

УДК 547.173+539.194

# ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ И ИОНЫ — СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

Минкин В. И., Миняев Р. М.

Рассмотрены результаты экспериментальных и теоретических исследований и сформулированы принципы стабилизации неклассических и высоконапряженных полиэдрических структур органических молекул и ионов. Проанализированы правила электронного счета, регулирующие устойчивость определенных полиэдрических форм. Показаны аналогии в электронном строении органических и металлоорганических кластеров.

Библиография — 189 ссылок.

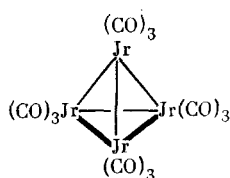
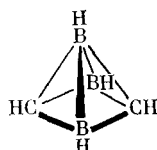
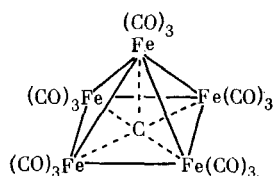
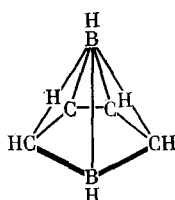
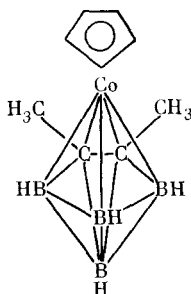
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Металлоорганические и углеводородные кластеры	586
II. Реконструкционный анализ молекулярных орбиталей сложных молекул	588
III. Пирамидальные структуры	593
IV. Сэндвичевые структуры	605
V. Бипирамидальные структуры	609
VI. Принцип изолобальной аналогии и правила электронного счета для полиэдрических металлоорганических соединений и кластеров переходных металлов	611
VII. [n]-Призмы и другие полиэдры	616

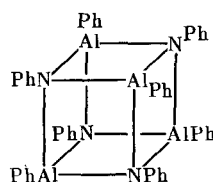
## I. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ И УГЛЕВОДОРОДНЫЕ КЛАСТЕРЫ

Углеродные цепи и циклы, включающие в качестве отдельных звеньев гетероатомы (кислород, азот, серу и др.), образуют скелеты органических молекул. Обычный способ соединения нескольких циклов в молекуле — аннелирование, т. е. сращивание в одной плоскости по общему ребру, тогда как образование трехмерных структур, в которых плоские циклы соответствовали бы отдельным граням полиэдров, нехарактерно для органических соединений.

В отличие от органической химии неорганическая, координационная и металлоорганическая химии изобилуют примерами полиэдрических структур: бороводороды, карбораны, кластеры карбониллов переходных металлов и др. Соединения (I)—(VI), выбранные для иллюстрации, реализуют некоторые низшие полиэдры: тетраэдр, четырех- и пятиугольную пирамиду, пятиугольную бипирамиду, куб.

(I),  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (II),  $\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5^{2-}$ (III),  $\text{CF}_5(\text{CO})_{15}$ (IV),  $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ 

(V)

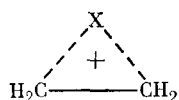


(VI)

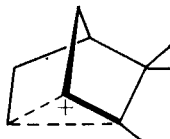
Причины отмеченного различия кроются в особенностях электронного строения органических и металлоорганических соединений. В углеродной цепочке или цикле органической молекулы каждая отдельная связь может быть описана как двухцентровая двухэлектронная, и число связывающих электронных пар равно числу связей, в полном соответствии с требованиями классической теории валентности. Наоборот, в приведенных выше структурах карборанов и кластеров общее число валентных электронов недостаточно для образования «нормальных» двухцентровых двухэлектронных связей между всеми сближенными атомными центрами, что определяет их отнесение к электронодефицитным или орбитально-избыточным соединениям. Однако геометрические конфигурации этих соединений обеспечивают максимальное заполнение электронами всех связывающих многоцентровых орбиталей [1—5], позволяя при этом каждому атому удерживать около себя такое число электронов, которое соответствует электронной конфигурации благородного газа [6].

Таким образом, по существу трехмерность молекулярного скелета электронодефицитных соединений, отклонения от стандартных валентных углов (связи углеродных атомов в соединениях (II)—(V)), необычно высокие координационные числа (от 5 для атома углерода в карбидо-карбонильном кластере (III) и серии *клозо*-карборанов [5, 7] до 8 для атомов С в карбидо-карбонильных кластерах кобальта и осмия [8]) обусловлены необходимостью соблюдать основное требование устойчивости молекулярной структуры — максимальное использование всех валентных электронов для связывания. Последнее становится возможным при такой геометрической структуре молекулы, которая обеспечивает наилучшее взаимодействие между орбиталями образующих ее фрагментов. Условия максимального перекрывания таких орбиталей в общем случае отличны от требований стандартной геометрии и привычных валентных ограничений. Поэтому классическая теория строения и классическая стереохимия теряют свою предсказательную силу и возможности описания подобных структур.

С этой достаточно редкой ситуацией органическая химия встречается главным образом в двух областях: в химии неклассических ионов [9] и напряженных структур [10]. Под неклассическими ионами понимают обычно органические катионы (электронодефицитные соединения), содержащие один или более  $\sigma$ -мостиков [9, 11, 12], как в (VII) или в норборнильном катионе (VIII).



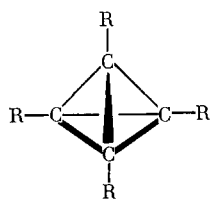
(VII), X = H, Hal, CH<sub>3</sub>



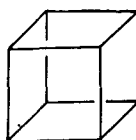
(VIII)

Вынужденный отход от классического описания строения для катионов этого типа ставит их в ряд наиболее дискуссионных структур органической химии. Так, по подсчетам Дьюара [13] теоретическому и экспериментальному изучению норборнильного катиона (VIII) уже в 1977 г. было посвящено более 500 работ.

В отличие от неклассических ионов в напряженных молекулах, начиная с циклопропана, выполняются стандартные правила валентности, но зато валентные углы сильно искажены. Необходимая для обеспечения устойчивости системы компенсация угловых и связевых напряжений достигается концентрацией электронного облака не на линиях отдельных скелетных связей, а внутри молекулярного каркаса [14]. Примерами соединений этого типа со структурой правильных полиэдров (платоновых тел) служат тетраэдр (IX) [15] и кубан (X) [16]

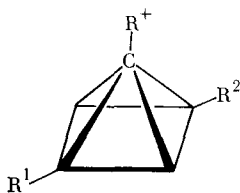


(IX), а) R = H; б) R = *мет*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



(X)

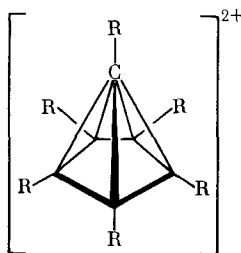
Соединения (IX) и (X) являются органическими аналогами кластеров (I) и (VI) соответственно, подобно тому как полученные недавно [18—20] пирамидальные неклассические катионы типа (XI) и (XII) имеют такую же полиэдрическую структуру, как изоэлектронные им *нидо*-карбораны (II) и (IV). Пирамидальная структура предсказана расчетами [17] и для метастабильного изомера нейтрального углеводорода C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (XIII), электронодефицитность которого вызвана отвлечением электронной пары апикального углерода от участия в образовании скелетных связей.



(XI), а) R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H;

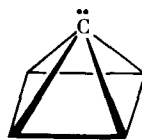
б) R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = H [48];

в) R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> [49]



(XII), а) R = H;

б) R = CH<sub>3</sub> [20]



(XIII)

Очевидно, что структурное подобие двух рассмотренных рядов соединений (I)—(IV), (VI) и (IX)—(XIII) неслучайно и определяется аналогиями их электронного строения. Между тем синтез соединений (IXб), (X), (XIб), (XIIб) воспринимался химиками-органиками как сенсация. К настоящему времени накапливается все больше экспериментальных и расчетных данных о необычных полиэдрических структурах органических молекул и ионов, а также становится все более ясной общность электронных факторов строения этих и структурно аналогичных им металлорганических и неорганических соединений.

Не без основания можно считать, что с точки зрения природы химической связи область полиэдрических соединений является в органической химии ближайшей к металлорганической и неорганической химии. Задачи настоящего обзора следующие: а) прояснение причин такой аналогии, б) рассмотрение уже накопленного экспериментального и теоретического материала по полиэдрическим органическим структурам, в) рассмотрение описательных и прогностических возможностей общего качественного подхода к изучению причин стабилизации неклассических полиэдрических органических молекул и ионов, основанного на так называемом реконструкционном, или фрагментном анализе.

## II. РЕКОНСТРУКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Основная идея реконструкционного анализа состоит в том, чтобы исходя из данных об энергиях и форме молекулярных орбиталей (МО) отдельных фрагментов молекулы А—В—С—D—... воспроизвести МО целой молекулы. Эта физически ясная идея, сочетающая простоту и содержательность классических структурных представлений с квантово-

механическим описанием многоцентровых взаимодействий, была применена в целой серии теоретических исследований, начиная с работ Дьюара [21], но наиболее последовательно развита Хоффманом [22, 23]. Два его кратких обзора содержат весьма полную библиографию по этому вопросу.

По своему существу указанная задача является задачей теории возмущений. Ее решение на различных уровнях приближений детально проанализировано [24—28]. Рассмотрим здесь кратко наиболее важные соотношения для простейшего случая взаимодействия двух молекулярных фрагментов в одноэлектронном приближении, при котором общий результат взаимодействия фрагментов определяется суммой орбитальных взаимодействий.

## 1. Взаимодействие орбиталей фрагментов

При взаимодействии двух невырожденных орбиталей  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  с энергиями  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_b$ , принадлежащих соответственно фрагментам А и В, образуются две новые орбитали общей системы А—В ( $\varphi_a'$  и  $\varphi_b'$ , рис. 1). При этом нижняя орбиталь  $\varphi_a'$  стабилизируется на величину

$$\Delta\varepsilon_a = \frac{(H_{ab} - \varepsilon_a S_{ab})^2}{\varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (1)$$

а верхняя  $\varphi_b'$  — дестабилизируется на величину

$$\Delta\varepsilon_b = \frac{(H_{ab} - \varepsilon_b S_{ab})^2}{\varepsilon_b - \varepsilon_a} \quad (2)$$

где  $H_{ab}$  — матричный элемент оператора взаимодействия  $\langle \varphi_a | H' | \varphi_b \rangle$ , а  $S_{ab} = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle$  — интеграл перекрывания орбиталей  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$ .

Величина  $H_{ab}$ , так же как и орбитальные энергии заполненных и низших свободных МО, имеет отрицательное значение. Поскольку  $\varepsilon_a < \varepsilon_b$  (рис. 1, а), то из (1), (2) видно, что по абсолютной величине  $\Delta\varepsilon_a < \Delta\varepsilon_b$ .

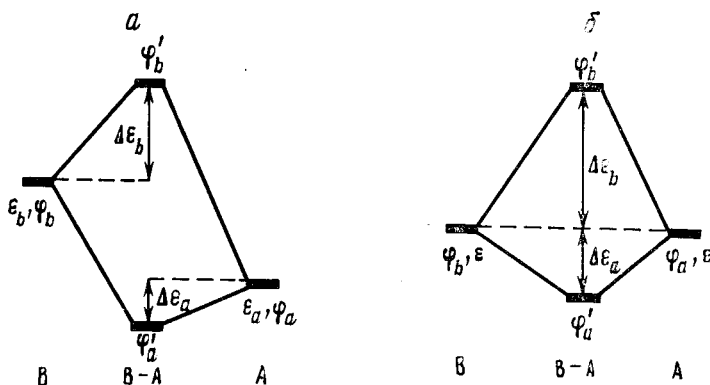


Рис. 1. Образование МО системы А—В ( $\varphi_a'$ ,  $\varphi_b'$ ) из орбиталей фрагментов А и В ( $\varphi_a$  и  $\varphi_b$ ): а — взаимодействие невырожденных орбиталей, б — взаимодействие вырожденных орбиталей

Следовательно, если обе орбитали фрагментов  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  заняты парами электронов, которые переходят на МО системы А—В, то суммарный эффект этого взаимодействия — дестабилизация. Эффект четырехэлектронной дестабилизации — не что иное, как хорошо известное обменное отталкивание заполненных электронных оболочек. Возможность описания его соотношениями (1), (2) определяется учетом интеграла перекрывания  $S_{ab}$  между взаимодействующими орбиталями.

Между величинами  $H_{ab}$  и  $S_{ab}$  предполагается обычно простая связь [26—28]:

$$H_{ab} = kS_{ab} \quad (3)$$

Здесь  $k$  меняется в широких пределах в зависимости от метода расчета, от  $-8,55$  эВ (метод МОХ [26]) до  $-39,7$  эВ (методы ССП МО [28]) и др.

Учитывая (3), легко установить, какие факторы влияют на величину орбитальных взаимодействий. Прежде всего это величина интеграла перекрывания между орбиталями, которая определяется симметрией орбиталей и их взаимной ориентацией. Вторым фактором — близость энергетических уровней фрагментных орбиталей. Наиболее сильное взаимодействие соответствует случаю вырожденных ( $\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon$ ) орбиталей  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  (рис. 1, б). В этом случае энергии стабилизации нижней орбитали  $\varphi'_a$  и дестабилизации верхней орбитали  $\varphi'_b$  системы А—В рассчитываются в первом порядке теории возмущений с помощью соотношений:

$$\Delta\epsilon_a = \frac{H_{ab} - \epsilon S_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad (4)$$

$$\Delta\epsilon_b = \frac{-H_{ab} + \epsilon S_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (5)$$

Орбитали системы А—В ( $\varphi'_a$  и  $\varphi'_b$ ) можно представить как линейные комбинации орбиталей фрагментов А и В

$$\varphi'_a = \varphi_a + \lambda \varphi_b \quad (6)$$

$$\varphi'_b = \varphi_b + \mu \varphi_a \quad (7)$$

причем по абсолютной величине коэффициенты  $\lambda$  и  $\mu$  меньше 1, т. е. орбиталь  $\varphi'_a$  содержит с большим весом  $\varphi_a$ , а орбиталь  $\varphi'_b$  содержит с большим весом  $\varphi_b$ . Взаимодействия орбиталей попарно аддитивны, поэтому рассмотренная схема легко распространяется на случай взаимодействия большего числа орбиталей, принадлежащих дополнительным фрагментам.

## 2. Фрагментация системы. Групповые и связевые орбитали

Важный вопрос состоит в том, как лучшим образом выделить те фрагменты, взаимодействие орбиталей которых наиболее важно для определения устойчивости (или неустойчивости) системы в целом. На языке метода МО ЛКАО вопрос переформулируется в задачу получения делокализованных МО сложной системы в виде линейной комбинации локализованных МО ее фрагментов, т. е. в форме уравнений (6), (7).

Анализ волновых функций и электронных распределений широкого круга органических и неорганических соединений [29—31] показывает, что как для насыщенных, так и для ненасыщенных и сопряженных соединений делокализованные МО могут быть построены из небольшого числа локализованных и переносимых от одной системы к другой (трансферабельных) групповых орбиталей. Для углеводородных систем такими группами являются  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ; в молекулах с гетероатомами это — изоэлектронные им фрагменты. Даже в молекулах с многоцентровыми связями — борводородах и их производных [32], кластерах переходных металлов [2, 5] и  $\pi$ -комплексах [22] оказывается возможным выделить групповые орбитали нескольких основных фрагментов — «строительные блоки» делокализованных МО разнообразного круга соединений.

На рис. 2 представлены групповые орбитали углеводородных фрагментов  $\text{CH}_n$ , построенные в форме линейных комбинацией атомных орбиталей углерода ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) и водорода ( $1s$ ). Все орбитали можно разделить на две группы. К первой из них принадлежат  $\sigma$ -орбитали ( $\sigma_{\text{CH}}$ ,  $\sigma_{\text{CH}_2}$ ,  $\sigma_{\text{CH}_3}$ ), форма которых обеспечивает аккумулялирование элек-

тронной плотности в области связей С—Н. При образовании молекулы из групп СН эти орбитали слабо взаимодействуют друг с другом, так как перекрывание между ними незначительно (см. соотношения (1), (2), (4), (5)). Такие орбитали относят к связевым [29]. В отличие от групповых  $\sigma$ -орбиталей значительная часть электронной плотности в орбиталях  $\pi$ - и  $n$ -типов распределена вне области внутривнутригрупповых связей. Взаимодействие таких групповых орбиталей определяет возникновение новых связей, стабилизацию или дестабилизацию структуры, составляемой из нескольких групп. Условия максимального перекрывания групповых  $\pi$ - и  $n$ -орбиталей, зависящие от относительного расположения групп, диктуют результирующую геометрию системы.

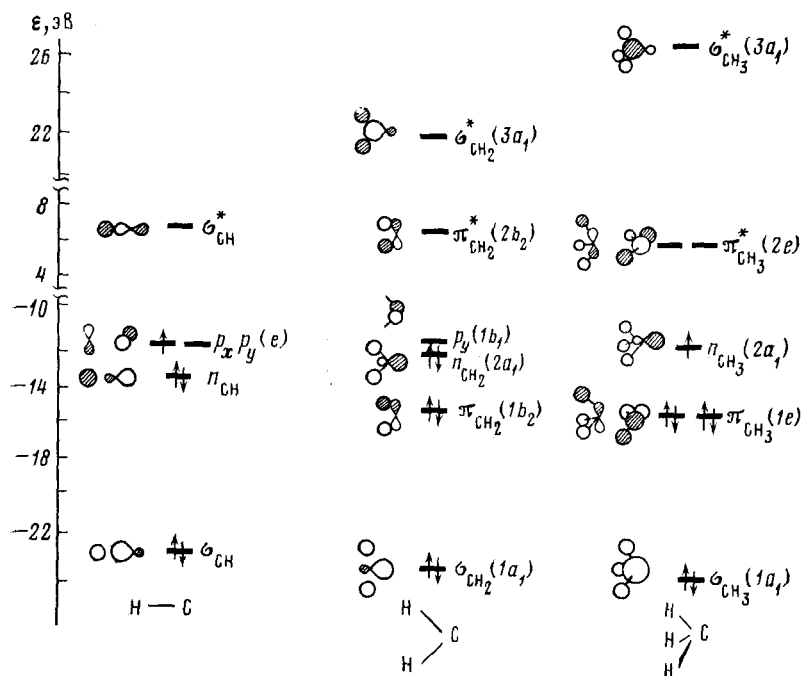


Рис. 2. Групповые орбитали углеводородных фрагментов СН, СН<sub>2</sub>, СН<sub>3</sub> [29, 33, 34]. Энергии орбиталей рассчитаны по расширенному методу Хьюккеля (РМХ) [35]

Проиллюстрируем эти положения анализом МО молекул вида А<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, образуемых из групповых орбиталей фрагментов АН<sub>2</sub> (рис. 3). Только подходящие по свойствам симметрии групповые орбитали комбинируют друг с другом. Природа стабилизации плоской структуры С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> связана с взаимодействием граничных групповых орбиталей ( $n$  и  $p$ ), ведущим к образованию связевых  $\sigma_{\text{СС}}$ - и  $\pi_{\text{СС}}$ -орбиталей этилена. Благодаря значительному перекрыванию взаимодействие  $n$ - и  $p$ -орбиталей приводит к большому расщеплению их уровней, стабилизации связывающей комбинации  $n$ -орбиталей и образованию связывающей  $\pi(1b_{1u})$ -МО (лежащей ниже атомного  $p$ -уровня).

