

Органические молекулы с аномальными геометрическими параметрами

И.В.Комаров

Киевский государственный университет им. Тараса Шевченко, Химический факультет
01033 Киев, ул. Владимирская, 64, Украина, факс +38(044)226–1273

Обсуждены органические соединения, структурные параметры которых — длины углерод-углеродных связей, валентные и торсионные углы — значительно отклоняются от типичных, наиболее часто встречающихся параметров. На ряде примеров своеобразных молекул-«рекордсменов» продемонстрированы границы структурных искажений соединений углерода и их необычные химические свойства. Особое внимание уделено еще не синтезированным напряженным соединениям, свойства которых предсказаны с использованием квантово-химических методов расчета. Кратко рассмотрены факторы, обеспечивающие устойчивость таких соединений. Библиография — 358 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1123
II. Стабилизация напряженных молекул	1124
III. Аномально длинные и короткие связи C—C	1126
IV. Удлиненные и укороченные связи C=C	1127
V. Вариации длин тройных углерод-углеродных связей в органических соединениях	1128
VI. Искращения валентных углов при тетраэдрическом атоме углерода	1128
VII. Искращения валентных и торсионных углов при двойной связи в олефинах	1135
VIII. Искращения валентных и торсионных углов в молекулах ароматических соединений	1139
IX. Искращения системы кумулированных двойных связей	1142
X. Изгиб системы связей $X^1-C\equiv C-X^2$	1145

I. Введение

Экспериментально установленные значения длин углерод-углеродных связей одного типа в молекулах различных органических соединений, как правило, очень близки. Так, длины одинарных и кратных углерод-углеродных связей обычно мало (менее чем на 0.01–0.02 Å) отклоняются от соответствующих значений, усредненных по большому числу экспериментально определенных величин. Такие значения часто называют «типичными» или «стандартными» геометрическими параметрами. Некоторые стандартные длины углерод-углеродных связей, согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА), приведены в табл. 1.^{1–4} То же справедливо, хотя и в меньшей степени (ввиду меньших значений соответствующих силовых констант), для валентных углов, отклонения которых от стандартных величин

составляют, как правило, несколько градусов. Торсионные углы обычно варьируют в более широких пределах, чем валентные углы, однако в некоторых случаях, в частности для фрагментов с кратными связями, эти углы также являются характеристичными.

Стандартные молекулярные геометрические параметры являются одними из фундаментальных величин, используемых в стереохимии.⁵ Их инвариантность лежит в основе молекулярных моделей разных типов и методов расчета структуры, в частности методов молекулярной механики.⁶

Вместе с тем известны соединения, в молекулах которых значения валентных (торсионных) углов и длины связей сильно отклоняются от типичных значений. Синтез таких соединений часто обусловлен желанием химиков выйти за рамки существующих теоретических взглядов и концепций. Яркий пример тому — успешный синтез четырех- и трехчленных карбоциклических соединений У.Перкиным в конце XIX в.^{7,8} вопреки мнению авторитетных ученых того времени о невозможности получения малых циклов.⁹

И.В.Комаров. Кандидат химических наук, доцент КГУ.

E-mail: ik214@mail.yahoo.com

Область научных интересов: органический синтез, синтез модельных молекул для исследования стерических, стереоэлектронных эффектов, механизмов органических реакций, моделей ферментов, синтез напряженных молекул, дизайн и синтез оптически активных лигандов для асимметрического катализа, лантанидные сдвигающие реагенты в ЯМР.

Дата поступления 26 октября 2000 г.

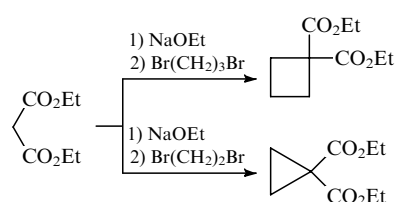


Таблица 1. Типичные (усредненные) значения длин некоторых углерод-углеродных связей.

Тип связи	Длина, Å
<i>Одинарная связь</i>	
$C(sp^3)-C(sp^3)$	1.53
$C(sp^3)-C(sp^2)$	1.51
$C(sp^3)-C(sp)$	1.47
$C(sp^2)-C(sp^2)$	1.48
$C(sp)-C(sp)$	1.38
<i>Двойная связь</i>	
$C(sp^2)=C(sp^2)$	1.32
$C(sp^2)=C(sp)$	1.31
$C(sp)=C(sp)$	1.28
<i>Тройная связь^a</i>	
$C(sp) \equiv C(sp)$	1.186

^a Данные работы⁴.

В последние годы наблюдается иная тенденция, и можно привести ряд соединений со значительно искаженной молекулярной геометрией, успешному синтезу которых предшествовали теоретические предсказания возможности их существования, расчеты устойчивости и спектральных свойств. В любом случае синтез и изучение таких соединений способствовали накоплению новых знаний о природе химической связи и уточнению деталей механизмов реакций органических веществ.¹⁰ Исследования в этой области привели к разработке новых оригинальных методов получения и экспериментальных приемов, которые внесли неоценимый вклад в арсенал современной синтетической органической химии.^{11, 12} Синтезы подавляющего большинства соединений с аномальными геометрическими параметрами молекул, как правило, являются нетривиальными, и наряду со многими полными синтезами природных соединений¹³ их можно отнести к классическим достижениям современной химической науки.

Какими свойствами обладают вещества, молекулы которых имеют сильно искаженные длины связей и валентные углы? При какой степени искажения геометрии молекул органических соединений происходит качественный скачок — резкое изменение их свойств? Какой максимальной степени искажения длин связей или валентных (торсионных) углов можно достичь, и воспроизводят ли теоретические методы расчета наблюдаемые структурные характеристики? В настоящем обзоре рассмотрены публикации последних лет, затрагивающие эти вопросы.[†]

Опубликовано очень много работ, посвященных синтезу и структурному исследованию соединений с искаженными геометрическими параметрами молекул. Данный обзор не претендует на исчерпывающий анализ всех этих работ; задача автора — на некоторых наиболее ярких примерах проиллюстрировать границы возможных структурных (геометрических)

искажений органических молекул. Среди обилия материала рассмотрены работы, посвященные своеобразным молекулам-«рекордсменам» с максимальными искажениями длин связей, валентных и торсионных углов, надежно установленными экспериментально или рассчитанными. Однако события в области структурной химии развиваются столь стремительно, что любая необычная молекула достаточно быстро теряет титул «рекордсмена».¹⁸

В обзоре обсуждены соединения, которые, несмотря на значительные искажения геометрии молекул, являются стабильными. Структуру таких соединений можно исследовать прежде всего методом РСА. Поэтому вначале уместно обсудить особенности строения напряженных молекул, позволяющие достичь их устойчивости, которая необходима для исследования с помощью физических методов.

II. Стабилизация напряженных молекул

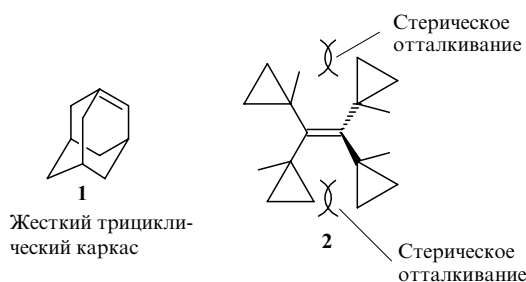
Органические молекулы с аномальными геометрическими параметрами обладают повышенной энергией. В качестве количественной характеристики таких молекул обычно используют энергию их напряжения — величину, равную разности между экспериментальной стандартной энтальпией образования молекулы и энтальпией, рассчитанной для «свободной от напряжения» (часто гипотетической) молекулы, в которой то же число атомов и та же последовательность связей между ними, но в ней нет искажений длин связей, валентных углов и отсутствуют невалентные внутримолекулярные взаимодействия (например, стерическое отталкивание).¹⁹ Понятие молекулярного напряжения широко используют в химии, хотя оно и не является точным, так как расчетные схемы энтальпий образования свободных от напряжения молекул условны и часто различны.²⁰ Поэтому очень важно сравнивать энергии напряжения, рассчитанные одними и теми же методами. Обычно в расчетах суммируют инкременты энергии напряжения, известные для входящих в молекулу структурных фрагментов.¹⁹

Молекулы, у которых указанная разность энтальпий велика, называют напряженными. Однако следует отметить, что критерии отнесения той или иной структуры к напряженной очень размыты. Для напряженных молекул характерна высокая реакционная способность, склонность легко вступать во внутри- и межмолекулярные реакции, нетипичные для их ненапряженных аналогов. Совокупность этих свойств связывают с качественным понятием «нестабильность», а факторы, позволяющие замедлить или вообще избежать химических превращений напряженных молекул, — с их «стабилизацией».

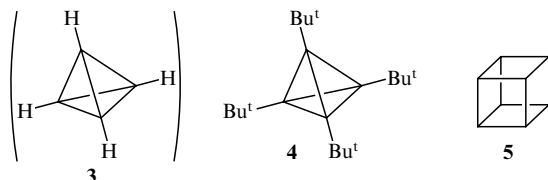
Большинство известных к настоящему времени высоконапряженных соединений-«рекордсменов» существует благодаря кинетической стабилизации. Несмотря на значительную энергию напряжения молекул таких соединений, их структуры отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ),²¹ что свидетельствует о возможности предотвращения разложения и релаксации геометрически искаженных фрагментов к ненапряженному состоянию.

Устойчивость к структурным изменениям, приводящим фрагмент с искаженными связями и углами в «нормальное» состояние, чаще всего обеспечивается тем, что этот фрагмент входит в состав цикла или жесткого полициклического каркаса. Избежать релаксации искаженного фрагмента к ненапряженному состоянию также помогает стерическое отталкивание объемистых групп, особенно *трет*-бутильных заместителей.²² Примерами напряженных молекул, имеющих искаженный фрагмент в составе полицикла или объемистые группы, могут служить молекулы соединений **1** и **2** со скрученной двойной связью.

[†] В обзоре рассмотрены работы, опубликованные до начала 2001 г. Анализ литературы по этой теме до середины 70-х годов проведен Гринбергом и Либманом.^{14, 15} Поиск литературы к данному обзору выполнен с использованием электронных баз данных STN (Scientific Technical Network)¹⁶ прежде всего, базы данных REGISTRY, которая содержит информацию более чем о 18 000 000 органических и неорганических соединений), «Chemical Abstracts», а также «Beilstein» и Кембриджского банка структурных данных (КБСД, в версии апреля 2001 г. представлена структурная информация более чем о 233 000 соединений).¹⁷



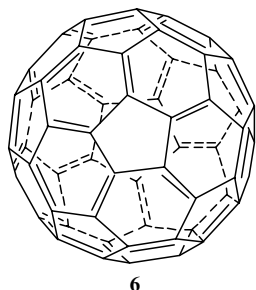
Для достижения стабильности напряженных молекул необходимо предотвратить возможность их легкого реагирования как друг с другом (олигомеризацию, полимеризацию), так и с иными потенциальными реагентами (растворителями, кислородом, влагой и т.п.). Такие реакции можно не допустить, создав стерические препятствия вокруг реакционных центров. Например, тетраэдран **3** настолько реакционноспособен, что, несмотря на значительные усилия, до сих пор не получен,[‡] в то время как тетра-*трет*-бутилтетраэдран (**4**) выделен и исследован, в том числе рентгеноструктурным методом.



Нестабильность напряженных молекул также обусловлена их склонностью к внутримолекулярным перегруппировкам. Кинетическая стабилизация за счет электронных эффектов — действенный метод предотвращения таких перегруппировок. Классическим примером является кубан (**5**), возможные пути перегруппировок которого запрещены правилами орбитальной симметрии. Энергия напряжения молекулы **5** очень высока ($157 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, определена с учетом данных по теплоте сгорания кубана²³),[§] однако кубан не разлагается даже при температуре выше точки плавления ($130-131^\circ\text{C}$).²⁶

Величина энергии напряжения для соединения **5**, как и для других описанных ниже соединений, значительно превышает требуемую для разрыва связей C—C. Однако устойчивость кубана обеспечивается равномерным распределением стерических напряжений по всей молекуле.

Еще одним примером такого распределения может служить исключительно устойчивый фуллерен C_{60} (**6**), в моле-



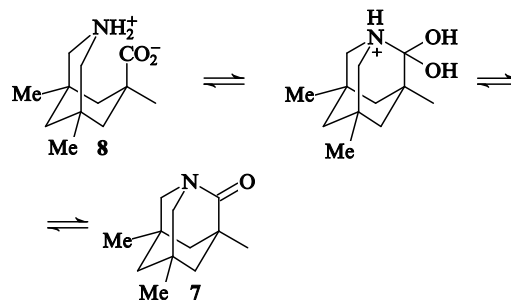
[‡] Здесь и далее формулы соединений, не полученных экспериментально, заключены в круглые скобки.

[§] Эти данные несколько устарели, однако уточненных значений пока не опубликовано. Приведенное значение энергии напряжения молекулы кубана согласуется с оценочными, определенными исходя из теплот сгорания различных производных кубана, и расчетными величинами.^{24, 25}

куле которого энергия напряжения также равномерно распределяется по всем 90 углерод-углеродным связям. Экспериментально определены теплоты сгорания фуллеренов C_{60} и C_{70} и их стандартные энтальпии образования, которые могут быть использованы для оценки энергии напряжения.²⁷

В некоторых случаях говорят о термодинамической стабилизации напряженных молекул, но часто этот термин используют некорректно. Например, в работе²⁸ утверждается, что координация атома металла с искаженным фрагментом может обеспечить «термодинамическую стабилизацию» напряженных лигандов, в частности *транс*-циклоалкенов. Перекрывание связывающих молекулярных π -орбиталей напряженного алкена с вакантными орбиталями металла и взаимодействие заполненных d -орбиталей металла с π^* -орбиталями двойной связи (дативная связь) в конечном итоге стабилизируют комплекс. Однако в подобных случаях, по нашему мнению, имеет место кинетическая стабилизация. При термодинамической стабилизации предполагаются обратимые превращения, например между комплексом с лигандом, имеющим искаженный структурный фрагмент, и комплексом с ненапряженным аналогом этого же лиганда. Большинство превращений напряженных молекул необратимы, поэтому их термодинамическая стабилизация встречается крайне редко.

Примером может служить соединение **7**, устойчивое в метаноле.²⁹ Движущей силой спонтанного образования соединения **7**, молекула которого содержит напряженный скрученный амидный фрагмент, в равновесной смеси с цвиттер-ионом **8** является стерическое напряжение в бициклической системе, уменьшающееся при циклизации.



