^a	0	164
MP4SDTQ/6-31G**//MP2/6-31G*	192.58611	—	0	165
B3LYP/6-311 + G**	(193.1679)	—	0	88
MP2(full)/6-311 + G**	192.68932	—	0	88
CCSD/6-311 + G**	192.70330 ^b	—	0	88
<i>Изомер 78 (C_{2v})</i>				
B3LYP/6-311 + G**	(193.0098)	—	1 ^c	88
MP2(full)/6-311 + G**	192.64397	—	1 ^c	88
CCSD/6-311 + G**	192.66056	—	1 ^c	88
<i>Изомер 82 (C_{2v})</i>				
HF/6-31G*	191.90215	–23.2	0	165
MP2/6-31G**//6-31G*	191.9105	–3.7	1 ^c	164
MP4SDTQ/6-31G**//MP2/6-31G*	192.52005	–3.5	0	165
<i>Изомер 83 (C_{2v})</i>				
HF/6-31G*	191.90235	–23.3	0	165
MP4SDTQ/6-31G**//MP2/6-31G*	192.51986	–3.4	1 ^c	165

^a Величины в скобках — энергии относительно наиболее устойчивой циклической D_{5h} -структуры **80** циклопентадиенильного катиона в триплетном состоянии. ^b Расчет по методу G2 (примерно соответствующему уровню приближения QCISD(T)/6-311 + G(3df,2dp) с учетом поправок на энергии нулевых колебаний) дает для структуры **66** значения $-E_{tot} = 192.68503$ а.е. и $\Delta E = 13.1$ ккал·моль^{–1} (относительно энергии **80**) (см.¹⁶⁶). ^c Седловая точка первого порядка (переходное состояние).

туре **82** соответствует локальный минимум на ППЭ, а структуре **83** — седловая точка первого порядка. Структура **83** отвечает переходному состоянию между вырожденными изомерами (топомерами) структуры **82**. Потенциальный барьер интерконверсии топомеров синглетного циклопентадиенильного катиона **82** $(CH)_5^+$ составляет всего $0.1–0.2$ ккал·моль^{–1}, т.е. реакция протекает фактически безбарьерно (ср. с тополимеризацией катиона CH_5^+).^{88,165} Наиболее важные результаты расчетов^{88,162,164–166} суммированы в табл. 6.



C_{4v} -Конфигурация связей пентакоординированного атома углерода может быть реализована в электронейтральных структурах, образующихся при замене группы CH^+ на изолобальную группу BH . Таким способом можно генерировать серию стабильных квадратно-пирамидальных *нидо*-карборанов, электронное строение которых отвечает правилу восьми электронов. Примерами служат приведенные на рис. 14 карбораны **84b,c**, являющиеся изомерами бора-

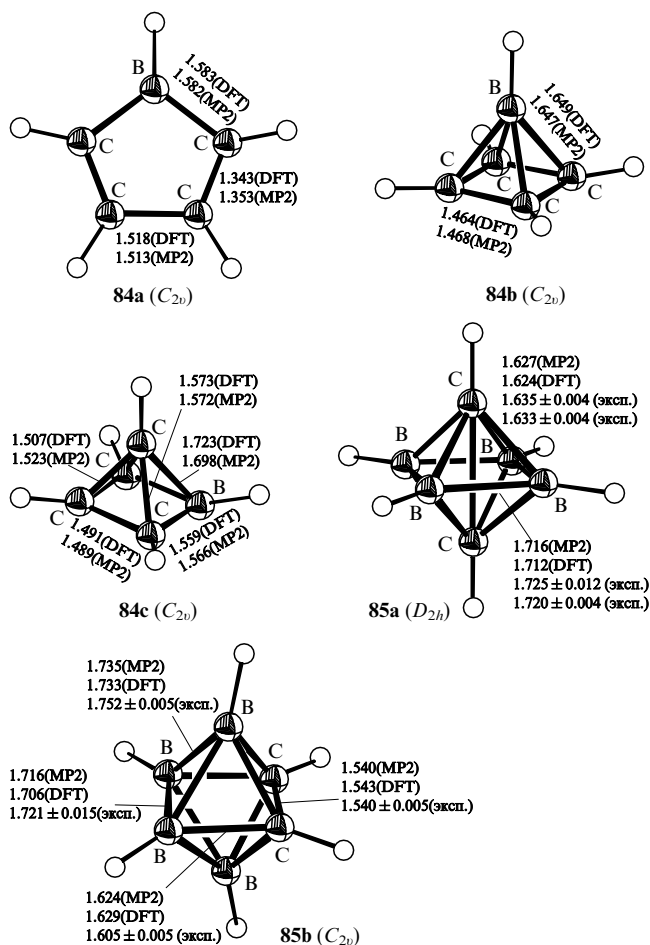


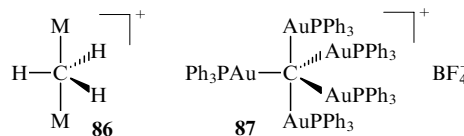
Рис. 14. Геометрические характеристики и относительные энергии структур бора (84a), его неклассических пирамидальных изомеров 84b и 84c, а также 1,6- (85a) и 1,2-кloзо-карборанов $C_2B_4H_6$ (85b), рассчитанные при помощи методов MP2(full)/6-311 + G** и B3LYP/6-311 + G**. ^{98, 172} (Экспериментальные данные для kloзо-карборанов $C_2B_4H_6$ взяты из работы ¹⁷².)

84a. Как показывают расчеты,⁹⁸ структура 84c, содержащая пентакоординированный пирамидальный атом углерода, будучи термодинамически менее выгодной, чем структуры 84a,b, тем не менее кинетически весьма устойчива. Аналогичную конфигурацию связей имеют атомы углерода в квадратно-бипирамидальных kloзо-карборанах, строение которых подробно изучено экспериментально³ и теоретически.^{170–172}

Устойчивость бипирамидальных систем, образуемых добавлением апикальных групп к π -сопряженному циклу, регулирует правило 10 электронов.⁹ Независимо от размера центрального цикла такие структуры имеют только пять связывающих МО, причем суммарное число электронов (число π -электронов цикла + число валентных электронов в апикальной группе) в устойчивой бипирамидальной молекуле или ионе не должно превышать 10. Простейшая углеводородная система, отвечающая этому условию, — октаэдрический ион $C_6H_6^{4+}$. Однако это соединение неустойчиво в силу электростатических причин. Замена четырех групп CH^+ на группы BH приводит к двум стабильным электронейтральным бипирамидальным 1,6- (85a) и 1,2-карборанам (85b), в которых имеются пирамидальные пентакоординированные углеродные центры (см. рис. 14).

3. Тригонально-бипирамидальная конфигурация связей пентакоординированного атома углерода

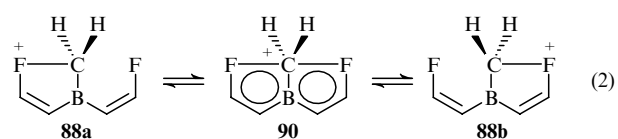
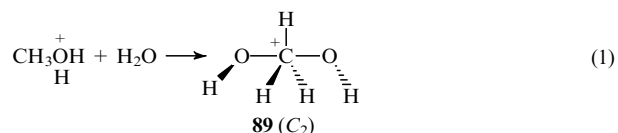
В метониевом ионе CH_5^+ тригонально-бипирамидальная конфигурация связей не реализуется, но ее можно стабилизировать замещением атомов водорода на электроположительные атомы или группы. Согласно результатам расчетов методом HF/4-31G (см. ¹⁷³), для дизамещенных катионов 86 именно D_{3h} -конформация является предпочтительной. Как установлено с помощью рентгеноструктурного анализа, такая конфигурация связей реализуется в пентааурированном ионе метония 87^{174, 175} (лиганд AuL изолирован одно-электронным группам H и CH_3).



M = Li, BeH.

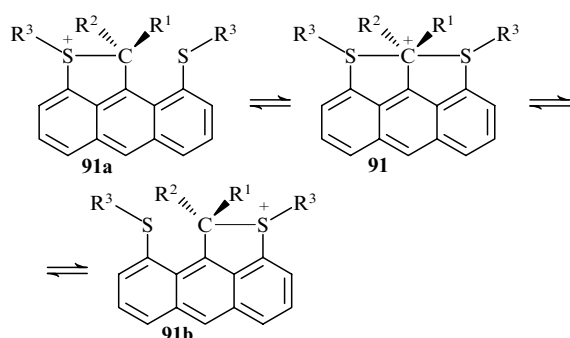
Электронное строение соединений с D_{3h} -конфигурацией связей при центральном атоме — элементе главной группы Периодической системы — можно представить как комбинацию трех экваториальных 2с–2е-связей, образуемых sp^2 -орбиталями центрального атома, и одной гипервалентной 3с–2е-связью центрального атома с двумя апикальными лигандами. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, составляющих эту связь, тем меньше электронодефицитность этой связи и тем больше вклад электростатической компоненты, стабилизирующей структуру (обсуждение факторов, определяющих строение гипервалентных соединений, см. в работах ^{5, 176–182}). Повышению устойчивости таких поляризованных структур способствует разнесение в пространстве одноименно заряженных лигандов, т.е. помещение их в апикальные положения D_{3h} -структуры.

Следуя этой схеме, можно предложить и другой вариант стабилизации тригонально-бипирамидальной конфигурации связей пентакоординированного атома углерода в карбониевых ионах. В этом случае значительная разность в электроотрицательностях центрального атома и апикальных лигандов достигается за счет использования в качестве таких лигандов атомов или групп с высокой электроотрицательностью. Такого рода стабилизация тригонально-бипирамидальных структур переходных состояний имеет место в реакциях S_N2 -замещения у тетраэдрического атома углерода, протекающих с участием соединений, содержащих высококонулофугальные (в том числе положительно заряженные) группы. В работе ¹⁸³ были изучены две модельные реакции: вырожденная газофазная реакция гидролиза протонированного метанола (реакция (1)) и внутримолекулярная перегруппировка гипотетического катиона 88 (реакция (2)).