Молекула С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> — пример молекулы с полностью заполненной системой связывающих МО, что и обуславливает ее устойчивость в  $D_{2h}$ -конфигурации. Для молекулы гидразина N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, имеющей на два электрона больше, чем молекула этилена, дополнительные электроны в  $D_{2h}$ -структуре должны занимать антисвязывающую  $\pi^*(1b_{2g})$ -МО. Ввиду этого устойчивой конформацией молекулы является не плоская  $D_{2h}$ -форма, а скошенная (угол поворота по связи N—N равен  $\sim 90^\circ$ ) и пирамидализованная при атомах азота структура, в которой не образуется энергетически невыгодная  $\pi^*$ -МО [34, 36].

Анализ схемы орбитальных взаимодействий приводит к ряду общих важных положений [28, 29, 34, 37, 38], которые будут использованы в дальнейшем рассмотрении.

1) Основным типом орбитальных взаимодействий фрагментов, определяющим устойчивость системы, является взаимодействие граничных и ближайших к ним орбиталей  $n$ - и  $\pi$ -типов. Взаимодействие расположенных ниже связевых орбиталей  $\sigma$ -типа является отталкивательным, однако в силу обычно малого перекрыwania таких орбиталей, принадлежащих разным фрагментам, эффект отталкивания сравнительно невелик.

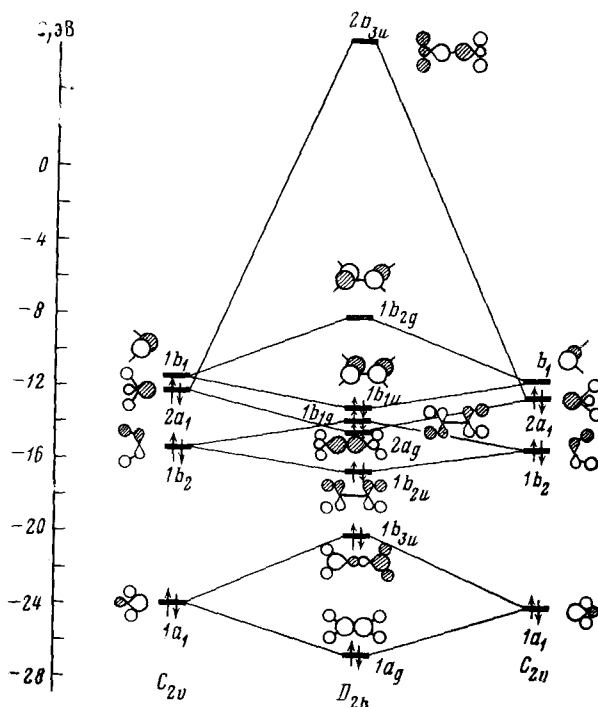


Рис. 3. Образование МО молекулы вида  $A_2H_4$  из групповых МО фрагментов  $CH_2$ . Показано электронное заполнение для  $C_2H_4$  и  $CH_2$  (расчет по РМХ)

2) Стабильным структурам соответствуют системы, число электронов в которых не превышает удвоенного числа связывающих орбиталей. Это положение лежит в основе всех правил электронного счета, описывающих устойчивость типовых структур.

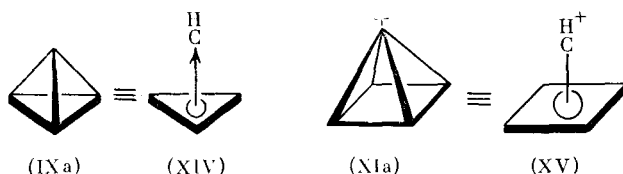
3) В рамках методов МО, пренебрегающих прямым учетом электронных отталкиваний, не существует специальных ограничений, накладываемых на способ фрагментации сложной молекулы или иона. Однако для качественно ясного анализа предпочтительно выделение фрагментов, максимально отражающих симметрию системы и обладающих валентными орбиталями  $n$ - и  $\pi$ -типов.

### 3. Фрагментация полиэдров

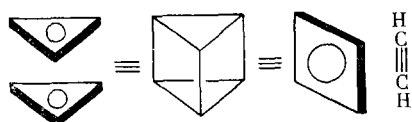
Последнее положение особенно важно при применении методики реконструкционного анализа для получения МО полиэдрических структур. Структурные единицы полиэдра — вершины, ребра и грани; в молекулярной системе им сопоставляются соответственно атомы или  $\sigma$ -связанные группы,  $\pi$ -связи, сопряженные циклические фрагменты. По отношению к углеводородам, которым в данном обзоре уделяется основное внимание, вершины — это  $C$ ,  $CH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ; ребра —  $HC \equiv CH$ , грани — циклы  $(CH)_n$ , где  $n \geq 3$ .

Из этих структурных звеньев пирамидальные формы можно образовывать добавлением вершин к базальной плоскости, например по схемам

(XIV) для тетраэдра и (XV) для катиона  $(\text{CH})_5^+$ .



Для более сложных полиэдрических молекул можно использовать несколько способов фрагментации, пользуясь указанными структурными элементами. Так, молекулу призмана можно составить либо параллельным наложением двух циклопропенильных колец, либо добавлением ацетиленового ребра к циклобутадиеновому кольцу.



Подобная схема фрагментации имеет истоки в развитой Гольдштейном и Хоффманом [39] топологической классификации взаимодействий сопряженных цепей на пери-, спиро-, лонги- и латициклические типы. Действительно, хотя циклы отсутствуют в этой схеме, они получаются перициклическим объединением двух или нескольких сопряженных цепей (лент).

Таким образом, кроме орбиталей групп  $\text{CH}_n$  (рис. 2) для составления МО полиэдрических углеводородных структур на основе реконструкционного анализа требуются орбитали  $\pi$ -связей (рис. 3) и орбитали сопряженных циклов  $(\text{CH})_n$ . Последние легко получить объединением  $n$  групповых орбиталей  $\text{CH}$ , причем сохраняется полная аналогия в схеме образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -делокализованных МО [29, 30]. Ниже будут последовательно рассмотрены различные варианты объединения указанных фрагментов (а также изоэлектронных им гетероатомных групп) в полиэдрические структуры и проанализированы электронные требования к их устойчивости. Данные теоретического анализа сопоставляются с результатами экспериментальных исследований.

### III. ПИРАМИДАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

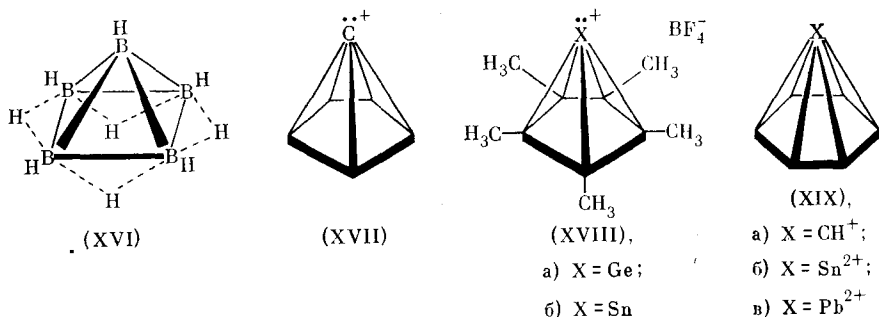
#### 1. Пирамидальные углеводороды и их гетероаналоги

Простейшей пирамидальной структурой является молекула тетраэдра (IXa). Задача синтеза тетраэдра была сформулирована более полувека назад и стимулировала интенсивное изучение методов получения и реакций его возможных предшественников [10, 40]. Тем не менее полученный недавно тетра-трет-бутилтетраэдр (IXб) остается к настоящему времени единственным достаточно полно охарактеризованным соединением с углеродным скелетом вида (IX) [15, 41]. Энергия напряжения,  $E_{\text{напр}}$  молекулы тетраэдра по последним оценкам [42] равна 148,8 ккал/моль, т. е. по  $\sim 25$  ккал/моль на каждую связь  $\text{C}-\text{C}$ , что является верхним известным пределом для напряженных органических соединений. Причиной столь высокого значения  $E_{\text{напр}}$  являются, очевидно, высокие угловые напряжения.

Следующий член ряда пирамидальных углеводородов  $(\text{CH})_n$  — катион  $(\text{CH})_5^+$  (XIa)  $\equiv$  (XV) представляет собой не только напряженную, но и неклассическую структуру с пентакоординированным углеродным атомом в вершине. Возможность существования такого катиона предположил впервые Уильямс [43], подчеркнувший его изоэлектронность пирамидальному пентаборану  $\text{B}_5\text{H}_9$  (XVI). Анализ и расчеты по РМХ Штоттера и Хоффманна [44] объяснили природу стабилизации этой неклассической структуры, и почти одновременно Мазамуне и сотр. [18] сооб-



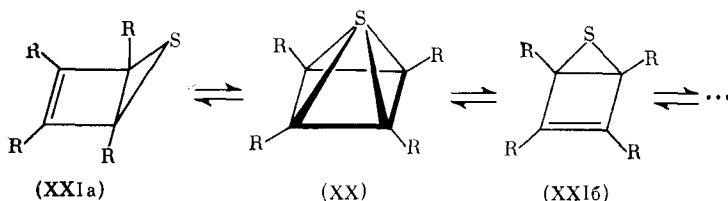
шили об экспериментальном наблюдении диметильного производного (XIб), устойчивого в кислых средах. Реакции, ведущие к производным первого пирамидального катиона (XI), подробно изучены (см. обзоры [45, 46], а также работу [19]), и устойчивость  $C_{4v}$ -структуры катиона подтверждена целой серией полуэмпирических [44, 45, 47—50] и неэмпирических [51, 52] расчетов.



В 1973 г. Хогевин и Квант [20, 53] сообщили о новом пирамидальном  $C_{5v}$ -углеводороде — гексаметильном производном дикатиона  $(CH)_6^{2+}$  (XIIб). Аналогичная пирамидальная структура  $C_{5v}$  предсказана расчетами по методу MINDO/3 и для метастабильного изомера фенильного катионокарбена (XVII) [54], а совсем недавно Ютци и сотр. [55] синтезировали весьма устойчивые германиевый и оловянный аналоги этого катионокарбена (XVIII) и доказали их  $C_{5v}$ -строение прямым рентгеноструктурным исследованием. Однако оказалось, что пирамидальная  $C_{6v}$ -структура (XIXа), обсуждавшаяся еще 20 лет назад как одна из возможных для норборнадиенильного катиона [56], не отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) катиона  $(CH)_7^+$  [57], тогда как оловянный (XIXб) [58] и свинцовый (XIXв) [59] дикатионы обладают в кристалле  $C_{6v}$ -симметрией.

Пирамидальная  $C_{4v}$ -структура углеводорода  $C_3H_4$  (XIII) (пирамидан) установлена расчетами по методу MINDO/3 [17, 60] и неэмпирическими расчетами [61] как отвечающая достаточно глубокому локальному минимуму на ППЭ. Несмотря на то, что тетракоординированный атом углерода в вершине имеет крайне напряженную пирамидальную конфигурацию связей [62, 63] (гибридизация примерно  $sp^6$ ), энергия напряжения на одну связь C—C составляет всего 19 ккал/моль; это позволяет рассматривать синтез (XIII) как реальную задачу.

Предположения об образовании пирамидальной структуры типа (XX) сделаны также при объяснении механизма изомеризации 2-фенилтиофена в 3-фенилтиофен [64] и периферийной миграции атома серы в дьюаровском тиофене (XXI) ( $R=CF_3$ ) [65].

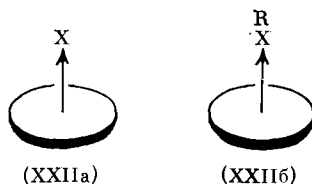


Однако расчеты [66] показали, что структура (XX) ( $R=H$ ) отвечает максимуму, а не минимуму на ППЭ модельной реакции.

Представленные данные заставляют искать ответа на вопрос о том, почему возможно существование одних органических пирамидальных структур (IX), (XI), (XII), (XVIII), (XIXб, в), тогда как другие, образованные формально по тому же принципу, нереализуемы.

## 2. Правило восьми электронов

Причины устойчивости одних и неустойчивости других  $C_{nv}$  пирамидальных структур проявляются при реконструкционном анализе МО. Соединения с пирамидальной структурой можно рассматривать как органические  $\pi$ -комплексы типа (XXII), образованные  $[n]$ -аннуленовым сопряженным фрагментом и апикальным атомом X или группой X—R.



Для таких структур МО принято строить из атомных или групповых (в случае (XXIIb)) орбиталей апикального центра и орбиталей базального цикла. Последние можно образовать из орбиталей группы СН (рис. 2), причем только МО, произведенные обобщением  $p$ -АО, способны к существенному взаимодействию с орбиталями апикального центра, т. е. близки к ним по энергии и имеют достаточное перекрывание.

Рис. 4 показывает образование МО [3]-аннулена из  $p$ -АО трех групп СН. Аналогичные системы  $\pi$ -МО и  $\sigma$ -Уолшевских МО характерны для

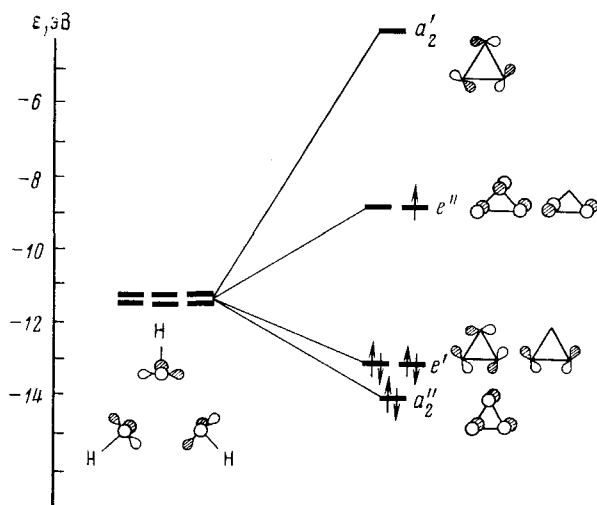


Рис. 4. Формирование МО [3]-аннулена из орбиталей трех СН-групп. Три  $p_z$ -орбитали СН составляют хюккелевскую систему и образуют  $\pi$ -МО ( $a_2'$ ,  $e''$ ). Три  $p_y$ -орбитали составляют мебиусовскую систему и образуют  $\sigma$ -МО инвертированной по сравнению с  $\pi$ -МО системой уровней [67]. Для полной  $(CH)_3$ -системы наблюдается примешивание МО, образуемых связевыми СН-орбиталями к молекулярным орбиталям  $e'$  и  $a_2'$ . Энергии уровней взяты из расчета по РМХ

любого  $[n]$ -аннуленового цикла. Получаемые смешиванием связевых  $\sigma_{CH}$ -орбиталей МО, располагаются вне валентной зоны, и электронная плотность в них сконцентрирована в зоне связей С—Н [29].

Расчеты показывают, что при сближении апикальной вершины X, ХН, ХR с базальным циклом интегралы перекрывания валентных орбиталей последних с  $\pi$ -МО  $[n]$ -аннуленового цикла в 3—5 раз больше, чем с  $\sigma$ -Уолшевскими МО. Так как энергия взаимодействия орбиталей пропорциональна, согласно (1), (2), квадрату интеграла перекрывания  $S_{ab}^2$ ,

то при качественном рассмотрении достаточно учесть только взаимодействие с  $\pi$ -МО базального цикла.

Рассмотрим сначала пирамидальные структуры типа (XXIIa), к которым принадлежат соединения (XIII), (XVII), (XVIII), (XX). Валентные орбитали апикального атома удобно представить как пару  $sp_z$ -гибридных орбиталей и пару  $p_x, p_y$ -орбиталей. На рис. 5 представлена обобщенная (см. [17, 54, 55, 66, 69]) корреляционная диаграмма  $C_{nv}$ -пирамидальных систем (XXIIa). Взаимодействие низшей  $\pi$ -орбитали аннулена с парой гибридных орбиталей апикального атома, имеющих одинаковые свойства симметрии, приводит к формированию связывающей  $1a_1$ ,

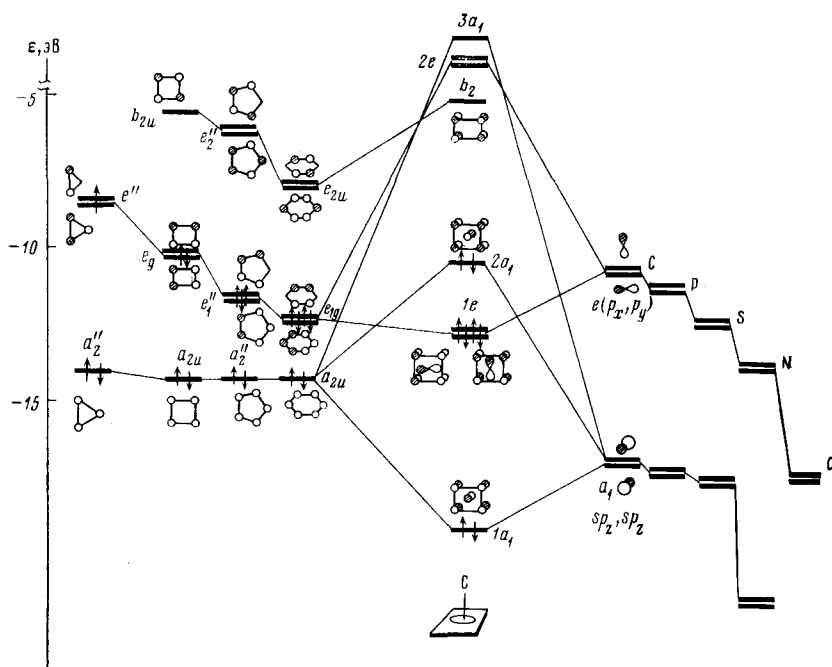
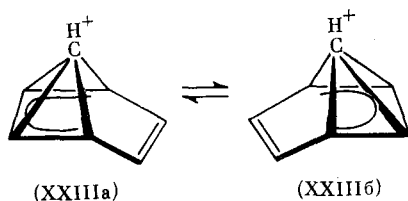


Рис. 5. Реконструкционный анализ МО  $C_{nv}$ -пирамидальных систем, образуемых  $[n]$ -аннуленовым циклом и апикальным атомным центром. В качестве примера выбрана молекула пирамидана (XIII). Энергии МО рассчитаны по РМХ; энергии гибридных орбиталей взяты из [68]. Для  $C_{4v}$ - и  $C_{5v}$ -структур с более электроотрицательным, чем фосфор, апикальным атомом и для всех  $C_{3v}$ -структур наблюдается инверсия уровней  $1e$  и  $2a_1$

несвязывающей  $2a_1$  и антисвязывающей  $3a_1$  МО. Поскольку исходные орбитали фрагментов полностью заполнены электронами, результирующий эффект этого орбитального взаимодействия — дестабилизация. Связывание фрагментов обусловливается смешиванием низших  $e$ -МО цикла с  $p$ -АО апикального атома и образованием связывающего  $1e$ -уровня  $C_{nv}$ -пирамидальной системы.