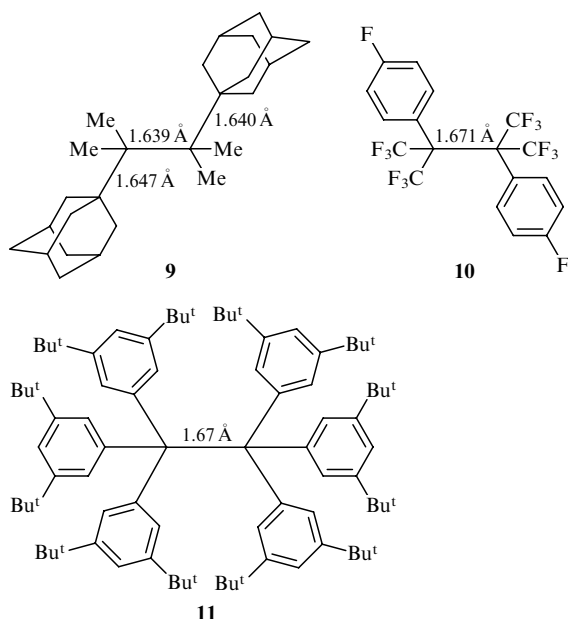
Стабильность соединения имеет смысл обсуждать, зная условия его выделения или исследования. Например, большое число неустойчивых при комнатной температуре соединений удалось изучить в инертных матрицах при $4-77 \text{ K}$.³⁰ В твердых матрицах инертных газов при низких температурах предотвращается диффузия и тем самым — возможные межмолекулярные реакции изучаемых соединений. Кроме того, при этом замедляются внутримолекулярные превращения, даже такие, энергетический барьер которых составляет всего несколько килокалорий на 1 моль.³¹

Следует также упомянуть метод, позволяющий обеспечить достаточное (в частности, для спектроскопических исследований при комнатной температуре) время жизни реакционноспособных соединений, — получение и стабилизацию их внутри полостей больших макромолекул — карцерандов и гемикарцерандов. В последнее время опубликовано несколько работ (см. ниже), посвященных спектроскопическим и химическим свойствам соединений, о выделении и исследовании которых при комнатной температуре до появления данного метода не могло быть и речи, — например, циклобутандиена и дегидробензола.³²

III. Аномально длинные и короткие связи С—С

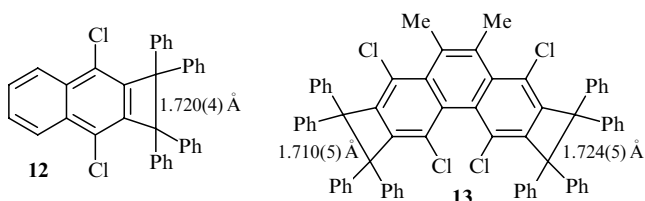
Характерные длины связей С—С, С=С и С≡С (см. табл. 1) можно считать одними из фундаментальных параметров в химии. Большие отклонения от «нормальных» значений наблюдаются редко, и они служат своеобразным индикатором проявления стерических или электронных эффектов.

«Настоящей одиссеей» названа³³ история поиска максимально длинной $C(sp^3)–C(sp^3)$ -связи. При этом значительное внимание было уделено, естественно, изучению гексаалкил- и гексаарилэтанов типа **9–11**,^{34–36} в молекулах которых длина центральной связи С—С превышает 1.64 Å.



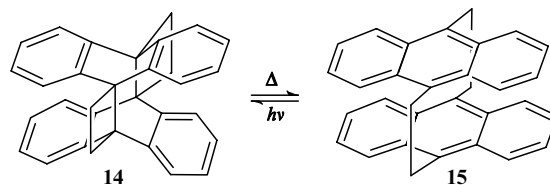
Основной причиной удлинения связи является стерическое отталкивание объемистых групп. Удлиненные связи ослаблены, и это обуславливает термическую неустойчивость данных углеводородов.³⁴ Для соединения **9** были проведены расчеты геометрии методом молекулярной механики (ММ2)[¶] и найдено хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных величин.

В 1996 г. Тода с соавт.³⁷ сообщил об уникально длинных связях С—С в двух производных бензоциклобутана — **12** (1.720 Å) и **13** (1.710 и 1.724 Å).

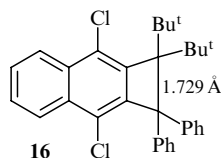


Эти значения почти на 0.18 Å превышают стандартную длину одинарной углерод-углеродной связи, и поэтому неудивительно, что возникли сомнения в надежности опубликованных рентгеноструктурных данных. До появления работы³⁷ уже были известны примеры соединений с еще более длинными связями С—С, однако результаты структурных исследований таких соединений после тщательной проверки оказались некорректными. Так, в статье³⁸ сообщено, что в

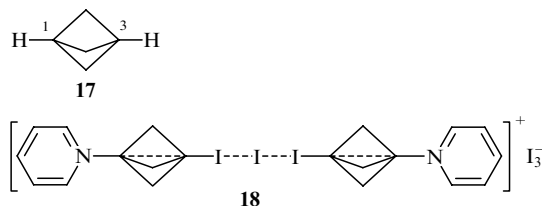
молекуле соединения **14** — фотоизомера [2.2]тетрабензопарациклофана **15** — длины центральных связей равны 1.77 Å. В действительности оказалось, что измерения были проведены не для кристалла чистого соединения **14**, а для смеси фотоизомеров **14** и **15**.³⁹ В последующих исследованиях чистого образца **14** при 170 К установлено, что длины центральных связей составляют 1.648 Å.⁴⁰



Повторные исследования⁴¹ соединения **12** подтвердили, тем не менее, достоверность результатов, полученных ранее,³⁷ и квантово-химические расчеты (B3LYP/6-31G*) удовлетворительно их воспроизвели.⁴² Модельные расчеты (B3LYP/DZ(2d,p)) молекулы 1,1,2-тетрафенилбензоциклобутена также дали значение длины связи $Ph_2C–CPh_2$, согласующееся с экспериментально установленным³⁷ в соединении **12**. В этих расчетах продемонстрирована важность учета электронной корреляции для получения корректных значений геометрических параметров молекул. В исследовании⁴¹ показано также, что для удовлетворительного объяснения наблюдаемого удлинения связи С—С достаточно учесть лишь стерические эффекты (отталкивание объемистых групп) без привлечения эффектов сверхсопряжения (см.⁴³). Этот вывод подтверждают и опубликованные недавно данные по синтезу и РСА еще более стерически затрудненного соединения **16**.^{44,45} Длина связи С—С в четырехчленном цикле **16** составляет 1.729 Å, т.е. больше, чем в молекулах **12** и **13**.



Расстояние между формально не связанными атомами углерода в бицикло[1.1.1]пентане (**17**) и его производных близко к приведенным выше длинам «растянутых» связей С—С. Расстояние $C(1)–C(3)$ в этом простейшем углеводороде, измеренное методом дифракции электронов,⁴⁶ составляет 1.874 Å (1.845 Å по данным работы⁴⁷). Поиск в КБСД кратчайшего расстояния $C(1)–C(3)$ среди производных бицикло[1.1.1]пентана дал значение 1.80 Å в бис(3-идо-бицикло[1.1.1]пентан-1-ил-пиридиний)иодиде трииодиде **18**.⁴⁸ В последнем случае рентгеноструктурные данные наилучшим образом можно объяснить вкладом в резонансный гибрид граничных структур, содержащих [1.1.1]пропеллан. В молекулах производных бицикло[1.1.1]пентана несвязанные мостиковые атомы углерода пространственно близки, поэтому эффекты электронного взаимодействия «через пространство» ярко выражены.⁴⁹

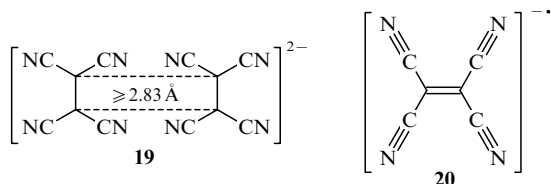


¶ Большинство упомянутых в тексте обзора методов расчета рассмотрено в книге²¹.

В упомянутых выше работах затронут вопрос — при каком максимальном расстоянии между атомами углерода в молекуле может существовать химическая связь между ними.

Если следовать эмпирическому определению химической связи,[†] данному еще Л.Полингом,⁵⁰ и не ограничиваться насыщенными системами, то можно найти примеры структур с формальными связями C—C, длина которых намного превышает 1.729 Å — значение, установленное для молекулы **16**.

Так, недавно в кристалле димера **19**, образованного из анион-радикалов тетрацианоэтилена (**20**), найдено расстояние между атомами углерода, равное 2.83 Å. Тем не менее результаты структурных, магнитных и спектроскопических исследований указывают на наличие химической связи между ними.⁵¹ Эта двухэлектронная четырехцентровая связь является результатом связывающего π – π -взаимодействия между анион-радикалами **20** и кулоновского отталкивания между ними. Показано, что димеры представляют собой метастабильные частицы, т.е. их образование — эндотермический процесс; в твердой фазе они стабилизированы за счет взаимодействия с катионами металлов.



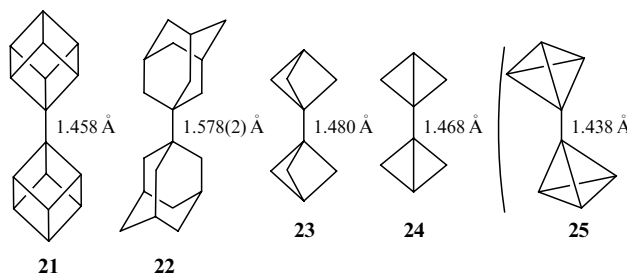
По-видимому, пользуясь лишь геометрическими критериями типа «длиннее (короче), чем...», предельное значение длины химической связи любого типа установить невозможно, и здесь необходимо привлечение концептуальных моделей химического связывания, в том числе новых. Некоторые новые подходы к установлению природы химической связи заложены в теории Р.Бейдера.⁵² Эта теория основана на математическом анализе топологических характеристик функции полной электронной плотности молекулярной системы, полученной экспериментально или рассчитанной. В рамках данной теории можно дать четкие критерии наличия связывающего взаимодействия между парой атомов независимо от расстояния между ними.

Поиску напряженных молекул с короткими одинарными углерод-углеродными связями посвящен ряд работ. Например, в бикубане **21** длина экзоциклической связи составляет 1.458 Å,⁵³ что объяснено регибридизацией атомов углерода. Экзоциклические связи в кубане имеют больший s -характер и поэтому являются более короткими, чем обычные $C(sp^3)$ – $C(sp^3)$ -связи. Стерические напряжения, которые могли бы привести к удлинению центральной связи C—C в соединении **21** незначительны, в отличие от таковых в молекуле 1,1'-биадаммантана **22** (длина центральной связи в **22** равна 1.578 Å (см.⁵⁴)).

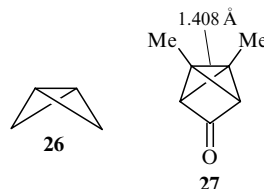
Можно сравнить центральную связь в бикубане с таковой в бутадиине, длина которой, согласно электронографическим данным,⁵⁵ составляет 1.383 Å, однако в последнем соединении эта связь сокращена вследствие сопряжения.

Авторы работы⁵⁶ не только сравнивали экспериментальные и расчетные (MNDO, MP2/3-21G, 6-31G*) значения длин центральных связей в молекулах **23**–**25**, аналогичных моле-

куле бикубана, но также провели модельные расчеты этана (MP2/3-21G), в процессе которых варьировали валентный угол C—C—H. Было показано, что при увеличении этого угла до 150° происходит перераспределение энергий молекулярных орбиталей, приводящее к упрочению связи C—C. Рассчитанная (MP2/6-31G*) длина центральной связи C—C в битетраэдрене **25** составляет 1.438 Å. Соединение **25** до сих пор не получено, однако, например, авторы статьи⁵⁷ считают возможным синтез его гекса-*трет*-бутильного производного.

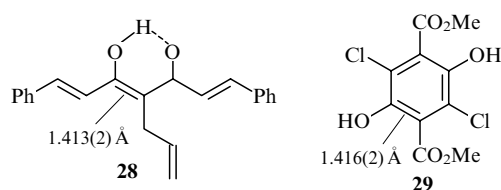


Известно, что угловое напряжение в молекуле циклопропана приводит к укорочению формально одинарных связей C—C (1.499 Å).⁵⁸ В молекуле бициклобутана (**26**) — наименьшей среди молекул бициклических углеводородов — два циклопропановых кольца аннелированы, а центральная связь C—C проявляет свойства двойной (например, легко протекает присоединение электрофильных реагентов по этой связи с образованием производных циклобутана) и является аномально короткой — 1.497 Å. Рентгеноструктурные исследования производных бициклобутана показали, что длина центральной связи зависит от угла между плоскостями трехчленных циклов. В соединении **26** указанный угол составляет ~122.7°; в его производном **27** этот угол намного меньше (~87°) и связь C(1)—C(3) сильно укорочена, ее длина равна 1.408 Å, т.е. это одна из самых коротких из известных к настоящему времени одинарных связей.⁵⁹



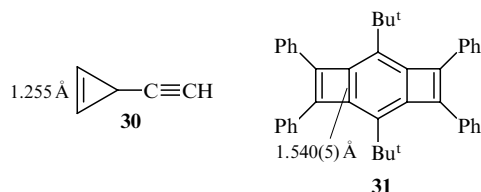
IV. Удлиненные и укороченные связи C=C

Анализ структур, представленных в КБСД, показывает, что аномально длинные формально двойные связи C=C наблюдаются в системах с длинной цепью сопряжения (см., например, соединение **28**).⁶⁰ В ароматических производных (см., например, соединения **29**),⁶¹ связи C=C также могут удлиниться. Кратчайшие кратные формально двойные углерод-углеродные связи найдены в ряде напряженных соединений (например, в молекуле **30**).⁶² Исключительно длинные двойные углерод-углеродные связи обнаружены в скрученных олефинах. Их удлинение обусловлено уменьшением степени π -связывания.



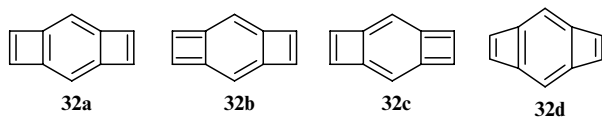
[†] «...Между двумя атомами или группами атомов есть химическая связь в случае, если силы, проявляющиеся между ними, приводят к агрегату со стабильностью, достаточной, чтобы химик рассматривал его как отдельную молекулярную частицу».

Рассмотрим соединения, в молекулах которых имеются самая короткая (**30**) и самая длинная (**31**)⁶³ связи $C(sp^2)=C(sp^2)$, известные к настоящему времени.