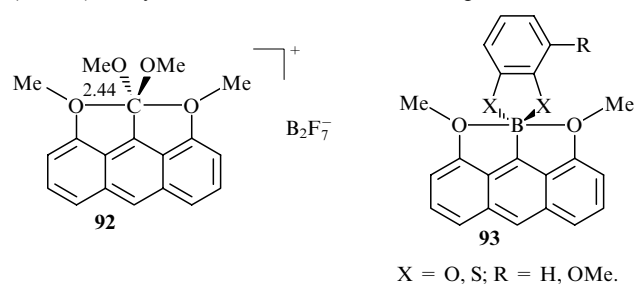


Расчеты методами MP2(full)/6-31G** и MP2(full)/6-311 + G** показали, что образующиеся в этих реакциях предполагаемые интермедиаты 89 и 90, содержащие пентакоординированные атомы углерода с тригонально-бипирамидальной конфигурацией связей, существенно стабилизированы: разности в энергиях интермедиатов и исходных структур составляют соответственно 12.8 и 3.8 ккал·моль⁻¹.

Однако ни эти, ни другие подобные им структуры не отвечают минимумам на соответствующих ППЭ и, следовательно, не являются интермедиатами, а представляют собой переходные состояния. Аналогичный результат был получен и при попытке «заморозить» (термин Мартина¹⁸⁴) пентакоординированную структуру переходного состояния **91**, образующегося в процессе перегруппировки 1,8-ди(арилито)антрацен-9-карбониевого иона.¹⁸⁵ В этом катионе гетеропенталеновый фрагмент внедрен в жесткий каркас, который удерживает атакующую и уходящую группы в ориентации, требуемой условиями S_N2 -реакции.^{10, 186–188} Структура **91** соответствует не интермедиату, а переходному состоянию реакции с низким потенциальным барьером, величина которого составляет 10–20 ккал·моль⁻¹ (в зависимости от растворителя и заместителей).

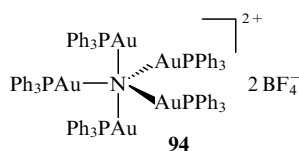


Стабилизировать структуру с тригонально-бипирамидальной конфигурацией связей у пентакоординированного атома углерода удалось Акиба и сотр.¹⁸⁹ Они модифицировали динамическую систему **91**, введя вместо атомов серы более электроотрицательные атомы кислорода и обеспечив тем самым лучшие условия для коллинеарности аксиальных связей. Им удалось выделить и структурно охарактеризовать соль **92**, катион которой содержит пентакоординированный атом углерода с тригонально-бипирамидальной конфигурацией связей. Полная структурная аналогия соединения **92** с соединениями пентакоординированного атома бора подтверждается данными рентгеноструктурного исследования нейтральных пентакоординированных соединений бора **93** (10-B-5), полученных недавно теми же авторами.¹⁹⁰



X = O, S; R = H, OMe.

Таким образом, варьируя структуру, можно реализовать все теоретически возможные типы координации пентакоординированного атома углерода. Отметим попутно интересные результаты теоретических^{155, 191, 192} и экспериментальных^{175, 192, 193} исследований структур дикатионов пентакоординированного атома азота, изоэлектронных карбониевым катионам. В этих работах на основании расчетов высокого уровня (QCISD/6-311G** и CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) дикатиону NH_5^{2+} приписана структура C_{4v} -симметрии (его пентааурированный аналог **94**, согласно данным рентгено-

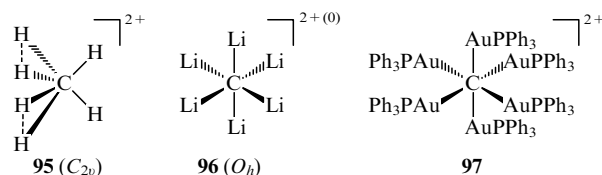


структурного анализа,¹⁹³ имеет идеальную D_{3h} -конфигурацию).

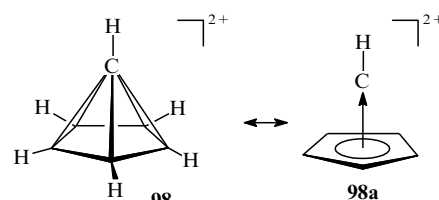
4. Гекса- и гептакоординированные карбониевые ионы

Структуры типа $АН_6$, где А — элемент четвертой группы Периодической системы, имеют в наиболее симметричной октаэдрической O_h -конфигурации четыре связывающие МО, которые могут быть заполнены восемью электронами ($1a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^2 a_{1g}$).^{5, 6, 9} Можно было ожидать, что такую октаэдрическую структуру будет иметь дипротонированный метан CH_6^{2+} . Неэмпирические расчеты^{194–197} подтверждают ожидаемую устойчивость дикатиона CH_6^{2+} . Вместе с тем они свидетельствуют, что энергетически наиболее выгодной является не O_h -, а C_{2v} -форма дикатиона **95**, в которой восемь валентных электронов распределены по двум $2c-2e$ - и двум $3c-2e$ -связям C—H.

Как и ион метония **65**, дикатион **95** является стереохимически нежесткой структурой. По данным расчетов методом MP3/6-31G**//6-31G** (см.¹⁹⁵) перераспределение атомов водорода между C—H-связями в структуре **95** в газовой фазе требует преодоления небольшого потенциального барьера (всего в 4.3 ккал·моль⁻¹). Неблагоприятная для дипротонированного метана октаэдрическая конфигурация связей может быть стабилизирована в его производных. Примерами служат дикатионы CLi_6^{2+} (**96**)^{198, 199} и $C(AuPPh_3)_6^{2+}$ (**97**).¹⁷⁴ Последний был выделен препаративно в виде тетрафторборатной соли.¹⁷⁴



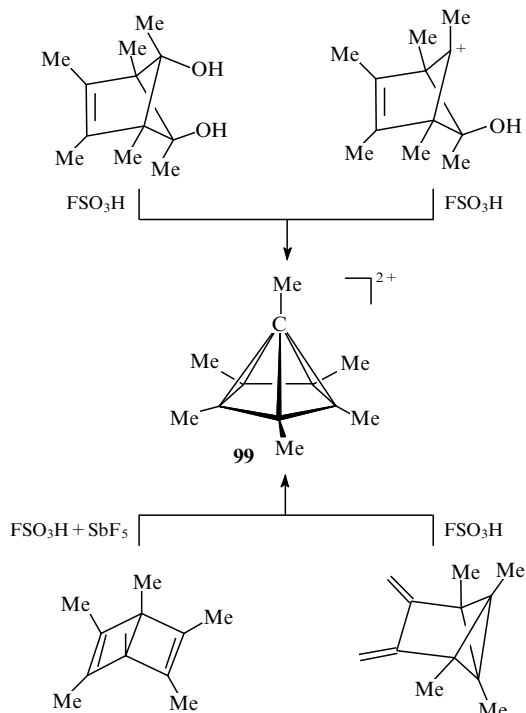
Прототипом полиэдрических органических структур, содержащих гексакоординированный атом, является пирамидальный дикатион **98**.



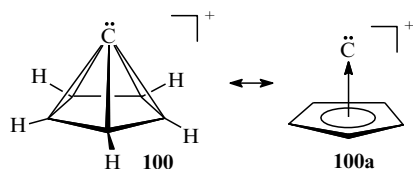
Гексаметильное производное **99** такого дикатиона было получено Хогвином и Квантом^{200, 201} в суперкислых средах, исходя из различных предшественников (схема 1).

Сигналы ядер 1H и ^{13}C апиальных центров **99** проявляются в высоком поле ($\delta^{13}C - 2.0$ м.д.).^{200, 201} Как и в случае катиона $(CH)_5^+$ (**66**), пирамидальная структура $(CH)_6^{2+}$ (**98**) не отвечает самому глубокому минимуму на ППЭ. Переход этой структуры в энергетически предпочтительный изомер (по данным расчетов методом HF/3-21G) — дикатион фульвена — связан с преодолением высокого потенциального барьера.²⁰² Кинетическая устойчивость дикатиона **98** объясняется правилом восьми электронов.⁹ Это правило предсказывает также существование еще одной пентагонально-пирамидальной неклассической структуры **100**, являющейся сопряженным основанием дикатиона **98** (подобно тому как пирамидан **39** является сопряженным основанием пирамидального катиона **66**). Неэмпирические расчеты,⁸⁸ выполненные на различных уровнях приближения, указывают на то, что структура **100** действительно соответствует минимуму на ППЭ $C_6H_5^+$. Как видно из данных, приведенных на рис. 15, связи, соединяющие апиальный и базальные атомы углерода в дикатионе **98**, заметно удлинены по срав-

Схема 1



нению с аналогичными связями в квадратно-пирамидальном ионе **66**, а в катионе-карбене **100** длины этих связей приближаются к значениям, характерным для наиболее длинных связей C—C.^{203, 204} Самая длинная из известных к настоящему времени ординарная связь C—C (1.80 Å) найдена в одном из производных [1.1.1]пропеллана.⁴⁶



Гексакоординированный атом углерода может присутствовать не только в ионных, но и в электронейтральных структурах. Примером служит октаэдрическая молекула CLi_6 (**96**).^{144, 198, 205} Эта молекула содержит на два валентных