Таким образом, в результате описанных орбитальных взаимодействий фрагментов в любой  $C_{nv}$ -пирамидальной структуре формируются три связывающие и одна несвязывающая МО, которые могут вместить 8 электронов. Если число  $\pi$ -электронов базального цикла и валентных электронов апикального центра (предлагается [70] называть эти электроны «внутренними») превышает 8, будут заполняться уже антисвязывающие МО, что дестабилизирует структуру. Действительно, гипотетические структуры пирамидана (XIII), катионокарбена (XVII), а также соединений (XVIII), (XIXб, в) отвечают данному требованию, тогда как  $C_{4v}$ -структура (XX) и  $C_{5v}$ -структура (XIXа) содержат по 10 внутренних электронов и не реализуются. Чтобы адаптироваться к требованию 8-электронной оболочки, такие структуры деформируются в сторо-

ну менее симметричных форм: (XXI) для тиюфена и (XXIII) для норборнадиенильного катиона, для которого устойчива флуктуирующая конформация с одной «выключенной»  $\pi$ -связью [71, 72].



Корреляционные диаграммы пирамидальных структур типа (XXIIb) [44, 46, 70] аналогичны представленной на рис. 5, что определяется сходством орбиталей фрагментов. Рисунок 6 показывает связь между строением МО систем (XXIIa) и (XXIIb). Существенное отличие состоит лишь в том, что несвязывающий  $2a_1$ -уровень в структурах (XXIIa)

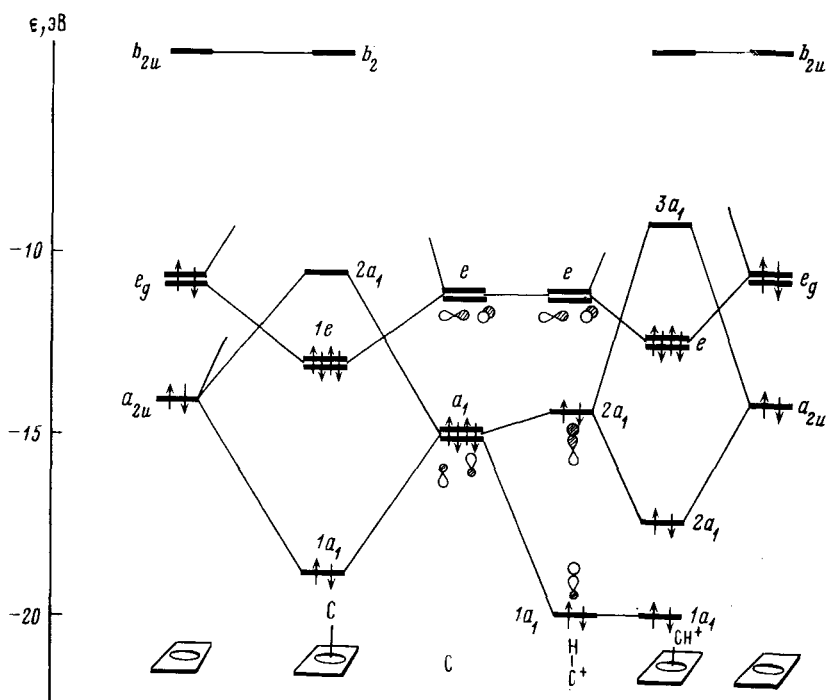
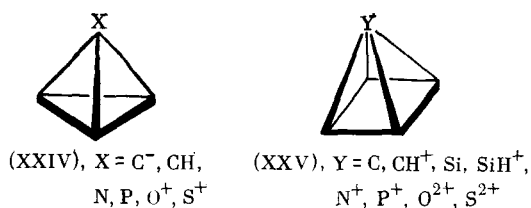


Рис. 6. Связь корреляционных диаграмм МО пирамидальных структур (XXIIa) и (XXIIb). В качестве примера выбраны пирамидан (XIII) и катион  $(CH)_5^+$  (XIa)

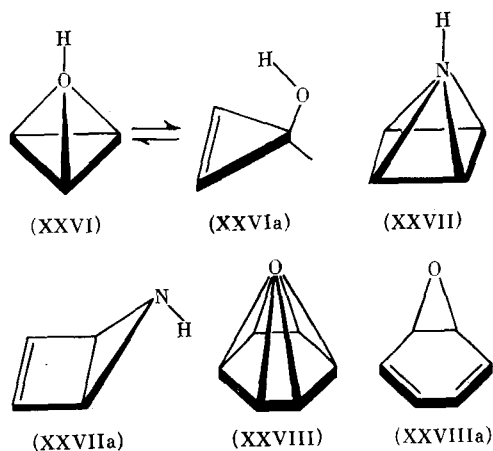
преобразуется в низко лежащий уровень  $1a_1$  связи  $X-R$ , что стабилизирует структуру. Как и в случае (XXIIa), структуры (XXIIb) содержат четыре связывающие МО, которые могут быть заполнены не более чем 8 электронами, считая  $\pi$ -электроны базального цикла, валентные электроны атома  $X$  и один дополнительный электрон от группы  $R$ , участвующий в образовании электронной пары  $\sigma$ -связи  $X-R$ .

Этот вывод в совокупности с аналогичным заключением для соединений (XXIIa) может рассматриваться как формулировка правила восьми электронов ( $8e$ ) устойчивости  $S_{nv}$ -пирамидальных структур. Правило  $8e$  можно понимать как тенденцию апикального атома непереходного элемента дополнять свою электронную оболочку до оболочки соответствующего благородного газа. В этом смысле оно аналогично известному правилу 18 электронов для переходных элементов.

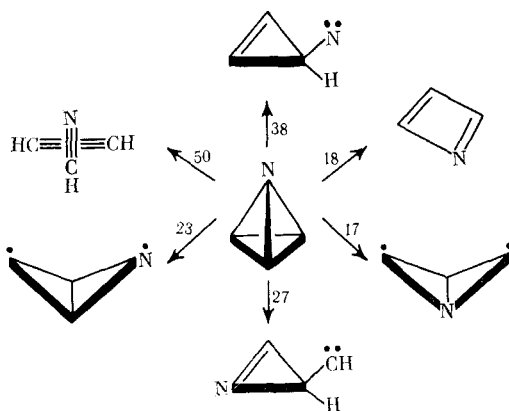
Учитывая правило 8e, можно предположить способность к существованию пирамидальных органических молекул и ионов типа (XXIV), (XXV).



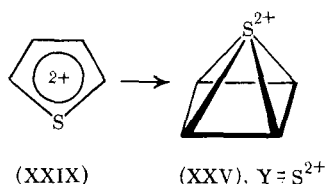
Расчеты [69, 73] по методу MINDO/3 с полной оптимизацией всех геометрических параметров действительно показали, что все приведенные структуры с симметрией  $C_{3v}$  и  $C_{4v}$  соответствуют локальным минимумам на ППЭ. В то же время неклассические структуры (XXVI)—(XXVIII), не удовлетворяющие правилу 8e, соответствуют точкам максимумов на ППЭ и релаксируют в устойчивые формы (XXVIa)—(XXVIIIa).



Выполнение правила 8e означает лишь то, что структура соответствует минимуму на ППЭ молекулы или иона. Для того, чтобы такая структура обладала достаточным временем жизни, необходимо, чтобы она характеризовалась достаточной кинетической устойчивостью по отношению к различным возможным реакциям изомеризации и циклораспада. Детальные неэмпирические [74] и MINDO/3 [75] расчеты таких превращений выполнены для молекулы тетраэдра (IXa), которая несмотря на свою напряженность является кинетически устойчивой. Аналогичными свойствами обладает молекула пирамидана (XIII) [76]. Приведенная ниже схема [69] реакций циклораспада и изомеризаций другой пока не известной пирамидальной структуры азатетраэдра (XXIV), X=N, на которой цифры над стрелками означают рассчитанные методом MINDO/3 активационные барьеры (в ккал/моль), также указывает на кинетическую устойчивость этого соединения даже по отношению к более устойчивым изомерам (азациклобутadiен, 3-азабициклобутан [1.1.0]диил) и продуктам распада



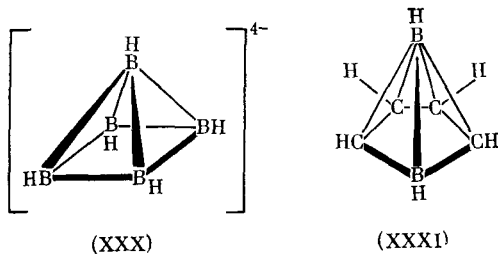
Опираясь на сформулированное правило, можно прогнозировать превращения, которые должны вести к неклассическим пирамидальным структурам. Неэмпирические и MINDO/3 расчеты [77] позволяют предполагать, что дикатион тиофена (XXIX) неустойчив и будет релаксировать без активационного барьера в пирамидальный дикатион (XXV),  $Y=S^{2+}$ .



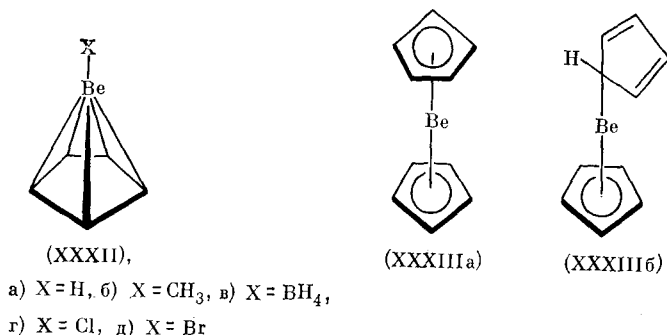
### 3. Пирамидальные структуры в ряду боранов и металлоорганических соединений непереходных металлов

В отличие от органических соединений пирамидальные (*нидо*) структуры являются не исключением, а правилом в ряду боранов и карборанов [1, 4, 7, 78]. Для этих соединений выработаны правила электронного счета, учитывающие так называемые скелетные электроны всех групп [2—5], рассматриваемые ниже (см. гл. VI). Правило 8e является эквивалентной формулировкой.

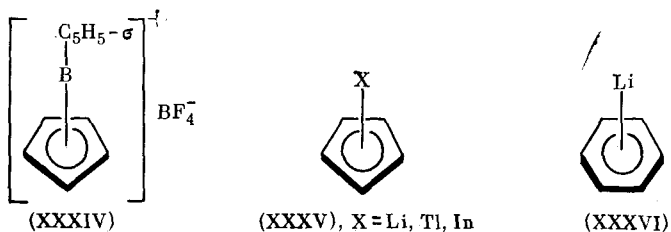
Липском [1] основываясь на схеме фрагментации, рассмотренной выше, предсказал, что анионы  $B_nH_n^{4-}$  должны обладать пирамидальной *нидо*-структурой, например (XXX) ( $n=5$ ). Действительно, сумма числа  $\pi$ -электронов базального цикла (0) и электронов апикальной группы (8) равна 8. Пирамидальная структура (II) ожидается [4] для изоэлектронного (XXX) дианиона  $C_2B_3H_5^{2-}$  (2+6 внутренних электронов). Для устойчивого *нидо*-карборана  $C_4B_2H_6$  (XXXI) такая структура установлена экспериментально [7, 79] (4+4 внутренних электронов). Вообще любые карбораны  $C_nB_{n-4}H_n$  и дианионы  $C_2B_{n-2}H_n$  должны обладать  $C_{(n-1)v}$ -пирамидальной *нидо*-структурой.



Значительное число пирамидальных  $C_{5v}$  структур найдено для производных гидроциклопентадиенилбериллия (XXXII). Обзор данных по строению и теоретическим расчетам этих соединений дан в работах [70, 80]. Особый интерес в этом ряду представляет молекула бериллоцена (XXXIII), строение которой изучалось всеми возможными экспериментальными методами, включая электронографию и рентгеноструктурные измерения при низких температурах [31, 81—83]. Наиболее вероятными считаются сэндвичевая (XXXIIIa) и полусэндвичевая (XXXIIIб) структуры. Последняя относится к типу (XXIIб) и отвечает правилу 8e, с чем авторы [80] связывают результаты своих расчетов (базис STO—3G), указывающие на предпочтительность структуры (XXXIIIб). Недавние более полные расчеты [82] с использованием расширенного базиса привели к аналогичному выводу. Интересно, что структура МО валентной зоны, полученных в этом расчете, точно соответствует качественной схеме рис. 6



Пирамидальная структура установлена с помощью рентгеноструктурного исследования для изоэлектронного бериллоцену катиона (XXXIV) [84]. Аналогичное строение имеют в газовой фазе циклопентадиенилталлий [85] и циклопентадиениллитий [86] (8 внутренних электронов). Согласно расчетам [87, 88],  $C_{5v}$ -структурой (XXXV) обладает также циклопентадиениллитий. Число внутренних электронов для этого соединения составляет 6, что приводит к дополнительной стабилизации, так как несвязывающая МО  $2a_1$  (рис. 5) остается свободной. Можно предположить в согласии с правилом 8e, что устойчивой формой циклогептатриениллития будет пирамидальная  $C_{7v}$ -структура (XXXVI)



#### 4. Гомосопреженные циклы в базальной плоскости

Подходящей для эффективного связывания с апикальной группой системой  $\pi$ -орбиталей обладают также циклические группировки, произведенные путем внедрения метиленовых и изоэлектронных им групп по одной или нескольким связям  $[n]$ -аннуленового цикла. Такое замещение уменьшает, но не нивелирует внутрициклические орбитальные взаимодействия, а согласно теореме [39] симметрия  $\pi$ -орбиталей в таком цикле не изменяется по сравнению с исходным сопряженным циклом. Следовательно, не изменяется тип взаимодействий этих орбиталей с орбиталями апикального фрагмента, и правило 8e можно распространить на случай пирамидальных структур, в базальной плоскости кото-

рых содержится полиеновая группа, изолированные  $\pi$ -связи и отдельные  $\pi$ -центры, относительное расположение которых близко к замкнутому циклу.

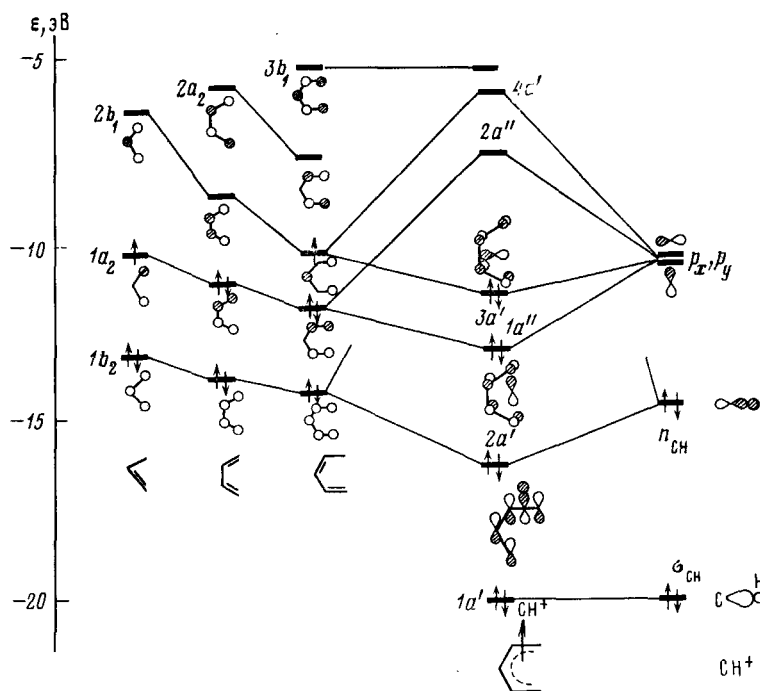
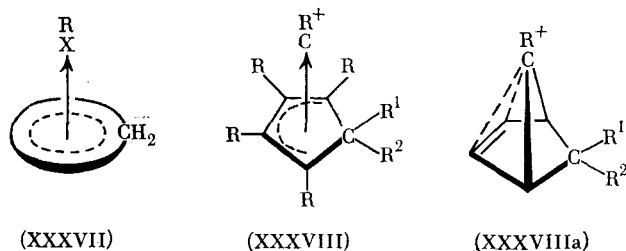


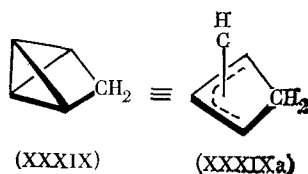
Рис. 7. Реконструкционный анализ МО неклассических катионов, образованных полиеновой цепью и вершиной  $\text{CH}^+$ . В качестве примера взят катион (XXXVIII). Энергии МО рассчитаны по РМХ

Рисунок 7 показывает образование четырех связывающих МО в структурах типа (XXXVII) на примере гомо- $(\text{CH})_5^+$  катиона (XXXVIII)



В отличие от  $C_{nv}$ -пирамидальных систем (XXIIb) структуры (XXXVII) обладают лишь плоскостью симметрии, причем апикальный центр не равноудален от всех координированных с ним  $\pi$ -центров. Последнее вытекает из данных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  серии гексаметилбицикло[2.1.1]гексенильных катионов (XXXVIII) ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) [45, 46] и подтверждается MINDO/3 расчетами [19].