Длина двойной связи в этинилциклопропене **30** примерно средняя между длинами, характерными для ненапряженных молекул олефинов и алкинов — 1.255 Å. Расчеты даже очень высокого уровня дают для этой молекулы завышенное значение длины связи $C=C$.⁶²

Расчеты *ab initio* (HF/3-21G, 6-31G*) бензо[1,2:4,5]дициклобутена **32** предсказывали⁶⁴ два типа изомерии: первый тип обусловлен разной длиной связей (**32a** и **32b**, **32c**), второй — разным положением кратных связей (**32b** и **32c**). Рентгеноструктурный анализ⁶³ соединения **31** не подтвердил результаты расчетов, приведенные в работе⁶⁴. Экспериментально найденные структурные параметры для соединения **31** и полученные с помощью квантово-химических расчетов углеводорода **32** (B3LYP/6-31G*, MP2/6-31G*) соответствуют структуре **32d** с удлинненными связями в бензольном кольце. Следует, однако, подчеркнуть, что в данном случае речь идет не о чисто двойных связях (как в олефинах), а об ароматических связях.



V. Вариации длин тройных углерод-углеродных связей в органических соединениях

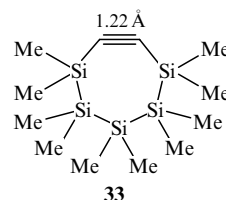
Отклонения длин тройных углерод-углеродных связей в органических соединениях от типичного значения существенно меньше, чем аналогичные отклонения одинарных и двойных связей. Например, для ацетилена и его алкильных производных, согласно анализу структур КБСД,⁴ такое отклонение длин связей $C\equiv C$ меньше 0.05 Å.

Необходимо обратить внимание на то, что значения длин тройных связей, определенные методами дифракции электронов или нейтронов, часто оказываются больше таковых, найденных стандартным методом РСА для тех же соединений (разность может достигать 0.02 Å и более). Это связано с тем, что рентгеновские лучи рассеиваются электронной плотностью объекта и максимумы (центроиды) электронной плотности, идентифицируемые как «атомы» в методе рентгеновской дифракции, не всегда совпадают с положениями атомных ядер. Максимумы электронной плотности могут быть сдвинуты друг к другу в случае большой концентрации плотности электронов в межатомном пространстве, что зачастую имеет место для кратных связей, в том числе тройных. В современных комплексах рентгеноструктурных программ этот эффект, однако, легко учитывается. Тем не менее статистический анализ только тех параметров в КБСД, которые получены методом дифракции электронов в газовой фазе, дает еще меньшее отклонение длин связей $C\equiv C$ — 0.012 Å.⁴

Как правило, удлинение или укорочение тройных связей обуславливают преимущественно электронные факторы.

Например, в молекулах производных ацетилена, содержащих у тройной связи электроноакцепторные заместители, такая связь оказывается короче.⁶⁵ (Подчеркнем, что это в равной степени относится и к двойным углерод-углеродным связям.) Удлиненные связи $C\equiv C$, напротив, обнаружены в сопряженных системах, например в бутадиине⁵⁵ (1.2176(6) Å), хотя длины таких связей в молекулах винилацетилена и пропина лишь ненамного превышают среднее значение. Стерические факторы в линейных алкинах, в которых заместители у связи $C\equiv C$ удалены друг от друга, сведены к минимуму.

Можно предположить, что потеря π -связывания при отклонении геометрии системы связей $X-C\equiv C-X$ (X — любой заместитель) от линейной в циклоалкинах приведет к удлинению тройной связи. Тем не менее в большинстве известных напряженных молекул циклоалкинов длина тройной связи близка к типичному значению. Например, в соединении **33**, несмотря на значительный изгиб фрагмента $Si-C\equiv C-Si$, длина связи $C\equiv C$ составляет 1.22 Å, что практически совпадает с усредненным значением (1.201 Å) для силсилзамещенных алкинов.⁶⁶



VI. Искажения валентных углов при тетраэдрическом атоме углерода

В основе современной теории строения соединений углерода лежит высказанная независимо друг от друга Вант Гоффом⁶⁷ и Ле Белем⁶⁸ еще в 1874 г. гипотеза о том, что четырехкоординированный атом углерода обычно имеет тетраэдрическое или близкое к таковому окружение. Результаты многочисленных исследований, включая РСА, позже подтвердили основанную на эмпирических данных гипотезу Вант Гоффа и Ле Беля, а концепция sp^3 -гибридизации просто и удобно объяснила устойчивость тетраэдрической конфигурации. Однако уже немногим более чем через 10 лет после публикаций^{67,68} Байер, рассматривая искажения тетраэдрической конфигурации атома углерода, изложил основы теории напряжения.⁶⁹

Типы искажений валентных углов при sp^3 -гибридизованном атоме углерода иллюстрирует рис. 1. Это, прежде всего, уменьшение/увеличение одного из валентных углов (угол между двумя другими связями соответственно увеличивается/уменьшается — искажение типа ножницы), а также искажения, ведущие к планарной конфигурации атома углерода — тетраэдрическое сжатие и диагональный твист. Отдельно следует рассмотреть такие конфигурации, при которых все атомы, связанные с данным атомом углерода, находятся по одну сторону проходящей через него плоскости, а именно инвертированную и пирамидальную конфигурации, к которым приводит искажение типа зонтик. Математический анализ искажений фрагмента CX_4 опубликован в работах^{70–72}.

Следует отметить, что при экспериментальном (методом рентгеновской дифракции) или теоретическом изучении распределения электронной плотности в молекулах, характеризующихся сильно искаженными (по сравнению с тетраэдрическими) валентными углами у атомов углерода, облас-

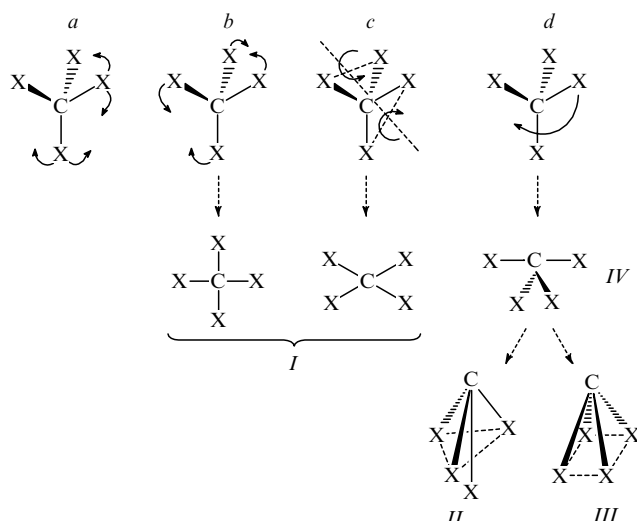


Рис. 1. Искажения валентных углов у тетраэдрического атома углерода: ножницы (*a*), тетраэдрическое сжатие (*b*), диагональный твист (*c*), зонтик (*d*).

Конфигурация атома углерода: *I* — планарная, *II* — инвертированная, *III* — пирамидальная, *IV* — промежуточная между тетраэдрической и пирамидальной.

ти повышенной электронной плотности между атомами[‡] находятся не на прямых линиях, соединяющих атомные ядра, а значительно смещены с этих линий. Такие связи получили название изогнутых (банановых), и классическим примером их реализации является молекула циклопропана. Смещение максимумов ДЭП (ковалентной электронной плотности) во внешнюю сторону цикла в производных циклопропана достигает 0.2 Å и более. Еще большее смещение максимумов ДЭП с межъядерных линий найдено в производных тетраэдрана — до 0.5 Å. Изогнутые связи встречаются не только в молекулах соединений с малыми циклами, но и в сильно напряженных каркасных системах.⁷⁴

В дальнейшем, в том числе и при анализе структурных данных для циклических и напряженных каркасных молекул, было определено понятие связевого пути (или линии связи) как межатомной линии, полная электронная плотность вдоль которой максимальна по отношению к любому «боковому» смещению и имеет минимум в так называемой седловой точке.^{52, 73–75} Эта линия необязательно должна быть прямой; наличие такой линии обуславливает химическую связь между рассматриваемыми атомами.⁷⁶ Данные определения, наряду с некоторыми другими, составляют основу современной квантовой теории межатомных взаимодействий и химического связывания, разработанную Р.Бейдером.⁵²

В теории Бейдера граничный (краевой) валентный угол у атома определяется углом между касательными к двум соседним линиям связей. В напряженных молекулах линии связей, как указывалось, изогнуты. В частности, в молекуле циклопропана угол между линиями связей в цикле составляет не 60°, а ~78.8°, что подтверждено рядом исследований распределения электронной плотности в подобных системах методом рентгеновской дифракции. Поэтому в случае напря-

женных молекул корректнее обсуждать «валентные» углы, определяемые именно линиями связей.

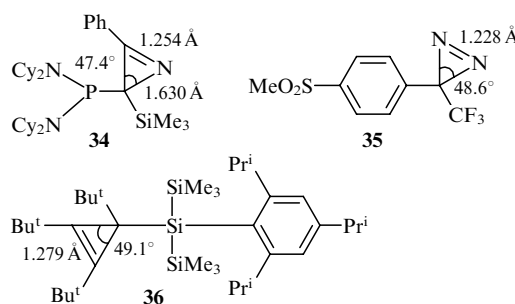
Опубликовано довольно много работ по изучению распределения электронной плотности в органических молекулах, в которых при обсуждении соответствующих данных под «валентными» углами подразумевают именно углы между связевыми линиями, а не между прямыми, соединяющими атомные ядра. Однако в большинстве рентгеноструктурных работ обсуждены углы между межъядерными векторами. Поэтому в данном обзоре, если не оговорено особо, также рассматриваются именно такие углы.

Тем не менее отметим, что топологический подход Бейдера и определение в рамках его строгой теории связевого пути, а также ряда других ключевых понятий теории молекулярной структуры, все больше привлекают внимание исследователей. В частности, канонический термин «длина связи» (расстояние между ядрами) в этой теории заменен понятием «длина связевого пути» (длина связевого пути в случае напряженной молекулы, естественно, будет больше межъядерного расстояния). Например, в молекуле циклопропана расстояние между ядрами атомов углерода (длина связи) равно 1.499 Å,⁷⁷ а длина связевого пути между ними составляет ~1.53 Å, т.е. она почти равна типичной длине связи C—C (см. табл. 1). Еще больше несоответствия между межъядерными расстояниями и длинами связевых путей для каркасных систем, в частности для икосаэдрических карбоанов.⁷⁸

1. Искажение типа ножницы — уменьшение валентного угла C—C—C

Значительное уменьшение валентного угла C—C—C имеет место в молекулах циклических соединений с малыми размерами циклов. К настоящему времени накоплен большой материал по методам синтеза и свойствам таких соединений. Многие фундаментальные теоретические концепции, например понятие о стерическом напряжении и изогнутых связях, возникли в результате исследований молекул с трех- и четырехчленными карбоциклами.^{14, 26, 79–81} Приведем некоторые яркие примеры исследований в рассматриваемой области.

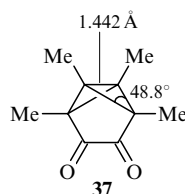
В КБСД найдено 18 структур с валентным углом при насыщенном атоме углерода, меньшим 50°. В молекулах всех этих соединений имеются трехчленные циклы, а большинство содержат в циклах кратные связи. Наименьшие углы A—C—A (A — любой атом) характерны для соединений со связями C=N и N=N в трехчленном цикле. В соединениях **34** и **35** (см. соответственно работы^{82, 83}) угол при насыщенном атоме углерода несколько меньше, чем в производных циклопропана (например, **36**).⁸⁴ Это следствие того, что кратные связи C=N или N=N короче связей C=C, а одинарные связи C—N длиннее связей C—C в циклопропане (длина связи C—C в циклопропане — 1.499 Å).⁷⁷ Оба указанных фактора ведут к уменьшению угла между простыми связями в ненасыщенных трехчленных гетероциклах.



Су — циклогексил.

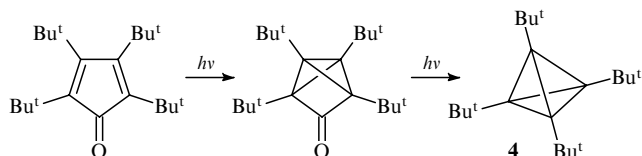
[‡] Обычно это так называемая деформационная электронная плотность (ДЭП), характеризующая превышение электронной плотности между ковалентно связанными атомами по сравнению с таковой между изолированными сферическими атомами, расположенными на тех же расстояниях.⁷³

Среди соединений, содержащих насыщенные трехчленные карбоциклы с уменьшенным углом C—C—C, следует отметить производное бициклобутана **37**.⁸⁵ В молекуле этого соединения связь между мостиковыми атомами углерода укорочена, вследствие чего противоположный угол C—C—C в трехчленных циклах уменьшен.



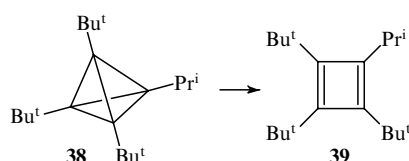
Соединения с уменьшенными валентными углами при насыщенных атомах углерода вследствие наличия напряжения в их молекулах проявляют необычную реакционную способность. Рассмотрим в качестве примера производные пока не синтезированного углеводорода — тетраэдрана **3**.

Неэмпирические квантово-химические расчеты различного уровня (SCF/4-31G,⁸⁶ G2 (см.⁸⁷)) дают для молекулы незамещенного тетраэдрана энергию напряжения 129–137 ккал·моль⁻¹. Эта величина больше значения энергии диссоциации простой связи C—C (72–117 ккал·моль⁻¹)⁸⁸ и превышает (в расчете на один атом углерода) значения энергии напряжения молекул других исследованных к настоящему времени углеводородов. Неудивительно, что многочисленные попытки синтезировать тетраэдран и его производные долгое время заканчивались неудачами.^{14, 89, 90} Лишь в 1978 г. Майер с соавт.,⁹¹ используя фотохимические превращения тетра-*трет*-бутилциклопентадиенона, синтезировал первое производное тетраэдрана — тетра-*трет*-бутилтетраэдран **4**.



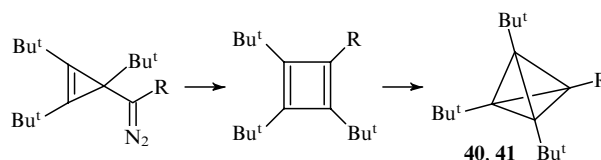
За кажущейся простотой реакций скрываются значительные усилия исследователей, направленные на поиск оптимальных условий получения соединения, возможность выделения которого в то время казалась маловероятной. Соединение **4** представляет собой стабильное кристаллическое вещество, претерпевающее изомеризацию в тетра-*трет*-бутилциклобутадием лишь при 130°C. Стабилизация достигается благодаря присутствию объемистых *трет*-бутильных заместителей, которые обеспечивают пространственную защиту (так называемый «эффект корсета») центральной напряженной части молекулы, экранируя ее от атаки реагентов, и предотвращают внутримолекулярные перегруппировки. *трет*-Бутильные группы в молекуле **4** максимально удалены друг от друга, но в процессах превращения соединения **4** они сближаются, что неизбежно приводит к повышению энергии напряжения.

