

УДК 547.51 + 539.19

## ПРОБЛЕМА ТЕТРАЭДРАНА

*Н. С. Зефиров, А. С. Козьмин, А. В. Абраменков*

Статья обобщает проведенные теоретические и экспериментальные исследования молекулы тетраэдра — высоко напряженного соединения.

Библиография — 87 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	289
II. Теоретические исследования тетраэдра . . . . .	290
III. Экспериментальные подходы к получению тетраэдра . . . . .	296

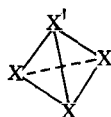
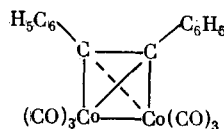
## I. ВВЕДЕНИЕ

После того, как А. Байер предложил свою теорию «напряжений», основанную на простых геометрических рассуждениях, химики-органики затратили много экспериментального труда, упорства и интеллектуальных усилий для синтеза сильно напряженных структур. Чисто геометрические подходы очень часто служат отправной точкой при синтезе каркасных и полициклических соединений. Достаточно указать в качестве примера на синтетические исследования в области три- и пентапризматов и родственных структур<sup>1-5</sup>, пропелланов<sup>6</sup>, кубани<sup>7-9</sup>, гомотетраэдра<sup>10, 11</sup>, додекаэдра<sup>12-14</sup> и т. д., не говоря о хорошо разработанной области химии адамантана<sup>15</sup>, его гетерологов<sup>16</sup> и высших производных («адамантанологов»)<sup>17, 18</sup>. Уже эстетическая привлекательность полиэдранов с высокой симметрией является достаточно побудительным стимулом для «молекулярного дизайна» (термин см.<sup>19</sup>). Естественно, однако, что пристальное внимание химиков к каркасным и полиэдрическим структурам обусловлено не только абстрактным интересом; эти соединения часто обладают удивительными свойствами, что делает их синтез интересным с теоретической и практической точек зрения. Химия адамантана, в частности, дает тому многочисленные примеры. Отметим здесь проблемы «напряженности молекул»<sup>20</sup>, зависимости свойств связи от искажения валентных углов (например,  $I_{13C-II}$ , изменение гибридизации<sup>21</sup>), стереохимии индуктивного эффекта<sup>22-24</sup> и т. д., которые были рассмотрены с использованием в качестве модели каркасных и полиэдрических структур.

Особый интерес в этом отношении представляют органические молекулы, относящиеся к точечной группе симметрии  $T_d$ , простейшей из которых является тетраэдр (I).



(I)

(II),  $X = X' = P$ (III),  $X = X' = BCl$ (IV),  $X' = CH_3C$ ,  $X = B(C_2H_5)_3$ (V),  $X' = RC$ ,  $X = Co(CO)_3$ 

(VI)

С топологической точки зрения эта молекула интересна тем, что ее углеродный скелет представляет собой простейший связанный кубический граф<sup>25</sup>. Очень большое искажение всех валентных углов в молекуле должно приводить к огромному напряжению, которое, по-видимому, является предельным для органической молекулы. Сформулируем еще несколько проблем, делающих задачу синтеза тетраэдрановых структур исключительно актуальной. Огромное напряжение тетраэдрановой молекулы должно привести к уникальной реакционной способности  $\sigma$ -связей. В литературе известны примеры резкого изменения электронной структуры формально одинарной связи за счет напряжения, как например, в некоторых пропелланах<sup>6</sup> и дегидроадамтане<sup>26</sup>. Это свойство в молекуле тетраэдрана должно проявляться особенно ярко. Другая проблема связана с изучением оптической активности в структурах с тетраэдрической симметрией, но без хирального центра. Этот вопрос также рассматривался на примере производных адамантана<sup>27-29</sup>. Наконец, большой и интересной областью могли бы явиться гетеротетраэдраны, в которых возникают новые, специфические проблемы, такие как вопросы основности гетероатома (азота, фосфора), комплекссообразования и т. д.

Отметим, что в настоящее время описаны не углеродные тетраэдрические структуры, которые можно отнести, во всяком случае, формально, к гетеротетраэдрам. Простейшим гетеротетраэдром является молекула  $P_4$  (II)<sup>30</sup>. Известны тетраэдрические структуры для производных бора, например, (III)<sup>31</sup> и (IV)<sup>32</sup>. Молекулярную топологическую форму тетраэдрана\* имеют кластеры кобальта (V)<sup>33</sup> или (VI)<sup>34</sup>.

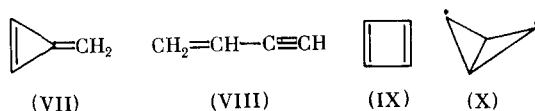
Однако синтез углеродного тетраэдранового скелета представляет наибольший интерес. До сих пор отсутствует четкое описание синтеза тетраэдрана, а доказательства существования молекул такого типа лишь косвенные. Тем не менее литература, посвященная этому вопросу, достаточно велика, и, учитывая огромную принципиальную важность этой проблемы, нам представлялось целесообразным обобщить ее, отметив достижения как теоретического, так и экспериментального плана.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБЛЕМЫ ТЕТРАЭДРАНА

Как уже было сказано выше, тетраэдран является наиболее напряженной системой из всех возможных насыщенных соединений, содержащих трехчленные циклы. Угловые геометрические параметры этой молекулы полностью определены ее симметрией, и лишь расстояния C—C и C—H могут меняться независимо. Если сравнить геометрию тетраэдрана и бицикло[1,1,0]бутана, то двугранный угол между трехчленными циклами в последнем близок к  $126^\circ$ , тогда как в тетраэдране соответствующий угол должен быть равен  $70^\circ 32'$ <sup>35</sup>. В связи с этим возникает вопрос о термодинамической стабильности тетраэдрана по отношению к семейству изомерных структур  $C_4H_4$ . Среди них отметим такие структуры с замкнутыми оболочками, как метиленикклопропен (VII), винилацетилен (VIII) и циклобутadiен (IX)\*\*. Однако главным фактором, определяю-

\* Это понятие введено одним из нас (Н. С. Зефиловым) и В. Н. Дроздом, В. И. Соколовым и И. В. Станкевичем. Под молекулярной топологической формой мы понимаем фигуру в обычном смысле плюс некоторые особые точки (атомы внутри фигуры, центр инверсии). Например, молекулярной топологической формой для тетразамещенного метана будет тетраэдр с одной особой точкой, а для гексазамещенного этана — октаэдр с двумя особыми точками. Это понятие служит основой для определения важнейшего стереохимического понятия — конфигурации (конфигурация есть стереохимический эквивалент топологической формы молекулы). Для тетраэдрических молекул, рассматриваемых в настоящей работе, молекулярная топологическая форма представляет собой тетраэдр, не содержащий внутренних точек.

\*\* Простой метод МОХ приводит к триплетной конфигурации для основного состояния циклобутadiена. Подробнее см 36, 37.



щим возможность существования изолированной молекулы тетраэдрана, является форма гиперповерхности потенциальной энергии системы  $C_4H_4$  (в частности, наличие минимума в точке, отвечающей тетраэдрической конфигурации, и величины потенциальных барьеров, ограничивающих тетраэдран от возможных продуктов превращения). К таким системам, помимо перечисленных выше структур, можно отнести систему из двух молекул ацетилена и бирадикал (X), получающийся из тетраэдрана при разрыве одной связи  $C-C$ . Независимо от термодинамической стабильности, при наличии больших потенциальных барьеров молекула тетраэдрана могла бы существовать как долгоживущая метастабильная частица. Поэтому важнейшим теоретическим исследованием данной проблемы является изучение потенциальной энергии системы  $C_4H_4$  как функции геометрической конфигурации ядерного остова.