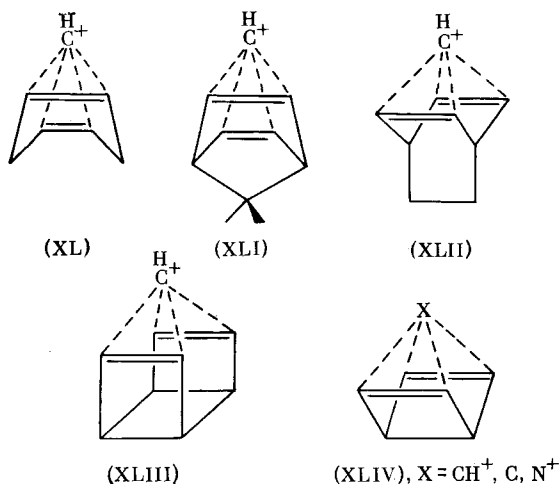
Строение недавно синтезированной [40] молекулы гомотетраэдрана (XXXIX) также можно представить по аналогии со схемой (XXXVII) как стабилизирующее взаимодействие  $3\pi$ -электронного аллильного фрагмента с пятиэлектронной группой  $\text{CH}$  (XXXIXa)



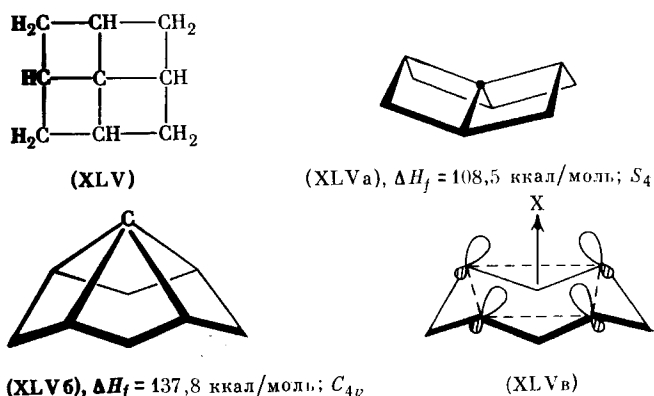


Форма МО полиеновых цепей (рис. 7) хорошо объясняет несимметричную ориентацию апикальной группы X. Так, смещение этой группы к центру аллильного фрагмента в (XXXIXa) и, наоборот, в сторону концевых атомов бутадиенового фрагмента в (XXXVIII) определяется условиями максимального перекрытия взаимодействующих орбиталей полиена и апикального центра.

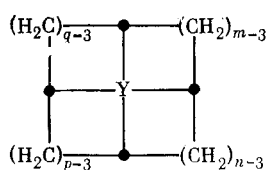
бис-Гомо-(CH)<sub>5</sub>-катион (XL) [45, 89] и ряд производных катионов (XLI) [90—92], (XLII) [93] синтезированы на основе подходящих предшественников и подробно исследованы. Расчеты соединений (XL) [45] по методу MINDO/2, а также (XLI) [50] и (XLIII) [94] по методу MINDO/3 показали их высокую кинетическую устойчивость по отношению к различным перегруппировкам. С помощью того же метода расчета показано, что структуры (XL)—(XLIII), содержащие в вершинах другие четырехэлектронные группы вместо CH<sup>+</sup>, а также (XLIV) соответствуют минимумам на их ППЭ [95].



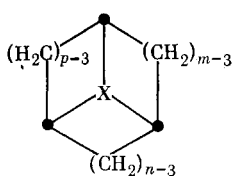
Необычны полигомопирамидальные структуры. Соединение (XLV), названное [96] фенестраном (от латинского fenestra — окно), содержащее по периферии тетрагомоциклобутадиеновый цикл, привлекло особое внимание в связи с возможностью пространственного вынуждения в нем плоской или предельно уплощенной конфигурации связей центрального тетракоординированного углеродного атома [10, 97, 98]. Расчеты [99] по методу MINDO/3 показали, что возможны две конформации фенестрана с уплощенной тетраэдрической (XLVa) и пирамидальной (XLVб) конфигурациями центрального углерода. Базисная система орбиталей в пирамидальной конформации (XLVв) топологична пирамиде (XIII).



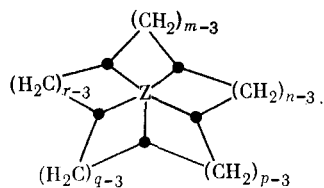
Согласно [10, 100], соединения (XLV) можно рассматривать как члены общего ряда  $[m. n. p. q]$ -фенестранов (XLVI), т. е. [4.4.4.4]фенестраны. Предложено [99] расширить определение фенестранов на  $n$ -угольные «окна» таким образом, что соединения типа (XLVII), (XLVIII) отвечали  $[m. n. p]$ - и  $[m. n. p. q. r]$  фенестранам



(XLVI),  $Y = CH^+, C, N^+, S^{2+}$



(XLVII),  $X = CH, N$

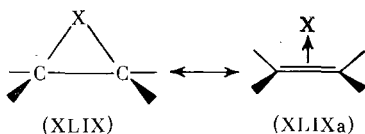


(XLVIII),  $Z = B, BeH, CH^{2+}$

Выполнение правила 8e для системы (XLVI)—(XLVIII) подтверждено прямыми MINDO/3 расчетами с оптимизацией геометрии [99, 101]. Следует отметить, что определенный указанным образом ряд фенестранов включает в качестве начальных членов рассмотренные выше тетраэдран (IX) как [3.3.3]фенестран, пирамидан (XIII) как [3.3.3.3]фенестран, дикатион (XII) как [3.3.3.3.3]фенестран.

## 5. Трехчленные циклы — вершина над $\pi$ -связью

Если сузить размеры полиеновой цепи в (XXXVII) или базального цикла в (XXII) до предела, можно прийти к двумерному варианту взаимодействия вершины и  $\pi$ -связи, т. е. к трехчленному циклу (XLIX). Ввиду больших отклонений от нормальных валентных углов структуры этого типа сильно напряжены, и обычные представления о природе связывания недостаточно полно отражают особенности их электронного строения



$X = CH_2, CH_3^+, BH_3, NH, NH_2^+, O, OH^+, S, SH^+, F^+, Cl, Ag^+$

В связи с этим Уолш [102] еще в 1947 г. указал, что строение циклопропана ( $X=CH_2$ ), оксирана ( $X=O$ ) и других соединений типа (XLIX) соответствует  $\pi$ -комплексам (XLIXa). Описание МО этих соединений дано впервые Дьюаром [103], который недавно подробно рассмотрел генезис и эволюцию представлений в этой области [104].

Корреляционные диаграммы на рис. 8 иллюстрируют механизм связывания фрагментов молекул (XLIX) на примерах оксирана и тирана ( $X=O, S$ ). Стабилизация вызвана эффектами  $\pi \rightarrow p_z$ - и  $p_x \rightarrow \pi^*$ -взаимодействий, называемых соответственно прямым и обратным донированием. Соотношение вкладов этих взаимодействий зависит от относительного расположения уровней этих орбиталей, т. е. от электроотрицательности атома X. При высокой электроотрицательности X, как в случае  $X=O$ , различие в энергиях  $p$ - и  $\pi^*$ -орбиталей велико, а орбитальное взаимодействие мало, см. уравнения (1), (2). На рис. 8 это отражено небольшими изменениями формы орбиталей фрагментов в МО оксирана  $1b_2$  и  $2b_2$  в согласии с соотношениями (6), (7). В трехчленных циклах такого типа эффект обратного донирования мал, и эти структуры в принятой терминологии можно квалифицировать как  $\pi$ -комплексы. В случае тирана более низкая электроотрицательность атома серы обуславливает сравнимость эффектов прямого и обратного донирования. Подобные соединения предлагается [104] рассматривать как нормальные трехчленные циклы.

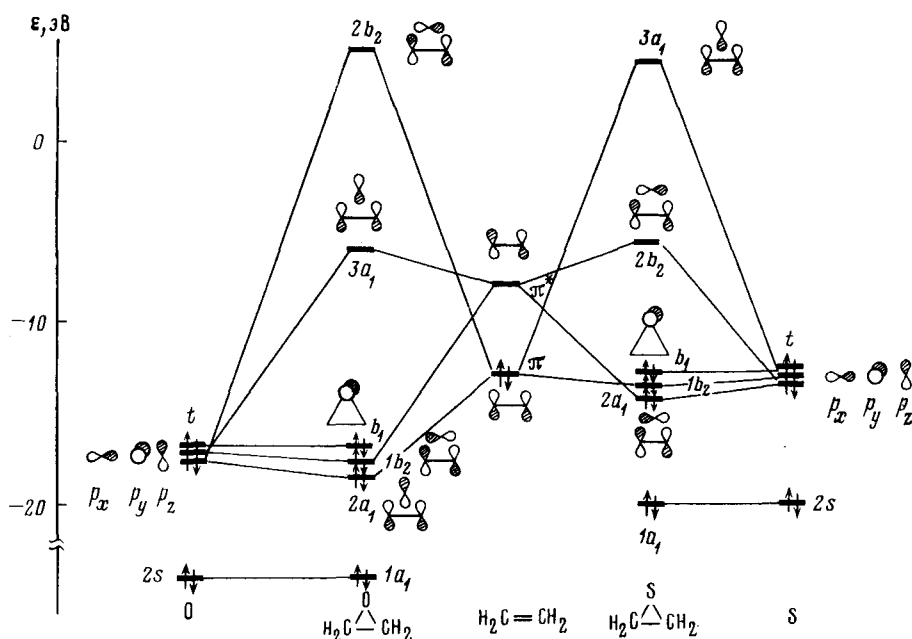
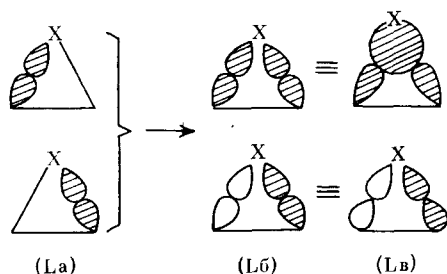
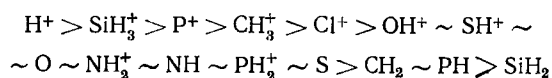


Рис. 8. Корреляционная диаграмма МО соединений (XLIX) ( $X=O, S$ ). Ввиду высокой электроотрицательности кислорода «обратное»  $p \rightarrow \pi^*$ -донирование в окиси этилена незначительно

Такое деление, конечно, весьма условно, что ясно из простого аргумента [105]. Симметризованные комбинации (Lб) орбиталей двух  $\sigma$ -связей  $X-C$  структуры (XLIX) (нормальный трехчленный цикл) представляют собой не что иное, как две связывающие МО  $2a_1$  и  $1b_2$  (Lв), отвечающие прямому и обратному донированию в модели  $\pi$ -комплекса, см. рис. 8



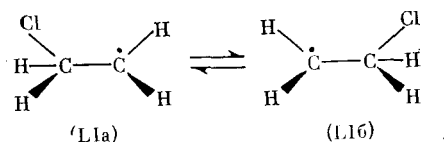
Смысл указанного разделения заключается в том, что оно подчеркивает соотношение вкладов прямого и обратного донирования, т. е. стабилизации  $2a_1$  и  $1b_2$  МО и позволяет связать его с геометрическими особенностями и реакционной способностью соединений (XLIX). Авторы работы [104] приводят следующий ряд групп  $X$ , в котором убывает  $\pi$ -комплексный характер соединений (XLIX):



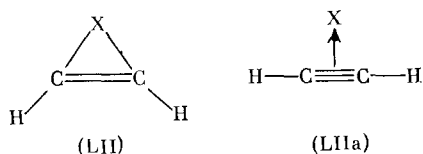
Как следует из корреляционной диаграммы рис. 8, правило 8е должно выполняться для «пирамидальных» структур (XLIX). Следовательно, удовлетворяющим этому правилу структурам должны соответствовать локальные минимумы на ППЭ. Действительно, устойчивые циклические катионы (XLIX) с  $X=RS^+$  [106, 107],  $Cl^+$  [108, 109],  $RO^+$  [110] зафиксированы экспериментально. Расчетам их электронного и пространственного строения посвящена серия работ [104, 111–115]. Особую дис-

куссию вызвал катион (XLIX),  $X=F^+$ , в котором  $p \rightarrow \pi^*$ -взаимодействие очень слабо. Тем не менее неэмпирические расчеты [111] и расчеты по методу MNDO с детальной локализацией стационарных точек ППЭ [114] показали наличие минимума для циклической формы, расположенного на 10,3 ккал/моль (STO-3G) или 18,7 ккал/моль (MNDO) выше минимума 2-фторэтильного катиона  $FCH_2CH_2^+$ .

Добавление дополнительных электронов на сильно антисвязывающую МО  $2b_2$  (рис. 8) резко дестабилизирует циклическую структуру. Так, радикал (LI) не способен к существованию в циклической форме (XLIX),  $X=Cl$  [116], а соответствующий анион вообще распадается на этилен и хлорид-ион [117].

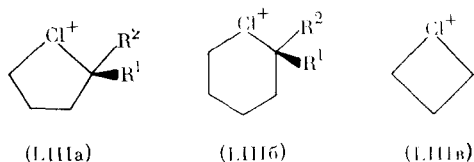


Исходя из орбитальных взаимодействий фрагментов (XLIXa), могут быть поняты и вторичные особенности структуры: перегибридизация базальных атомов, выход связей  $O-H$ ,  $B-H$  и  $N-H$  из плоскости цикла.  $\sigma$ -Орбитали данной связи включаются при этом во взаимодействие с несвязывающей  $b_1$ -МО цикла (рис. 8). Данная орбиталь образует общую замкнутую  $\pi$ -систему с  $\pi_4$ -МО ацетиленового фрагмента в трехчленных циклах (LII).



При  $X=O$ , S эта система антиароматична, что служит сильным дестабилизирующим фактором. Тем не менее крайне нестабильные соединения оксирен ( $X=O$ ) [118, 119] и тиирен ( $X=S$ ) [120] обнаружены экспериментально.

Разнесение  $\pi$ -центров базальной связи, т. е. переход к группировкам типа  $H_2C-(CH_2)_n-CH_2$  не меняет вида граничных орбиталей. Ола [121, 122] установил существование в растворах устойчивых циклических галониевых ионов (LIIIa, б)

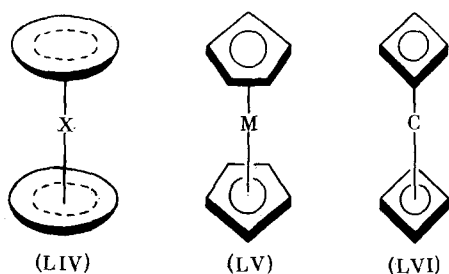


Теоретическое и экспериментальное исследование иона (LIIIa) показало высокую устойчивость циклической формы по отношению к классическому открытому изомеру [123]. Аналогичный результат получен в расчетах [124] для хлорониевых ионов (LIIIб, в).

#### IV. СЭНДВИЧЕВЫЕ СТРУКТУРЫ

Соединения сэндвичевого типа (LIV), первым представителем которых был открыт в 1951 г. ферроцен (LV),  $M=Fe$ , являются наиболее важным типом металлоорганических соединений переходных элементов [125]. Однако аналогичные соединения непереходных элементов II и III периодов неизвестны.

Как было отмечено, сэндвичевая структура (XXXIIa)  $\equiv$  (LV),  $M=Be$ , для бериллоцена не подтверждается в свете последних



Причины этого — в жестких электронных ограничениях для структур (LIV): сэндвичевые структуры переходных элементов должны содержать в  $\pi$ -орбиталях циклических фрагментов и на валентных орбиталях центрального атома не более 8 электронов [70]. Этот вывод поясняется реконструкционным анализом МО сэндвича (LV) (рис. 9).