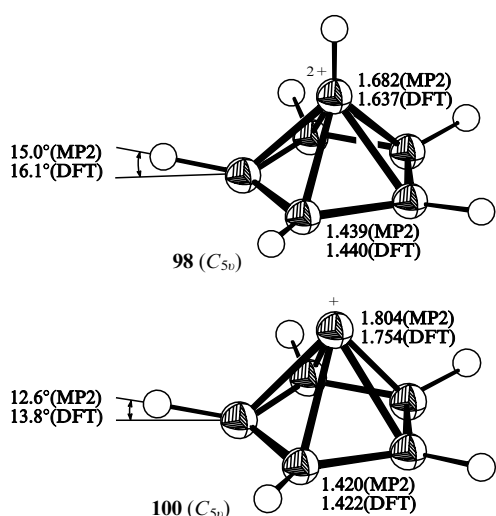
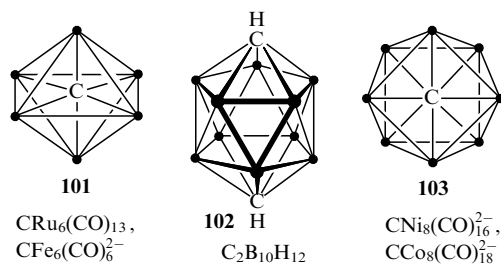
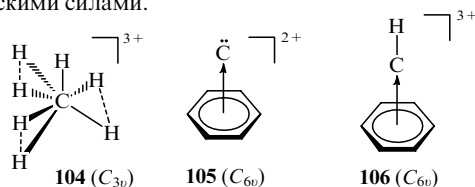


Рис. 15. Геометрические характеристики катиона C_6H_5^+ (**100**) и дикатиона $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ (**98**), рассчитанные методами B3LYP/6-311+G** и MP2(full)/6-311+G** (см.⁸⁸).

электрона больше, чем можно разместить на четырех связывающих МО октаэдрической структуры. Эти электроны локализованы на связях C—Li. Дополнительная связывающая a_{1g} -МО, имеющая сферическую симметрию, образуется в результате обобществления орбиталей атомов лития, окружающих центральный атом углерода. По отношению к связям C—Li эта МО имеет разрыхляющий (антисвязывающий) характер, однако она вносит существенный вклад в стабилизацию молекулы за счет лиганд-лигандных взаимодействий (ср. со стабилизацией тетракоординированного плоского атома углерода в структурах **24–26** (см. рис. 7)). Многоцентровые связи определяют также устойчивость ряда карбидных кластеров **101** и карборанов **102**, в которых формальное координационное число атома углерода равно 6. В никелевых и кобальтовых кластерах **103** со структурой антипризмы оно достигает 8.^{94, 206}



Простейшей устойчивой структурой, содержащей гептакоординированный атом углерода, является трипротонированный метан **104**. В этом соединении восемь валентных электронов распределены между тремя $3c-2e$ -связями C—H₂ и одной $2c-2e$ -связью C—H.¹⁹⁷ Из результатов расчетов методами MP2/6-31G** и QCISD(T)/6-311G** следует, что весь положительный заряд в структуре **104** сосредоточен на атомах водорода (каждый из них несет заряд $\sim +0.6$), тогда как углеродный атом заряжен отрицательно ($q_C = -1.27$). Таким образом, устойчивость этого трехзарядного иона обусловливается преимущественно электростатическими силами.



Электростатические взаимодействия имеют большое значение и для стабилизации пирамидальных катионов с шестичленным базальным циклом. По данным расчетов методами MP2/6-311+G** и B3LYP/6-311+G** (см.⁸⁸) структурам ди- и трикатионов **105** и **106**, в которых апикальные атомы углерода координированы соответственно с шестью и семью центрами, соответствуют, как это предсказывается правилом восьми электронов, достаточно глубокие минимумы на ППЭ.

Рассчитанная для структур **105** и **106** геометрия показана на рис. 16. В обоих случаях расстояния $\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{bas}}$ превышают критические значения для длин ординарных связей C—C, и электронные заселенности связей $\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{bas}}$ весьма малы.

Наличие в структуре трипротонированного метана **104** одной $2c-2e$ -связи C—H оставляет шанс заместить эту связь трехцентровой $3c-2e$ -связью C—H₂ и подойти таким образом к тетракатиону CH_8^{4+} . Однако при заряде +4 кулоновское расталкивание атомов водорода, на которых сосредоточен весь положительный заряд, становится доминирующим дестабилизирующим фактором. Расчеты методом MP2/6-31G** показали, что ион CH_8^{4+} является неустойчивым. На соответствующей ППЭ нет минимумов, отвечающих какой-либо из возможных структур CH_8^{4+} (см.^{143, 197}). В то же время изолябальный трехзарядный боро-

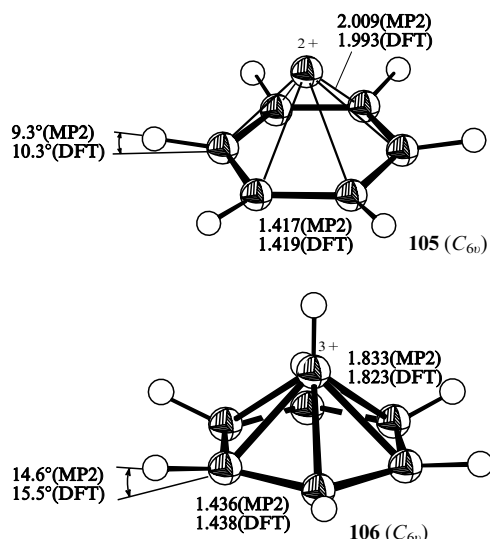
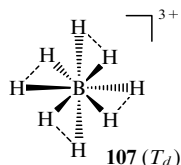


Рис. 16. Геометрические характеристики дикатиона $C_7H_6^{2+}$ (105) и трикатиона $C_7H_7^{3+}$ (106), рассчитанные методами B3LYP/6-311 + G** и MP2(full)/6-311 + G** (см. ⁸⁸).

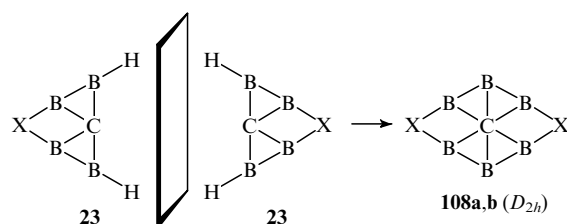
ниевый ион BH_8^{3-} кинетически устойчив, хотя расчет указывает на высокую экзотермичность различных путей его диссоциации. В найденной в расчетах методами MP2/6-31G** и QCISD(T)/6-311G** структуре BH_8^{3+} (107) имеются четыре тетраэдрически ориентированные $3c-2e$ -связи B–H.²⁰⁷



VII. Плоский гексакоординированный атом углерода внутри циклического боруглеродного каркаса

Новым направлением в области исследования соединений, содержащих гиперкоординированный атом углерода, является поиск структур с плоским гексакоординированным атомом углерода. Над задачей стабилизации таких структур работали независимо две исследовательские группы, пришедшие к сходным решениям.

Один подход^{25, 208, 209} основан на расширении жесткого каркаса связей, образуемых плоским тетракоординированным атомом углерода в циклических структурах типа 21–23. Такое расширение приводит к увеличению координационного числа атома углерода. Например, при «удвоении» молекулы 23 (отражением в зеркальной плоскости, включающей центральный атом углерода и два атома бора) образуется структура 108, содержащая плоский гексакоординированный атом углерода.

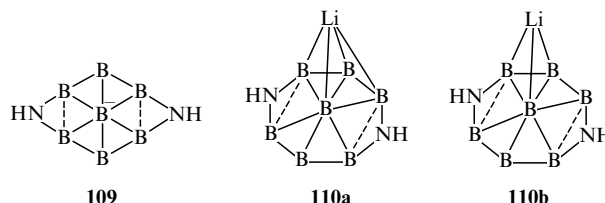


X = O (a), NH (b).

Структура 108, согласно результатам расчетов методом MP2(full)/6-311 + G**, обладает D_{2h} -симметрией и соответствует минимуму энергии на ППЭ.

Рассчитанная геометрия молекул 108a,b показана на рис. 17. Длины связей C–B всего на ~ 0.1 Å превышают стандартное значение для длины ординарной связи C–B.²¹⁰ Замена центрального атома углерода в структуре 108 на изолобальный центр B^- , как и ожидалось, не нарушает устойчивость структуры.

Аниону 109 и молекулам 110a,b (рис. 18) отвечают минимумы на соответствующих ППЭ.²⁰⁹



Длины связей B–B, образуемых центральным атомом бора (~ 1.7 Å), находятся в пределах величин, типичных для этих связей.²¹¹ Анализ электронного строения соединений 108–110 показывает, что они являются 6π -электронными ароматическими системами. Два электрона, которые поставляются центральным атомом углерода или анионом B^- , делокализованы в π -системе лигандного окружения. В результате атом углерода в структуре 108 несет положительный заряд ($+0.8 \div +0.9$), что уменьшает его эффективный радиус и снижает пространственное напряжение в плоской системе. Ароматический характер молекулы 110 подчеркивается наличием укороченных периферийных связей B–B, длина которых на $0.06-0.08$ Å меньше длины двойной связи B=B (~ 1.63 Å).²¹²

В основе второго подхода к решению задачи стабилизации гексакоординированного углеродного центра²¹³ также лежит идея окружения этого центра жестким каркасом из атомов бора. На первом этапе исследования,²¹³ выполненного на основе расчетов с использованием теории функционала плотности методом B3LYP/6-311 + G**, рассматривалась модельная плоская структура 111, в которой различные атомы и их ионы X помещались в центр бензольного цикла.