### 1. Исследования потенциальной поверхности системы $C_4H_4$

Поскольку геометрия системы  $C_4H_4$  определяется 18 независимыми переменными (геометрическими параметрами), то потенциальная энергия представляется в виде гиперповерхности в пространстве 19 измерений. Квантовомеханический расчет даже небольшого участка такой гиперповерхности при современном состоянии вычислительной техники невозможен. В силу этих обстоятельств наиболее доступными в настоящее время являются теоретические оценки энергий отдельных изомеров с заданной геометрией. Расчеты полных энергий различных изомеров формулы  $C_4H_4$  и оценка на их основе термодинамических характеристик делались в рамках полуэмпирических методов  $MO^{36, 38-40}$ ; в последнее время стали возможными неэмпирические квантовомеханические расчеты<sup>37, 41-43</sup>.

Относительное расположение изомеров  $C_4H_4$  по данным неэмпирического расчета методом Хартри—Фока<sup>43</sup> показано на рис. 1. Следует иметь в виду, что в этом приближении энергии некоторых систем получаются сильно завышенными. Это относится, в частности, к циклобутadienu (IX), поэтому следует ожидать, что разность энергий тетраэдрана и циклобутadiена значительно больше, чем 30—50 ккал/моль. Адекватное описание указанных систем становится возможным при введении в волновую функцию конфигураций с открытыми оболочками. При расчетах с учетом конфигурационного взаимодействия энергия основного состояния тетраэдрана оказывается на 70,3 ккал/моль выше энергии основного состояния циклобутadiена<sup>41</sup>. Близкие значения (73—84 ккал/моль) дают полуэмпирические методы PPP, PNDО и MINDO<sup>36, 38, 39</sup>. Сравнение энергий циклобутadiена и двух молекул ацетилена приводит к сильно различающимся результатам в зависимости от метода расчета. Так, по полуэмпирическим расчетам, энергия молекулы циклобутadiена оказывается ниже энергии пары молекул ацетилена на величину от 2 до 50 ккал/моль<sup>38, 44</sup>. Однако более надежными, по-видимому, являются данные неэмпирического расчета методом конфигурационного взаимодействия, по которым пара молекул ацетилена имеет энергию более низкую, чем молекула циклобутadiена, причем разность оценивается в 0—30 ккал/моль<sup>37, 41</sup>. Если принять во внимание нижнюю границу полу-

эмпирической оценки, то можно предполагать, что циклобутadiен и пара молекул ацетилена являются почти изоэнергетическими системами.

При рассмотрении возможных путей изомеризации тетраэдрана прямое превращение в циклобутadiен или распад на две молекулы ацетилена считаются маловероятными как процессы, запрещенные принципом сохранения орбитальной симметрии<sup>42</sup>. Наиболее вероятной начальной стадией изомеризации является разрыв одной из связей С—С с образованием бициклобутильного бирадикала (X). Плоский бирадикал, по данным неэмпирического расчета, должен иметь энергию на 30—

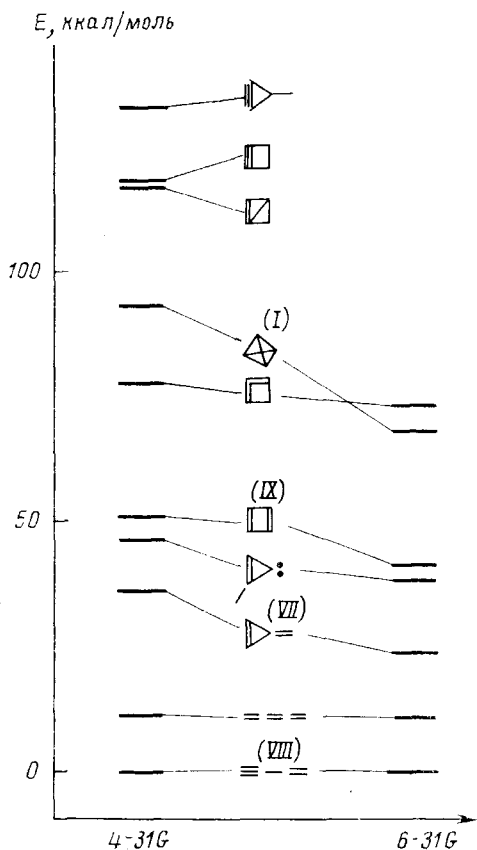


Рис. 1

Рис. 1. Относительные энергии ряда изомеров  $C_4H_4$  (по отношению к бут-1-ин-3-ену), рассчитанные в однодетерминантном приближении метода МО ССП с использованием расширенных гауссовых базисов 4-31 G и 6-31 G<sup>43</sup>

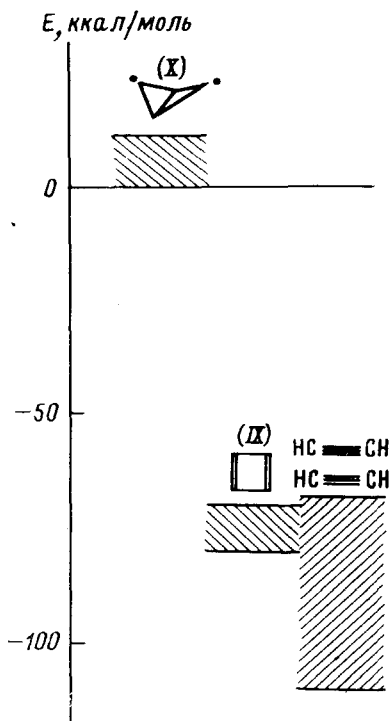


Рис. 2

Рис. 2. Вероятные области энергий возможных продуктов превращения тетраэдрана (за нулевой уровень принята энергия тетраэдрана)

50 ккал/моль выше энергии тетраэдрана и на 100—120 ккал/моль выше энергии циклобутadiена<sup>41</sup>. Оценка энергии неплоского бирадикала с геометрией самого бициклобутана полуэмпирическими методами приводит к значениям более высоким, чем энергия тетраэдрана, на величину от 2 до 11 ккал/моль<sup>39</sup>. Равновесная геометрия бирадикала не определялась, так что приведенные оценки являются лишь ориентировочными. Тем не менее они дают основание считать, что тетраэдран и бициклобу-

тильный бирадикал обладают близкими энергиями, причем энергия бирадикала может быть более низкой. Схема наиболее вероятного расположения энергетических уровней, отвечающих тетраэдру, циклобутдиену, бирадикалу (X) и паре молекул ацетилена, построенная на основании указанных выше расчетов, приведена на рис. 2.

Величины энтальпии образования тетраэдрана при 0° К, оцененные из полных энергий, рассчитанных разными методами, согласуются между собой в пределах 15 ккал/моль; при этом получаются следующие значения: 146,1 ккал/моль (метод PNDО<sup>38</sup>), 135,2 ккал/моль (метод MINDO<sup>39,40</sup>), 129—137 ккал/моль (неэмпирический расчет методом МО ССП в расширенном гауссовом базисе<sup>42</sup>). Энергия напряжения в тетраэдре оценивается в 142,8 ккал/моль при отклонении от аддитивности (т. е. от суммы энергий напряжения четырех трехчленных циклов), равном 18,0 ккал/моль<sup>40</sup>. Первый потенциал ионизации тетраэдрана (удаление электрона с орбитали 1e), рассчитанный в приближении PNDО, равен 9,58 эв<sup>38</sup>, что хорошо согласуется с неэмпирическим расчетом, дающим 10,35 эв<sup>41</sup>. Для сравнения укажем экспериментальные значения потенциалов ионизации некоторых углеводородов<sup>45</sup>: метан — 12,71, этан — 11,50, пропан — 11,07, *n*-бутан — 10,63, циклобутан — 10,6, циклопропан — 10,06, спиропентан — 9,45, кубан — 8,74 эв.