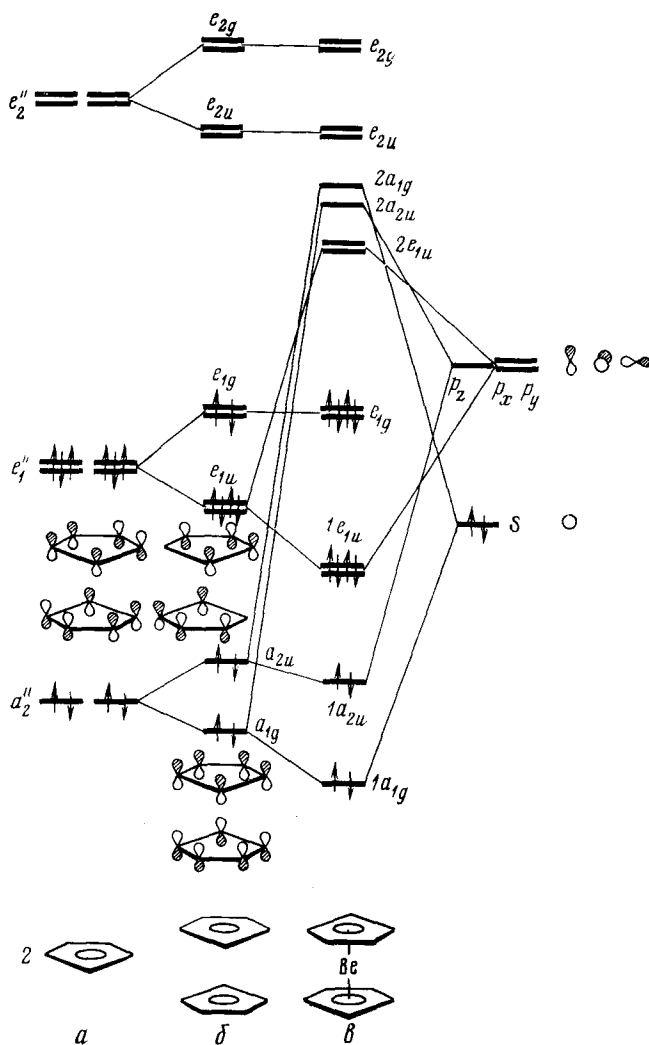
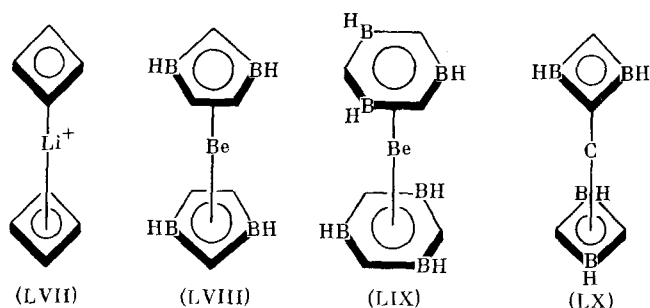
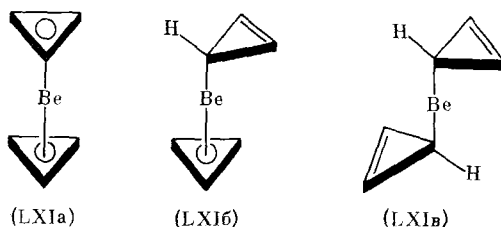


Рис. 9. Корреляционная диаграмма МО молекулы бериллоцена в сэндвичевой форме ( $D_{5h}$ -симметрия) по [80]:  $a$  — МО двух не взаимодействующих цикlopentаденильных фрагментов;  $b$  — расщепление МО цикlopentаденильных колец, сближенных на равновесное расстояние,  $c$  — МО структуры (XXXIIa). Показаны только связывающие комбинации орбиталей двух сближенных цикlopentаденильных циклов

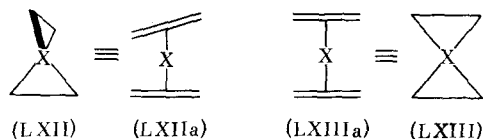
Только четыре связывающие МО могут быть образованы орбиталями фрагментов (LIV) как в  $D_{nd}^-$ , так и  $D_{nh}$ -геометрии. Поскольку в бис-циклопентадиенилбериллиевом сэндвиче имеется 12 «внутренних» электронов, эта структура неустойчива. Для другой 12-электронной структуры гипотетического углеводорода бис-( $\eta^4$ -циклобутadiенил)углерода (LVI) рассчитанная методом MINDO/3 энергия напряжения составляет 31 ккал/моль на каждую связь С—С [126], что значительно выше, чем для тетраэдрана (IXa) и пирамидана (XIII). В то же время структуры (LVII)—(LIX) [70], (LX) [126], удовлетворяющие требованию правила 8e для сэндвичевых структур, могут быть устойчивы. Так, рассчитанная теплота образования (LX) равна —7 ккал/моль вместо 476 ккал/моль для (LVI).



При рассмотрении подходов к сэндвичевым структурам (LIV) следует учитывать, что даже при выполнении требования правила 8e для большинства из них существует альтернатива пирамидальной формы, как в случае бис-циклопропилиденбериллия (LXI). В расчетах [70] показано, что структура (LXIb) предпочтительнее, чем (LXIa), но самой выгодной энергетически является бис-( $\eta^4$ -циклопропилиденовая) форма (LXIв). Причина такой тенденции определяется тем, что для [3] аннуленов  $e''$ -МО, хотя и стабилизируется взаимодействиями с центральным атомом в  $\pi$ -комплексе, сохраняет все же сильный антисвязывающий характер внутри цикла (см. рис. 5), что устраняется в (LXIв). На важную роль этого обстоятельства при анализе устойчивости сэндвичевых структур по отношению к различным фрагментациям указано впервые в работе [127].



Как частный случай сэндвичевых структур можно рассматривать спироциклы (LXII). Обычная для сэндвичевых соединений (LIV) структурная альтернатива —  $D_{nd}^-$  или  $D_{nh}$ -симметрия [125, 128] — сводится в данном случае к выбору между ортогональным и копланарным расположением кратных связей фрагментов.



Из корреляционной диаграммы на рис. 10 ясно, что ортогональная структура (LXII) предпочтительна, так как в (LXIII)  $p_y$ -орбиталь центрального атома остается изолированной. Структура МО в (LXII) ана-

логична с (LIV) (рис. 9, 10). На связывающих МО структуры (LXII) помещаются 8 электронов, т. е. устойчивы спираны с четырехэлектронным центральным атомом (C, N<sup>+</sup>), тогда как для стабилизации плоской структуры (LXIII) требуется двухэлектронный центр (Be, B<sup>+</sup>).

Другой вариант стабилизации плоского спира́на — замена атомов углерода в узлах этиленовых фрагментов на атомы бора. Этот подход к задаче стабилизации плоского тетраординированного углеродного атома выдвинут Хоффманом [129] и развит Шлейером, Поплом и сотр.

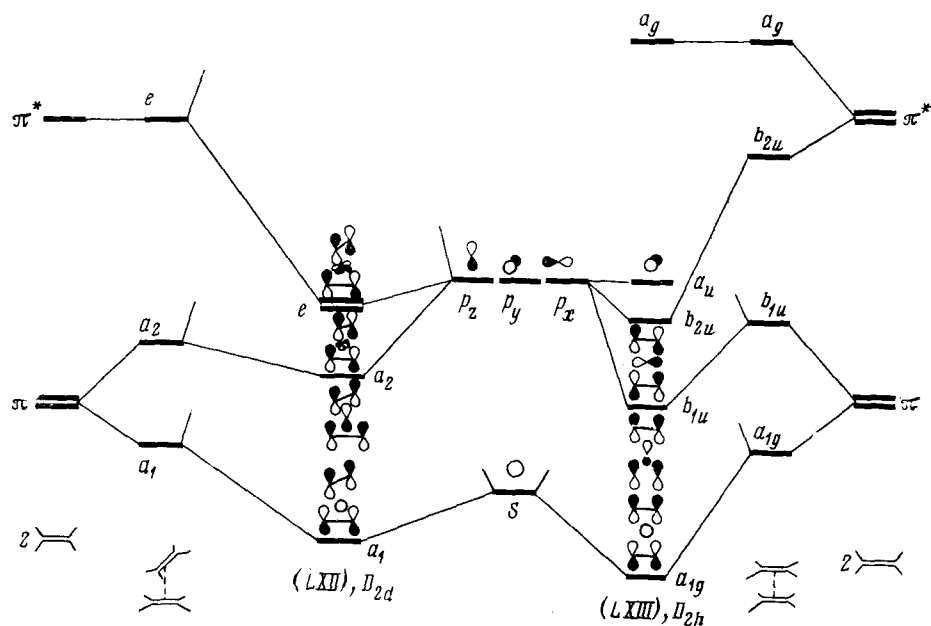
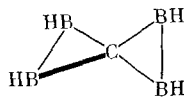
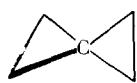


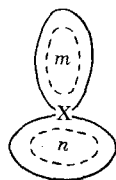
Рис. 10. Корреляционная диаграмма МО ортогонального и плоского спироциклов (LXII), (LXIII). Показаны связывающие МО

[98, 130]. Для примера приведем полученные в неэмпирических расчетах (базисы STO—3G и 4—31G) разности энергий плоской и ортогональной конформаций спиропентана (LXIV) и тетрабораспиропентана (LXV)



(LXIV),  $\Delta E = 167$  ккал/моль. (LXV),  $\Delta E = 6$  ккал/моль.

Формально спираны LXII можно рассматривать как первый член ряда спираренов (LXVI) с четными  $m$  и  $n$  [131, 132]. Основной тип орбитального взаимодействия для этих систем — перекрывание антисимметричных орбиталей (LVII).



(LXVI)

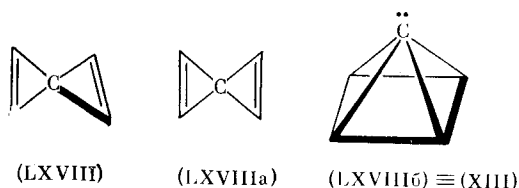


(LVII)

Стабилизация  $[m, n]$ спираренов с нечетными  $m$  и  $n$  достигается при выполнении следующего правила электронного счета:  $m$  и  $n$  должны

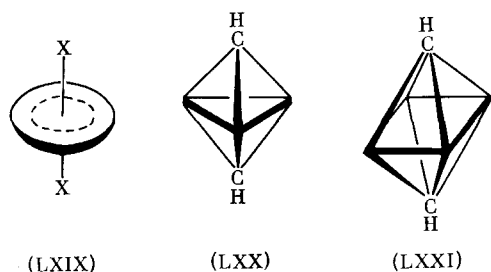
быть равны  $4q+3$ , где  $q=0, 1, 2, \dots$  [39, 132]. Теория *спиро*-сопряжения и экспериментальные следствия этого эффекта рассмотрены в обзорах [132, 133].

Орбитальные взаимодействия типа (LXVII) реализуются дополнительно к  $p$ - $\pi$ -взаимодействиям в спирах типа (LXII), в которых двойные связи заменены на тройные. Интересный случай представляет спиро-пентадиен (LXVIII) для которого ППЭ изомеризации изучалась методами MINDO/3 и PMX [17]. Найдено, что плоская  $D_{2h}$ -форма (LXVIIIa) отвечает переходному состоянию (57 ккал/моль) тополимеризации по механизму диагонального твиста; ППЭ содержит второй минимум, глубина которого меньше (LXVIII) всего на 14 ккал/моль, отвечающий структуре пирамидана (LXVIIIb)  $\equiv$  (XIII).



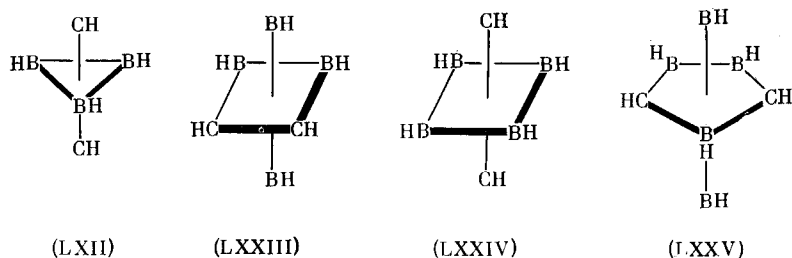
## V. БИПИРАМИДАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

Добавление еще одной вершины к пирамиде ведет к образованию бипирамидальных структур (LXIX) (инвертированных сэндвичей).



Уже при рассмотрении катиона  $(CH)_5^+$  авторы работы [44] обсуждали тригональнопипирамидальную  $D_{3h}$ -форму (LXX) и нашли ее менее выгодной, чем пирамидальная  $C_{4v}$ -структура (XIa). Расчеты [46] по методу MINDO/3 показали, что энергетическое различие достигает 100 ккал/моль и, главное, структура (LXX) не обладает свойствами локального минимума на ППЭ  $(CH)_5^+$ . Не имеет этих свойств и  $D_{3h}$ -форма аниона  $(CH)_5^-$  [134]. Формально изомерная бензолу  $D_{4h}$ -структура  $(CH)_6$  (LXX) содержит шесть пентакоординированных углеродных атомов. Неэмпирические расчеты [135, 136] указывают на ее крайнюю неустойчивость.

Необычные валентные состояния атомов углерода в (LXX) и (LXXI) не являются, однако, основной причиной неустойчивости этих структур, так как замена в них части вершин CH и BH дает устойчивые бипирамидальные *клозо*-карбораны  $C_2B_{n-2}H_n$  [2, 4, 7] например:





Рассмотрим, каким электронным требованиям должна отвечать стабильная бипирамидальная структура. Как показано на рис. 11, только те комбинации из орбиталей апикальных центров могут взаимодействовать с  $\pi$ -МО центрального цикла, которые антисимметричны по отношению к его плоскости. Нижняя  $\pi$ -МО  $a_{1u}$  при взаимодействии с  $\sigma_u(s)$ - и  $\sigma_u(p_z)$ -орбиталями дает связывающую ( $1a_{1u}$ ), несвязывающую ( $2a_{1u}$ ) и антисвязывающую молекулярные орбитали бипирамидальной структуры, из которых первые две стабилизированы. Две  $\pi_g$ -орбитали апикальных центров дают еще две стабилизированные МО при взаимодействии

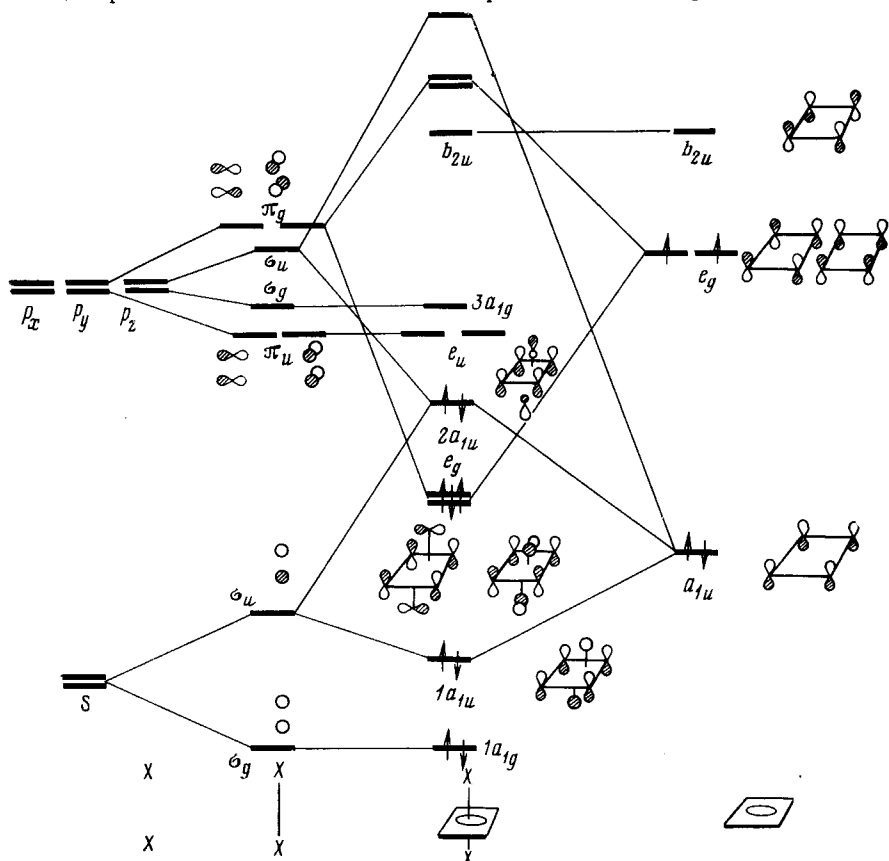


Рис. 11. Корреляционная диаграмма МО бипирамидальных  $D_{nh}$ -структур (LXIX) [69]. В качестве примера взята  $D_{4h}$ -структура

с  $e_g$ -МО цикла. Вместе с  $\sigma_g(s)$ -комбинацией можно выделить пять стабилизированных МО, которые обеспечивают связывание между центральным циклом и парой апикальных центров. Они могут быть заселены не более чем 10 электронами (в расчете на  $\pi$ -электроны цикла и валентные электроны обеих вершин) — правило 10е устойчивости бипирамидальных структур (LXIX) [69].

Из этого правила ясно, что вероятность обнаружить бипирамидальные органические молекулы или ионы мала. Каждая  $\text{CH}^+$ -группа вносит 4 электрона. Следовательно, центральный цикл должен добавлять не более двух  $\pi$ -электронов, т. е. система должна нести высокий положительный заряд: +3 для (LXX) и +4 для (LXXI). Такая высокая электронодефицитность невозможна уже просто по электростатическим причинам [137].

В то же время все карбораны (LXXII) — (LXXV), как и бипирамидальные (клозо) дианионы бороводородов  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$  ( $n=5-7$ ) [1, 138] удовлетворяют правилу 10е. Бипирамидальная  $D_{4h}$ -структура предсказана расчетами [139] для кластера  $\text{Li}_6$ .

# VI. ПРИНЦИП ИЗОЛОБАЛЬНОЙ АНАЛОГИИ И ПРАВИЛА ЭЛЕКТРОННОГО СЧЕТА ДЛЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И КЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Несмотря на то, что атомы переходных элементов используют при образовании связей не только валентные  $s$ - и  $p$ -орбитали, но и близко расположенные  $d$ -орбитали, развитие представлений о природе химической связи в металлоорганических соединениях и кластерах переходных металлов привело в последнее время к выявлению глубоких аналогий в электронном строении этих и структурно однотипных соединений переходных элементов.

## 1. Изолобальная аналогия

Важным шагом на пути выявления указанных аналогий было введение концепции электроноэквивалентных групп, т. е. групп, центральному атому которых недостает одинакового числа электронов до полного заполнения валентной электронной оболочки [140, 141]. В этом смысле электроноэквивалентными являются атом Cl, радикалы  $\text{CH}_3$  и  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ , дающие устойчивые димеры  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ .

Более точное соответствие между валентными возможностями группировок, образованных непериодическими и периодическими элементами, устанавливает введенное Хоффманом и сотр. [22, 142—144] определение изолобальных (от английского lobe) групп, т. е. групп, для которых число, свойства симметрии, форма и энергии граничных орбиталей примерно одинаковы. Производя группы  $\text{ML}_n$  ( $n=2-5$ ) от октаэдра  $\text{ML}_6$  последовательным отщеплением двух электронных лигандов L, Хоффман и сотр. получили МО указанных групп (рис. 12).