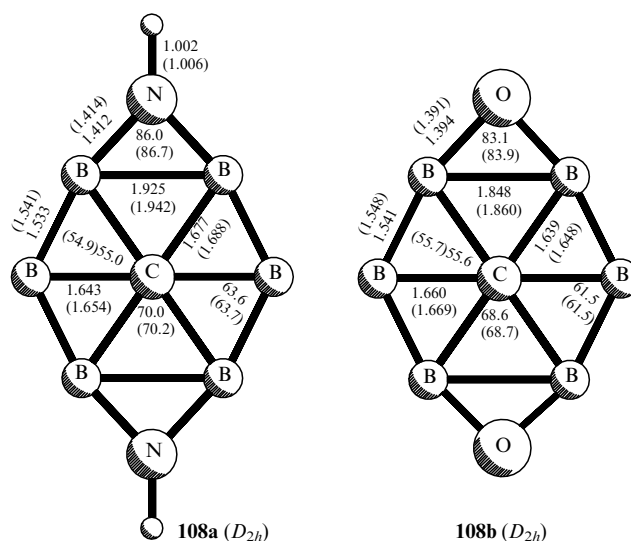


Рис. 17. Геометрические характеристики молекул 108a,b (X = NH, O), содержащих гексакоординированные атомы углерода, рассчитанные методами MP2(full)/6-31G** и MP2(full)/6-311 + G** (числа в скобках).²⁵

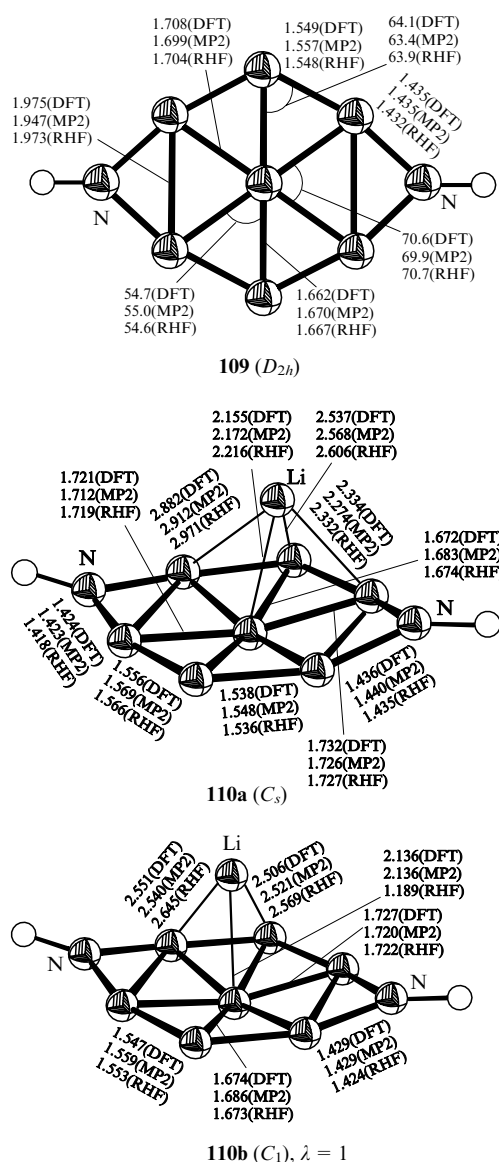
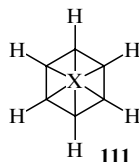


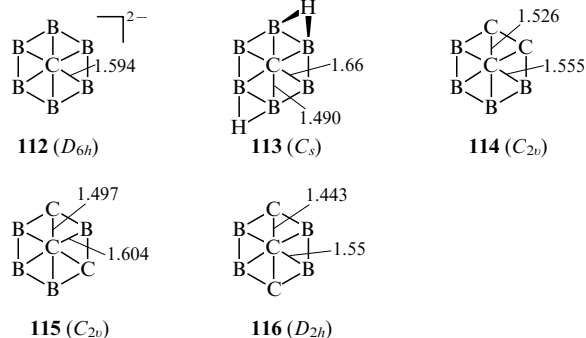
Рис. 18. Геометрические характеристики аниона **109** и молекул **110a, b**, содержащих гексакоординированные атомы бора, рассчитанные методами RHF/6-31G** (RHF), MP2(full)/6-31G** (MP2) и B3LYP/6-311 + G** (DFT).^{208, 209}

Молекулярная конфигурация **110b** является структурой переходного состояния в реакции вращения атома лития над кольцом (топомеризации) с потенциальным барьером 0.20 (RHF), 0.63 (MP2) или 0.03 ккал·моль⁻¹ (DFT).

Ни для одной из сконструированных таким образом структур (даже для структур с X = Ne или C⁴⁺) не удалось найти минимум энергии на ППЭ. Поскольку геометрия структуры **111** (X = C⁴⁺) была достаточно реалистична (длины связей C_{центр}—C имели нормальную величину 1.516 Å), а неустойчивость этой структуры вызывалась, в первую очередь ее избыточным зарядом, то дальнейшую модификацию структуры **111** с X = C⁴⁺ проводили обычным способом.

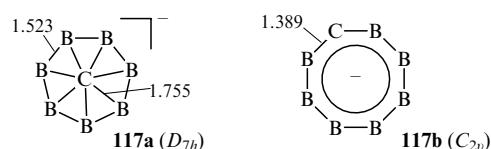


Полный заряд молекулы нейтрализовали посредством последовательной замены углеродных центров в кольце на атомы бора. На этом пути удалось выявить ряд стабильных структур **112–116**, содержащих плоский гексакоординированный атом углерода. Устойчивости этих структур благоприятствуют два фактора: во-первых, расширение внутренней полости, в которую внедрен углеродный центр, за счет большей длины связей C—B по сравнению со связями C—C; во-вторых, ароматический характер этих структур. Было отмечено,²¹³ что хотя структуры **112–116** не являются наиболее стабильными изомерными формами, но они отделены от последних достаточно высокими потенциальными барьерами, а потому их синтез представляет собой реальную задачу.



VIII. Молекулы и ионы, содержащие плоские пента-, гепта- и октакоординированные атомы углерода или других непереходных элементов

На возможность существования устойчивых соединений, включающих плоский гептакоординированный атом углерода, указывают результаты расчета методом B3LYP/6-311 + G** циклического аниона CB₇⁻ (см.²¹⁴). В этом приближении симметричной D_{7h} -структуре **117a** соответствует локальный минимум на ППЭ, который отделен от другого локального минимума, отвечающего более устойчивому (на 9 ккал·моль⁻¹) изомеру **117b**, достаточно высоким потенциальным барьером. Ионные пары, образуемые анионами **117a** и **117b** с противоионом Li⁺, имеют одинаковую энергию. Как и рассмотренные выше циклические структуры, включающие гексакоординированный плоский атом углерода, семичленный аналог **117a** также представляет собой ароматическую структуру. На рис. 19 показаны формы четырех π-МО аниона **117a**: трех заполненных электронами и низшей свободной. Длины связей B—B (1.523 Å) и C—B (1.389 Å) в семи- и восьмичленных циклах анионов **117a** и **117b** близки к длинам связей C—B молекуле H₂C=BN (1.376 Å) и B—B в молекуле H₂B=BN (1.523 Å), рассчитанным тем же методом в работе²¹³, что свидетельствует об их сопряженном двоевном характере.



Размер цикла в соединении **117a** увеличен по сравнению с размерами циклов B₆ и C₂B₄ в соединениях **108–116**, что приводит к увеличению длин связей C_{центр}—B в анионе **117a** примерно на 0.2 Å. В результате такого удлинения прочность связей значительно снижается по сравнению с прочностью обычных связей в карборанах.²¹⁵ Поэтому даже небольшие искажения симметрии могут привести к существенным изменениям типа структуры. Симметрия структуры ионной пары **118** понижается до уровня C_s. Такие структуры легко флуктуируют по типу изомеризаций с переключением связей

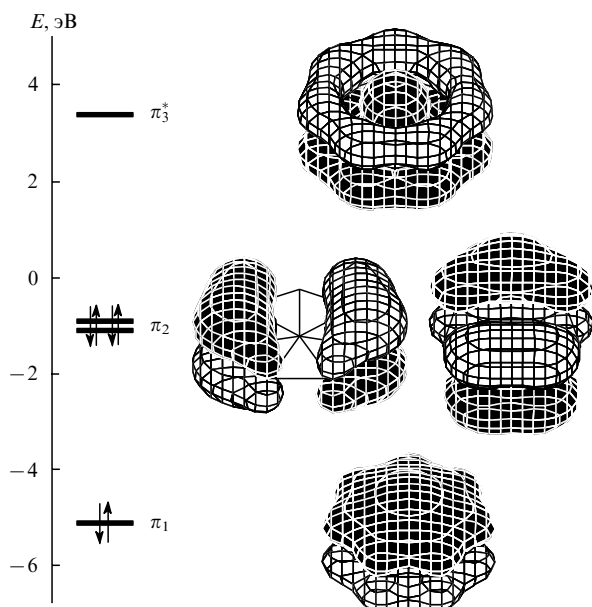
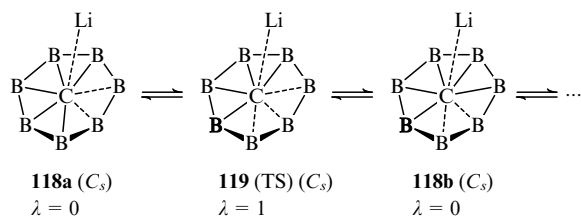


Рис. 19. Формы и энергетические уровни π -орбиталей аниона **117a**, рассчитанные методом B3LYP/6-311G** (см. работу ²¹⁴).