Как уже отмечалось, построение полной гиперповерхности потенциальной энергии системы C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> представляет собой слишком сложную задачу. Однако в области равновесной геометрии тетраэдрана расчет потенциальной поверхности становится возможным благодаря высокой симметрии молекулы. При этом число типов нормальных колебаний равно 8, а матрица потенциальной энергии содержит лишь 13 независимых элементов (без учета симметрии число независимых матричных элементов было бы равно 171). Расчет, выполненный неэмпирическим методом МО ССП, дает положительные значения силовых постоянных всех нормальных колебаний<sup>42</sup>. Это означает, что тетраэдру отвечает локальный минимум на потенциальной поверхности C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. Равновесные геометрические параметры имеют значения R<sub>C—H</sub>=1,054 Å, R<sub>C—C</sub>=1,482 Å, точность определения которых оценивается в 0,01 Å. Силовые постоянные растяжения связей С—Н и С—С оказались равными 6,5 и 4,6 мдин/Å соответственно. Сравнение с другими углеводородами позволяет сделать вывод, что связь С—Н в тетраэдре похожа на аналогичную связь в ацетиле, тогда как связь С—С близка к обычной одинарной связи.

Для тетраэдрана получены также сечения потенциальных поверхностей возбужденных электронных состояний, отвечающие растяжению связей С—С при фиксированном расстоянии С—Н и сохранении тетраэдрической симметрии<sup>41</sup>. Оказалось, что ни одно из возбужденных состояний не является связанным по отношению к такой деформации, по крайней мере, при расстояниях С—С от 1,38 до 1,69 Å.

О возможности длительного существования изолированной молекулы тетраэдрана можно судить на основании оценки высоты барьера перехода к бициклобутильному бирадикалу (X)<sup>42</sup>. Предполагалось, что движение вдоль координаты реакции на начальном участке отвечает удлинению одной из связей С—С при одновременном изменении углов С—С—Н. При увеличении расстояния между ядрами рвущейся при таком переходе связи С—С до 1,812 Å (что соответствует увеличению двугранного угла между трехчленными циклами приблизительно на 20°) и оптимизации углов С—С—Н энергия повышается на 18 ккал/моль по сравнению с равновесной тетраэдрической конфигурацией. Это значение принимается в качестве нижней границы величины потенциального барь-

ера. Расчет первого возбужденного триплетного состояния деформированной молекулы тетраэдра дает энергию вертикального возбуждения 45 ккал/моль, откуда следует, что возбужденное состояние не должно влиять на начальную стадию процесса изомеризации.

## 2. Электронная структура молекулы тетраэдра

Для выяснения характера химических связей в молекуле тетраэдра представляют интерес расчеты распределения электронной плотности и анализ волновых функций. В работе<sup>46</sup> рассчитано распределение плотности валентных электронов расширенным методом Хюккеля. В каждом из трехчленных циклов тетраэдра электронная плотность распределена так же, как в молекуле циклопропана. В частности, с внешней стороны каждого из ребер тетраэдра, образованного прямыми, соединяющими ядра С, наблюдается по два максимума электронной плотности. В центре тетраэдра, а также в центре каждой грани, электронная плотность имеет минимум. В целом полученная картина свидетельствует, что характер связи С—С в тетраэдре близок к характеру одинарной связи в насыщенных углеводородах и существенно отличен от ацетиленовой связи.

Значительное внимание уделялось исследованию гибридизации в тетраэдре<sup>42, 47-49</sup>. Согласно результатам различных расчетов, локализованные гибридные МО, отвечающие связям С—С, имеют 79—83% *p*-характера и отклоняются от направления связи на 30—39°. Гибридные МО связей С—Н имеют 45—62% *p*-характера. Для сравнения доля *p*-характера в МО связей С—С и С—Н кубана составляет 80 и 61% соответственно, а отклонение гибридной МО от направления связи С—С равно ~11°. В циклопропане МО связей С—С имеют 81% *p*-характера. Таким образом, *p*-характер гибридных МО связей С—С в тетраэдре выше, чем в других насыщенных системах с малыми циклами, что подтверждает интуитивные представления о максимально напряженной структуре тетраэдра.

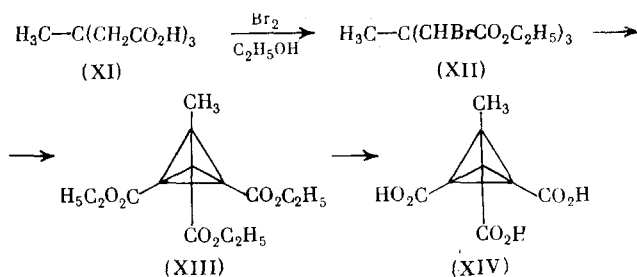
Корреляция между параметрами гибридизации и константами ЯМР использована в работе<sup>42</sup> для оценки постоянных спин-спинового взаимодействия ядер. Полученное для тетраэдра значение  $J^{13\text{C}-1\text{H}} = 240$  Гц является промежуточным между  $J^{13\text{C}-1\text{H}}$  для циклопропана (220 Гц) и ацетилена (251 Гц). Значение  $J^{13\text{C}-13\text{C}} = 7,1$  Гц в тетраэдре меньше, чем в циклопропане (10 Гц) и бициклобутане (21 Гц).

В заключение следует упомянуть о теоретическом предсказании реакционной способности тетраэдра. Результаты исследования взаимодействия валентных электронов с внешним зарядом в рамках электростатической модели, основанной на теореме Гельмана — Фейнмана, были использованы для рассмотрения реакции протонирования<sup>50</sup>. Найденная константа равновесия показывает, что молекула тетраэдра должна протонироваться при  $\text{pH} \leq 16,2$ . Эта оценка, несмотря на ее исключительно грубый характер, свидетельствует о высокой реакционной способности тетраэдра.

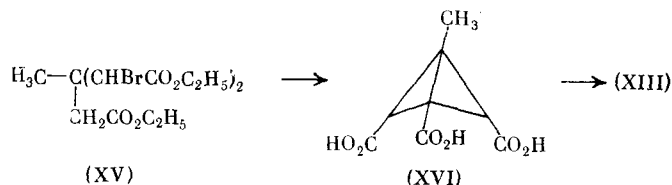
Подводя итоги теоретических исследований, можно сделать вывод, что тетраэдр отвечает метастабильному состоянию системы  $\text{C}_4\text{H}_4$ , причем время жизни изолированной молекулы в основном состоянии может оказаться довольно большим. Электронное возбуждение должно приводить к распаду молекулы тетраэдра. Большая склонность к протонированию требует, по-видимому, полностью исключить при попытках синтеза присутствие любых соединений, содержащих подвижные атомы водорода.

## III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ТЕТРАЭДРАНА

Пионерами в синтетическом исследовании тетраэдрана следует считать Торпе и Бесли<sup>51</sup>, которые впервые предложили метод получения соединения, имеющего структуру тетраэдрана. Авторы нашли, что трикарбовую кислоту (XIV) можно получить из  $\beta,\beta$ -диметилпропантрикарбовой кислоты (XI) через соответствующий трибромэфир (XII), который при обработке водной щелочью превращается с выходом 12% в производное тетраэдрана (XIII):



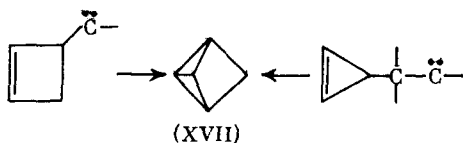
Авторы приводят также экспериментальные условия для получения соединения (XIII) из трикислоты (XIV), образующейся при циклизации дибромтриэфира (XV). Доказательством предложенной структуры (XIII), по мнению авторов, является схема синтеза, а также отсутствие олефиновых связей из данных по реакции полученного вещества с бромом и перманганатом калия



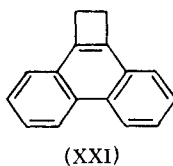
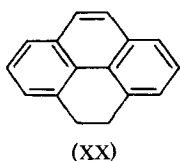
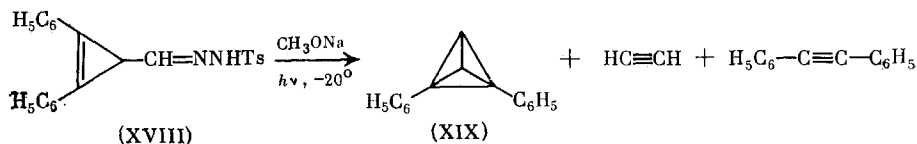
Ингольд в отдельной главе статьи<sup>52</sup> привел простой расчет байеровского напряжения и пришел к выводу о возможности существования подобных структур.