Три-*трет*-бутилпропилтетраэдран (**38**) оказался гораздо менее стабильным, чем соединение **4**: его термическая изомеризация в циклобутадием **39** протекает в течение нескольких минут при 80°C.⁹²



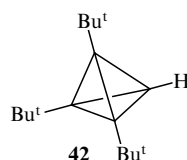
Долгое время исследователям не удавалось получить другие производные тетраэдрана.

Лишь спустя более 10 лет после синтеза соединения **4** было получено новое производное — три-*трет*-бутил(триметилсилил)тетраэдран (**40**).^{93, 94} Предложенный Масамуне с соавт.⁹⁵ подход к синтезу замещенных циклопропенил-дiazометанам позволил Майеру с соавт. получить и другие силлил- (см.⁹⁶) и алкилзамещенные⁹² тетраэдраны.



R = SiMe₃ (**40**), SiMe₂OPrⁱ (**41**).

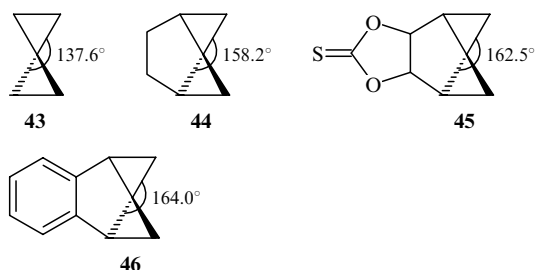
В результате взаимодействия соединения **41** с фторид-ионом образуется высокореакционноспособный тризамещенный тетраэдран **42**.⁹⁶



Рентгеноструктурные данные для соединения **4** показали, что длина связи C—C в нем (1.485 Å)⁹⁷ меньше типичного значения (1.53 Å) и даже меньше длины связи C—C в циклопропане (1.499 Å).⁷⁷ Это обусловлено регибридизацией атомов каркаса, искажением и изгибом связи. Ранние расчеты методом молекулярной механики (ММ2) показали, что вследствие стерического отталкивания *трет*-бутильных групп хиральная структура (группа симметрии *T*) энергетически более выгодна (на 2–6 ккал·моль⁻¹), чем ахиральная (*T_d*).⁹⁸ Неэмпирические квантово-химические расчеты (B3LYP/6-311+G(d)//B3LYP/6-31G(d)) подтвердили этот вывод.⁹⁹ Различия в энергии данных форм составило 0.5–2.0 ккал·моль⁻¹. Были исследованы также химические свойства соединения **4**. Помимо упоминавшейся выше термической перегруппировки замещенного тетраэдрана **4** в тетра-*трет*-бутилциклобутадием, известны реакции протонирования газообразным HCl и окисления в соответствующий катион-радикал.¹⁰⁰

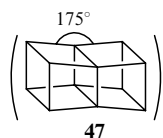
2. Искажение типа ножницы — увеличение валентного угла C—C—C

Увеличенные валентные углы в молекулах с тетраэдрическими атомами углерода наблюдаются, естественно, в тех же случаях, когда имеются и сильно уменьшенные валентные углы. В частности, в молекуле тетра-*трет*-бутилтетраэдрана углы между экзоциклическими связями и связями тетраэдрического каркаса составляют, согласно данным PCA, 144.7° (см.⁹⁷). Поиск в КБСД дал примеры структур с еще большими углами C—C—C. Подавляющее большинство таких соединений — производные спиропентана (**43**) или бициклобутана (**26**). В молекуле спиропентана, по данным PCA, валентные углы при спироатоме углерода составляют 137.6° и 136.7° (см.¹⁰¹). Наибольшие валентные углы C—C—C найдены в мостиковых производных **43** — молекулах соединений **44–46** (приведены максимальные из двух увеличенных валентных углов для каждой молекулы).¹⁰²

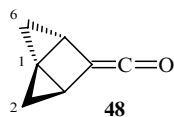


В работе¹⁰¹ проведен анализ карт ДЭП для спиропентана и его производных. Во всех случаях обнаружено сильное экзоциклическое смещение максимумов ДЭП в плоскостях трехчленных циклов.

Увеличение одного из валентных углов при тетракоординированном атоме углерода до 180° приведет к конфигурации, пограничной между тетраэдрической и пирамидальной (см. рис. 1, d). Близкую конфигурацию могут иметь атомы углерода в дикубанах 47. В работе¹⁰³ обсуждена возможность синтеза дикубана, в молекуле которого валентный угол C—C—C может составлять $\sim 175^\circ$.



Согласно расчетам (MP2/6-31-G*, HF/6-31G*),¹⁰⁴ в молекуле соединения 48 также возможно наличие конфигурации атома углерода, при которой угол C(2)—C(1)—C(6) составляет $\sim 180^\circ$.



Это высокореакционноспособное производное трицикло[3.1.0.0^{1,3}]гексана было детектировано методом ИК-спектроскопии в инертной матрице при 15 K.¹⁰⁵

3. Планарная конфигурация тетракоординированного атома углерода

В последние годы исследователи уделяют особое внимание таким типам искажения как тетраэдрическое сжатие и диагональный твист, приводящим к уплощенному фрагменту CX₄.^{106–110}

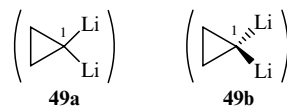
Стимулом к поиску соединений с такой необычной структурой послужила публикация Хоффмана с соавт.,¹¹¹ в которой проанализирована последовательность молекулярных орбиталей в гипотетической плоской молекуле метана и высказаны предположения, каким образом плоскую конфигурацию атома углерода можно стабилизировать. Согласно качественному анализу электронной структуры плоской молекулы метана, атом углерода в ней должен быть *sp*²-гибридизованным. Такой атом должен иметь два электрона на негибридизованной *p*-орбитали, образовывать две двухэлектронные двухцентровые связи C—H и одну двухэлектронную трехцентровую связь H...C...H.



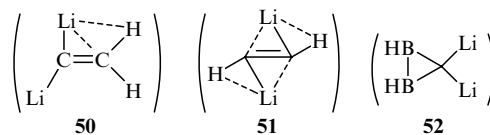
Энергия напряжения такой молекулы значительно превышает энергию диссоциации связи C—H: разность энергий (MP2/6-31-G*//6-31G*) молекул метана с тетраэдрической (*T_d*) и планарной (*D_{4h}*) структурами составляет 159.7 ккал·моль^{−1}. Возможность существования плоской структуры даже в переходном состоянии при инверсии метана подвергалась сомнению.¹¹² Расчеты¹¹³ (MCSCF/6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), TZV++G(d,p)) показали, что плоская структура симметрии *D_{4h}* не имеет минимума на ППЭ, тогда как плоская структура симметрии *C_s* отвечает седловой точке на ППЭ. Молекула со структурой такой симметрии может соответствовать переходному состоянию при инверсии метана: ее энергия почти на 40 ккал·моль^{−1} ниже энергии молекулы со структурой *D_{4h}* (но все же ее энергия напряжения на 7 ккал·моль^{−1} выше, чем энергия разрыва связи C—H). К аналогичному выводу пришли также авторы работы¹¹⁴, использовавшие расширенные базисные наборы (6-311+G(3df,2p), 6-311G*) для анализа проблемы инверсии метана.

Хоффман с соавт.¹¹¹ впервые рассмотрел факторы, способствующие стабилизации плоской конфигурации формально тетракоординированного атома углерода. Один из них — электронная стабилизация за счет заместителей, проявляющих σ-донорные и/или π-акцепторные свойства. Первые предоставляют недостающую σ-электронную плотность, а вторые делокализуют повышенную π-электронную плотность. Делокализация неподеленной электронной пары атома углерода с плоской конфигурацией в (4*n*+2*π*)-системе также должна способствовать стабилизации.

Идея электронной стабилизации была далее расширена авторами работы¹¹⁵, которые рассчитали (RHF/STO-3G), что энергия молекулы плоского 1,1-дилитийциклопропана (49a) на 7 ккал·моль^{−1} меньше энергии соответствующей молекулы с тетраэдрической конфигурацией (49b).

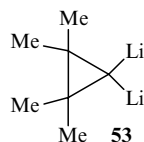


Впоследствии Зоргер и Шлайер¹¹⁰ рассчитали целый ряд молекул с возможной плоской конфигурацией четырехкоординированного атома углерода, стабилизация которого обеспечивается σ-донорными и/или π-акцепторными заместителями. Среди них, например, 1,1- и 1,2-дилитийэтилены (50 и 51 соответственно) и 3,3-дилитий-1,2-диборациклопропан (52).



Для последнего соединения, согласно расчетам (B3LYP/6-31G*), энергия молекулы с плоской конфигурацией атома углерода на 18.7 ккал·моль^{−1} меньше энергии молекулы с тетраэдрической конфигурацией.

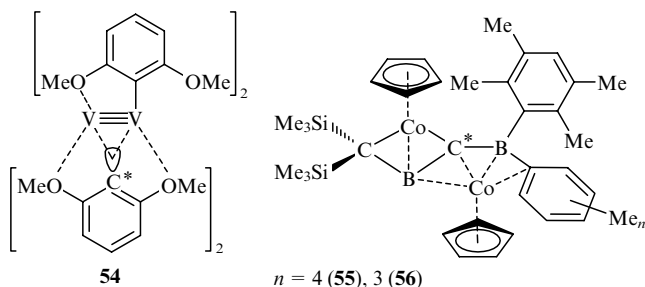
1,1-Дилитий-2,2,3,3-тетраметилциклопропан (53) синтезирован,¹¹⁶ однако его структура не определена. Фактором, усложняющим структурные исследования соединений такого типа, является высокая степень агрегации литийорганических производных.



О спектроскопическом наблюдении дианиона $[\text{CAl}_4]^{2-}$ сообщено в работе¹¹⁷. Высказано предположение, что плоский (согласно расчетам B3LYP/6-311 + G*) дианион $[\text{CAl}_4]^{2-}$ может быть стабилизирован в твердой фазе соответствующим противоионом, например Na^+ .

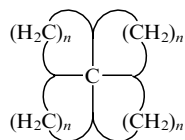
Известны также металлоорганические соединения переходных металлов, в молекулах которых имеется четырехкоординированный атом углерода с планарной конфигурацией. Первым кристаллографически охарактеризованным соединением такого типа стал комплекс **54**.

Интересно, что лишь спустя два года после появления статьи Коттона и Миллара¹¹⁸ со структурными данными для комплекса **54**, Кизе с соавт.¹¹⁹ обратил внимание на необычное планарное окружение атома углерода (отмечен звездочкой) в этом соединении. Известно немало и других подобных комплексов,¹⁰⁷ однако механизм стабилизации плоской конфигурации атома углерода в них различен.¹⁰⁸ В большинстве молекул рассматриваемый атом углерода является частью ненасыщенной (часто ароматической) системы, что служит дополнительным стабилизирующим фактором. Соединения, в молекулах которых четырехкоординированный атом углерода с суммой валентных углов $\sim 360^\circ$ стабилизирован лишь σ -донорными и π -акцепторными заместителями, как предполагалось для аналогов планарного метана, довольно редки, и среди них — соединения **55**, **56**, которые первыми были охарактеризованы и исследованы¹⁰⁸ (атом углерода с планарной конфигурацией отмечен звездочкой).



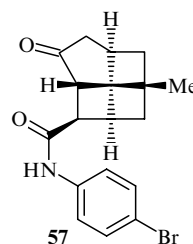
Стабилизации плоского метана можно достичь путем его окисления до моно- или дикатиона. Как показывают расчеты различного уровня (ST4CCD/6-311 + G(2df,2p)),¹²⁰ атом углерода в CH_4^{2+} имеет плоское (геометрия C_{2v} , а не D_{4h}) окружение. Этот катион экспериментально наблюдали в масс-спектрах.¹²¹

Попытки синтезировать соединения, в которых атом углерода с плоской конфигурацией был бы частью жесткого углеродного каркаса, пока не увенчались успехом. Хоффман с соавт.¹¹¹ предположил существование такого атома углерода в $[n.n.n.n]$ фенестранах



Синтезу фенестранов посвящено много исследований; разработаны оригинальные методики их получения.¹⁰⁶ Однако фенестраны с пяти- и четырехчленными циклами, в которых циклы *транс*-сочленены (именно в этом случае следует ожидать наибольшего искажения валентных углов у центрального атома углерода), так и не получены. Из фенестранов, изученных методом РСА, максимальное искажение найдено в молекуле производного [4.4.4.5]фенестрана **57**,¹²² в

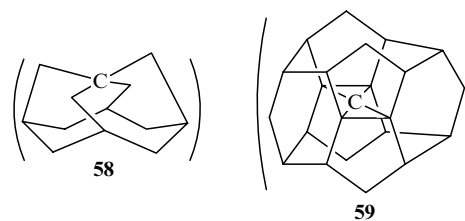
котором противоположные валентные углы при центральном атоме углерода составляют 128° и 129° .



Сильно искаженная тетраэдрическая, но не идеально планарная конфигурация центрального атома углерода ожидается и в гипотетической структуре **58**, названной боуланом, для которого вначале предполагалась пирамидальная конфигурация атома углерода.¹²³

Неэмпирические расчеты (HF/6-31G*) показали,¹²⁴ что боулан должен обладать симметрией C_{2v} и иметь сильно искаженную тетраэдрическую конфигурацию центрального атома углерода, максимальные значения противоположных углов при котором составляют 170.9° и 148.1° . Предсказанная энергия напряжения молекулы **58** (RMP2/6-31G*, $166 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) примерно такая же, как экспериментально найденная для кубана ($157 - 181 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$),²³ поэтому синтез боулана представляется вполне возможным.¹²⁵ Однако нет сомнения, что реакционная способность искаженного фрагмента CC_4 , доступного для атаки реагентов извне, будет затруднять синтез. Даже в случае [4.4.4.5]фенестранов (в которых искажения этого фрагмента не столь значительны) реакционная способность довольно высока. Многие термические и фотохимические реакции [4.4.4.5]фенестранов протекают с разрывом связей центрального атома углерода.¹²⁶

Первым и пока не синтезированным нейтральным насыщенным углеводородом, имеющим атом углерода с предсказанной идеальной плоской конфигурацией, структура которого отвечает минимуму на ППЭ, является диметано-спиро[2.2]октаплан (**59**).



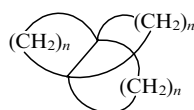
Расчеты (MP2/6-31G(d)) предсказывают для соединения **59** структуру с симметрией D_{2h} и идеальную плоскую конфигурацию центрального атома углерода.^{127, 128} Высшая занятая молекулярная орбиталь в молекуле **59** — это *p*-орбиталь центрального атома со свободной парой электронов. Предсказаны необычные свойства октаплана **59**, в частности низкий потенциал ионизации ($\sim 5 \text{ эВ}$), сопоставимый с потенциалом ионизации щелочных металлов.