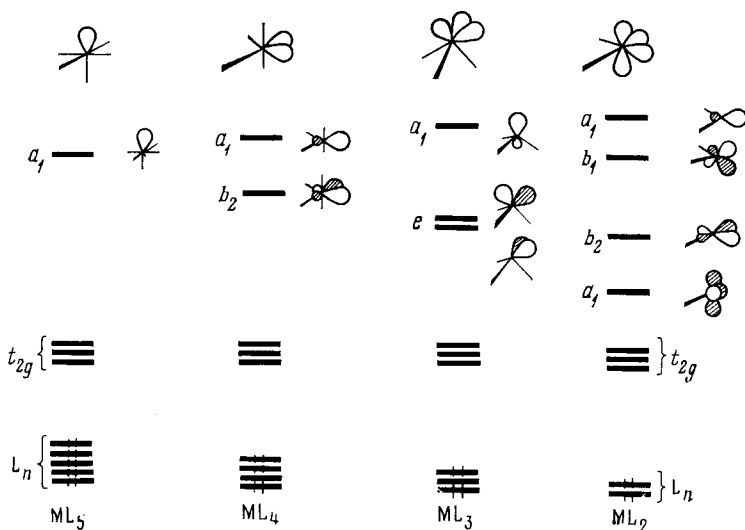


Рис. 12. Групповые орбитали  $\text{ML}_n$ -фрагментов, в которых М — атом переходного элемента, а L — двухэлектронные лиганды ( $\text{CO}$ , Cl,  $\text{PX}_3$  и т. д.). Аналитические функции МО даны в работах [144, 145]. Уровни  $a_1$ ,  $b_2$  для  $\text{ML}_n$  и  $a_1$ ,  $e$  для  $\text{ML}_3$  инвертированы по сравнению с соответствующими уровнями  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}$ -групп (рис. 2) за счет вкладов  $d$ -орбиталей в групповые МО группы  $\text{ML}_n$  и изменения узловых свойств их орбиталей, см. [67]. Отнесение энергетических уровней групп  $\text{ML}_n$  к  $\pi$ -МО полиенов и аннуленов дано в [145]

Атом переходного металла участвует в образовании связей девятью орбиталями: пять  $md$ , одна  $(m+1)s$  и три  $(m+1)p$ . Три  $d$ -орбитали аксиально симметричного фрагмента  $\text{ML}_n$  не смешиваются с орбиталями лигандов и образуют низко лежащий, слабо расщепленный уровень, который близко соответствует  $t_{2g}$ -уровню в октаэдрических комплексах.  $n$  Орбиталей  $n$  двухэлектронных лигандов, взаимодействуя с остальными орбиталями центрального атома, дают  $n$  связывающих и  $n$  антисвязываю-

щих (на рис. 12 они не показаны) МО группы  $ML_n$ , локализованных на связях  $M-L$ . Таким образом, в валентной зоне остаются  $(6-n)$  орбиталей группы  $ML_n$ , которые заполнены  $x-2(6-n)$  электронами, где  $x$  — число валентных электронов металла.

Указанные  $(6-n)$  валентных орбиталей группа  $ML_n$  использует для связывания с другими лигандами или подобными группами. Хотя эти групповые орбитали содержат значительные вклады от  $d$ -орбиталей

Изолобальные электроноэквивалентные группы \*

Группа	$v$	$N_{с.э.}$	Группа $ML_n$
CH, N, O <sup>+</sup>	5	3	Co(CO) <sub>3</sub> , Ni-(Cp-η <sup>5</sup> ), Ir(CO) <sub>3</sub>
CH <sup>+</sup> , C, BH	4	2	Fe(CO) <sub>3</sub> , Os(CO) <sub>3</sub> , Co-(Cp-η <sup>5</sup> )
CH <sup>2+</sup> , C <sup>+</sup> , BeH	3	1	Mn(CO) <sub>3</sub> , Fe-(Cp-η <sup>5</sup> )
CH <sup>3+</sup>	2	0	Cr(CO) <sub>3</sub> , Fe(CO) <sub>2</sub> , Cr-(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -η <sup>6</sup> )
CH <sub>2</sub>	6	4	Fe(CO) <sub>4</sub>
CH <sub>3</sub>	7	5	Mn(CO) <sub>5</sub>

\* Здесь  $v$  — число валентных электронов,  $N_{с.э.}$  — число скелетных электронов

атомов металла [22, 142—145], их форма и свойства симметрии аналогичны рассмотренным выше орбиталям групп CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> (рис. 2). Сравним группы CH и Co(CO)<sub>3</sub>; легко видеть сходство между граничными  $a_1$ - и  $e$ -орбиталями этих групп, причем атом кобальта в Co(CO)<sub>3</sub>, как и атом углерода в CH, располагают тремя электронами (для Co  $x=9$ ) для их заполнения. Такие электроны, расходуемые на образование связей между группами при их объединении в каркасные и полиэдрические структуры, называют скелетными [2—5]. В таблице типичные для органических структур атомные группы сопоставлены с изолобальными и электроноэквивалентными им группами переходных металлов.

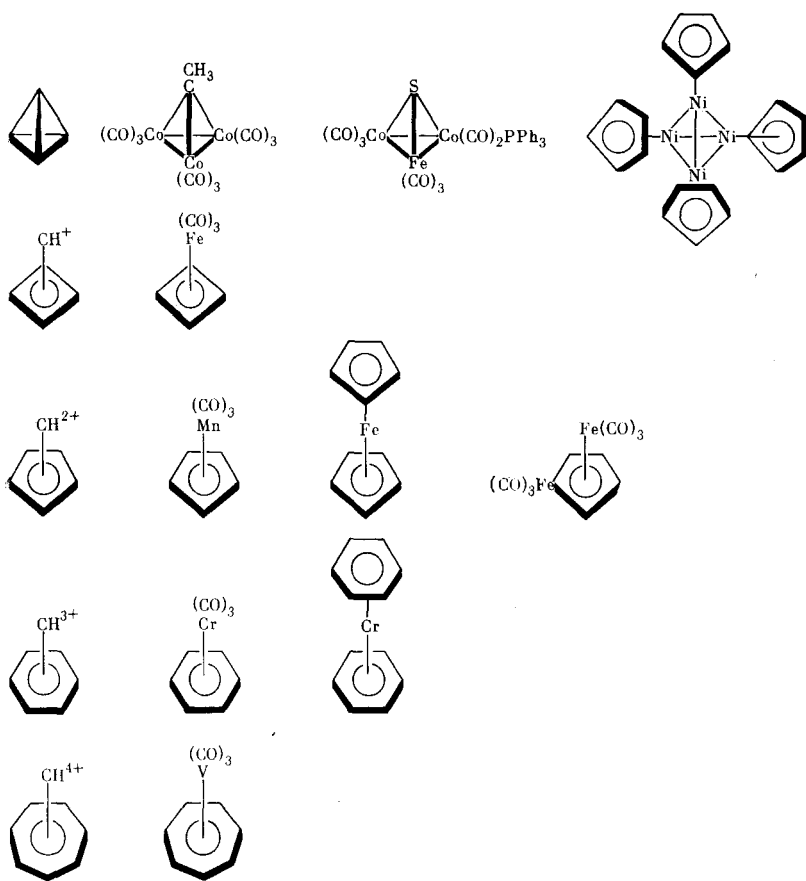
Цепные, циклические, каркасные и кластерные структуры, получаемые объединением изолобальных групп, также обладают аналогичными системами валентных орбиталей, и, следовательно, сходными структурными возможностями. Так, орбитали циклических кластеров Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> и Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> аналогичны МО циклопропана и циклопропена [146] (рис. 4), а орбитали тетраэдрического кластера (I) и заполнение их валентными электронами аналогичны тетраэдру (IXa). Пользуясь представлениями об изолобальности η<sup>5</sup>-циклопентадиенильной группы и группы CH<sup>+</sup>, легко подсчитать, что бипирамидальная структура (V) отвечает требованию правила 10 $e$  (два π-электрона в пятичленном цикле и по четыре электрона от изолобальных групп BH и Co-(Cp-η<sup>5</sup>)).

Приведем еще несколько примеров пирамидальных и бипирамидальных металлорганических структур вместе с соответствующими неклассическими углеводородными структурами, построенными из изолобальных фрагментов.

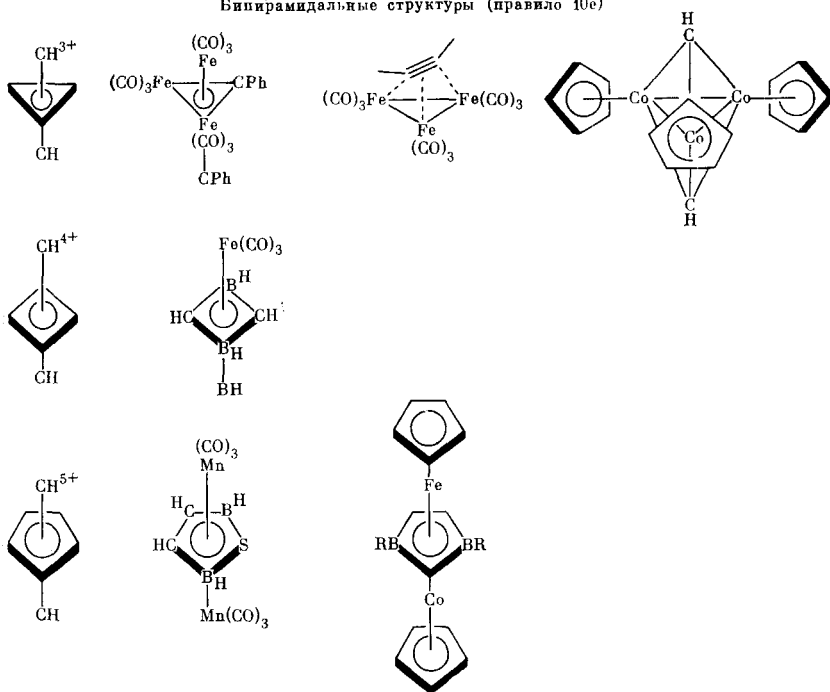
Подобные данные о строении приведенных выше и других подобных металлорганических структур содержатся в обзорах [2—5, 125, 128, 147—149].

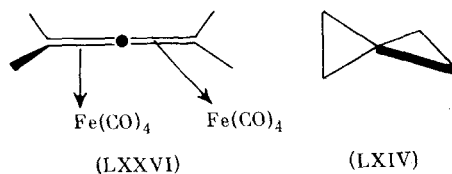
Значение концепции изолобальности состоит в том, что она перекидывает прямой мост, связывающий структурные представления органической химии с усложненными структурными образами химии переходных элементов. Она позволяет вскрыть аналогию в электронном строении между внешне совершенно различными классами органических и металлорганических соединений — например, увидеть, что π-комплекс (LXXVI) является металлорганическим спиропентаном

### Пирамидальные структуры (правило 8e)



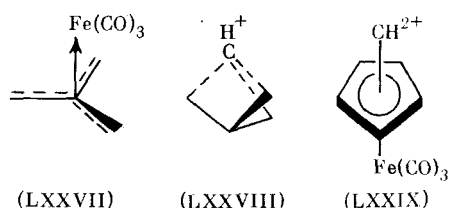
## Бипирамидалные структуры (правило 10с)





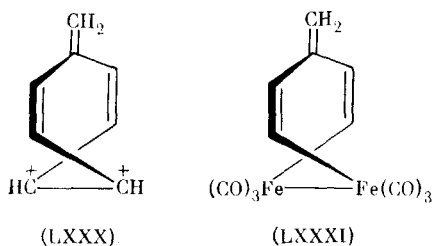
Изолобальная аналогия обеспечивает новый методологический подход к поиску новых неклассических органических структур, которые можно дедуцировать путем замены металлоорганических остатков в структурах  $\pi$ -комплексов и кластеров на изолобальные органические группы (таблица). Так, структуру катиона  $(\text{CH})_5^+$  (XI) можно было бы предвидеть на основании установленной еще в 1960 г. [150] структуры  $\eta^4$ -циклобутadiенового комплекса трикарбонилжелеза, а структура дикатиона  $(\text{CH})_6^{2+}$  вытекает из структуры ферроцена (LV),  $\text{M}=\text{Fe}$ , ставшей известной еще в 1952 г. [125].

Авторы работы [151], учитывая устойчивость триметиленметанового комплекса (XXVII) и изолобальность групп  $\text{CH}^+$  и  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , предположили возможность существования 1-бицикло[1.1.1]пентильного катиона (LXXVIII) и подтвердили это предположение прямым расчетом по методу MINDO/3



Хотя структура (LXXVIII) является локальным минимумом на ППЭ, расчеты предсказывают крайне низкий энергетический барьер (1,8 ккал/моль) для перегруппировки в 1-метил-3-циклобутильный катион. Это объясняет тот факт, что в опытах [152] по распределению изотопной метки в спиропентильном катионе не было зафиксировано промежуточного образования (LXXVIII).

В то же время выдвинутая в [46] идея поиска бипирамидального дикатиона (LXXIX) не представляется плодотворной, так как эта структура не отвечает правилу 10e. Следует подчеркнуть также, что в связи со способом построения валентных орбиталей металлоорганических остатков изолобальная аналогия должна наиболее полно соблюдаться для симметричных соединений, где локальная ось симметрии группы совпадает с осью симметрии всей молекулы или иона. В противном случае соответствие неклассической структуры, произведенной из  $\pi$ -комплекса, локальному минимуму на ППЭ должно быть специально проверено. Так, предположение [153] о возможности существования дикатиона (LXXX) — аналога бис-железотрикарбонильного комплекса (LXXXI) — не было подтверждено детальными расчетами [154], которые не обнаружили соответствующего локального минимума на ППЭ  $(\text{CH})_8^{2+}$ .



## 2. Устойчивость полиэдрических структур и правила счета скелетных электронов

Устойчивость рассмотренных выше неклассических полиэдрических структур органических молекул и ионов может быть понята в контексте общих правил электронного счета, разработанных для каркасных и кластерных структур бороводородов и гетероборанов и распространенных с учетом представлений об электроноэквивалентных группах на аналогичные металлорганические соединения [2—5, 155—157].

Эти правила основаны на счете скелетных электронов, размещаемых на эндоциклических орбиталях скелетных связей каркасных и кластерных соединений. Число таких электронов равно  $v+x-2$ , где  $v$  — число валентных электронов центрального атома непереходного элемента, занимающего одну из вершин, а  $x$  — число одноэлектронных лигандов (неподеленная пара служит фантом-лигандом). Для групп, образованных переходными металлами, число скелетных электронов определяется как  $v+x-12$ . При этом устанавливается соотношение электроноэквивалентности с группами непереходных элементов (см. таблицу). Понятно, что разница в  $10e$  является по сути разницей в требованиях заполнения 8- и 18-электронной оболочек для атомов непереходных и переходных элементов.

Все полиэдрические структуры, реализуемые для бороводородов, карбо- и гетероборанов и металлорганических соединений, отличающиеся наличием в них треугольных граней (дельтаэдры), можно произвести [2—5, 40] от так называемых *клозо*-(замкнутых) структур бипирамидального типа для 5—7 вершин, треугольного додекаэдра для 8 вершин и т. д. *Нидо*(гнездовые) структуры получаются из *клозо*-форм усечением одной вершины (например, пирамиды из бипирамид). Тем же способом из *нидо*-структур образуются *арахно*(паутинные) структуры.

Качественный анализ [1, 2—5, 155—158] и прямые расчеты *клозо*-структур приводят к заключению, что для бороводородов  $B_nH_n$  имеется  $(n+1)$  связывающих МО, на которых можно разместить  $2n+2$  скелетных электрона, т. е. устойчивы *клозо*-структуры дианионов  $B_nH_n^{2-}$  и изоэлектронных им карборанов  $C_2B_{n-2}H_n$ . Выполнение этого правила легко проверить на бипирамидальных соединениях (LXXII)—(LXXV). В то же время углеводороды (LXX), (LXXI) содержат соответственно 3 и 4 избыточных электрона, что вытекает как из правила  $2n+2$ , так и  $10e$ .

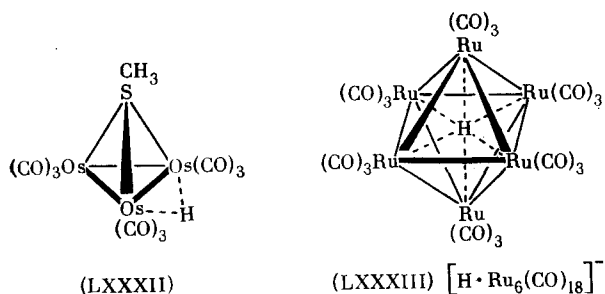
Для *нидо*-структур действует правило  $2n+4$ . Устойчивыми пирамидальными бороводородами должны быть тетраанионы  $B_nH_n^{4-}$ , например (XXX). Наконец, для *арахно*-структур  $B_nH_n$  число электронов, которые можно поместить на связывающих МО, равно  $2n+6$ , т. е. устойчивы гексаанионы  $B_nH_n^{6-}$ . Для *арахно*-структур углеводородов  $(CH)_n$ , производимых усечением двух вершин бипирамид, т. е. для плоских циклов, это означает устойчивость для  $(CH)_4^{2-}$ ,  $(CH)_5^-$ ,  $(CH)_6$  и  $(CH)_7^+$ , что является одним из следствий правила Хюккеля  $(4n+2)$ .

Нетрудно показать, что полученные с помощью реконструкционного анализа правила  $8e$  и  $10e$  эквивалентны правилам счета скелетных электронов  $2n+4$  и  $2n+2$ . Действительно, для пирамидальной *нидо*-структуры типа (XXII), включающей  $n$ -вершин, из  $2n+4$  скелетных электронов  $2(n-1)$  электрона образуют внутрициклические  $\sigma$ -связи базального цикла, а 2 электрона заняты на экзоциклической связи (в электронной паре) апикальной группы. Таким образом, число электронов, связывающих указанные фрагменты, составляет  $[(2n+4)-2(n-1)+2]=8$  (правило  $8e$ ). Для бипирамидальной (*клозо*) структуры получим аналогично:  $[(2n+2)-2(n-2)+2+2]=10$  (правило  $10e$ ).

Правила счета скелетных электронов легко распространяются на металлорганические соединения, для чего следует воспользоваться соотношениями приведенной выше таблицы. Предложены и другие общие формулировки, учитывающие не только скелетные, но и все валентные электроны каркасных и кластерных структур, которые применимы к широкому кругу металлических и металлорганических структур с чис-

лом вершин от 5 до 15 [159, 160], а также к каркасным и кластерным электроноизбыточным структурам халькогенидов [161].