В течение долгого времени результаты этой работы<sup>51</sup> казались для химиков хотя и удивительными, но достоверными<sup>53</sup>. Более того, эфир кислоты (XIV) и целлюлозы был рекомендован для получения в промышленности<sup>54</sup>, благодаря некоторым «полезным» свойствам. Однако спустя почти 40 лет Вудварду и Ларсону<sup>55</sup> не удалась попытка воспроизвести синтез кислоты (XVI), исходя из соединения (XV). При обработке последнего водным раствором щелочи в качестве главных продуктов реакции были получены уксусная кислота и исходная кислота (XI); никаких циклических соединений из реакционной смеси выделить не удалось.

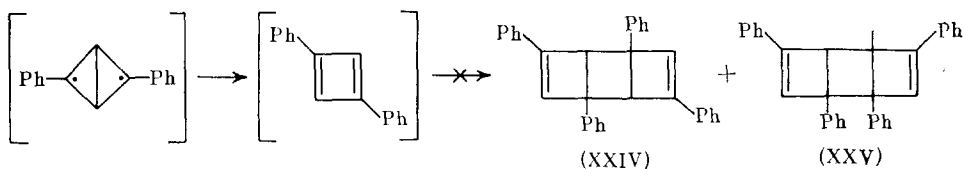
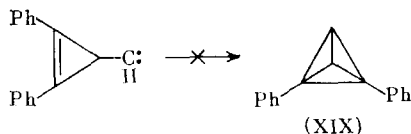
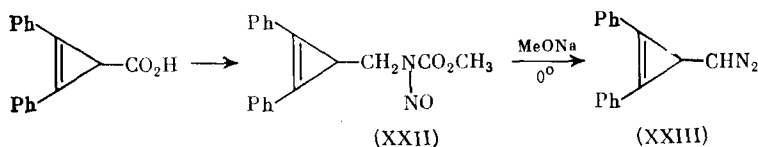
Работа Вудварда и Ларсона стимулировала развитие исследований по синтезу высоконапряженных соединений. Наиболее близкой к тетраэдрану была структура трицикло[1,1,1,0<sup>2,5</sup>]пентана (XVII), который удалось получить двумя разными способами по следующим схемам<sup>10, 11, 56</sup>:



Не случайно с целью направленного получения тетраэдрана в качестве предшественника предполагалось использовать соединения, способные различными способами генерировать карбеновый центр, связанный с циклопропеновым кольцом. Масамуне и Като<sup>57</sup> в 1965 г. сообщили о фотохимическом разложении натриевой соли тозилгидразона ( $\Delta^2$ -2,3-дифенилциклопропенил) альдегида (XVIII) в дифенилтетраэдран с выходом 0,1%. Строение полученного соединения, имеющего брутто-формулу  $C_{16}H_{12}$  и т. пл. 133,5°, было подтверждено данными ИК-, УФ- и ПМР-спектров. Однако спустя год для продукта этой реакции авторы<sup>58</sup> предложили структуру (XX) или (XXI), т. е. структуру изомерных углеводородов, которые должны обладать такими же физико-химическими характеристиками, которые ранее предполагались для производного тетраэдрана (XIX).

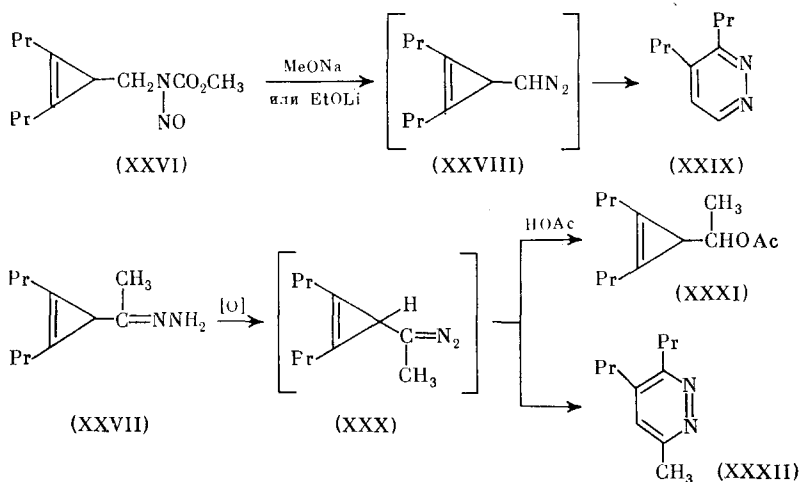


Перспектива использования замещенного циклопропенилкарбена оказалась привлекательной для многих исследователей. Поэтому были применены другие реакции с целью генерирования этой промежуточной частицы, причем во всех случаях большое внимание уделялось доказательству образования предшественника карбена — соответствующего диазосоединения. Например, ( $\Delta^2$ -2,3-дифенилциклопропенил)-дiazометан (XXIII), полученный<sup>59</sup> действием метилата натрия на соответствующий N-нитрозоуретан (XXII), который синтезировали в 6 стадий из 1,2-дифенилциклопропенкарбоновой кислоты, был идентифицирован по ИК-спектру. Диазоалкан (XXIII) оказался очень неустойчив к действию воды и протонных соединений. Фотолиз и термоллиз его не приводил к образованию ни соединений ряда тетраэдрана, ни димерных продуктов на основе циклобутadiена.



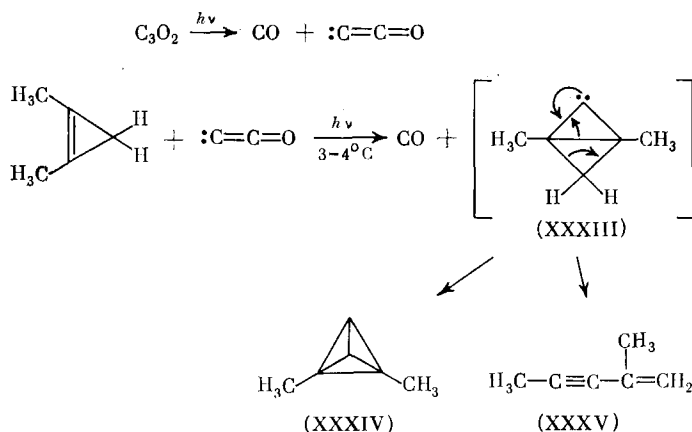


Единственным продуктом, который удалось идентифицировать, оказался дифенилацетилен. Несколько позднее были тщательно исследованы<sup>60</sup> условия получения и реакционная способность диазосоединений циклопропенового ряда. Для их получения применили два способа: разложение N-нитрозоуретана (XXVI) и окисление гидразона (XXVII). Разложение N-нитрозоуретана разными основаниями и в различных растворителях приводило во всех случаях к смеси веществ, среди которых только 3,4-дипропилпиридазин (XXIX) можно было рассматривать образующимся в результате 1,4-сигматропной перегруппировки циклопропенилдиазокарбоната (XXVIII).

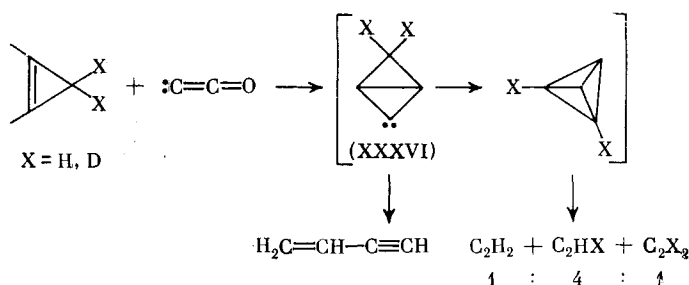


На основании анализа реакционной смеси, полученной при окислении гидразона (XXVII) тетраацетатом свинца или окисью ртути, также был сделан вывод о промежуточном образовании соответствующего диазосоединения. Поскольку дальнейшие превращения диазоалкана (XXX) в соответствующий пиридазин протекают медленно, то при окислении тетраацетатом свинца вначале происходит более быстрое разложение этого неустойчивого соединения в ацетат (XXXI), в то время как при окислении окисью ртути образуется пиридазин (XXXII). Авторы<sup>60</sup> не приводят данных по поведению диазосоединений при нагревании или облучении, но отмечают, что ни в одной из реакций бутин-1 обнаружен не был.