(см. ^{216, 217}), причем рассчитанная величина потенциального барьера не превышает 0.1 ккал·моль⁻¹.



Аналогичное строение и тот же тип структурной нежесткости характерны для нейтральных циклов C_2B_6 (**120**) и NB_7 (**121a,b**). Циклическая структура **120** образуется из циклической структуры **117a** путем замещения аниона B^- на изoeлектронный атом углерода, а структура **121** получается в результате замены центрального атома C на атом N. Из результатов расчета геометрии этих молекул (рис. 20) следует, что центральный атом углерода в структуре **120** образует только

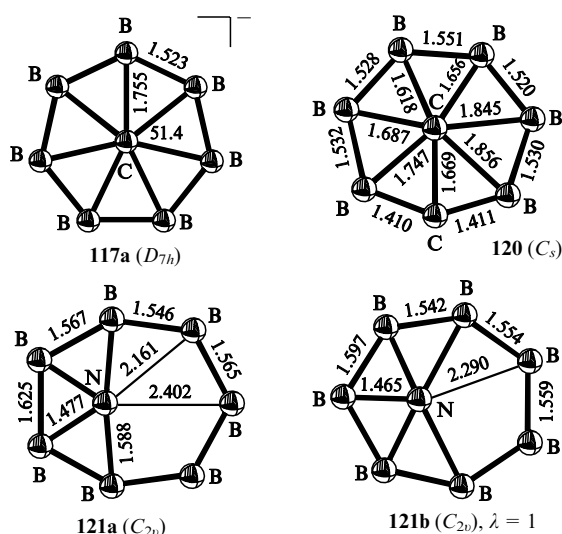
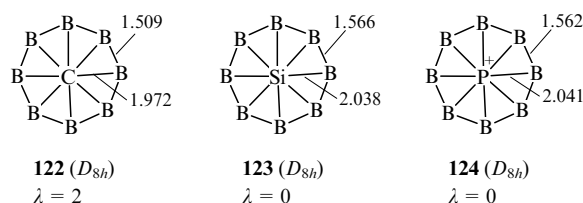


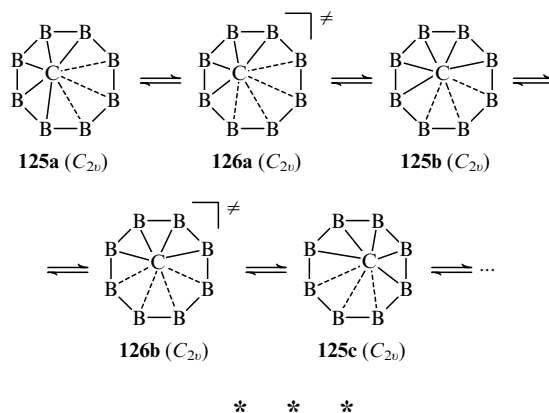
Рис. 20. Геометрические характеристики аниона **117a** и молекул **120** и **121a,b**, рассчитанные методом B3LYP/6-311 + G(2df).²¹⁴

пять (из семи возможных) достаточно коротких (в пределах нормальных значений длин связей C—B) связей C—B, а атом азота в структурах **121a** и **121b** — соответственно четыре и пять коротких связей N—B. Однако рассчитанные величины потенциальных барьеров для движения центральных атомов внутри семичленных циклов не превышают 0.8 ккал·моль⁻¹, что позволяет рассматривать эти атомы как эффективно гептакоординированные с плоской конфигурацией связей.²¹⁴

Симметричная D_{8h} -структура **122**, образуемая в результате внедрения атома углерода внутрь восьмичленного цикла из атомов бора, согласно результатам расчетов²¹⁸ методом B3LYP/6-311G**, неустойчива. На ППЭ молекулы CB_8 ей соответствует уплощенная вершина холма (две мнимые колебательные частоты). Хотя связи B—B в цикле имеют двоевязный характер, но размеры восьмичленного цикла настолько велики, что расстояния B—C в структуре **122** превышают экстремальные значения длин связей B—C. Если заместить в структуре **122** атом углерода изoeлектронными атомами или катионами (Si или P^+) с большими атомными радиусами, то полученные таким образом структуры **123** и **124** будут устойчивы (им соответствуют минимумы потенциальной энергии). Рассчитанные длины связей B—Si (2.038 Å) и B—P (2.041 Å) лишь ненамного превышают соответствующие суммы ковалентных радиусов (1.98 и 1.91 Å). Структуры **123** и **124**, как и структуры **112–117**, содержат ароматические секстеты π -электронов.



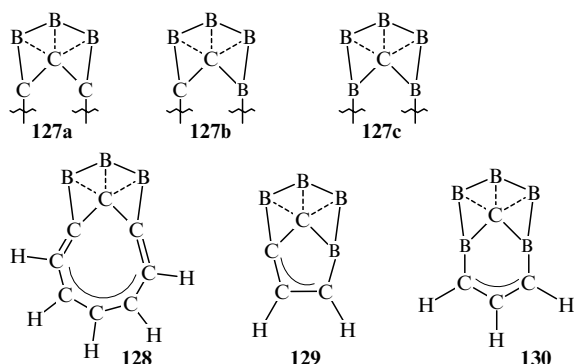
Для циклической молекулы CB_8 устойчивой формой является структура **125** (C_{2v} -симметрия), в которой длины связей C—B равны 1.627 и 1.753 Å, а остальные расстояния (несвязевые контакты) C...B находятся в пределах 2.5–2.9 Å. Для этой структуры, как и для аналогичных семичленных структур **118**, **120** и **121**, характерны низкобарьерные перегруппировки (рассчитанная в приближении CCD(fc)/6-311G**//B3LYP/6-311G** величина потенциального барьера равна 2.05 ккал·моль⁻¹), приводящие к быстрому обмену положений лигандов в окружении центрального атома. Таким образом, атом углерода в структуре **125** является эффективно октакоординированным.



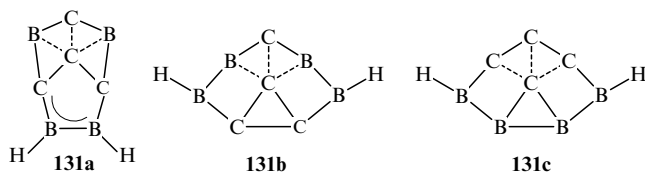
За время подготовки обзора к публикации появились новые важные работы, посвященные соединениям плоского тетракоординированного и гиперкоординированного углерода.

Так, Уонг и Шлейер²¹⁹ развили описанную в их предварительном сообщении⁵⁷ стратегию делокализации несвязывающей высшей занятой МО алкапланов по молекулярному

каркасу посредством замещения в нем углеродных центров в различных положениях на атомы бора и провели B3LYP/6-31G* расчеты для серии новых бороалкапанов с плоским тетракоординированным атомом углерода. Этими же авторами предложен общий подход к конструированию стабильных борорганических структур, включающих плоские пентакоординированные углеродные центры.²²⁰ Было найдено, что замена в структурах **21–23** с плоским тетракоординированным атомом углерода двухэлектронных π -донорных групп O, NH, HC=CH на одноэлектронные π -донорные атомы B, C обеспечивает возможность увеличения координационного числа плоского углеродного центра. Внедрение полученных таким образом неклассических заместителей **127a–c** в скелеты различных ароматических углеводородов на место трехуглеродных цепочек (CH)₃ приводит к структурам с пентакоординированным плоским атомом углерода (например, к структурам **128–130**), устойчивость которых была подтверждена расчетами по методу B3LYP/6-311+G**.



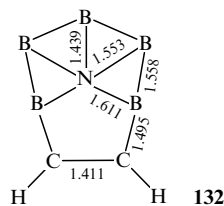
Этот результат подтверждается также нашими *ab initio* расчетами по методу MP2/6-311+G** ряда других структур (например, изомеров **131**) с пентакоординированным атомом углерода.²²¹ Нами было показано, что при соблюдении рассмотренного выше условия ароматической стабилизации неклассических структур (см. разделы II.3 и VII) устойчивые структуры с пентакоординированным атомом углерода получаются и при иных перестановках атомов в узлах **127** и структурах типа **128–130**.



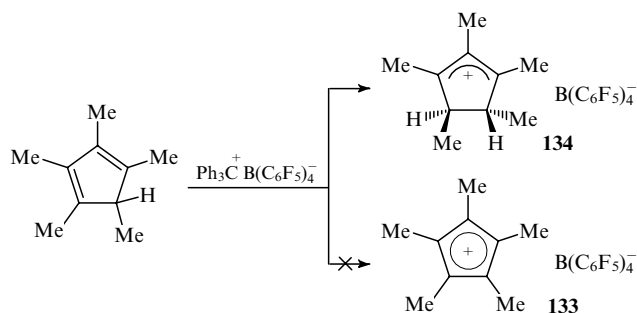
Соединение	ΔE , ккал·моль ⁻¹	
	B3LYP/6-311+G**	MP2/6-311+G**
131a	0	0
131b	11.6	7.1
131c	32.4	21.9

Требование ароматической стабилизации и подбор подходящих фрагментов типа **21–23**, **127a–c** и других позволяют достаточно надежно предсказывать существование устойчивых молекул и ионов с гиперкоординированными плоскими атомами любых других элементов. Примером может служить расчет методом B3LYP/6-311+G** устойчивой структуры **132** с плоским пентакоординированным атомом азота.²²¹

В связи с обсуждением пирамидального катиона (CH)₅⁺ и его изомеров (см. раздел VI.2) представляет интерес дискуссия, развернувшаяся вокруг появившегося недавно сообщения²²² о получении неожиданно стабильного пентаметиль-



ного производного синглетного цикlopentadiенильного катиона (CMe)₅⁺ (**133**). Согласно данным рентгеноструктурного исследования, строение катиона **133** соответствует структурному типу **83**. Однако последующие квантово-механические расчеты высокого уровня приближения²²³ привели к выводу, что на самом деле исследователи имели дело не с катионом **133**, а с его дигидропроизводным **134**, что после дополнительного анализа было признано доказанным.^{224, 225}



Итоги дискуссии — показательный пример все возрастающей роли точных квантово-механических расчетов при изучении структур с нестандартными геометрическими и электронными характеристиками.