Роль поставщиков скелетных и внутренних электронов могут играть мостиковые группы, например атомы водорода. Так, *клозо*-дианионам  $B_nH_n^{2-}$  соответствуют нейтральные *клозо*-бораны  $B_nH_{n+2}$ , а *нидо*-тетрааниону  $B_nH_n^{4-}$  — *нидо*-боран  $B_nH_{n+4}$ , например  $B_5H_9$  (XVI). В кластере (III) атом углерода, внедренный в пирамидальный каркас, вносит 4 дополнительных электрона, вместе с которыми достигается требование 8е. Приведем еще примеры пирамидального (LXXXII) [162] и бипирамидального (LXXXIII) [163] кластеров, в которых мостиковый и внутрициклический атомы водорода дополняют оболочки внутренних электронов до 8е и 10е

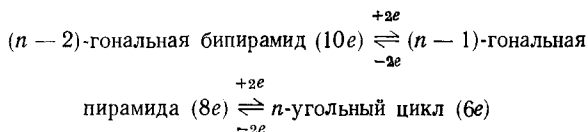


Пользуясь техникой реконструкционного анализа, можно показать, что действительно мостиковые группы не меняют принципиальной картины связывания в полиэдрических структурах (рис. 5, 11). Анализ строения МО ряда металлоорганических соединений с мостиковыми атомами водорода представлен в работах [164—166].

Значение рассмотренных правил электронного счета состоит в том, что они ставят в прямое соответствие число связывающих МО и тип полиэдрической структуры, независимо от природы образующих ее вершинных групп. Эти правила топологичны по своей природе и ясно демонстрируют общность структурных принципов неорганической и органической химии. Подтверждением этого является и возможность распространения известного в ряду бороводородов и карборанов соотношения



на ряд полиэдрических органических структур в форме:



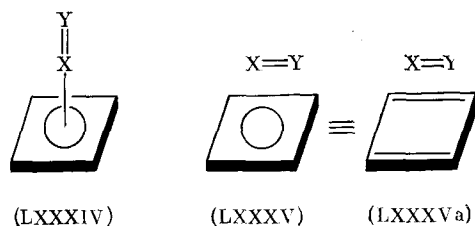
Реакции получения дикатиона (XIIб) из гексаметилбензола Дьюара [46], а также  $(XXIX) \rightarrow (XXV)$ ,  $Y=S^{2+}$  служат примерами выполнения соотношения (9).

## VII. [n]-ПРИЗМАНЫ И ДРУГИЕ ПОЛИЭДРЫ

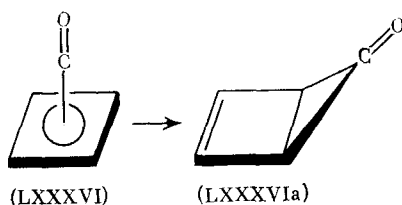
Кроме рассмотренных выше комбинаций структурных единиц полиэдров возможны еще сочленения ребро — ребро, ребро — грань, грань — грань.

Отвечающие типу ребро — ребро взаимодействия  $\pi$ -связей и сопряженных цепей детально проанализированы в [38, 39]. Две топологически различающиеся перпендикулярная (LXXXIV) и параллельная (LXXXV) ориентации грани и ребра, обеспечивающие взаимодействие всей системы орбиталей цикла с орбиталями  $\pi$ -связи, показаны ниже

на примере четырехчленного цикла.

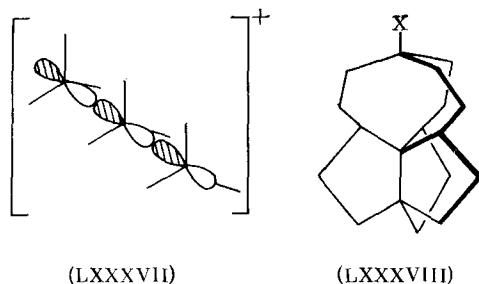


Валентные орбитали групп  $X=Y$  ( $C\equiv O$ ,  $N\equiv CH$ ,  $N=O$ ,  $S=O$ ,  $O=O$  [34, 37] близки по форме к групповым орбиталям  $CH$  (рис. 2), причем паре  $p_x$ ,  $p_y$ -орбиталей соответствуют  $\pi_x^*$ ,  $\pi_y^*$ -антисвязывающие орбитали группы  $XY$ . Так как  $e$ -уровень этих орбиталей высоко расположен над  $e$ -уровнем  $\pi$ -орбиталей цикла, то этот основной тип взаимодействий, стабилизирующих пирамидальные структуры (LXXXIV), ослаблен. Поэтому даже в наиболее благоприятном случае при  $XY=CO$  [167] указанные орбитальные взаимодействия недостаточно сильны для общей стабилизации систем (LXXXIV). Так, неэмпирическими (STO—3G [168] и MNDO [169] расчетами показано, что  $C_{4v}$ -структуре (LXXXVI) [44] не отвечает локальный минимум на ППЭ  $C_4H_4CO$  и (LXXXVI) релаксирует к структуре бицикло[2.1.0]пентенона (LXXXVIa).



Не подтвердились расчетами [170] и предположения [65, 171, 172] о промежуточной структуре (LXXXIV),  $XY=SO$ , в реакции топомеризации оксида бьюаровского тиофеноксида; аналогичной перегруппировками (XXIa)  $\rightleftharpoons$  (XXIb).

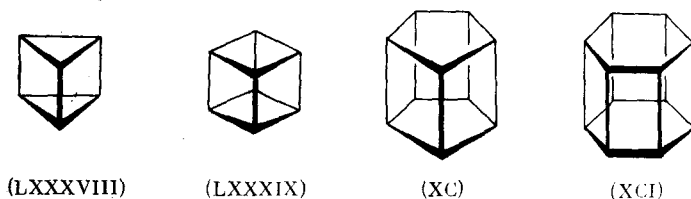
Более выгодная ориентация орбиталей  $[n]$ -аннуленового цикла и  $\pi$ -связи достигается в конфигурации (LXXXV), предсказываемой расчетами [168] для комплексов циклобутadiена с  $C\equiv O$ ,  $HC\equiv N$ ,  $CO_2$ . Обсуждение строения этих комплексов привлекло значительное внимание в связи с их промежуточным образованием при фотолизе и термоллизе предшественников производных циклобутadiена [173—175]. Основной тип орбитальных взаимодействий в такой конфигурации —  $\pi_\sigma$ — $\pi_\sigma$ -взаимодействия — рассмотрен недавно с помощью шести различных полуэмпирических и неэмпирических методов расчета [176] на примере простой, но структурно значимой модели неклассического  $\sigma$ -аллильного катиона  $(CH_3)_3^+$  (LXXXVII), в котором связывание трех метильных групп происходит за счет  $p_\sigma$ — $p_\sigma$ -взаимодействий трех  $p$ -орбиталей



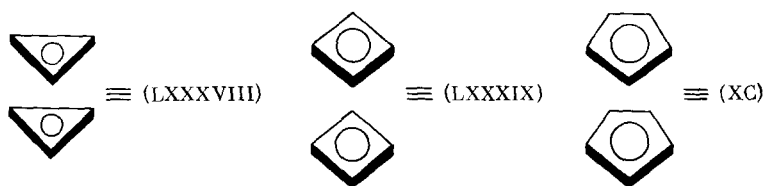


Поскольку при таком взаимодействии образуются связывающая, несвязывающая и антисвязывающая МО, в двухэлектронном случае (катион) такая конфигурация стабилизирована. Это позволяет ожидать, что из подходящего предшественника, например пропеллана (LXXXVIIa), можно генерировать достаточно устойчивые катионы — аналоги  $\sigma$ -аллильного катиона (LXXXVII).

Значительная роль  $\pi_\sigma$ — $\pi_\sigma$ -взаимодействий между орбиталями  $[n]$ -аннуленовых циклов в стабилизации полиэдрической структуры прослеживается [177] на примере  $[n]$ -призматов. В этот ряд выделяются кластеры  $(\text{CH})_{2n}$  симметрии  $D_{nh}$ . Синтезированы и подробно изучены теоретически [14, 37, 100, 178, 179] первый член этого ряда [3]-призма (LXXXVIII) (по номенклатуре [180] для соединений этого типа трипризма) и тетрапризма (LXXXIX), известный как кубан. Высшие представители ряда  $[n]$ -призматов — пентапризма (XC), гексапризма (XCI) и др. пока не получены



Структуры и МО призматов можно образовать посредством параллельного наложения двух идентичных  $[n]$ -аннуленовых циклов (взаимодействия грань — грань)



При этом выделяются два основных типа взаимодействия орбиталей фрагментов:  $\pi$ -перекрывание  $\sigma$ -МО Уолшевского типа ( $\sigma_\pi$ — $\sigma_\pi$ -взаимодействие) и  $\sigma$ -перекрывание  $\pi$ -МО ( $\pi_\sigma$ — $\pi_\sigma$ -взаимодействие). Указанные орбитали показаны на примере [3]-аннулена на рис. 4. Взаимодействия между полностью заполненными  $\sigma$ -МО носят отталкивательный дестабилизирующий характер. Однако величина этого эффекта сравнительно мала, так как примерно пропорциональна квадрату интеграла перекрывания, см. уравнения (4), (5). Величина интеграла  $p_\pi$ — $p_\pi$ -перекрывания не превышает для равновесных расстояний 0,15, тогда как для  $p_\sigma$ — $p_\sigma$ -перекрывания она достигает 0,35. В силу этого взаимодействие (расщепление)  $\pi$ -МО существенно сильнее. Главная причина стабилизации, вызванной таким взаимодействием, состоит в том, что перекрывание в фазе идентичных антисвязывающих  $\pi$ -МО  $[n]$ -аннуленов ведет к столь сильному расщеплению их уровней, что нижний из них становится связывающей МО  $[n]$ -призмы (рис. 13).

Такой результат достигается лишь при тесном параллельном сближении  $[n]$ -аннуленовых циклов. При расстояниях порядка ван-дер-ваальсовых контактов интеграл  $p_\sigma$ — $p_\sigma$ -перекрывания мал, и расщепления  $\pi$ -уровней недостаточно, чтобы преодолеть отталкивательные взаимодействия (рис. 13). Это подтверждается прямыми расчетами энергии взаимодействия двух молекул бензола [168, 181], а также данными изучения структуры димеров бензола методом молекулярных пучков [182], которые свидетельствуют о предпочтительности перпендикулярной ориентации плоскостей циклов в димере.

Из корреляционной диаграммы МО рис. 13 понятна невыгодность  $[n]$ -призматических структур для кластеров других элементов. Структура

$D_{2d}$  КЛОЗО-дианиона  $(\text{BH})_8^{2-}$  почти на 400 ккал/моль выгоднее кубической  $O_h$  типа (LXXXIX) [183], так как  $(\text{BH})_8^{2-}$  располагает всего двумя электронами для заполнения всех связывающих МО  $O_h$ -структуры (рис. 13). Наоборот, полихалькогениды  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_8^{2+}$ ,  $\text{S}_4\text{N}_4$ ,  $\text{Se}_{10}^{2+}$  [161] имели бы в  $[n]$ -призматической форме несколько заселенных электронами антисвязывающих МО. В то же время кластер (VI), изоэлектронный кубану (LXXXIX), имеет сходную с ним структуру.

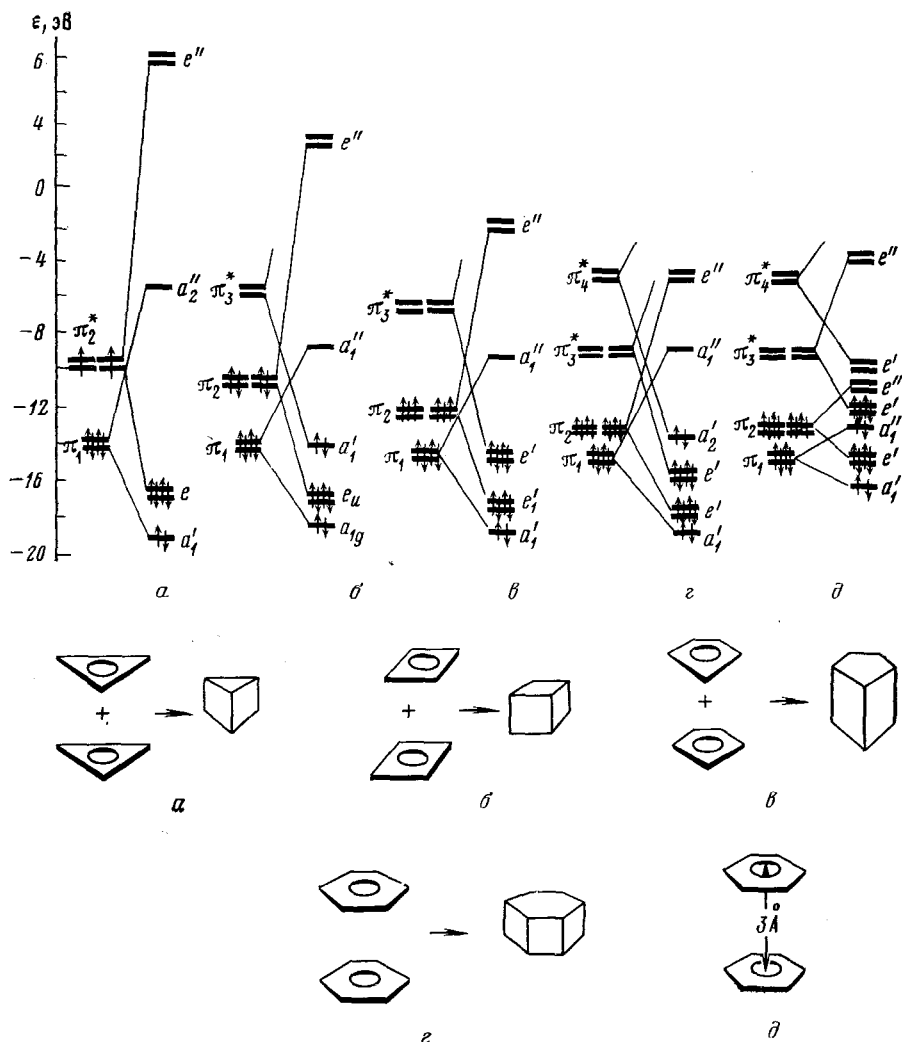
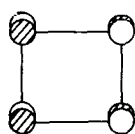


Рис. 13. Схема образования МО  $[n]$ -призматов в результате  $\pi_\sigma$ — $\pi_\sigma$ -перекрывания  $\pi$ -МО  $[n]$ -аннуленовых фрагментов [177]. Энергетические уровни аннуленов и интегралы перекрывания  $\pi$ -МО для равновесных расстояний в  $[n]$ -призматическом фрагменте получены из расчетов по РМХ (интеграл перекрывания  $\rho_\sigma$ — $\rho_\sigma$  взят равным 0,3). В правой части рисунка показано расщепление уровней при сближении двух молекул бензола на расстояние, превышающее равновесное расстояние в  $[6]$ -призматическом фрагменте и равное сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода (интеграл перекрывания  $\rho_\sigma$ — $\rho_\sigma$  составляет 0,1), при котором димер неустойчив. Корреляционные диаграммы (а)—(д) соответствуют структурам (а)—(д)

Рассмотренное на примере  $[n]$ -призматов условие стабилизации структуры за счет образования связывающих МО, получаемых комбинацией в фазе антисвязывающих МО фрагментов, является достаточно общим для каркасных органических соединений. Легко видеть, что компоненты высших занятых МО циклобутана (XCII) и тетраэдрана (XCIII) образованы антисвязывающими  $\pi^*$ -МО ацетиленовых фрагментов (ср. рис. 3)

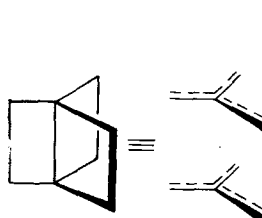


(XCII)



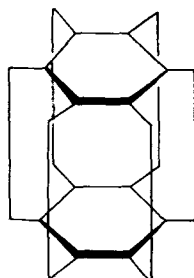
(XCIII)

Строение высших занятых МО[2.2.2]-пропеллана (XCIV) [44] и недавно синтезированной молекулы суперфана (XCV) [184] также соответствует рассматриваемому случаю.

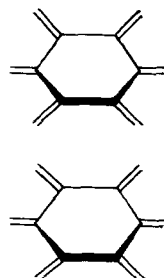


(XCIV)

(XCIVa)



(XCV)



(XCVa)

В то же время аналогичное параллельное наложение [5]- и [3]-аннуленов не приводит при их сближении в различных взаимных ориентациях к появлению локальных минимумов бирадикального типа на ППЭ (СН)<sub>8</sub> [177]. Анализ орбитальных взаимодействий трехчленного цикла Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> и [5]-аннулена также приводит к выводу об отсутствии стабилизирующего эффекта. Структурные следствия орбитальных взаимодействий полиеновых цепей и циклов с ребрами, гранями и отдельными вершинами, замещенными изолобальными группами СН<sup>n+</sup> металлоорганическими фрагментами, рассмотрены в работах [22, 23, 146].

\* \* \*

Рассмотренный подход к изучению природы стабилизации молекул и ионов с напряженной или неклассической структурой применим ко всему разветвленному ряду каркасных и полиэдрических структур. Возможность формулирования правил электронного счета внутренних, скелетных или всех валентных электронов, выполняющихся для определенных структурных типов независимо от принадлежности структуры к ряду органических, металлоорганических или неорганических соединений, подчеркивает как общность принципов электронного строения этих соединений, так и определяющую роль топологических факторов их орбитальной организации.

Как всякое широкое обобщение, эти правила имеют немало исключений. В настоящем обзоре мы не акцентировали внимание на них, так как причины отклонений от предсказаний правил электронного счета могут быть поняты и предвидимы на основе тех же методов рассмотрения, которые привели к формулировке указанных правил, а также на основе более строгих схем фрагментации структур.

Наиболее часто отклонения от сформулированных правил связаны с проявлениями эффектов заместителей. Таковы резкие отклонения от классических структур углеводородов при замещении атомов водорода на атомы лития или на группы ВН [98, 185—187] и, наоборот, стабилизация классических структур при замене атомов водорода в карборанах на атомы галогенов [188]. Прямой учет орбиталей заместителей в рамках схемы реконструкционного анализа объясняет отмеченные эффекты.

Орбитальный подход к анализу сложных структур расширен недавно вплоть до области кристаллохимии органических и неорганических соединений [189]. Показано, что именно  $\pi_\sigma$ — $\pi_\sigma$ -взаимодействия орбиталей гексагональных ячеек  $A_6$  и  $A_3X_3$  определяют структуру кристаллических решеток графита, сфалерита, вюрцита и др.