Другой путь, в котором также в качестве исходного соединения использовался циклопропен, предусматривал межмолекулярное присоединение карбена, генерированного из недоокиси углерода. Этот способ заключался в фотоллизе последней в растворе 1,2-диметилциклопропена<sup>61</sup>. Предполагалось, что карбен, генерируемый из  $\text{C}_3\text{O}_2$  при элиминировании окиси углерода, может присоединяться по олефиновой связи циклопропена с образованием промежуточного бициклического карбена (XXXIII), который может стабилизироваться внутримолекулярным внедрением по одной из связей C—H в тетраэдр (XXXIV).

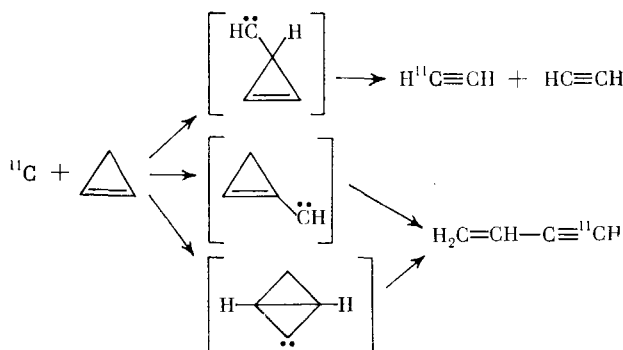


Однако после облучения реакционной смеси удалось выделить только 2-метилпентен-1-ин-3 (XXXV) как главный продукт фотолиза и пентин-2, который образуется в результате перегруппировки исходного 1,2-диметилциклопропена. Напряженность карбена (XXXIII), по-видимому, достаточно высока, поэтому он быстрее подвергается перегруппировке в ациклический углеводород (XXXV), чем внутримолекулярному внедрению с образованием напряженного тетраэдрического цикла. В последующем сообщении Вольф и сотр.<sup>62</sup> показали, что при облучении смеси недоокиси углерода и циклопропена, кроме винилацетилена, образуется ацетилен, который может являться продуктом разложения промежуточного тетраэдра. Тот факт, что ацетилен образуется из тетраэдра, авторы подтвердили, применив циклопропен, меченный в положении 3 дейтерием. На основании масс-спектрометрического анализа ацетиленовой фракции было установлено, что соединения  $C_2H_2$ ,  $C_2HD$  и  $C_2D_2$  находятся в реакционной смеси в соотношении 1:4:1, что свидетельствует о расположении атомов дейтерия у разных атомов углерода молекулы тетраэдра, образующейся за счет внутримолекулярного внедрения бициклического карбена (XXX(VI)).

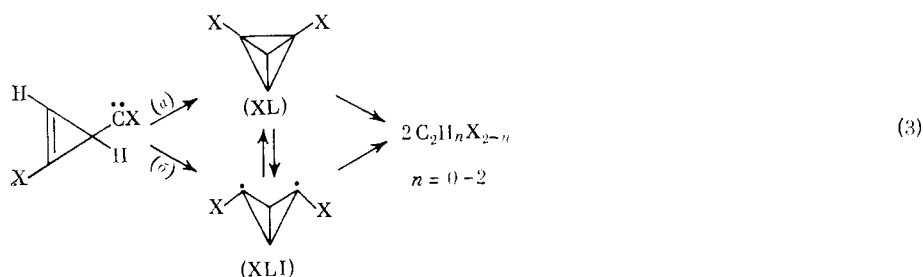
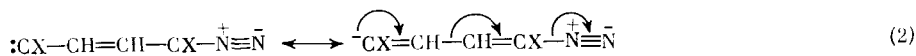
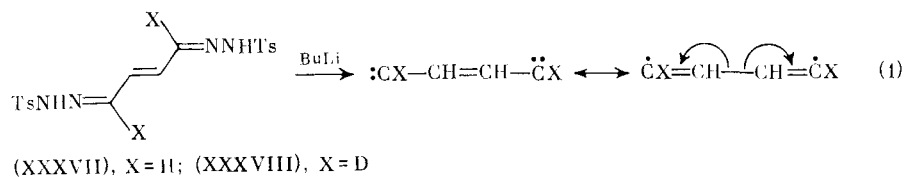


Дополнительные данные, которые также подтверждают промежуточное образование тетраэдра, получены при использовании недоокиси углерода, в которой центральный атом мечен изотопом  $^{14}\text{C}$ . Авторы<sup>62</sup> отмечают, что в этой реакции циклобутadiен не может являться интермедиатом, поскольку в этом случае должно преобладать внедрение кетокарбена по связи  $\text{C}-\text{D}$  или по винильной связи  $\text{C}-\text{H}$ . Однако ранее было показано, что  $:C_2O$  обычно более охотно присоединяется по кратной связи. Кроме того, разложение циклобутadiена на две молекулы ацетилена также нехарактерно<sup>63</sup>.

В качестве карбена, способного присоединяться к циклопропену, использовали<sup>64</sup> также атомарный углерод, генерированный в ядерном реакторе, и триплетный карбонилкарбен, образующийся при фотолизе недоокиси углерода. На основании количественного анализа состава продуктов реакции и в этом случае предполагается промежуточное образование тетраэдрана.



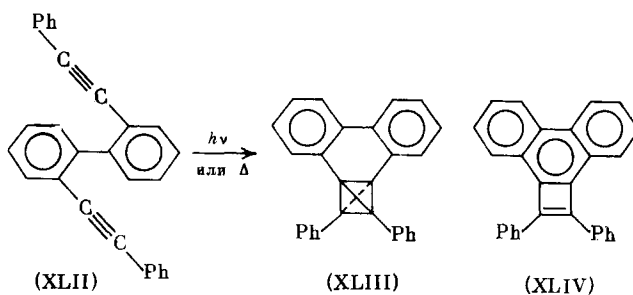
Один из возможных подходов к синтезу тетраэдрана, который также включал карбены в качестве интермедиатов, предложили в 1973 г. Родевалд и Ли<sup>65</sup>. В качестве источника дикарбена был выбран *бис*-тозилгидразон *транс*-бутендиала (XXXVII). Продукты разложения литиевой соли соединения (XXXVII) при 140° в среде тетрагидрофурана собирали при —80 и —190° С и исследовали с помощью препаративной ГЖХ. В конденсатах отсутствовали винилацетилен, бензол, циклооктатетраен и *син*- $\Delta^{3,7}$ -трицикло-[4,2,0,0<sup>2,5</sup>]октадиен, которые могли бы образоваться из циклобутадиена. Единственным продуктом разложения являлся ацетилен (присутствовали также неидентифицированные полимеры). Применив в качестве исходного вещества меченный дейтерием *бис*-тозилгидразон (XXXVIII) и установив распределение метки по анализу на дейтерий в полученных ацетилене, авторы<sup>65</sup> предлагают схему образования ацетиленов с участием тетраэдрана в качестве одного из интермедиатов.