4. Инвертированная и пирамидальная конфигурации тетракоординированного атома углерода

Рассмотрим примеры молекул, содержащих атом углерода со связями, расположенными по одну сторону от плоскости, проходящей через этот атом (см. рис. 1, b, c). Различают инвертированную и пирамидальную конфигурации таких атомов углерода.^{123, 129} Инверсия в данном случае означает направление одной из связей атома углерода в сторону,

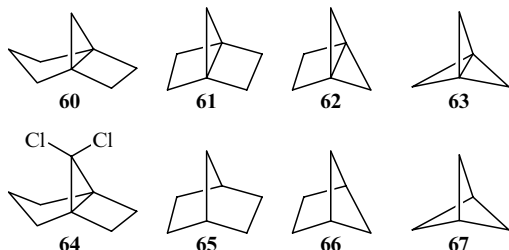
противоположную ее направлению в тетраэдрической конфигурации, в результате чего получается фрагмент с симметрией C_{3v} (см. рис. 1,б). В пирамидальных фрагментах CX_4 атомы углерода находятся в вершинах тетрагональной пирамиды с симметрией C_{4v} (см. рис. 1,с).

Существование инвертированной конфигурации впервые было обсуждено на примере пропелланов — структур, которые имеют два связанных атома углерода, также соединенных между собой тремя мостиками.



[n.n.n]пропелланы

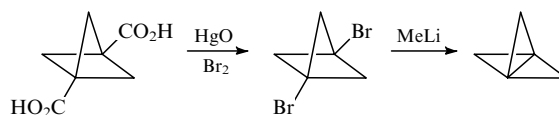
Первым среди пропелланов с малыми циклами в 1969 г. был получен [3.2.1]пропеллан (**60**).¹³⁰ Примерно тогда же и началась дискуссия об инвертированной конфигурации атома углерода. Было предположено, что в таких пропелланах, как **60–63**, возможна необычная конфигурация центральных атомов. Первым подтверждением данного предположения стали результаты РСА производного пропеллана **60** — 8,8-дихлортрицикло[3.2.1.0^{1.5}]октана (**64**).¹³¹



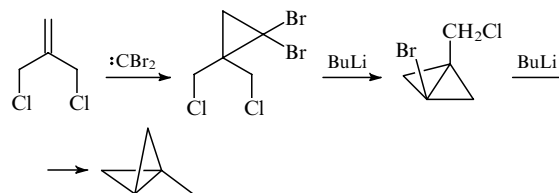
[3.2.1]Пропеллан **60** оказался термически стабильным и в то же время чрезвычайно реакционноспособным (взаимодействует с кислородом воздуха и вступает в разнообразные реакции радикального присоединения).¹³⁰ Еще более напряженный пропеллан **61** удалось стабилизировать только в аргонной матрице при 29 К.¹³² Казалось, что простейший [1.1.1]пропеллан **63** вряд ли будет более устойчивым. Однако в 1982 г. Вайберг и Валькер¹³³ вначале теоретически предсказали возможность синтеза и наибольшую среди соединений **61–63** устойчивость [1.1.1]пропеллана, а затем и получили его. Для соединения **63** были предсказаны не только возможность синтеза и стабильность, но и энthalпия образования, фотоэлектронные и ИК-спектры. Молекула [1.1.1]пропеллана — первая многоатомная молекула, для которой правильные теоретические предсказания предшествовали синтезу.¹³⁴

Относительную стабильность соединения **63** объясняют следующим образом.¹³⁴ Молекулы **61–63** имеют примерно одинаковую энергию напряжения, а энергии напряжения соответствующих бициклических углеводородов **65–67**, не содержащих связи между центральными атомами углерода, резко возрастают при переходе от [2.2.1]бициклопентана (**65**) к [1.1.1]бициклопентану (**67**).¹³⁵ Поскольку реакции пропелланов включают стадию разрыва связи между мостиковыми атомами углерода с образованием частиц, имеющих скелет соответствующих бициклических углеводородов, энергетический барьер реакций [1.1.1]пропеллана выше соответствующих величин, характерных для его гомологов.

Впервые [1.1.1]пропеллан был синтезирован из такого труднодоступного соединения, как 1,3-дибромбицикло[1.1.1]пентан.



Позднее был разработан синтез пропеллана **63** из более доступных реагентов,¹³⁶ который позволяет получать десятки граммов этого соединения.

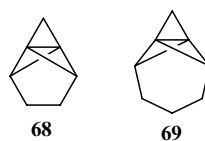


Аналогичный подход использован для получения замещенных производных [1.1.1]пропеллана.¹³⁷ Последние достижения в области синтеза, исследования химических свойств и применения [1.1.1]пропелланов отражены в обзоре¹³⁸.

Для определения структуры [1.1.1]пропеллана были использованы методы колебательной спектроскопии,¹³⁹ дифракции электронов в газовой фазе,¹⁴⁰ а также РСА.¹⁴¹ Результаты исследования указанными методами подтвердили наличие инвертированной конфигурации мостиковых атомов углерода в структуре этого соединения.

Природа связи между центральными атомами углерода в соединении **63** была предметом многочисленных теоретических исследований.¹³⁴ Энергия этой связи оценена (на основании расчетов MP2/6-31G*) приблизительно в 70% от энергии обычной связи C—C (59 ккал·моль⁻¹).¹⁴²

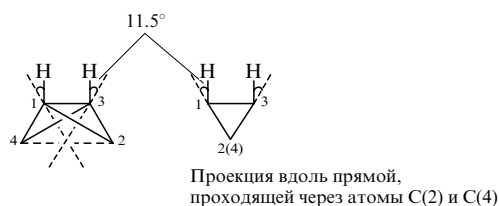
Экспериментальную информацию о природе центральной связи в пропелланах могут дать исследования распределения электронной плотности по рентгенодифракционным данным. Попытки таких исследований были предприняты,^{141,143} однако точность экспериментальных данных оказалась недостаточной, чтобы сделать окончательные выводы. Наиболее точные результаты исследования структуры (при 81 К) и электронного распределения приведены в работе¹⁴³ для двух производных [1.1.1]пропеллана — соединений **68** и **69**.



Максимумы ДЭП для немостиковых связей, как и ожидалось, оказались локализованными снаружи трехчленных циклов, что типично для изогнутых (банановых) связей. Однако значения ДЭП между центральными атомами углерода отрицательны для обеих молекул. Но данный факт еще не доказывает отсутствия связи между этими атомами и не противоречит результатам расчета электронной плотности, проведенного в работе¹⁴⁴.

Отрицательные значения ДЭП на линиях химической связи между атомами встречаются довольно часто; это обусловлено своеобразным перевычетом электронной плотности «промолекулы» (совокупности сферических невзаимодействующих атомов) из полной плотности. Природа карт ДЭП в этом и заключается — они являются разностными. Поэтому при изучении таких связей более перспективны анализ топологии электронного распределения и построение неразностных карт, в частности лапласиана экспериментальной или теоретической электронной плотности.⁷⁵

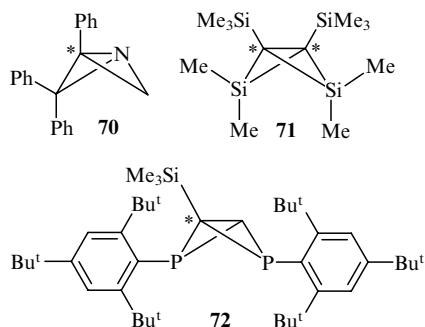
Инвертированную конфигурацию ключевых атомов углерода наблюдали также в производных бициклобутана (структура определена методом микроволновой спектроскопии¹⁴⁵).



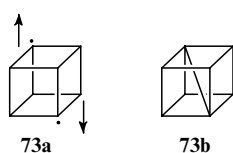
В этой молекуле связь C(1)—H образует с плоскостью, проходящей через атомы C(1), C(2) и C(4), угол 11.5°.

Опубликованы также другие рентгеноструктурные данные для производных бициклобутана, в которых обнаружена инвертированная конфигурация ключевых атомов углерода.^{146–148}

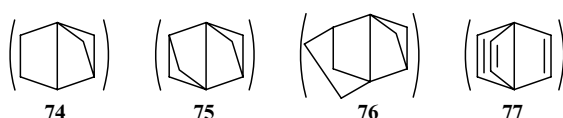
В Кембриджском банке содержатся структурные данные и для гетероаналогов бициклобутана, также имеющих атомы углерода с инвертированной конфигурацией. Примерами могут служить соединения **70–72** (атомы углерода с инвертированной конфигурацией отмечены звездочками).^{149–151}



Наличие инвертированной конфигурации атома углерода в 1,4-дегидрокубане подвергалось сомнению на основании теоретических (*ab initio* 6-31G*) и экспериментальных данных.^{152–154} Более вероятно, что эта исключительно нестабильная молекула существует в виде синглетного бирадикала **73a** и не имеет диагональной связи, как в молекуле **73b**.



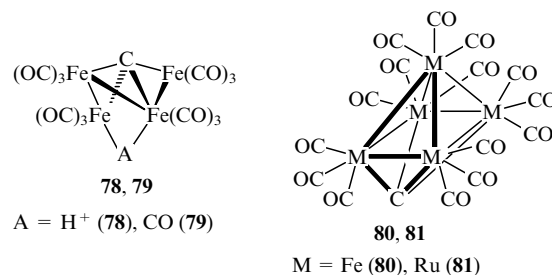
В теоретических работах также рассматривалась возможность существования атомов углерода с инвертированной конфигурацией в молекулах полициклических углеводородов **74–76** (MP2/6-31G(d,p), 6-311++G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p))¹⁵⁵ и [2.2.2]пропеллатриена **77** (CASSCF/6-31G*).¹⁵⁶



Пирамидальная конфигурация атома углерода (см. рис. 1, d) является более экзотической, чем инвертированная, и пока расчетные методы остаются самым эффективным инструментом исследования соединений с такими атомами. В этой связи следует отметить работы Минкина с соавт.,^{157, 158} впервые показавшего, что среди всех возмож-

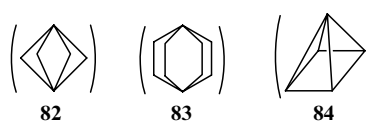
ных нететраэдрических конфигураций атома углерода в метане энергетически более выгодна не плоская, а пирамидальная конфигурация. В этих работах обсуждены факторы, стабилизирующие пирамидальную конфигурацию; они аналогичны таковым для плоской конфигурации, а именно наличие σ -донорных и π -акцепторных заместителей, а также включение пирамидального атома углерода в жесткий полициклический каркас, особенно в состав малых циклов.

Известные и структурно охарактеризованные системы с атомами углерода в пирамидальной конфигурации (как и соединения с плоской конфигурацией атома углерода) представлены исключительно металлоорганическими соединениями переходных металлов. В КБСД депонировано несколько десятков таких структур; большинство из них — карбидные кластеры железа, рутения или осмия, в которых атом углерода находится в открытой полости, образованной атомами металла. Наиболее часто встречающиеся типы структур — такие как у соединений **78, 79** (с так называемой геометрией бабочки^{159, 160}) и соединений **80, 81**, в которых атом углерода находится ниже основания тетрагональной пирамиды, образованной атомами металла.^{161, 162}



В последние годы интерес к таким кластерам значительно возрос, поскольку было показано, что они являются ключевыми интермедиатами в процессе каталитического восстановления CO водородом с образованием углеводородов — реакции Фишера–Тропша.¹⁶³ Первый комплекс такого типа был получен как побочный продукт взаимодействия Fe₃(CO)₁₂ и алкинов;¹⁶¹ в настоящее время разработаны препаративные методики синтеза таких соединений с высоким выходом.¹⁶⁴ Атомы углерода в карбидных кластерах образуют σ - и π -связи с участием *d*-орбиталей переходных металлов, что стабилизирует кластеры; аналогичные комплексы, не содержащие карбидных лигандов, менее устойчивы.

Проведены многочисленные теоретические исследования гипотетических органических молекул, имеющих атомы углерода с пирамидальной конфигурацией. Еще около 10 лет тому назад недостаток компьютерных ресурсов и отсутствие эффективных программ не позволяли с достаточной точностью и надежностью определить структурные параметры напряженных молекул. Многие рассчитанные в то время структуры впоследствии (согласно результатам более современных методов расчета) оказались нереальными, т.е. не соответствующими минимумам на ППЭ, или неточными. Например, [1.1.1]- и [2.2.2]паддланы (**82, 83**), в которых первоначально предполагалось обнаружить пирамидальную конфигурацию атомов углерода, не соответствуют минимумам на ППЭ.¹²⁴



Расчет боулана **58** методом молекулярной механики также показал наличие атома углерода с пирамидальной

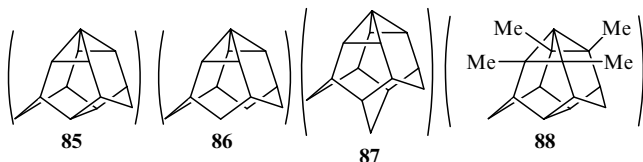
конфигурацией, но проведенные позже расчеты *ab initio* опровергли этот вывод.

Простейший и пока не полученный углеводород, в молекуле которого имеется атом углерода с пирамидальной конфигурацией, — пирамидан (**84**) — с симметрией C_{4v} обладает свойствами локального минимума на ППЭ (MINDO/3,¹⁶⁵ HF/STO-3G (см.¹⁶⁶) и HF/6-31G* (см.¹²⁴)).

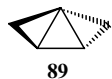
В работе Расмуссена и Радома¹⁶⁷ приведены результаты расчетов (B3LYP/6-31G(d)//MP2/6-31G(d)) молекул гемикаптанов (боулан **58** является одним из представителей этих полициклических углеводородов) и гемиспироалкаптанов, согласно которым центральный атом углерода имеет пирамидальную конфигурацию. Схематически общие формулы гемикаптанов (слева) и гемиспироалкаптанов (справа) можно представить следующим образом:



На основании расчета энергий напряжения молекул и так называемого апикального напряжения (которое характеризует напряжение отдельного фрагмента молекулы, содержащего атом углерода с пирамидальной конфигурацией) авторы сделали вывод, что наиболее перспективными для синтеза соединениями являются гемиспиробиоктаптан **85**, гемиспирооктаптан **86** и гемиспиробинонаптан **87**. Аналоги систем **85–87**, содержащие метильные группы (например, соединение **88**), возможно, будет проще синтезировать, поскольку наличие метильных групп обеспечит кинетическую стабилизацию молекул. Предсказана¹⁶⁷ высокая основность соединений **85–88**.



К настоящему времени экспериментально доказано существование жестких полициклических органических молекул, для которых предсказано наличие атома углерода с пирамидальной конфигурацией. Например, Вайбергом с соавт.^{168, 169} был детектирован высокореакционноспособный трицикло[2.1.0.0^{1,3}]пентан **89**.