IX. Заключение

Рассмотренные результаты теоретических и экспериментальных исследований свидетельствуют о многообразии структурных типов молекул, содержащих атомы с нестандартной пространственной ориентацией связей и координационными числами, отличными от диктуемых правилами валентности. Успехи теоретического моделирования и колоссальный прогресс в развитии вычислительных возможностей современной квантовой химии сделали вполне обоснованной постановку задачи поиска новых структур, которые еще недавно классически мыслящие исследователи отвергали с формулировкой типа *этого быть не может, потому что не может быть никогда* (см., например, ядовитую реплику²²⁶ по поводу работ в области поиска соединений, содержащих плоский тетракоординированный атом углерода). Между тем эти работы, инициированные теоретическим анализом, уже получили экспериментальное подтверждение. Уже синтезированы многие соединения такого типа.

В настоящее время теоретические исследования новых неклассических органических соединений направлены на установление факторов стабилизации, изучение необычной динамики и свойств таких молекул и ионов. Выявление необычных структурных мотивов представляет значительный интерес для создания новых высокотехнологических материалов с необычными свойствами, а развитие техники, особенно методов лазерного напыления при сверхнизких температурах,²²⁷ позволяет надеяться на то, что теоретические предсказания получат экспериментальное подтверждение. Похоже, что ситуация в этой области напоминает историю развития химии фуллеренов.

Как уже отмечалось, неэмпирические расчеты высокого уровня с обязательным учетом энергии корреляции электронов являются наиболее точным и надежным методом теоретической идентификации и оценки возможности существова-

ния неклассических структур. Возникает вопрос — каковы критерии выбора той или иной структуры, для которой следует проводить расчеты? Понятно, что тотальный перебор различных атомных композиций не может служить подходящей стратегией. По убеждению авторов данного обзора, метод анализа орбитальных взаимодействий молекулярных фрагментов, основанный на теории возмущений, продолжает оставаться концептуально наиболее ясным и наиболее обоснованным способом дизайна устойчивых неклассических структур. Этот вывод основывается на том, что именно орбитальные взаимодействия вносят, как правило, главный вклад в стабилизацию или, наоборот, дестабилизацию молекулярной структуры.

Другое, более утилитарное направление — моделирование неклассической органической структуры по типу и подобию того или иного неорганического или металлоорганического комплекса или кластера. Устойчивость молекул и ионов таких соединений обеспечивается образованием многоцентровых связей, тип которых подсказывается структурой комплекса или кластера и может быть воспроизведен в органическом аналоге на основе принципа изолябельности.

Очевидно, что принципы стабилизации неклассических органических структур, т.е. соединений углерода, прямо экстраполируются на область соединений других непереходных элементов. Некоторые примеры нестандартных геометрических конфигураций и типов координации атомов бора, азота, кремния и фосфора были включены в этот обзор.

Понятие «неклассические соединения» возникло 50 лет тому назад, когда стали известны первые примеры таких структур, причем сам термин был введен главным образом для того, чтобы обозначить исключения из привычных правил. Теперь, похоже, исключения становятся неотличимыми от правил. Как считает Джордж Ола,¹⁴³ удостоенный Нобелевской премии за вклад в развитие этой области химии, разделение структур на классические и неклассические будет постепенно исчезать из языка и практики химиков по мере дальнейшего углубления понимания ими общих принципов химической связи.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 00-15-97320, 01-03-32546, 02-03-33227) и Американского фонда гражданских исследований и разработок (Civilian Research and Development Foundation (CRDF), грант RCI-2323-RO-02).

Литература

1. J.H.van't Hoff. *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.*, **9**, 445 (1874)
2. Г.В.Быков. *История стереохимии органических соединений*. Гл. 3. Наука, Москва, 1966
3. Дж.Ола, Г.К.С.Пракаш, Р.Е.Уильямс, Л.Д.Филд, К.Уэйд. *Химия гиперкоординированного углерода*. Мир, Москва, 1990
4. R.B.Giward, R.Hoffmann. *The Conservation of Orbital Symmetry*. Verlag Chemie, Weinheim, 1971
5. T.A.Albright, J.K.Burdett, M.-H.Whangbo. *Orbital Interactions in Chemistry*. Wiley, New York, 1985
6. B.M.Gimarc. *Molecular Structure and Bonding*. Academic Press, New York, 1979
7. R.Hoffmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **21**, 711 (1982)
8. R.Hoffmann. *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*. VCH, Weinheim, 1988
9. V.I.Minkin, R.M.Minayev, Yu.A.Zhdanov. *Nonclassical Structures of Organic Compounds*. Mir, Moscow, 1987
10. V.I.Minkin, B.Ya.Simkin, R.M.Minayev. *Quantum Chemistry of Organic Compounds. Mechanisms of Reactions*. Springer-Verlag, Berlin, 1990
11. В.И.Минкин, Р.М.Миняев. *Успехи химии*, **51**, 586 (1982)
12. V.I.Minkin, R.M.Minayev. In *Progress in Theoretical Chemistry*. Vol. 3. (Ed. I.G.Csizmadia). Elsevier, Amsterdam, 1982. P. 121
13. J.A.Pople. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1894 (1999)
14. H.C.Brown. *The Nonclassical Ions Problem*. (With Comments P.v.R.Schleyer). Plenum, New York, 1977
15. R.Hoffmann, R.W.Alder, C.F.Wilcox, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4992 (1970)
16. R.Hoffmann. *Pure Appl. Chem.*, **28**, 181 (1971)
17. В.И.Минкин, Р.М.Миняев. В кн. *Физическая химия. Современные проблемы*. (Под ред. Я.М.Колотыркина). Химия, Москва, 1983. С. 180
18. B.R.Venepalli, W.C.Agosta. *Chem. Rev.*, **87**, 399 (1987)
19. W.C.Agosta. In *The Chemistry of the Alkanes and Cycloalkanes*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley-Interscience, Chichester, 1992. P. 927
20. W.Luef, R.Keese. *Adv. Strain Org. Compd.*, **3**, 229 (1993)
21. K.Sorger, P.v.R.Schleyer. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **338**, 317 (1995)
22. D.Röttger, G.Erker. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 812 (1997)
23. W.Siebert, A.Gunale. *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 367 (1999)
24. M.J.M.Peppe, I.Shavitt, P.v.R.Schleyer, M.N.Glukhovtsev, R.Janoschek, M.Quack. *J. Comput. Chem.*, **16**, 207 (1995)
25. Р.М.Миняев, Т.Н.Грибанова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 786 (2000)
26. М.Н.Глуховцев, Б.Я.Симкин, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **26**, 2241 (1990)
27. J.B.Collins, J.D.Dill, E.D.Jemmis, Y.Apeloig, P.v.R.Schleyer, R.Seeger, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5419 (1976)
28. K.Sorger, P.v.R.Schleyer, R.Fleischer, D.Stalke. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6924 (1996)
29. F.A.Cotton, M.Millar. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7886 (1977)
30. I.Hyla-Kryspin, R.Gleiter, M.-M.Rohmer, J.Devemy, A.Gunale, H.Pritzkow, A.Siebert. *Chemistry*, **2**, 294 (1997)
31. H.Dietrich, W.Mahdi, W.Storck. *J. Organomet. Chem.*, **349**, 1 (1988)
32. U.E.Musanke, W.Jeitschko. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **46**, 1177 (1991)
33. E.F.Merschrod, S.H.Tang, R.Hoffmann. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **53**, 322 (1998)
34. M.C.Böhm, R.Gleiter, P.Schang. *Tetrahedron Lett.*, 2575 (1979)
35. J.Chandrasekhar, E.-U.Würthwein, P.v.R.Schleyer. *Tetrahedron*, **37**, 921 (1981)
36. K.Krogh-Jespersen, D.Cremer, D.Poppinger, J.A.Pople, P.v.R.Schleyer, J.Chandrasekhar. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4843 (1979)
37. E.D.Jemmis, G.Subramanian, G.N.Srinivas. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7939 (1992)
38. T.N.Gribanova, R.M.Minayev, V.I.Minkin. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **64**, 1780 (1999)
39. P.v.R.Schleyer, A.I.Boldyrev. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1536 (1991)
40. A.I.Boldyrev, J.Simmons. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7967 (1998)
41. X.Li, L.-S.Wang, A.I.Boldyrev, J.Simmons. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6033 (1999)
42. L.-S.Wang, A.I.Boldyrev, X.Li, J.Simmons. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7681 (2000)
43. A.E.Kuznetsov, A.I.Boldyrev, X.Li, L.-S.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8825 (2001)
44. A.I.Boldyrev, X.Li, L.-S.Wang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3307 (2000)
45. X.Li, A.E.Kuznetsov, H.-F.Zhang, A.I.Boldyrev, L.-S.Wang. *Science*, **291**, 859 (2001)
46. И.В.Комаров. *Успехи химии*, **70**, 1123 (2001)
47. В.И.Минкин, Р.М.Миняев, В.И.Натанзон. *Журн. орг. химии*, **16**, 673 (1980)
48. E.-U.Würthwein, J.Chandrasekhar, E.D.Jemmis, P.v.R.Schleyer. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 843 (1981)
49. K.B.Wiberg, J.J.Wendoloski. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5679 (1982)
50. J.M.Schulman, M.L.Sabio, R.L.Disch. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 743 (1983)
51. A.Greenberg, J.F.Liebman. *Strained Organic Molecules. Ch. 6*. Academic Press, New York, 1978
52. M.P.McGrath, L.Radom, H.F.Schaefer III. *J. Org. Chem.*, **57**, 4847 (1992)
53. M.P.McGrath, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3320 (1993)
54. J.E.Lyons, D.R.Rasmussen, M.P.McGrath, R.H.Nobes, L.Radom. *Angew. Chem.*, **106**, 1722 (1994)
55. D.R.Rasmussen, L.Radom. *Angew. Chem.*, **111**, 3052 (1999)
56. L.Radom, D.R.Rasmussen. *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1977 (1998)
57. Z.-X.Wang, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 994 (2001)
58. V.I.Minkin, R.M.Minayev, I.I.Zakharov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213 (1977)