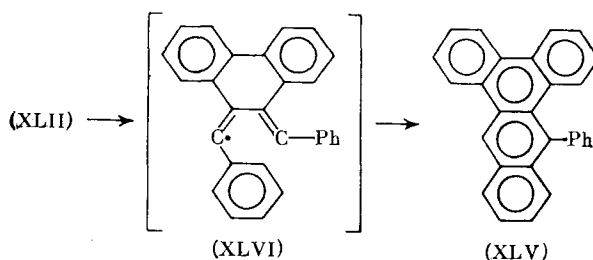
В реакциях (1) и (2) может образоваться только  $C_2HD$ . По пути *a*) соотношение  $C_2H_2-C_2HD-C_2D_2$  должно быть 1 : 4 : 1, в то время как по пути *б*) это соотношение должно быть 1 : 6 : 1 (в случае необратимости) или 1 : 4 : 1 (если равновесие между (XXXIX) и (XLI) устанавливается в 4—5 раз быстрее, чем скорость образования ацетиленов). Полученное экспериментально распределение:  $C_2D_2-4,4\%$ ,  $C_2HD-77,1\%$  и  $C_2H_2-18,5\%$  — свидетельствует о том, что процесс (3) имеет место, и хотя процессы (1)—(2) преимущественны, в то же время тетраэдран (XL) и бициклобутилрадикал (XLI) являются предшественниками ацетиленов. Таким образом, на основании определения количественного состава ацетиленов следует предполагать, что в качестве интермедиата (или переходного состояния) может выступать симметричный тетраэдран или би-радикал, из которого также может образоваться тетраэдран.

Как другой подход к получению тетраэдрана в литературе рассматривалась также димеризация ацетиленов. В одном из первых исследований в этом направлении<sup>66</sup> показано, что нагревание при 1200—1800° К смеси ацетилена и дидейтероацетилена не приводит к образованию ни димерных продуктов, ни HD. Отсутствие обмена дейтерия свидетельствовало о том, что тетраэдран в этих условиях не образуется.

Однако в 1966 г. Кандил и Десси<sup>67</sup> сообщили о возможности циклизации двух ацетиленовых групп в тетраэдрановый фрагмент. При фотолизе или нагревании 2,2'-ди(фенилэтинил)бифенила (XLII) было получено изомерное ему соединение, которому лишь на основании УФ-спектров приписали строение тетраэдрана (XLIII) или циклобутадиена (XLIV).



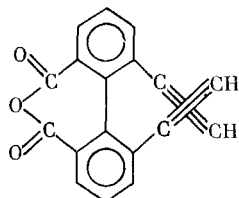
Такое структурное отнесение вызвало большую дискуссию в литературе. Вначале Уайт и сотр.<sup>68</sup> показали, что изомер, полученный в работе<sup>67</sup>, является 9-фенилдибенз[*a, c*]фенантrenom (XLV), который может образоваться из промежуточного бирадикала (XLVI). Фотолиз соединения (XLII) в разных условиях и последующий его термолиз при 100° С не приводили к образованию никаких других соединений, кроме (XLV).



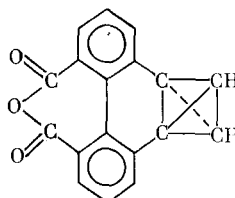
При нагревании (XLII) до 150° было получено также соединение (XLV) и неидентифицированные соединения, имеющие высокую температуру

плавления и по УФ-спектру напоминающие фенантрен. В то же время ни термически, ни фотохимически не были получены вещества, свидетельствующие хотя бы о промежуточном образовании тетраэдрана.

Другой диацетилен — 6,6-диэтинилдифеновый ангидрид (XLVII) — оказался очень устойчив в условиях пиролиза ( $180^\circ$ ) и фотолиза<sup>69</sup>. Никаких продуктов, в том числе тех, которые могли бы свидетельствовать об образовании соответствующего тетраэдрана (XLVIII), найдено не было.

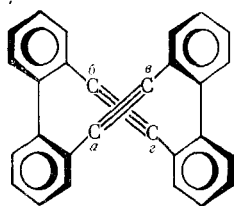


(XLVII)

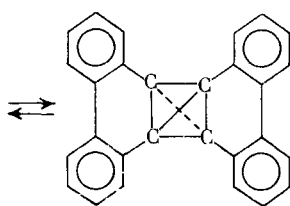


(XLVIII)

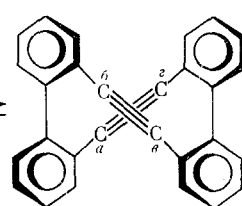
Тем не менее идея о возможности получения тетраэдрана из ацетиленов не исчезла из поля зрения исследователей. Например, Штаб и сотр.<sup>70, 71</sup> предприняли синтез 9,10,19,20-тетрагидро[*a,c,g,i*]циклододецена (XLIX) — макроциклического соединения со скрещенными тройными связями, в котором структурные факторы благоприятствовали трансаннулярному взаимодействию тройных связей. Возможность такого взаимодействия была показана рядом химических превращений, что дало основание считать ацетиленовые связи достаточно сближенными. Для подтверждения возможного образования тетраэдрана (L) из диацетилена (XLIX) авторы<sup>70, 71</sup> намеревались разделить последний на энантимеры А и Б, а также обнаружить соответствующий структурный изомер, который мог бы образоваться при облучении соединения (XLIX) вследствие переходов (XLIXA)  $\rightleftharpoons$  тетраэдран  $\rightleftharpoons$  (XLIXБ).



(XLIXA)



(L)

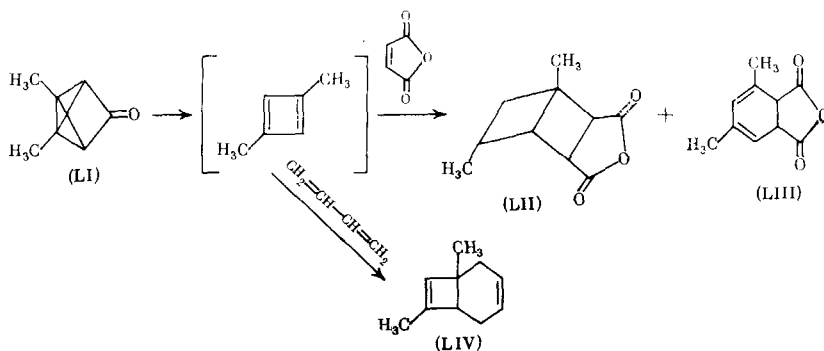


(XLIXБ)

Факт фоторацемизации установить не удалось, поскольку попытка хроматографически разделить (XLIX) на энантимеры оказалась безуспешной. Авторы<sup>70, 71</sup> считают, что промежуточная циклобутадиеновая структура должна быть более предпочтительна, однако остается открытым вопрос, образуется ли она из (XLIX) или через тетраэдран (L).

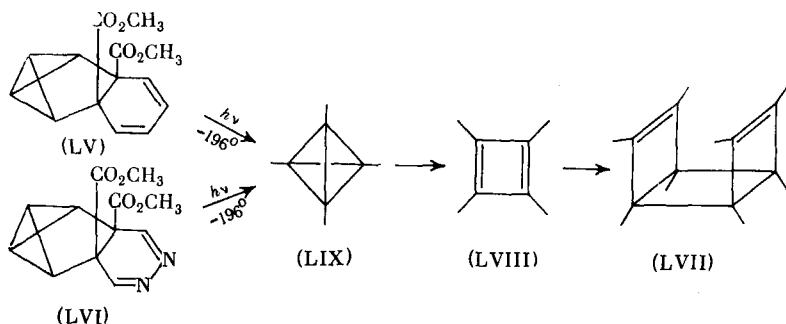
Еще одно из возможных направлений синтеза тетраэдрана реализовал Масамуне с сотр.<sup>72</sup>, который исследовал термолиз и фотолиз производных трицикло[2,1,0,0<sup>2,5</sup>]пентанона-3. Термолиз диметилпроизводного (LI) при  $105,7^\circ$  приводил с низким выходом к смеси соединений формулы  $C_{12}H_{16}$  ( $M/e$  160), строение которых не было установлено. Нагревание (LI) в присутствии 2 экв малеинового ангидрида сопровождалось разложением исходного вещества с неизменной скоростью и приводило к образованию соединений (LII) и (LIII). При более низкой температуре ( $90^\circ$ ) было зафиксировано только соединение (LII), кото-

рое при нагревании перегруппировывалось в (LIII). Когда (LI) обрабатывали бутadiеном, с выходом 30—40% был получен только 1,7-диметилбицикло[4,2,0]октадиен-3,7 (LIV). На основании состава продуктов, а также факта, что скорость разложения (LI) остается постоянной независимо от присутствия «ловушки», авторы<sup>72</sup> предлагают механизм с участием в качестве интермедиата 1,3-диметилциклобутadiена, а не соответствующего тетраэдра.