VII. Искажения валентных и торсионных углов при двойной связи в олефинах

Исследования искажений валентных и торсионных углов в молекулах олефинов имеют давнюю историю. Еще в 1890 г. Байер¹⁷⁰ пришел к заключению, что в молекуле *транс*-циклогексена следует ожидать значительного напряжения, и вследствие этого изомеризация *цис*-циклогексена в *транс*-изомер маловероятна. Позже Бредт,^{171, 172} анализируя напряжения, возникающие в молекуле бициклических соединений, сформулировал правило, согласно которому двойная связь не может находиться в ключевом положении скелета камфана, пинана и других подобных соединений. К настоящему времени в этой области накоплен огромный теоретический и

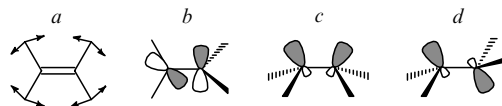


Рис. 2. Типы искажения плоского олефинового фрагмента.

a — плоскостные искажения; *b–d* — внеплоскостные искажения: *b* — твист, *c* — *син*- и *d* — *анти*-пирамидализация.

экспериментальный материал, отраженный в многочисленных обзорах (см., например, работы^{28, 173–176}).

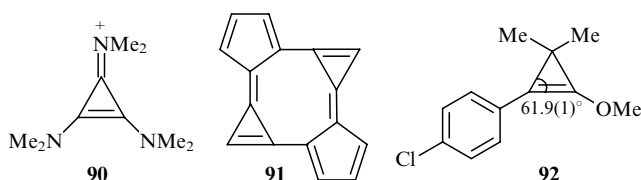
Типы искажений плоского олефинового фрагмента иллюстрирует рис. 2.

Математический анализ искажений валентных и торсионных углов в молекуле этилена детально описан в литературе (см., например, обзоры^{28, 177}).

Искажения углов только одного типа в молекулах олефинов встречаются редко. Однако в большинстве случаев можно выделить преобладающий тип, который определяет общую энергию напряжения олефина.²⁸ Ниже рассмотрены соединения, вклад в энергию напряжения молекул которых обусловлен преимущественно одним типом искажений.

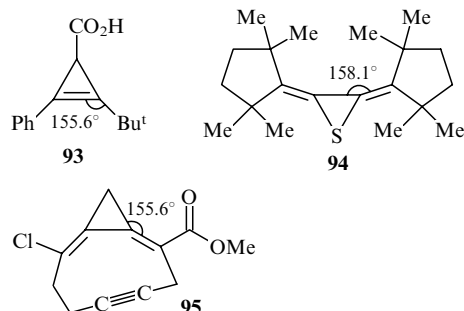
1. Плоскостные искажения sp^2 -гибридизованного атома углерода

Величины валентных углов у sp^2 -гибридизованного атома углерода могут очень сильно отличаться от идеального значения 120° . Так, внутренний угол C—C=C в производных циклопропена может быть вдвое меньше. Результаты поиска в КБСД показали, что этот угол практически равен 60° в молекулах производных циклопропена, которые содержат также экзоциклическую двойную связь (таких структур 10), например **90, 91**.^{178, 179}



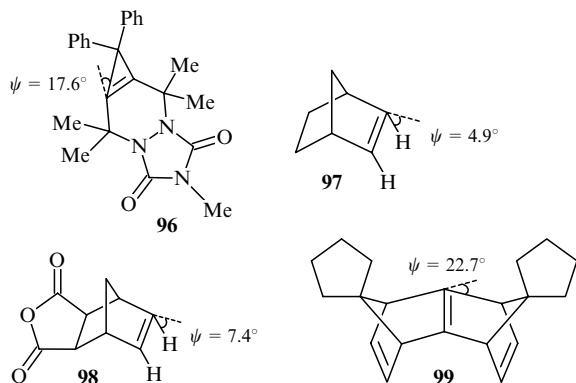
В случае рассматриваемых соединений значительный вклад в резонансный гибрид вносят структуры, содержащие циклопропенилиевый катион. В других производных циклопропена внутренний угол C—C=C близок к 60° , как, например, в молекуле **92**, где он составляет 61.9° (см.¹⁸⁰).

Внешние углы R—C=C в производных циклопропенов могут быть больше 150° в случае объемистых заместителей R — например, 155.6° в молекуле **93**.¹⁸¹ Значения валентных углов, превышающие 150° , найдены также при экзоциклических двойных связях в соединениях с насыщенными трехчленными циклами. Отклонения указанных углов от 150°



вызваны стерическим отталкиванием объемистых групп (как в соединении **94**)¹⁸² или тем, что двойные связи входят в состав циклов (как, например, в соединении **95**).¹⁸³

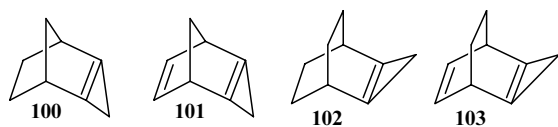
Искажения, уменьшающие угол $R-C=C$, также приводят к пирамидализации атомов углерода двойной связи. Вначале этот факт был предсказан:¹⁸⁴ модельные расчеты (RHF/STO-3G) показали, что если углы $H-C=C$ в плоской молекуле этана уменьшить до значения $< 100^\circ$, то пирамидализация становится энергетически выгодной. Рентгеноструктурный анализ соединения **96** впервые экспериментально подтвердил этот вывод.¹⁸⁵ В молекуле **96** углы $C-C=C$ в циклопропеновом фрагменте составляют 64.8° и 65.3° , а угол ψ , характеризующий пирамидализацию, равен 17.6° .



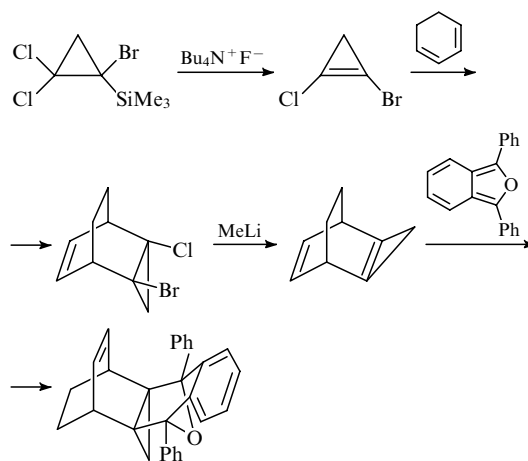
Для молекулы норборнена (**97**) теоретически предсказана пирамидализация атомов углерода двойной связи (например, согласно расчетам *ab initio* STO-3G (см.¹⁸⁶), атомы водорода при двойной связи отклоняются в *эндо*-направлении и значение угла ψ составляет 4.9°). Рентгеноструктурные данные для норборнена пока не получены.

Для производного **97** — ангидрида *экзо,экзо*-2,3-норборн-5-ендикарбоновой кислоты (**98**), структура которого установлена методом нейтронной дифракции, угол ψ оказался равным 7.4° (см.¹⁸⁷). В соединении **99**, согласно данным PCA, конденсация двух норборнильных скелетов (а также, вероятно, стерическое отталкивание циклопентановых колец) обуславливает довольно заметную пирамидализацию: $\psi = 22.7^\circ$ (см.^{188, 189}).

Исключительно сильную пирамидализацию атомов углерода у двойной связи можно, согласно расчетам (HF, TCSCF, MP2, V3LYP, V3PW91/6-31G*),¹⁹⁰ ожидать в соединениях **100–103**, о синтезе которых сообщено в работах^{191–195}.



Из расчетов следует, что все трициклические молекулы **100–103** имеют по два минимума на ППЭ, соответствующие *эндо*- и *экзо*-изомерам. В случае соединений **100** и **101** более низкой энергией обладают *эндо*-изомеры (на $2.2–7.5$ ккал·моль^{–1} меньше, чем соответствующие *экзо*-изомеры), а в случае соединения **103** — *экзо*-изомер (на $2.2–3.3$ ккал·моль^{–1}). Теоретически предсказано, что атомы углерода у двойной связи в соединениях **100–103** должны быть сильно пирамидализованы ($\psi > 40^\circ$). Экспериментальная проверка этих выводов будет непростой — напряженные молекулы **100–103** крайне реакционноспособны (например, о существовании соединения **103** судят только по продуктам реакций с его участием).¹⁹³



2. Скручивание двойной связи — искажение типа твист

Уменьшение π -связывания при искажении торсионных углов при двойной связи (твист) частично компенсируется регибридизацией атомов углерода, следствием чего является их пирамидализация.^{196–198} Поэтому при сравнении степени скручивания двойных связей в молекулах разных олефинов не всегда корректно использовать двугранный угол между плоскостями $aC(1)b$ и $cC(2)d$ (рис. 3). Для этого был введен так называемый твист-угол τ , представляющий собой среднее арифметическое двугранных углов $aC(1)C(2)d$ и $bC(1)C(2)c$.

$$\tau = \frac{aC(1)C(2)d + bC(1)C(2)c}{2}.$$

Этот угол равен углу между плоскостями $aC(1)b$ и $cC(2)d$ в том случае, если пирамидализация не наблюдается. Степень пирамидализации атомов углерода $C(1)$ и $C(2)$ оценивают по отклонению двугранных углов $aC(1)C(2)c$ и $bC(1)C(2)d$ от 180° , а также углами пирамидализации $\chi_{C(1)}$ и $\chi_{C(2)}$:

$$\chi_{C(1)} = bC(1)C(2)c - bC(1)C(2)d + \pi,$$

$$\chi_{C(2)} = aC(1)C(2)d - bC(1)C(2)d + \pi.$$

Результаты теоретических исследований показывают, что скручивание молекулы олефина, который имеет все электронодонорные или все электроноакцепторные заместители, на 90° ($\tau = 90^\circ$ или -90°) должно привести к образованию синглетного бирадикала,^{199–201} а максимальное скручивание несимметричных молекул (так называемых пуш-пульных) олефинов — к образованию биполярных частиц.²⁰²

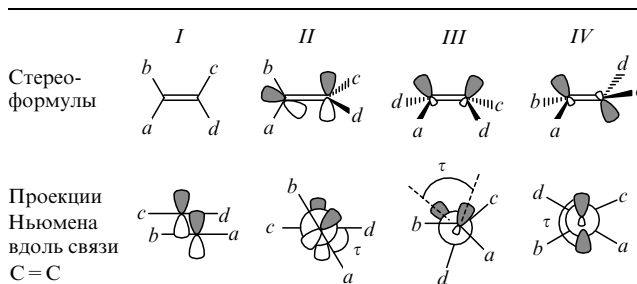
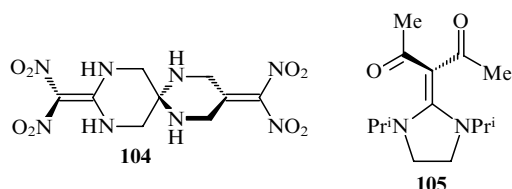


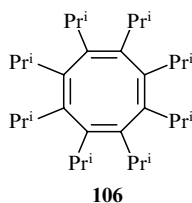
Рис. 3. Твист-искажение связи $C=C$ и определение углов τ .

I — ненапряженная двойная связь; II — скручивание двойной связи без пирамидализации атомов углерода; III, IV — скручивание + пирамидализация; $a-d$ — заместители.

Скрученные системы соответствуют переходному состоянию *цис-транс*-изомеризации алкенов. Для простых олефинов экспериментально установленная свободная энергия активации *цис-транс*-изомеризации лежит в пределах от 51 до 67 ккал·моль⁻¹ (см.^{203–205}). Для пуш-пульных олефинов этот барьер значительно ниже.²⁰² Именно поэтому в КБСД соединения-«рекордсмены», в молекулах которых угол τ для связи C=C максимально близок к 90° (–90°), представлены пуш-пульными олефинами. Например, по данным РСА, в молекулах соединений **104** и **105** угол τ составляет 85.1° и 84.3° соответственно.^{206, 207}



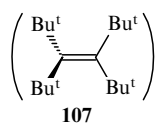
При сопряжении двойной связи с другими π -связями или ароматическими системами барьер *цис-транс*-изомеризации также уменьшается. Среди структур соединений с сопряженными двойными связями можно найти много примеров, в которых значения $|\tau|$ близки к 90°. Так, в молекуле октаизо-пропилциклооктатетраена (**106**) угол τ для всех кратных связей превышает 64° (см.²⁰⁸).



Если исключить из рассмотрения пуш-пульные олефины и соединения с сопряженными двойными связями, то число структур в КБСД с τ , находящимися в интервале 20° < $|\tau|$ < 90°, резко уменьшится. Значительные искажения связи C=C типа твист наблюдали как в ациклических, так и в циклических и полициклических соединениях.

а. Ациклические скрученные олефины

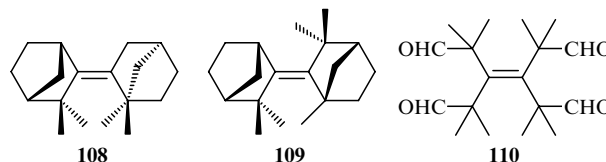
В ациклических олефинах твист-искажение наблюдается, если у двойной связи находятся объемистые заместители. Максимальное скручивание двойной связи, не являющейся частью цикла или полициклической системы и имеющей только углеводородные заместители, ожидается в молекуле тетра-*трет*-бутилэтилена (**107**). Для синтеза этого соединения были приложены немалые усилия, однако оно до сих пор не получено. Расчеты *ab initio* (BLYP/DZd)²⁰⁹ предсказывают для молекулы **107** синглетное основное состояние (симметрия D_2) с $\tau = 45^\circ$, незначительную пирамидализацию и энергию напряжения 93 ккал·моль⁻¹. Энергия триплетного состояния **107** с $\tau \approx 87^\circ$ на 12 ккал·моль⁻¹ больше энергии его синглетного состояния.



Методами, использованными при попытке синтеза соединения **107**, получены также алкены **2**, **108**, **109**. В молекулах

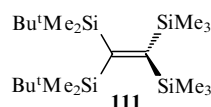
этих соединений, как и в олефине **107**, четвертичные атомы углерода непосредственно связаны с двойной связью. Однако стерическое отталкивание в молекулах **2**, **108**, **119** меньше, чем в тетра-*трет*-бутилэтилене, благодаря наличию дополнительных связей между заместителями.^{210–213}

Очень близко к синтезу соединения **107** подошел Кребс с соавт.,^{214, 215} сумевший получить тетраакис(2-формилпропан-2-ил)этилен (**110**) ($\tau = 28.6^\circ$ согласно данным РСА), однако формильная группа оказалась настолько нереакционноспособной, что восстановить ее в метильную так и не удалось.