59. В.И.Минкин, Р.М.Миняев, И.И.Захаров, В.И.Авдеев. *Журн. орг. химии*, **14**, 3 (1978)
60. Р.М.Миняев, Г.В.Орлова, И.А.Юдильевич, Л.Г.Барлас, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **23**, 2267 (1987)
61. M.S.Gordon, M.W.Schmidt. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7486 (1993)
62. K.Yoshizawa, A.Suzuki, T.Yamabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5266 (1999)
63. E.L.Muetterties. *Tetrahedron*, **30**, 1595 (1974)
64. U.Radius, S.J.Silverio, R.Hoffmann, R.Gleiter. *Organometallics*, **15**, 3737 (1996)
65. D.A.Dixon, A.J.Arduengo III. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **22**, 85 (1988)
66. A.J.Arduengo III, C.A.Stewart. *Chem. Rev.*, **94**, 1215 (1994)
67. K.Fukui. *Acc. Chem. Res.*, **14**, 363 (1981)
68. Р.М.Миняев, М.Е.Клецкий, Г.В.Орлова, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **24**, 1353 (1988)
69. G.M.Smith, M.Sabat, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1854 (1987)
70. М.-В.Крогх-Ясперсен, J.Chandrasekhar, E.-U.Würthwein, J.B.Collins, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2263 (1980)
71. A.J.Arduengo III, D.A.Dixon, D.C.Roe, M.Kline. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4437 (1988)
72. В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин, М.С.Коропов. *Успехи химии*, **63**, 303 (1994)
73. В.И.Минкин, Л.Е.Ниворожкин. *Росс. хим. журн.*, **40**, 12 (1996)
74. R.Hoffmann, V.I.Minkin, B.K.Carpenter. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **133**, 117 (1996)
75. A.L.Nivorozhkin, E.V.Sukhonenko, L.E.Nivorozhkin, N.I.Borisenko, V.I.Minkin, Yu.K.Grishin, O.A.Diachenko, T.G.Takhirov, D.B.Tagiev. *Polyhedron*, **8**, 569 (1989)
76. M.S.Korobov, G.S.Borodkin, N.I.Borisenko, T.A.Ryskina, L.E.Nivorozhkin, V.I.Minkin. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **200**, 61 (1989)
77. А.Г.Стариков, Р.М.Миняев, В.И.Минкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 250 (1999)
78. В.Прелог. *Успехи химии*, **38**, 952 (1969)
79. В.И.Минкин, Р.М.Миняев. *Журн. орг. химии*, **15**, 225 (1979)
80. W.E.Billups, M.M.Haley. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5084 (1991)
81. I.Shavitt, D.W.Ewing, J.E.Del Bene. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9389 (1991)
82. E.D.Jemmis, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4781 (1982)
83. V.I.Minkin, R.M.Minayev, G.V.Orlova. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **110**, 241 (1984)
84. V.Balaji, J.Michl. *Pure Appl. Chem.*, **60**, 189 (1988)
85. E.Lewars. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **423**, 173 (1998); **507**, 165 (2000)
86. D.R.Rasmussen, L.Radom. *Chem. Eur. J.*, **6**, 2470 (2000)
87. J.P.Kenny, K.M.Krueger, J.C.Rienstra-Kiracofe, H.F.Schaefer III. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7745 (2001)
88. В.И.Минкин, Р.М.Миняев. *Докл. АН*, **385**, 502 (2002)
89. P.Dowd, H.Irgangtinger. *Chem. Rev.*, **89**, 985 (1989)
90. О.М.Нефедов, А.И.Июффе, Л.Г.Менчиков. *Химия карбенов*. Химия, Москва, 1990
91. J.Hinze, H.H.Jaffe. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962)
92. R.B.King. *Chem. Rev.*, **101**, 1119 (2001)
93. V.I.Minkin, M.N.Glukhovtsev, B.Ya.Simkin. *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects. Ch. 9*. Wiley-Interscience, New York, 1994
94. Ю.Л.Словохотов, Ю.Т.Стручков. *Успехи химии*, **54**, 556 (1985)
95. H.Schmidbaur. *Angew. Chem.*, **97**, 893 (1985)
96. P.Jutzi. *Adv. Organomet. Chem.*, **26**, 217 (1986)
97. P.Jutzi, N.Burford. *Chem. Rev.*, **99**, 969 (1999)
98. Р.М.Миняев, В.И.Минкин, А.Г.Стариков, Т.Н.Грибанова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2219 (2001)
99. L.Skattebøl. *J. Org. Chem.*, **31**, 2789 (1966)
100. R.Boese, D.Bläser, K.Gomann, U.H.Brinker. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1501 (1989)
101. K.B.Wiberg, J.R.Snoonian. *J. Org. Chem.*, **63**, 1390, 1402 (1998)
102. В.Коваџевић, Z.B.Maksić, R.Vianello. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 886 (2001)
103. E.P.Hunter, S.G.Lias. *J. Phys. Chem., Ref. Data*, **27**, 413 (1998)
104. H.Dodziuk. *Top. Stereochem.*, **21**, 351 (1994)
105. M.Thommen, R.Keese. *Synlett*, 231 (1997)
106. K.B.Wiberg. *J. Org. Chem.*, **50**, 5285 (1985)
107. K.B.Wiberg, N.McMurdie, J.V.McClusky, C.M.Hadad. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10653 (1993)
108. H.Dodziuk, J.Leszczynski, K.S.Nowinski. *J. Org. Chem.*, **60**, 6860 (1995)
109. H.Dodziuk, K.S.Nowinski. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **311**, 97 (1994)
110. K.B.Wiberg, J.V.McClusky. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5411 (1987)
111. J.S.Bradley, G.B.Ansell, M.E.Leonowicz, E.W.Hill. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4968 (1981)
112. C.J.Adams, M.I.Bruce, B.W.Skelton, A.H.White. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 975 (1996)
113. O.Rossell, M.Seco, G.Segales, S.Alvarez. *Organometallics*, **16**, 236 (1997)
114. R.E.v.H.Spence, D.J.Parks, W.E.Piers, M.-A.McDonald, M.J.Zaworotko, S.J.Rettig. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **34**, 1230 (1995)
115. W.J.Evans, T.J.Boyle, J.W.Ziller. *J. Organomet. Chem.*, **462**, 141 (1993)
116. D.L.Clark, J.C.Gordon, J.C.Huffman, J.G.Watkin, B.D.Zwick. *Organometallics*, **13**, 4266 (1994)
117. G.Fritz, S.Wartanessian, E.Matern, W.Honle, H.G.v.Scherner. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **475**, 87 (1981)
118. E.Niecke, A.Fuchs, M.Nieger. *Angew. Chem.*, **111**, 3213 (1999)
119. K.B.Wiberg, F.H.Walker. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5239 (1982)
120. D.Ginsburg. *Propellanes — Structure and Reactions*. VCH, Weinheim, 1975
121. K.B.Wiberg. *Acc. Chem. Res.*, **17**, 379 (1984)
122. K.B.Wiberg. *Chem. Rev.*, **89**, 975 (1989)
123. W.-D.Stohrer, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 779 (1972)
124. С.П.Зильберг, А.И.Июффе, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 358 (1984)
125. D.Feller, E.R.Davidson. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4133 (1987)
126. K.B.Wiberg, R.F.W.Bader, C.D.H.Lau. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 985 (1987)
127. W.-D.Stohrer, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1661 (1972)
128. G.Parkin. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 455 (1992)
129. E.R.Davidson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1449 (1997)
130. H.Dodziuk, J.Leszczynski, K.Jackowski. *J. Org. Chem.*, **64**, 6177 (1999)
131. P.D.Bartlett. *Nonclassical Ions*. Benjamin, New York, 1965
132. *Electron Deficient Boron and Carbon Chemistry*. (Eds G.A.Olah, K.Wade, R.E.Williams). Wiley-Interscience, New York, 1991
133. J.D.Roberts, R.H.Mazur. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3542 (1951)
134. В.Л.Тальрозе, А.К.Любимова. *Докл. АН СССР*, **86**, 909 (1952)
135. V.L.Talrose, A.K.Ljubimova. *J. Mass Spectrom.*, **33**, 502 (1998)
136. G.A.Olah, R.H.Schlosberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2726 (1968)
137. G.A.Olah, G.K.S.Prakash, J.Sommer. *Superacids*. Wiley, New York, 1985
138. G.A.Olah, K.K.Laali, Q.Wang, G.K.S.Prakash. *Onium Ions*. Wiley, New York, 1998
139. M.Alcami, O.My, M.Yañez. *Mass Spectrosc. Rev.*, **20**, 195 (2001)
140. G.A.Olah, A.Molnar. *Hydrocarbon Chemistry*. Wiley, New York, 1995
141. G.A.Olah, G.Rasul. *Acc. Chem. Res.*, **30**, 245 (1997)
142. G.A.Olah, G.K.S.Prakash, T.Mathew, E.R.Marinéz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2547 (2000)
143. G.A.Olah. *J. Org. Chem.*, **66**, 5943 (2001)
144. W.J.Hehre, L.Radom, P.v.R.Schleyer, J.A.Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory. Ch. 7*. Wiley-Interscience, New York, 1985
145. P.R.Schreiner, S.J.Kim, H.F.Schaefer III, P.v.R.Schleyer. *J. Chem. Phys.*, **99**, 3716 (1993)
146. H.Müller, W.Kutzelnigg, J.Noga, W.Klopper. *J. Chem. Phys.*, **105**, 1863 (1997)
147. D.Marx, A.Savin. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 2077 (1997)
148. P.R.Schreiner. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3239 (2000)
149. P.Ahlberg, A.Karlsson, A.Goeppert, S.O.N.Lill, P.Dinér, J.Sommer. *Chem. Eur. J.*, 1936 (2001)
150. D.Marx, M.Parrinello. *Science*, **284**, 59 (1999)
151. E.T.White, J.Tang, T.Oka. *Science*, **284**, 135 (1999)
152. G.M.Kramer. *Science*, **286**, 1051 (1999)
153. R.E.Mesmer, W.L.Jolly. *Inorg. Chem.*, **1**, 608 (1962)
154. T.J.Tague, L.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4970 (1994)
155. J.D.Watts, R.J.Bartlett. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 825 (1995)
156. R.E.Williams. *Inorg. Chem.*, **10**, 210 (1971)
157. S.Masamune, M.Sakai, H.Ona, A.J.Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8955, 8956 (1972)
158. S.Masamune. *Pure Appl. Chem.*, **44**, 861 (1975)