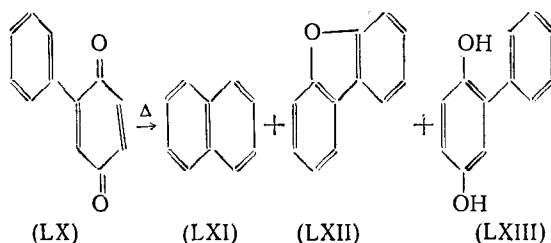
Одновременно была сделана попытка изучить состав продуктов фотолиза соединения (LI). Облучение проводили ртутной лампой высокого давления при 25° в течение 4-х часов до 94%-ной конверсии исходного соединения. В конденсате, который собирали при -190°, были найдены ацетилен (2%), пропин (6%) и бутин (2%). По аналогии с другими работами, которые уже обсуждались выше, на основании факта присутствия ацетилена авторы<sup>72</sup> считают вероятным промежуточное образование тетраэдра.

В качестве других предшественников тетраэдра, также содержащих фрагмент бициклобутана, были предложены<sup>73</sup> полициклические соединения (LV) и (LVI). Фотолиз в матрице диэфира (LV) приводил к образованию димера циклобутadiена (LVII), однако авторы<sup>73</sup> считают, что в качестве промежуточного соединения образовался не тетраметилциклобутadiен (LVIII), который не удалось зафиксировать по ИК-спектру, а тетраметилтетраэдр (LIX). Высказано предположение, что тетраэдр изомеризуется в циклобутadiен, который быстро димеризуется, причем образование димера (LVII) протекает быстрее, чем валентная [2+2] изомеризация (LIX)→(LVIII). Что касается превращения гетероциклического соединения (LVI) в результате фотолиза при 25°, то на основании состава продуктов предложен<sup>73</sup> аналогичный ряд превращений (LVI→LIX→LVIII→LVII).

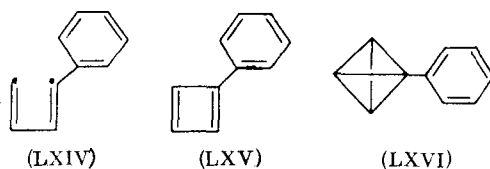


Однако по литературным данным<sup>63</sup>, термическая изомеризация тетраэдрана в циклобутadiен запрещена по симметрии; в таком случае предлагаемая схема неверна.

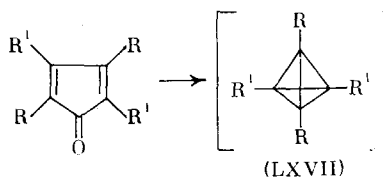
Ионы с тетраэдрановой структурой были обнаружены в масс-спектрах некоторых соединений. Например, в результате вакуумного флэш-термолиза (800°С) фенил-*n*-бензохинона были выделены<sup>74</sup> 3 вещества: нафталин (54%), 2-оксидибензофуран (8%) и фенил-1,4-гидрохинон (8%).



Образование нафталина, по мнению авторов<sup>74</sup>, происходит через потерю двух молекул CO из фенил-*n*-бензохинона и последующую внутримолекулярную стабилизацию бутadiендирадикала (LXIV), циклобутadiена (LXV) или тетраэдрана (LXVI). Это предположение основано на том, что в масс-спектрах *n*-бензохинонов<sup>75</sup> имеется пик иона  $C_6R_4^+$ , который представляет собой скорее тетраэдран, чем замещенный циклобутadiен.



Образование тетраэдрановой структуры (LXVII) наблюдалось<sup>76</sup> в масс-спектрах также при фрагментации замещенных цикlopentadiенолов и -онов.

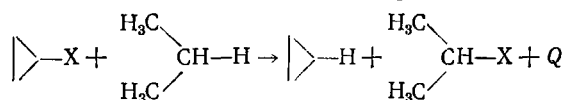


Однако установление точной структуры ионов в газовой фазе методами масс-спектрометрии является исключительно сложным делом. Классическим примером является дискуссия о строении иона  $C_7H_7^+$ , которому на основании экспериментов с изотопной меткой была приписана структура симметричного тропилий-иона<sup>77, 78</sup>, что не подтвердилось последующим изучением<sup>79, 80</sup>. Очевидно, что заключение о строении ионов типа  $C_6R_4^+$  и надежное приписание им тетраэдрановой структуры станет возможным после детального изучения с привлечением техники ион-циклотронного резонанса<sup>81</sup>.

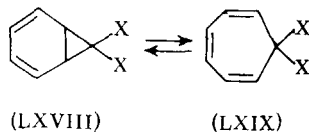
\* \* \*

Таким образом, несмотря на значительные усилия со стороны как теоретиков, так и экспериментаторов, проблема тетраэдрана не решена. Более того, остается неясным также основной вопрос — может ли тетра-

эдран существовать как стабильная (метастабильная) частица или нет? Строго говоря, неудачные попытки синтеза не могут рассматриваться как доказательство нестабильности соединения, и история органической химии подтверждает это<sup>82</sup>. Здесь можно наметить два подхода к экспериментальному решению этой проблемы. Во-первых, это фиксация тетраэдрана в матрице и доказательство (например, спектроскопическое) его структуры либо генерирование его в газовой фазе и прямое (например, электронографическое) доказательство его структуры. Во-вторых, синтез производных тетраэдрана, содержащих заместители, способствующие специфической стабилизации его молекулы. Заместители можно выбрать на основании следующих соображений, при обсуждении которых ценные замечания были сделаны проф. П. Шлейером (P. v. R. Schleyer). С одной стороны, стабилизирующее действие заместителей на трехчленный цикл можно оценить, рассматривая тепловой эффект следующего «изодесмического»<sup>83, 84</sup> процесса:



К сожалению, имеющиеся в литературе термохимические данные не позволяют провести широкие сравнения. С другой стороны, отправной точкой могут служить данные по некоторым «изодесмическим» равновесиям. В качестве примера можно привести электроциклическое равновесие норкарановой (LXVIII) и циклогептатриеновой (LXIX) структур. Если заместитель X специфически стабилизирует трехчленный цикл, то равновесие должно быть смещено влево по сравнению с X=H; если дестабилизирует — то вправо. Рассмотрение экспериментальных данных показывает, что родоначальный углеводород (X=H) существует почти нацело в форме (LXIX)<sup>85, 86</sup>, тогда как дицианпроизводное (X=CN) — почти исключительно в форме (LXVIII).



Таким образом, можно ожидать, что наличие цианогрупп должно приводить к стабилизации тетраэдранового скелета (особенно учитывая потенциальную возможность легкого протонирования тетраэдрана, см. выше). Кроме того, тетрациантетраэдран представлял бы интерес как класс азотоуглеродов (тетрацианметан, тетрацианэтилен, перцианоадамantan, систематику перцианосоединений см.<sup>87</sup>), однако рассмотрение этого и родственных проблем выходит за рамки данной статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. E. Wilzbach, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4004, (1965).
2. D. M. Lemal, J. P. Lokensgard, Там же, **88**, 5934 (1966).
3. D. M. Lemal, J. V. Staros, V. Austel, Там же, **91**, 3373 (1969).
4. M. G. Barlow, J. G. Dingwall, R. N. Haszeldine, Chem. Commun., **1970**, 1580.
5. M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, R. Hubbard, J. Chem. Soc., C, **1970**, 1232.
6. D. Ginsburg, Acc. Chem. Res., **2**, 121 (1969).
7. P. E. Eaton, T. W. Cole, J. Am. Chem. Soc., **86**, 962, 3157 (1964).
8. J. C. Barborak, L. Watts, R. Pettit, Там же, **88**, 1328 (1966).
9. A. J. H. Klunder, B. Zwanenburg, Tetrahedron, **28**, 4131 (1972).
10. G. L. Closs, R. B. Larrabee, Tetrahedron Letters, **1965**, 287.