Следует отметить также сравнительно низкую реакционную способность двойной связи в соединениях **2**, **108**–**110**. По всей видимости, это обусловлено экранированием π -системы объемистыми заместителями. *цис-транс*-Изомеризация напряженных олефинов протекает значительно легче (энергетический барьер может быть почти вдвое ниже), чем изомеризация ненапряженных соединений. Это использовали авторы работы²⁰⁵ для оценки энергетического барьера изомеризации олефинов. Поскольку изомеризация напряженных олефинов происходит при сравнительно низких температурах, побочные реакции не усложняют кинетические измерения. Стандартные энтальпии образования (с учетом поправки на стерические эффекты, рассчитанные методом ММ2) исследованных олефинов были использованы для расчета значения энергетического барьера *цис-транс*-изомеризации алкилзамещенных олефинов (69.5 ± 0.9 ккал·моль⁻¹), которое не зависит от природы заместителей у двойной связи.

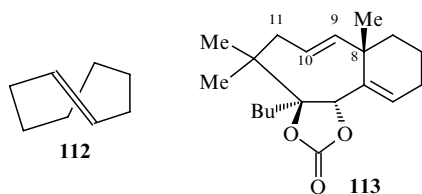
Наибольшим твист-искажением двойной связи среди ациклических соединений, согласно результатам поиска в КБСД, обладает соединение **111**.²¹⁶



В тетра(триалкилсилил)замещенном этилене **111** угол τ составляет 49.6° (отметим, что это значение больше, чем предсказанное для тетра-*трет*-бутилэтилена **107**), пирамидализации атомов углерода связи C=C не наблюдается, а длина двойной связи (1.370 Å) превышает типичное значение (1.32 Å).

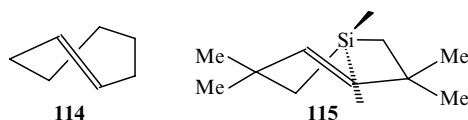
б. *транс*-Циклоалкены

Среди моноциклических соединений значительного искажения двойной связи (преимущественно типа твист) можно достичь в *транс*-циклоалкенах, у которых число атомов углерода в цикле не превышает 9. *транс*-Циклооктен (**112**) — незамещенное соединение с наименьшим размером цикла, которое можно выделить в чистом виде при комнатной температуре.^{217, 218} Структура *транс*-циклооктена определена методом дифракции электронов.²¹⁹ Согласно этим исследованиям, двугранный угол C–C=C–C в молекуле **112** составляет 136°. Для производного *транс*-циклооктена — соединения **113** — опубликованы данные РСА.²²⁰ Двугранный угол C(8)–C(9)–C(10)–C(11) в молекуле **113** равен 139.3°.



Дальнейшее сужение цикла, содержащего *транс*-двойную связь, ведет к значительному повышению реакционной способности и склонности к изомеризации в *цис*-форму. *транс*-Циклогептен (**114**) можно синтезировать при низких температурах.²²¹ Получены также комплексы **114** с переходными металлами, стабильные при комнатной температуре.²²² Незамещенный *транс*-циклогексен (так же как и *транс*-циклопентен) экспериментально пока не зарегистрирован.

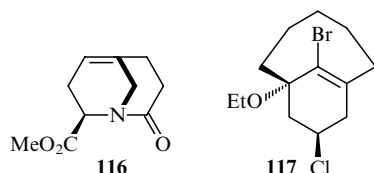
Моноциклическое соединение **115** с наименьшим размером цикла, имеющее *транс*-двойную связь и стабильное при комнатной температуре, содержит атом кремния в семичленном цикле и метильные группы в α -положениях к двойной связи.²²³ Это соединение оказалось настолько стабильным, что его удалось исследовать методом РСА. Кинетическую стабилизацию обеспечивают метильные группы, а наличие двух связей C—Si в цикле, которые длиннее связей C—C, делает напряжение в молекуле **115** слабее, чем напряжение в *транс*-циклопентене.



О значительном искажении двойной связи в соединении **115** свидетельствует значение двугранного угла C—C=C—C, равное 130.97°. Интересно, что двугранный угол H—C=C—H составляет 173° и пирамидализация атомов углерода в молекуле **115** незначительна. Длина связи C=C (1.330 Å), несмотря на существенное искажение двугранных углов, несильно отклоняется от типичного значения. Следует отметить, что *транс*-циклоалкены хиральны; удалось частично расщепить рацемат **115** методом колоночной хроматографии на хиральном адсорбенте.

в. Полициклические соединения со скрученной двойной связью — антибредтовские олефины

Среди антибредтовских олефинов имеются соединения, в молекулах которых *транс*-двойная связь находится в восьмичленном цикле. В качестве примера можно привести соединения **116** и **117** (в молекуле **116** имеется также и скрученная амидная связь²²⁴).



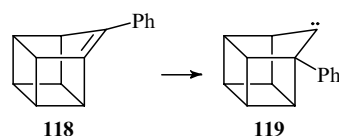
Для молекулы **116** найдены следующие параметры:²²⁵ угол $\tau = 10.8^\circ$, средняя степень пирамидализации атомов углерода при двойной связи — $\chi = 28.45^\circ$.

Значение угла τ для молекулы **117** свидетельствует о еще большем твист-искажении двойной связи — $\tau = 29.3^\circ$, хотя степень пирамидализации в ней меньше — $\chi = 17.1^\circ$ (см.²²⁶).

Олефин **117** очень чувствителен к влаге и кислороду воздуха; по сравнению с ним соединение **116** менее реакционноспособно.

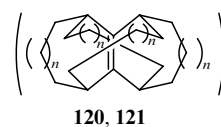
Известны и другие антибредтовские олефины с *транс*-двойной связью в циклах с числом атомов углерода не превышающим 7. Значительная энергия напряжения в молекулах таких соединений обуславливает их повышенную реакционную способность. Исключительно реакционноспособный алкен **1** содержит *транс*-циклогексеновое кольцо.^{227, 228} Это соединение было стабилизировано в твердой аргонной матрице, и для него измерена частота валентных колебаний двойной связи. Необычно низкое значение частоты 1481 см^{-1} свидетельствует о значительной потере энергии π -связи в результате искажения углов в молекуле **1**.

Еще более напряженная молекула 9-фенил-1(9)гомокубена (**118**) содержит *транс*-«двойную» связь в пятичленном цикле. Спектральные и структурные характеристики этого соединения пока не получены вследствие его высокой реакционной способности.²²⁹ Данный олефин уже при низких температурах перегруппировывается в карбен **119**.



Такую реакцию редко наблюдают для олефинов (гораздо чаще происходит обратное превращение); ее протекание свидетельствует о существенных изменениях свойств двойной связи, происходящих при геометрическом искажении.

Несмотря на то что соединения **1** и **118** можно считать «рекордно скрученными» олефинами, *p*-орбитали их «двойных» связей неортогональны: рассчитанные значения τ существенно меньше 90° (например, $\tau = 64^\circ$ в молекуле **1**).^{227, 228} Вследствие пирамидализации немостиновых атомов углерода связей C=C частично восстанавливается перекрывание орбиталей и уменьшается значение τ . Вероятно, идеальной ортогональности можно достичь в «фиксированных битвинах» (или ортогоненах) **120**, **121** (расчеты ММ2 и полупирические методы; неэмпирические расчеты этих структур пока не проводили).²³⁰ Опубликованы предварительные результаты синтеза ортогоненов.²³¹



120, 121

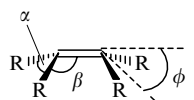
$n = 0$ (**120**), 1 (**121**).

3. Внеплоскостные искажения углов при связи C=C — пирамидализация

Хорошо известно, что олефины, в которых двойная связь находится в несимметричном окружении, часто имеют пирамидальную конфигурацию атомов углерода двойной связи. Такая пирамидализация незначительна, и в литературе обсуждается вопрос о ее причинах (см., например, обзоры^{232, 233}). Пирамидализация сопутствует искажению валентных углов при атомах углерода в плоскости двойной связи, а также ее скручиванию (см. выше). Расчеты²³⁴ показали, что *анти*-пирамидализация атомов углерода двойной связи энергетически выгоднее *син*-пирамидализации. Однако этот вывод требует проверки с помощью более современных расчетных методов, чем использованные в работе²³⁴.

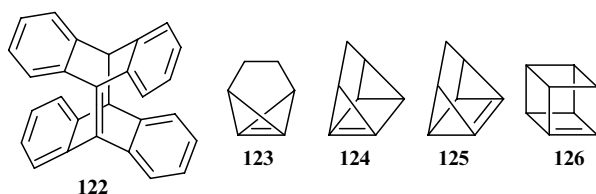
В данном разделе рассмотрены соединения, структурные особенности которых обуславливают сильную *син*-пирами-

дализацию. Как правило, для таких соединений характерен жесткий полициклический каркас, имеющий взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, одна из которых содержит двойную связь.¹⁷⁵ Описаны примеры и несимметричных молекул.²³⁵ При обсуждении в них пирамидализации наряду с углом χ удобно использовать угол ϕ .

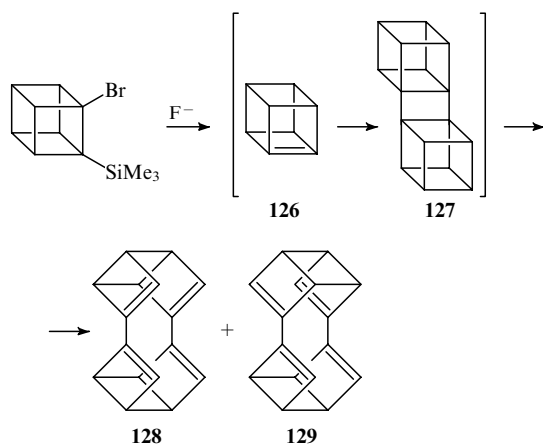


$$\cos\phi = -\frac{\cos\beta}{\cos(0.5\alpha)}$$

Первое соединение со значительной пирамидализацией атомов углерода при двойной связи **122** было синтезировано более 30 лет тому назад,²³⁶ а в настоящее время можно назвать десятки подобных соединений, например **123**,^{237, 238} **124**,^{239–241} **125**²⁴² и **126**.

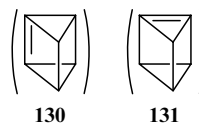


Остановимся подробнее на молекуле кубена (**126**), в которой угол ϕ , согласно расчетам SCF/3-21G, составляет 84.1° (см.²⁴³). Теоретически предсказана принципиальная возможность синтеза соединения **126**, которая была реализована.²⁴⁴ Опубликованы оценочные термодинамические данные для кубена,²⁴⁵ а также первые результаты исследования химических свойств этого очень реакционноспособного соединения.²⁴⁶ Расчеты показали, что, несмотря на сильную пирамидализацию атомов углерода двойной связи, в молекуле **126** осуществляется достаточное перекрывание *p*-орбиталей, чтобы считать это соединение олефином, а не бирадикалом (TCSCF/6-31G* для синглетного состояния, ROHF/6-31G* для бирадикала).¹⁵³ Об этом свидетельствует также наблюдавшаяся реакция, характерная для олефинов с сильно пирамидализованными атомами углерода двойной связи,²⁴⁷ — димеризация кубена в соответствующий пропеллан **127** с последующим превращением в тетраены **128** и **129**.



Попытки синтезировать производные с еще более пирамидализованными атомами углерода связи C=C — призмена — пока не привели к успеху.²⁴⁸ Оба изомера призмена **130** и **131** исследованы теоретически (HF/6-31G(d), MP2/6-

31G(d)).²⁴⁹ Согласно расчетам, энергия молекулы **131** ниже энергии молекулы **130**.



VIII. Искажения валентных и торсионных углов в молекулах ароматических соединений

Циклические ненапряженные ароматические системы, как правило, плоские. Структура бензола,²⁵⁰ являющаяся своеобразным стандартом при обсуждении природы ароматичности,²⁵¹ исследована в газовой фазе (спектроскопические методы и дифракция электронов) с высокой точностью: молекула характеризуется симметрией D_{6h} , атомы углерода образуют правильный шестиугольник, длина связи C—C равна 1.399 ± 0.001 Å.

Среди различных типов искажения производных бензола изучены изменения валентных углов в плоскости кольца и внеплоскостные искажения; получены соединения с «конформациями», аналогичными конформациям циклогексана, — кресло, ванна и твист (рис. 4). Ниже рассмотрены только производные бензола (напряженным молекулам ароматических гетероциклических соединений в литературе уделено гораздо меньше внимания).

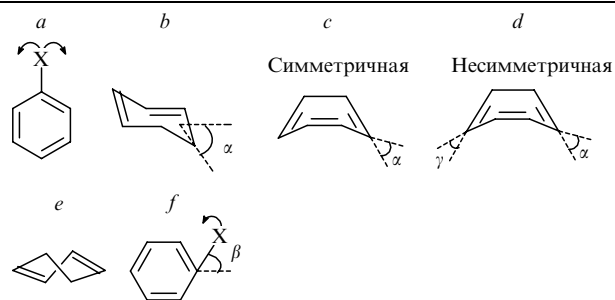
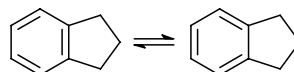


Рис. 4. Искажения валентных углов в производных бензола.

a — в плоскости кольца; *b–f* — внеплоскостные искажения: *b* — кресло, *c* — симметричная ванна, *d* — несимметричная ванна, *e* — твист, *f* — отклонение связи C—X от плоскости кольца. Отмечены углы, характеризующие степень искажения.[§]

1. Изменения валентных углов в плоскости бензольного кольца

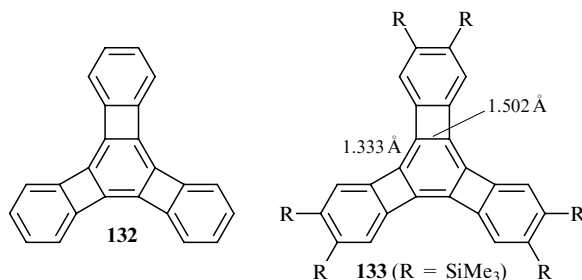
Валентные углы C—C—X при атомах углерода бензольного кольца могут заметно отклоняться от идеального значения 120°. Такие искажения возможны, в частности, при аннелировании к бензолу малых циклов. Миллс и Никсон²⁵² постулировали, что аннелирование циклопентана к бензолу смещает равновесие между двумя структурами Кекуле.



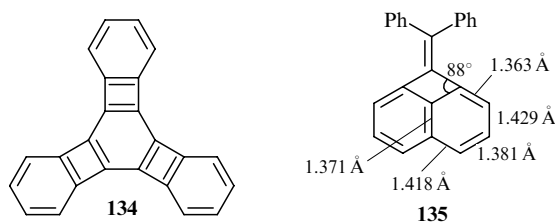
Положение о существовании равновесия между двумя структурами Кекуле в производных бензола впоследствии было признано ошибочным,⁵⁰ однако локализация двойных

§ Обозначения углов использованы только в данном разделе.