159. H.Schwarz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **20**, 991 (1981)
160. M.D.Levin, P.Kaszynski, J.Michl. *Chem. Rev.*, **100**, 169 (2000)
161. В.И.Минкин, Н.С.Зефирова, М.С.Коробов, Н.В.Аверина, А.М.Боганов, Л.Е.Ниворожкин. *Журн. орг. химии*, **17**, 2616 (1981)
162. R.Wade. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976)
163. D.M.P.Mingos. *Acc. Chem. Res.*, **17**, 311 (1984)
164. J.Feng, J.Leszczynski, B.Weiner, M.C.Zerner. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4648 (1989)
165. M.N.Glukhovtsev, B.Reindl, P.v.R.Schleyer. *Mendeleev Commun.*, **100** (1993)
166. M.N.Glukhovtsev, R.D.Bach, S.Laiter. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10952 (1996)
167. W.J.Hehre, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5837 (1973)
168. M.J.S.Dewar, R.C.Haddon. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5836 (1973)
169. M.J.S.Dewar, R.C.Haddon. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 255 (1974)
170. M.L.McKee. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 879 (1992)
171. M.Bühl, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 477 (1992)
172. R.M.Miniaev, V.I.Minkin, T.N.Gribanova, A.G.Starikov. *Mendeleev Commun.*, **132** (2001)
173. E.D.Jemmis, J.Chandrasekhar, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 527 (1979)
174. H.Schmidbaur. *Pure Appl. Chem.*, **65**, 691 (1993)
175. H.Schmidbaur. *Chem. Soc. Rev.*, **24**, 391 (1995)
176. J.I.Musher. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **8**, 54 (1969)
177. A.E.Reed, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1434 (1990)
178. W.Kutzelnigg. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **23**, 272 (1984)
179. D.G.Gilheany. *Chem. Rev.*, **94**, 1339 (1994)
180. G.M.Landrum, N.Goldberg, R.Hoffmann, R.M.Miniaev. *New J. Chem.*, **883** (1998)
181. H.F.Bettinger, P.v.R.Schleyer, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11439 (1998)
182. J.J.Curnow. *J. Chem. Educ.*, **75**, 910 (1998)
183. Р.М.Миняев, В.И.Минкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, **1246** (1999)
184. J.C.Martin. *Science*, **221**, 509 (1983)
185. J.C.Martin, R.J.Basalay. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2572 (1973)
186. М.В.Базилевский, С.Г.Колдобский, В.А.Тихомиров. *Ученые химии*, **55**, 1667 (1986)
187. S.S.Shaik, H.B.Schlegel, S.Wolfe. *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry. The SN2 Mechanism*. Wiley-Interscience, New York, 1992
188. S.Wolfe, K.Yang, N.Weinberg, Z.Shi, Y.-H.Hsieh, R.D.Sharma, S.Ro, C.-K.Kim. *Chem. Eur. J.*, **4**, 886 (1998)
189. К.-у.Акиба, М.Ямашита, Я.Ямамото, С.Нагаса. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10644 (1999)
190. М.Ямашита, Я.Ямамото, К.-у.Акиба, С.Нагаса. *Angew. Chem.*, **112**, 4221 (2000)
191. J.E.Del Bene, J.D.Watts, R.J.Bartlett. *Int. J. Quantum. Chem.*, **70**, 1003 (1998)
192. G.A.Olah, A.Burrichter, G.Rasul, G.K.S.Prakash. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4594 (1997)
193. A.Grohman, J.Riede, H.Schmidbaur. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **783** (1991)
194. K.Lammertsma, G.A.Olah, M.Barzaghi, M.Simonetta. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6851 (1982)
195. K.Lammertsma, M.Barzaghi, G.A.Olah, J.A.Pople, P.v.R.Schleyer, M.Simonetta. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5258 (1983)
196. Р.М.Миняев, Г.В.Орлова. *Журн. структ. химии*, **24** (6), 38 (1983)
197. G.A.Olah, G.A.Rasul. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8503 (1996)
198. P.v.R.Schleyer, B.Tidor, E.D.Jemmis, J.Chandrasekhar, E.-U.Würthwein, A.J.Kos, B.T.Luke, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 484 (1983)
199. A.E.Reed, F.Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1919 (1985)
200. H.Hogveen, P.W.Kwant. *Tetrahedron Lett.*, **1665** (1973)
201. H.Hogveen, P.W.Kwant. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 413 (1975)
202. K.Lammertsma, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1049 (1983)
203. G.Kaupp, J.Boy. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 48 (1997)
204. H.-J.Quadbeck-Seeger, R.Faust, U.Knaus, U.Siemeling. *World Records in Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999
205. P.v.R.Schleyer, J.Kapp. *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 363 (1996)
206. P.Chini. *J. Organomet. Chem.*, **200**, 37 (1980)
207. G.Rasul, G.A.Olah. *Inorg. Chem.*, **36**, 1278 (1997)
208. T.N.Gribanova, R.M.Miniaev, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, **169** (2001)
209. Т.Н.Грибанова, Р.М.Миняев, В.И.Минкин. *Журн. неорг. химии*, **46**, 1340 (2001)
210. A.F.Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, London, 1986
211. M.Hildebrand, H.Pritzkow, W.Siebert. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **24**, 759 (1985)
212. P.Power. *Inorg. Chim. Acta*, **198–200**, 443 (1992)
213. К.Екнер, Р.в.Р.Схлеер. *Science*, **290**, 1937 (2000)
214. Р.М.Миняев, Т.Н.Грибанова, А.Г.Стариков, В.И.Минкин. *Докл. АН*, **382**, 785 (2002)
215. J.Casanova. *The Borane, Carborane and Carbocation Continuum*. Wiley-Interscience, Chichester, 1998
216. G.Maier, H.-O.Kalinowski, K.Euler. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **21**, 693 (1982)
217. K.Hassenrück, H.-D.Martin, R.Walsh. *Chem. Rev.*, **89**, 1125 (1989)
218. R.M.Miniaev, T.N.Gribanova, A.G.Starikov, V.I.Minkin. *Mendeleev Commun.*, **213** (2001)
219. Z.-X.Wang, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11979 (2002)
220. Z.-X.Wang, P.v.R.Schleyer. *Science*, **292**, 2465 (2001)
221. Т.Н.Грибанова, Р.М.Миняев, И.И.Минкин. В кн. *Тезисы VI Международного семинара по магнитному резонансу*. Ростов-на-Дону, 2002. С. 258
222. J.B.Lambert, L.Lin, V.Rassolov. *Angew. Chem.*, **114**, 1487 (2002)
223. T.Müller. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2276 (2002)
224. M.Otto, D.Scheschkewitz, T.Kano, M.M.Midland, J.B.Lambert, G.Bertrand. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2275 (2002)
225. J.B.Lambert. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2279 (2002)
226. A.B.D'Haye, E.Heff, G.Hashiji. *J. Chem. Res. (S)*, **1931**; (*M*), 7777 (1977)
227. V.E.Bondybey, A.M.Smith, J.Agreiter. *Chem. Rev.*, **96**, 2113 (1996)

NONCLASSICAL STRUCTURES OF ORGANIC COMPOUNDS: NON-STANDARD STEREOCHEMISTRY AND HYPERCOORDINATION

V.I.Minkin, R.M.Miniaev, R.Hoffman

*Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University
194/2, Prosp. Stachki, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)243-4667
Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University
14853-1301, Ithaca, NY, USA, Fax +1(607)255-5707*

Nonclassical structures of organic compounds are defined by the presence in their molecules of non-tetrahedral tetracoordinated or/and hypercoordinated carbon atoms. The evolution of views is considered and the accumulated theoretical and experimental data on the structures and dynamic transformations of nonclassical organic compounds are systematised. It is shown that computer analysis based on the methods and computation potential of modern quantum chemistry has now acquired high predicting capacity and is the most important source of data on the structures of nonclassical compounds. Bibliography — 227 references.

Received 15th May 2002