11. S. Masamune, M. Kato, J. Am. Chem. Soc., 87, 4190 (1965).
12. L. A. Paquette, I. Itoh, W. B. Farnham, Там же, 97, 7280 (1975).
13. L. A. Paquette, M. J. Wyvratt, Там же, 96, 4671 (1974).
14. D. McNeil, B. R. Vogl, J. J. Sudol, S. Theodoropoulos, E. Hedaya, Там же, 96, 4673 (1974).
15. R. C. Bingham, R. v. R. Schleyer, Fortschr. Chem. Forsch., 18, 1 (1971).
16. Н. В. Аверина, Н. С. Зефиров, Успехи химии, 45, 1077 (1976).
17. C. A. Cupas, L. Hodaowski, J. Am. Chem. Soc., 96, 4668 (1974).
18. C. A. Cupas, P. v. Schleyer, D. I. Trecker, Там же, 87, 917 (1965).
19. T. Sasaki, K. Kanematsu, K. Iizuka, J. Org. Chem., 41, 1105 (1976).
20. P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. B. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 92, 2377 (1970).
21. J. M. Schulman, M. D. Newton, Там же, 96, 6295 (1974).
22. F. W. Baker, R. C. Parish, L. M. Stock, Там же, 89, 5677 (1967).
23. T. W. Cole, C. J. Mayers, L. M. Stock, Там же, 96, 4555 (1974).
24. L. M. Stock, J. Chem. Educ., 49, 400 (1972).
25. О. Оре, Графы и их применение. М., 1965.
26. R. E. Pincock, E. J. Torupka, J. Am. Chem. Soc., 91, 4593 (1969).
27. Ф. Н. Стенанов, В. Ф. Баклан, Ж. орг. химии, 2, 1635 (1966).
28. H. Hamill, M. A. McKervey, Chem. Commun., 1969, 864.
29. J. Applequist, P. Rivers, D. E. Applequist, J. Am. Chem. Soc., 91, 5705 (1969).
30. L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, J. Chem. Phys., 3, 699 (1935).
31. M. Atoji, V. M. Lipscomb, Там же, 21, 172 (1953).
32. R. Köster, G. Benedikt, Angew. Chem., 76, 650 (1964).
33. P. W. Sutton, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 89, 261 (1967).
34. W. J. Sly, Там же, 81, 18 (1959).
35. I. Haller, R. Srinivasan, J. Chem. Phys., 41, 2745 (1964).
36. M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, J. Am. Chem. Soc., 87, 3255 (1965).
37. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, J. Chem. Phys., 48, 354 (1968).
38. N. C. Baird, M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., 89, 3966 (1967).
39. N. C. Baird, M. J. S. Dewar, J. Chem. Phys., 50, 1262 (1969).
40. N. C. Baird, Tetrahedron, 26, 2185 (1970).
41. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, J. Am. Chem. Soc., 91, 4342 (1969).
42. J. M. Schulman, T. J. Venanzi, Там же, 96, 4739 (1974).
43. W. J. Hehre, J. A. Pople, Там же, 97, 6941 (1975).
44. M. J. S. Dewar, G. Klopman, Там же, 89, 3089 (1967).
45. Л. В. Гурвич, Г. В. Карацевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., «Наука», 1974.
46. O. Martensson, Acta Chem. Scand., 25, 1140 (1971).
47. Z. Maksic, L. Klasinc, M. Randic, Theoret. Chim. Acta, 4, 273 (1966).
48. M. Randic, J. M. Jerkunica, D. Stefanovic, Croat. Chem. Acta, 38, 49 (1966).
49. K. Kovacevic, Z. V. Maksic, J. Org. Chem., 39, 539 (1974).
50. I. J. Miller, Austral. J. Chem., 24, 2013 (1971).
51. R. M. Beesly, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc., 1920, 591; Proc. Chem. Soc., 29, 346 (1913).
52. C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 117, 603 (1920).
53. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. 1, ИЛ, М., 1955, стр. 93.
54. F. J. Kaszuba, пат. США 2380896 (1945); C. A., 39, 5193 (1945).
55. H. O. Larson, R. B. Woodward, Chem. Ind., 1959, 193.
56. W. E. Doering, M. Pomerantz, Tetrahedron Letters, 1964, 961.
57. S. Masamune, M. Kato, J. Am. Chem. Soc., 87, 4190 (1965).
58. S. Masamune, M. Kato, Там же, 88, 610 (1966).
59. E. H. White, G. E. Meier, R. Graeve, U. Zingibl, E. W. Friend, Там же, 88, 611 (1966).
60. A. E. Feiring, J. Ciabattini, J. Org. Chem., 37, 3784 (1972).
61. H. W. Chang, A. Lautzenheiser, A. P. Wolf, Tetrahedron Letters, 1966, 6295.
62. P. B. Shelvin, A. P. Wolf, J. Am. Chem. Soc., 92, 406 (1970); исправление см. Там же, 92, 5291 (1970).
63. M. P. Cava, M. J. Mitchell, Cyclobutadiene and related compounds, Academic Press, N. Y.—London, 1967, p. 69.
64. R. F. Peterson, R. T. K. Baker, R. L. Wolfgang, Tetrahedron Letters, 1969, 4749.
65. L. B. Rodewald, H. K. Lee, J. Am. Chem. Soc., 95, 623 (1973).
66. S. H. Bauer, P. Jeffers, Там же, 87, 3278 (1965).
67. S. A. Kandill, R. E. Dessy, Там же, 88, 3027 (1966).
68. E. H. White, A. A. F. Sieber, Tetrahedron Letters, 1967, 2713.
69. M. S. Newman, M. W. Logue, J. Org. Chem., 36, 1398 (1971).
70. H. A. Staab, H. Mack, E. Wehinger, Tetrahedron Letters, 1968, 1465.

71. H. A. Staab, E. Wehinger, W. Thorwart, Chem. Ber., 105, 2290 (1972).
72. H. Ona, H. Yamaguchi, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc., 92, 7495 (1970).
73. G. Maier, Angew. Chem., 86, 491 (1974).
74. H. J. Hageman, U. E. Wiersum, Chem. Commun., 1971, 497.
75. T. A. Elwood, M. M. Bursey, Org. Mass Spectrometry, 1, 537 (1968).
76. M. M. Bursey, T. A. Elwood, J. Am. Chem. Soc., 91, 3812, (1969).
77. P. N. Rylander, S. Meyerson, H. M. Grubb, Там же, 79, 842 (1957).
78. J. T. Bursey, M. M. Bursey, D. G. Kingston, Chem. Rev., 73, 191 (1973).
79. J. L. M. Abboud, W. J. Hehre, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 98, 6072 (1976).
80. R. C. Dunbar, Там же, 97, 1382 (1975).
81. R. C. Dunbar, in Chemical Reactivity and Reaction Paths, ed. G. Klopman, Wiley-Interscience, N. Y., 1974, p. 339.
82. Р. Б. Вудворд, в кн. Перспективы развития органической химии, ред. А. Тодд, ИЛ, М., 1956, стр. 133.
83. W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 92, 4796 (1970).
84. Н. С. Зефи́ров, Н. М. Сергеев, Д. И. Махоньков, Л. Я. Дьячкова, Ж. орг. химии, 13, 3 (1977).
85. G. Maier, Angew. Chem., Int. Ed., 6, 402 (1967).
86. H. J. Reich, E. Ciganek, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 92, 5166 (1970).
87. Д. И. Махоньков, Канд. дис., МГУ, М., 1977.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
Химический факультет

---