Этот подход становится мощным инструментом молекулярного дизайна новых необычных органических структур и их металлоорганических аналогов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Lipscomb W. N.* Boron Hydrides, New York: Benjamin Press, 1963.
2. *Wade K.* Chem. Brit., 1975, v. 11, p. 177.
3. *Wade K.* Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1976, v. 18, p. 1.
4. *Rudolph R. W.* Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 446.
5. *Mingos D. M. P.* Adv. Organometal. Chem., 1977, v. 15, p. 1.
6. *Abel E. W., Stone G. F. A.* Quart. Rev. Chem. Soc., 1969, v. 23, p. 325.
7. *Граймс Р.* Карбораны. М.: Мир, 1974.
8. *Albano V. G., Ciani P., Sansoni M., Strumolo D., Heaton B. T., Martinengo S.* J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5027.
9. *Brown H. C.* The Nonclassical Ion Problem. New York—London: Plenum Press, 1977.
10. *Greenberg A., Liebman J. F.* Strained Organic Molecules. New York: Acad. Press, 1978.
11. *Brown H. C.* Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 179.
12. *Saltzman M. D., Wilson C. L. J.* Chem. Educ., 1980, v. 57, p. 289.
13. *Dewar M. J. S., Haddon R. C. J.* Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 377.
14. *Newton M. D.* In: Applications of Electronic Structure Theory. Ed. Schaefer H. F. Modern Theoretical Chemistry, v. 4. New York: Plenum Press, p. 223.
15. *Maier G., Priem S., Schafer U., Matusch R.* Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 552.
16. *Eaton P. E., Cole T. W. J.* Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 962, 3157.
17. *Минкин В. И., Миняев Р. М., Захаров И. И., Авдеев В. И.* Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 3.
18. *Masamune S., Sakai M., Ona H. J.* Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 8955, 8956.
19. *Минкин В. И., Коробов М. С., Миняев Р. М., Ниворожкин Л. Е., Зефиоров Н. С., Аверина Н. В., Боганов А. М.* Ж. орг. химии, 1981, т. 17.
20. *Hogvee H., Kwan P. W.* Tetrahedron Letters, 1973, p. 1665.
21. *Dewar M. J. S. J.* Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, pp. 3341, 3345, 3350, 3353.
22. *Hoffmann R., Albright T. A., Thorn D. L.* Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 1.
23. *Hoffmann R.* Science, 1981, v. 211, p. 995.
24. *Дьюар М., Догерти Р.* Теория возмущения молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977.
25. *Imamura A.* Mol. Phys., 1968, v. 15, p. 225.
26. *Salem L. J.* Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 543.
27. *Whangbo M. H., Schlegel H. B., Wolfe S.* Ibid., 1977, v. 99, p. 129.
28. *Epiotis N. D., Cherry W. R., Shaik S., Yates R. L., Bernardi F.* Structural Theory of Organic Chemistry. Topics Curr. Chem., Berlin: Springer, 1978.
29. *Jorgensen W. L., Salem L.* The Organic Chemist's Book of Orbitals. New York: Acad. Press, 1973.
30. *Локализация и делокализация в квантовой химии.* Ред. Шальве О. и др. М.: Мир, 1978.
31. *Чаркин О. П.* Стабильность и структура газообразных неорганических молекул. М.: Наука, 1980.
32. *Lipscomb W. N.* Science, 1977, v. 196, p. 1047.
33. *Gimarc B. M.* Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 384.
34. *Gimarc B. M.* Molecular Structure and Bonding. New York: Acad. Press, 1979.
35. *Hoffmann R. J.* Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1397.
36. *Cowley A. H., Mitchell D. J., Whangbo M. H., Wolfe S. J.* Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5224.
37. *Пирсон Р.* Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979.
38. *Вудворд Р., Хоффманн Р.* Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
39. *Goldstein M. J., Hoffmann R. J.* Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6193.
40. *Зефиоров Н. С., Козьмин А. С., Абраменков А. В.* Успехи химии, 1978, т. 36, с. 289.
41. *Heilbronner E., Jones T. B., Krebs A., Maier G., Malsch K., Rocklington J., Schmelzer A. J.* Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 564.
42. *Dill J. D., Greenberg A., Liebman J. F.* Ibid., 1979, v. 101, p. 6814.
43. *Williams R. E.* Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 210.
44. *Stohrer W. D., Hoffmann R. J.* Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1661.
45. *Masamune S.* Pure Appl. Chem., 1975, v. 44, p. 861.
46. *Hogvee H., Kwan P. W.* Acc. Chem. Res., 1975, v. 8, p. 413.
47. *Dewar M. J. S., Haddon R. C. J.* Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5836.
48. *Yoneda S., Yoshida S.* Chem. Letters, 1972, p. 607.
49. *Kollmar H., Smith H. O., Schleyer P. v. R.* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5834.
50. *Jefford C. W., Mareda J., Perberger H., Burger U.* Ibid., 1979, v. 101, p. 1371.
51. *Hehre W. J., Schleyer P. v. R.* Ibid., 1973, v. 95, p. 5837.

52. Kohler H.-J., Lischka H. Ibid., 1979, v. 101, p. 3479.
53. Hogeveen H., Kwant P. W., Postma J., van Duynen P. T. Tetrahedron Letters, 1974, p. 4351.
54. Castenmiller W. A. M., Buck H. M. Rec. J. Roy. Neth. Chem. Soc., 1977, v. 96, p. 207.
55. Jutzi P., Kohl F., Hofmann P., Kruger C., Yi-Hung Tsay. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 757.
56. Winstein S., Ordonneau C. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 80, p. 2084.
57. Cone C., Dewar M. J. S., Landman D. J. Ibid., 1977, v. 99, p. 372.
58. Luth H., Amma E. L. Ibid., 1969, v. 91, p. 7515.
59. Gash A. G., Rodesiler P. F., Amma E. L. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 2429.
60. Минкин В. И., Миняев Р. М. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 225.
61. Минкин В. И., Миняев Р. М., Павлов В. А. в печати.
62. Minkin V. I., Minyaev R. M., Zacharov J. J. Chem. Commun., 1977, p. 213.
63. Krogh-Jespersen M.-B., Chandrasekhar J., Wurthwein E.-U., Collins J. B., Schleyer P. v. R. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2263.
64. Skramstad J., Smedsrød B. Acta Chem. Scand., 1977, v. B31, p. 625.
65. Kwart H., George T.-J. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 629.
66. Минкин В. И., Миняев Р. М. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 1569.
67. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир, 1976.
68. Hünzle J., Jaffe H. H. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 540.
69. Минкин В. И., Миняев Р. М. Изв. СО АН СССР (сер. хим.), 1980, вып. 3, с. 87.
70. Collins J. B., Schleyer P. v. R. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 152.
71. Сторн П., Кларк Б. В кн.: Карбониевые ионы. М.: Мир, 1977, с. 54.
72. Olah G. A., Prakash G. K. S., Rawdah T. N., Whittaker D., Reco J. C. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3935.
73. Миняев Р. М., Минкин В. И. Теор. экспер. химии, 1980, т. 16, с. 659.
74. Kollmar H. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2617.
75. Kollmar H., Carrion F., Dewar M. J. S., Bingham R. C. Ibid., 1981, v. 103, p. 5292.
76. Миняев Р. М., Минкин В. И., Зефирова Н. С., Жданов Ю. А. Ж. орг. химии, 1979, т. 14, с. 2009.
77. Минкин В. И., Миняев Р. М. Progress in Theoretical Chemistry, 1982, v. 4, Elsevier, Amsterdam.
78. Boron Hydrate Chemistry. Ed. Muehlerties E. L. New York: Acad. Press, 1975.
79. Харгиттан М., Харгиттан И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе. М.: Мир, 1976, с. 11.
80. Jemmis E. D., Alexandratos S., Schleyer P. v. R., Streitwieser A., Schaeffer H. F. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5695.
81. Allmenningen A., Haaland A., Lusztyk J. J. Organomet. Chem., 1979, v. 170, p. 271.
82. Gleiter R., Böhm M. C., Haaland A., Johansen R., Lusztyk J. Ibid., 1979, v. 170, p. 285.
83. Lusztyk J., Starowieyski K. B. Ibid., 1979, v. 170, p. 293.
84. Jutzi P., Seufert A. Ibid., 1978, v. 161, p. C5.
85. Tyler J. K., Cox A. P., Sheridan J. Nature (London), 1959, v. 183, p. 1182.
86. Shibata S., Bartell L. S., Gavin R. M. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 712.
87. Alexandratos S., Streitwieser A., Schaeffer H. F. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7959.
88. Anh N. T., Elian M., Hoffmann R. Ibid., 1978, v. 100, p. 110.
89. Masamune S., Sakai M., Kemp-Jones A. V., Ona H., Venot A., Nakashima T. Angew. Chem. Intern. Ed., 1973, v. 12, p. 769.
90. Hart H., Kuzuya M. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6536; Ibid., 1975, v. 97, p. 2450.
91. Kemp-Jones A. V., Nakamura N., Masamune S. Chem. Commun., 1974, p. 109.
92. Hart H., Willer R. Tetrahedron Letters, 1978, p. 4189.
93. Coates R. H., Freetz E. R. Ibid., 1977, p. 1955.
94. Jorgensen W. L. Ibid., 1977, v. 99, p. 4272.
95. Натанзон В. И., Миняев Р. М. Теор. эксп. химия, 1981, т. 17.
96. Georgian V., Saltzman S. Tetrahedron Letters, 1972, p. 4315.
97. Wiberg K. B., Ellison G. B., Wendoloski J. J. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1212.
98. Collins J. B., Dill J. D., Jemmis E. D., Apeloig Y., Schleyer P. v. R., Seeger R., Pople J. A. Ibid., 1976, v. 98, p. 5418.
99. Минкин В. И., Миняев Р. М., Натанзон В. И. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 673.
100. Liebman J. F., Greenberg A. Chem. Rev., 1976, v. 76, p. 311.
101. Миняев Р. М., Натанзон В. И. Изв. СХИЦ ВШ (естеств. науки), 1980, № 4, с. 55.
102. Walsh A. D. Nature (London), 1974, v. 159, p. 165.
103. Dewar M. J. S. Bull. soc. chim. France, 1951, p. C71.
104. Dewar M. J. S., Ford G. F. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 783.
105. Albright T. A., Hoffmann R., Thibeault J. C., Thorn D. L. Ibid., 1979, v. 101, p. 3801.
106. Reynolds P., Zonnebelt S., Bakker S., Bellog R. M. Ibid., 1974, v. 96, p. 3146.
107. Smit W. A., Zefirov N. S., Bodrikov I. V., Krimer M. Z. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 282.
108. Olah G. A., Beal D. A., Westerman R. W. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 3387.
109. Monstrey J., van de Sande C. C., Levsen K., Heimbach H., Borchers F. Chem. Commun., 1978, p. 796.
110. Cooks R. G., Beynon J. H., Caprioli R. M., Lester G. R. Metastable Ions. Amsterdam: Elsevier Publ., 1973.

111. *Hopkinson A. C., Lien M. H., Czizmadia I. G., Yates K.* Theor. Chim. Acta, 1975, v. 38, p. 21; 1977, v. 44, p. 385; 1978, v. 47, p. 97; 1980, v. 55, p. 1.
112. *Lischka H., Köhler H.-J.* J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5297; Chem. Phys. Lett., 1979, v. 63, p. 326.
113. *Hehre W. J., Hiberty P. C.* J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2665.
114. *Dewar M. J. S., Ford G. P.* J. Mol. Struct., 1979, v. 51, p. 281.
115. *Бодриков И. В.* Изв. СО АН СССР (сер. хим.), 1980, вып. 3, с. 119.
116. *Фрейдлина Р. X., Терентьев А. Б.* Успехи хим., 1979, т. 48, с. 1548.
117. *Jaszunski M., Koshanski E.* J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4624.
118. *Fenwick J., Frater G., Ogi K., Strausz O. P.* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 124.
119. *Avery H., Heath S. J.* Trans. Faraday Soc., 1972, v. 68, p. 512.
120. *Laureni J., Krantz A., Haidu R. A.* J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7872.
121. *Olah G. A.* Halonium Ions. New York: Academ. Press, 1975.
122. *Ола Г. А.* Успехи хим., 1975, т. 44, с. 793.
123. *Beatty S. D., Worley S. D., McManus S. P.* J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 4254.
124. *Миняев Р. М.* Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 2486.
125. *Грин М.* Металлоорганические соединения переходных элементов. М.: Мир, 1972.
126. *Минкин В. И., Миняев Р. М.* Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 224.
127. *Лопатко О. Ю., Клименко Н. М., Дяткина М. Е.* Ж. струк. химии, 1972, т. 13, с. 1128.
128. *Haaland A.* Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 415.
129. *Hoffmann R., Alder R. W., Wilcox C. F.* J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4992.
130. *Krogh-Jespersen K., Cremer D., Poppinger D., Pople J. A., Schleyer P. v. R., Chandrasekhar J.* Ibid., 1979, v. 101, p. 4843.
131. *Hoffmann R., Imamura A., Zeiss G. D.* Ibid., 1967, v. 89, p. 5215.
132. *Hoffmann R.* Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 1.
133. *Dürr H., Gleiter R.* Angew. Chem. Intern. Ed., 1978, v. 17, p. 559.
134. *Stanton R. E., McIver J. W.* J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3632.
135. *Newton M. D., Schulman J. M., McManus M. M.* Ibid., 1974, v. 96, p. 17.
136. *Meer K., Mulder J. C.* Theor. Chim. Acta, 1976, v. 41, p. 183.
137. *Radom L., Schaeffer H. F. J.* Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7522.
138. *Hoffmann R., Lipscomb W. N.* J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 2174.
139. *Beckmann H.-D., Koutecky J., Botschwina P., Meyer W.* Chem. Phys. Letters, 1979, v. 119, p. 67.
140. *Foust A. S., Foster M. S., Dahl L. E.* J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5631.
141. *Ellis J. E. J.* Chem. Educ., 1976, v. 53, p. 1.
142. *Elia M., Hoffmann R.* Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1058.
143. *Elia M., Chen M. M. L., Mingos D. M. P., Hoffmann R.* Ibid., 1976, v. 15, p. 1148.
144. *Lauher J. M., Elia M., Summerville R. H., Hoffmann R.* J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3219.
145. *Albright T. A., Hoffmann P., Hoffmann R.* Ibid., 1977, v. 99, p. 7546.
146. *Schilling B. E. R., Hoffmann R.* Ibid., 1979, v. 101, p. 3546.
147. *Grimes R. N.* Coord. Chem. Rev., 1979, v. 28, p. 47.
148. *Band E., Muetterties E. L.* Chem. Rev., 1978, v. 78, p. 639.
149. *Старовский О. В., Стручков Ю. Т.* Кристаллохимия, с. 104, М. ВИНТИ. 1967.
150. *Efrary A.* Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 691.
151. *Chandrasekhar J., Schleyer P. v. R., Schlegel H. B.* Tetrahedron Letters, 1978, p. 3393.
152. *Gajewski J., Chang M. J.* J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 765.
153. *Thorn D. L., Hoffmann R.* Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 126.
154. *Clark T., Schleyer P. v. R.* Nouv. J. Chim., 1978, v. 2, p. 665.
155. *Wade K.* Chem. Commun., 1971, p. 792.
156. *Mingos D. M. P.* Nature (London). Phys. Sci., 1972, v. 236, p. 99.
157. *Thomas K. M., Mason R., Mingos D. M. P.* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 3802.
158. *Longuet-Higgins H. C.* Quart. Rev. Chem. Soc., 1957, v. 11, p. 121.
159. *Jones C. J., Evans W. J., Hawthorne M. F.* Chem. Commun., 1973, p. 543.
160. *Lauher J. W.* J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5305; 1979, v. 101, p. 2604.
161. *Gillespie R. J.* Chem. Soc. Rev., 1979, v. 8, p. 315.
162. *Johnson B. F. G., Lewis J., Pippard D., Raithley P. R.* Chem. Commun., 1978, p. 551.
163. *Eady C. R., Johnson B. F. G., Lewis J., Malatesta M. C., Machin P., McPartlin M.* Ibid., 1976, p. 945.
164. *Hoffmann R., Schilling B. E. P., Bau R., Kaesz H. D., Mingos D. M. P.* J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6088.
165. *Dedieu A., Albright T. A., Hoffmann R.* Ibid., 1979, v. 101, p. 3141.
166. *Summerville R. H., Hoffmann R.* Ibid., 1979, v. 101, p. 3821.
167. *Rohmer M. M., Roos B.* Ibid., 1975, v. 97, p. 2025.
168. *Lipkowitz K. B.* J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7535.
169. *Schweig A., Thiel W.* Tetrahedron Letters, 1978, p. 1841.
170. *Snyder J. P., Halgren T. A.* J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2861.
171. *Roos J. A., Seiders R. R., Lemal D. M.* Ibid., 1976, v. 98, p. 4325.
172. *Buschweiler C. H., Roos J. A., Lemal D. M.* Ibid., 1977, v. 99, p. 629.
173. *Maier G.* Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 491.
174. *Maier G., Schafer U., Sauer W., Hartan H., Matusch R., Oth J. F. M.* Tetrahedron Letters, 1978, p. 1837.
175. *Bally T., Masamune S.* Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 343.
176. *Lipkowitz K. B., Larter R. M., Boyd D. B.* J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 85.
177. *Минкин В. И., Миняев Р. М.* Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 237.

178. Зефиров Н. С., Трач С. С., Чижов О. С. Каркасные и полиэдрические соединения. Молекулярный дизайн на основе принципа изоморфного замещения. Органическая химия, т. 3. М. ВИНТИ. 1979.
179. Eaton P. E. *Tetrahedron*, 1979, v. 35, p. 2189.
180. Schultz P. J. *Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 1361.
181. Chestnut D. B., Wormer P. E. S. *Theoret. Chim. Acta*, 1971, v. 20, p. 250.
182. Steed J. M., Dixon T. A., Klemperer W. J. *Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 4940.
183. Kleier D. A., Lipscomb W. N. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 1312.
184. Sevine Y., Brown M., Boekelheide V. J. *Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 3126.
185. Rauscher G., Clark T., Poppinger D., Schleyer P. v. R. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1978, v. 17, p. 276.
186. Jemmis E. D., Chandrasekhar J., Schleyer P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 2848.
187. Laidig W. D., Schaeffer H. F. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 7184.
188. Graham G. D., Marynick D. S., Lipscomb W. N. *Ibid.*, 1980, v. 102, p. 2939.
189. Burdett J. K. *Ibid.*, 1980, v. 102, p. 450.
- 

НИИ физической и органической  
химии при Ростовском госуниверситете