связей, индуцированная аннелированием напряженных циклов, была обнаружена.²⁵³ Первым экспериментальным доказательством этого явления стал синтез циклогексатриенов **132** и **133**.²⁵⁴

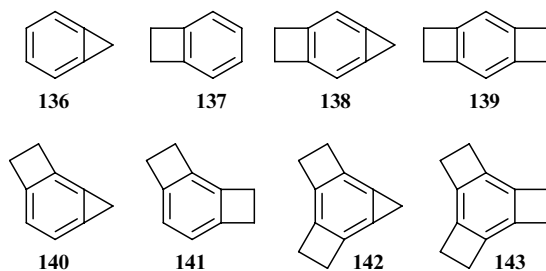


Структурно охарактеризованное (РСА) соединение **133** содержит заметно альтернирующие связи в центральном кольце. Необычно легкое гидрирование этого кольца в соединении **132** косвенно также указывает на значительную локализацию двойных связей.²⁵⁵ Опубликованы термодинамические данные, касающиеся этой реакции.²⁵⁶ Однако в случае подобных соединений локализация двойных связей может быть объяснена меньшим вкладом в резонансный гибрид структуры **134** с циклобутадиеновыми кольцами, обладающими антиароматичностью. Расчеты (B3LYP/6-31G*) показали, что именно эффект локализации связей вследствие аннелирования, а не иные π -эффекты (ароматичность – антиароматичность), определяет структуру подобных соединений.²⁵⁷



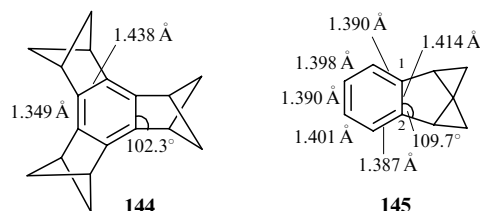
Выраженное альтернирование связей, согласно данным РСА,²⁵⁸ обнаружено в молекулах производного нафталина **135**. Значения валентных углов у атомов углерода в периположениях нафталинового цикла, входящих одновременно и в четырехчленное кольцо, сильно отличаются от 120° .

Альтернирование простых и двойных связей ожидалось обнаружить в дегидроциклобута- и циклопропабензолах. Провести синтез и РСА таких напряженных соединений, как **136**–**143**, оказалось очень сложно. Неожиданностью стало то, что в молекулах этих соединений не было обнаружено заметного альтернирования связей.²⁵⁹



Этим результатам, с одной стороны, противоречат расчеты (MP2/3-21G, HF/6-31G*) модельных систем (молекул бензола с искаженными валентными углами C–C–H), в соответствии с которыми уменьшение угла C–C–H до 90° сопровождается выраженной локализацией двойных свя-

зей.²⁶⁰ Однако, с другой стороны, обнаружено выраженное альтернирование связей в бензоле, аннелированном к бициклическим фрагментам. В наиболее напряженной молекуле соединения такого типа — трис(тетрагидробицикло[2.1.1]гекса)бензола (**144**) — сначала с помощью расчетов *ab initio* (6-31G(D)(LDF)),²⁶¹ (MP2/6-31G(D)),²⁶² а затем и методом РСА²⁶³ выявлено заметное альтернирование связей. Угол C–C–C в структуре **144** составляет 102.3° (что значительно меньше 120°). Причина наблюдаемого альтернирования связей в структуре **144** в настоящее время обсуждается.

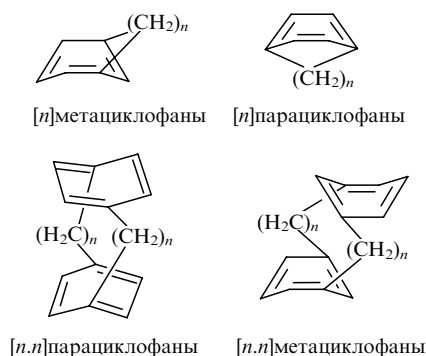


Возможно, альтернирование вызвано напряжением в молекуле **144**, приводящим к удлинению связей в бензольном кольце, по которым аннелированы бициклические фрагменты. Аналогичный эффект наблюдали для соединения **145**.¹⁰¹

2. Внеплоскостные искажения бензольного кольца

а. Соединения с бензольными кольцами в «конформации» ванна

Среди соединений, в молекулах которых бензольные кольца искажены до конформации ванна циклогексанового кольца, прежде всего следует отметить циклофаны.²⁶⁴ В последние годы напряженные молекулы мета-, пара- ([*n*]- и [*n,n*]-) циклофанов интенсивно изучают. Синтез и свойства этих соединений подробно рассмотрены в обзорах^{265–268}.



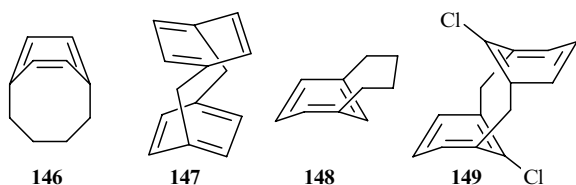
Интерес к таким соединениям, как и к описанным выше производным бензола **133**–**143** (циклобута- и циклопропабензолы можно рассматривать как [*n*]ортоциклофаны), отчасти обусловлен дискуссией о природе ароматичности.

В случае [*n*]парациклофанов бензольное кольцо не испытывает напряжения при $n = 9$, однако при уменьшении длины мостика цикл становится неплоским, причем искажается также экзоциклическая связь C–C: она отклоняется от плоскости двух примыкающих к ней связей бензольного кольца (см. рис. 4, определение углов α и β , характеризующих эти искажения). Аналогичные искажения бензольных колец [*n*]метациклофанов наблюдаются при $n \leq 7$. В [*n,n*]пара- и -метациклофанах бензольные кольца заметно отклоняются от плоской конфигурации при $n \leq 3$.

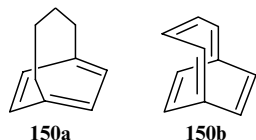
[2.2]Метациклофан синтезирован еще в 1899 г.,²⁶⁹ а [2.2]парациклофан — в 1949 г.²⁷⁰ путем замыкания мостика. Для гомологов с меньшими значениями n , а также для

[*n*]парациклофанов с $n \leq 7$ и [*n*]метациклофанов с $n \leq 6$ этот классический подход непригоден. Современные синтезы циклофанов с малыми *n* включают на основной стадии изомеризацию соответствующим образом замещенных валентных изомеров бензола. Таких изомеров может быть шесть (если комбинировать только фрагменты СН и не рассматривать заряженные частицы).²⁶⁷ Разные исследовательские группы использовали четыре изомера,²⁷¹ чаще всего производные 3,3'-бициклопропенила.²⁶⁵

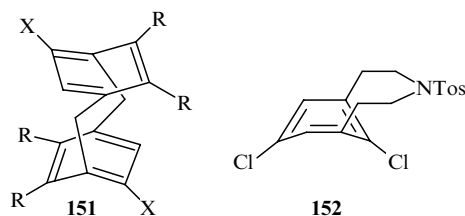
Уменьшение длины мостика в молекулах циклофанов приводит к резкому росту их реакционной способности. Незамещенные циклофаны с наименьшими значениями *n* (с насыщенным мостиком), известные в настоящее время, — [4]парациклофан (**146**),^{272, 273} [1.1]парациклофан (**147**)²⁷⁴ — удалось стабилизировать только в инертных матрицах при низких температурах, а [4]метациклофан (**148**),²⁷⁵ и чрезвычайно нестабильное производное [1.1]метациклофана — соединение **149** (см.²⁷⁶) — зарегистрированы как короткоживущие интермедиаты.



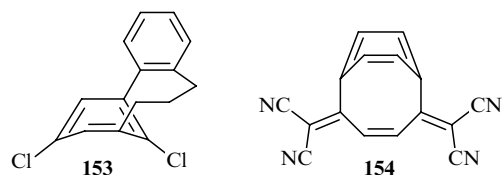
Синтезирован также исключительно нестабильный и, по-видимому, наиболее напряженный из известных [*n*]парациклофанов — бицикло[4.2.2]декапентаен.²⁷⁷ Результаты экспериментальных и теоретических исследований (MP2, с учетом электронной корреляции)²⁷⁸ свидетельствуют о получении соединения со структурой **150a**, имеющего более низкую энергию, чем другой изомер (**150b**).



Для подробного исследования химических и спектральных свойств, а также структуры подобных соединений необходимо, чтобы они были стабильны в условиях, используемых при этих исследованиях. Достаточная стабилизация была достигнута при введении в бензольное кольцо акцепторных заместителей или объемистых групп, экранирующих наиболее реакционноспособные центры — мостиковые атомы углерода. Среди известных стабилизированных производных циклофанов в наибольшей степени искаженные



R = CH₂SiMe₃, X = CONMe₂, Tos — *n*-толуолсульфонил.

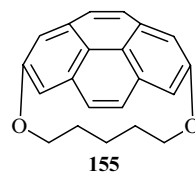


бензольные кольца имеют молекулы соединений **151–154**.^{279–282}

Для соединений **151** и **152** получены рентгеноструктурные данные. О значительном искажении бензольного кольца свидетельствуют значения углов α и β : в молекуле **151** $\alpha = 25.6^\circ$ и 24.3° , $\beta = 26.8^\circ$ и 22.9° , а в молекуле **152** параметры еще больше: $\alpha = 27.4^\circ$, $\gamma = 12.3^\circ$, $\beta_{\max} = 48.7^\circ$. Расстояние между противоположными мостиковыми атомами углерода в циклофановом производном **151** составляет 2.376(5) Å. Несмотря на столь сильное искажение ароматических циклов, альтернирования связей в соединениях **151** и **152** обнаружено не было и значения длин связей лежат в пределах, характерных для ненапряженных производных бензола.

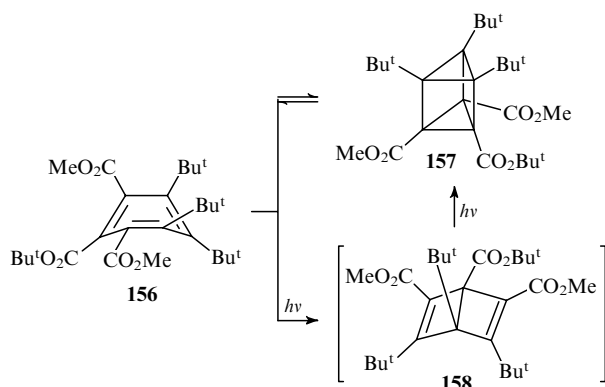
О наличии делокализации электронов π -связей свидетельствуют также исследования методом спектроскопии ЯМР напряженных циклофанов, в том числе соединений **153** и **154**. Сигналы ядер ¹H и ¹³C находятся в областях химических сдвигов, типичных для ароматических соединений. Таким образом, несмотря на значительные искажения, напряженные молекулы циклофанов все же можно считать ароматическими. Система π -связей в этих соединениях является скорее «наблюдателем», а не «распорядителем» и адаптируется к изменениям остова σ -связей, что подтверждено расчетами *ab initio* напряженных [*n*]метациклофанов.²⁸³ Искращения бензольного кольца вплоть до $\alpha = 30^\circ$ не сопровождаются заметным альтернированием связей. Эти выводы, как может показаться, противоречат данным о химических свойствах напряженных циклофанов, прежде всего об их способности исключительно легко вступать в реакции Дильса–Альдера и нуклеофильного замещения.²⁶⁶ Однако это кажущееся противоречие: необходимо принять во внимание что молекулы соединений с неплоскими бензольными кольцами обладают значительной энергией напряжения. Их реакции сопровождаются ослаблением напряжения, что и является движущей силой химических превращений.²⁶⁵

Искаженные бензольные кольца служат структурными блоками фуллеренов, поэтому исследования напряженных циклофанов имеют отношение и к химии фуллеренов. Особый интерес вызвал синтез соединений с аннелированными неплоскими ароматическими кольцами — фрагментами фуллеренов,²⁸⁴ таких как 1,7-диокса[7](2,7)пиренофан (**155**).²⁸⁵ В соответствии с рентгеноструктурными данными остаток пирена в этом соединении искажен больше, чем аналогичный фрагмент в фуллерене C₇₀, — плоскости аннелированных бензольных колец образуют угол 109.2°.



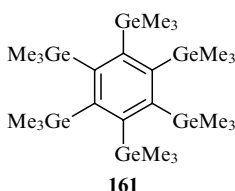
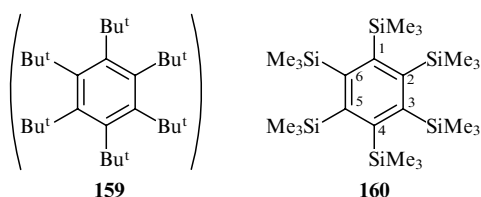
В заключение следует отметить, что искажения бензольных колец до «конформации» ванна наблюдаются не только в циклофанах. У молекул 1,2,3-тризамещенных производных бензола такая конформация ведет к уменьшению стерического напряжения, если заместители достаточно объемисты. Согласно анализу структур КБСД, наиболее искаженное бензольное кольцо среди производных бензола с объемистыми заместителями в 1,2,3-положениях, имеет молекула **156**.²⁸⁶ Значения углов $\alpha = 30.1^\circ$, $\gamma = 11.6^\circ$, $\beta_{\max} = 16.4^\circ$ сравнимы со значениями таких углов в производном циклофана **152**. Тем не менее в соединении **156** локализация двойных связей также не проявляется. Значительная энергия напряжения **156** обуславливает необычную реакционную способность этого соединения и, прежде всего, склонность к изомеризации в призмат **157** (с промежуточным образованием соответ-

ствующего производного бензола Дьюара (**158**)), в котором стерическое отталкивание *трет*-бутильных групп меньше по сравнению с таковым в соединении **156**.



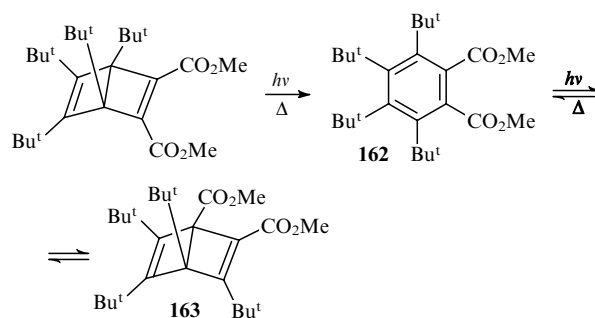
б. «Конформации» твист и кресло бензольных циклов

Вследствие стерического отталкивания объемистых заместителей бензольное кольцо может иметь «конформации» кресло и твист. Согласно расчетам, «конформацию» кресло можно наблюдать в бензольном кольце гекса-*трет*-бутилбензола (**159**).²⁸⁷ Это соединение пока не синтезировано, но известны его менее напряженные силлил- (см.²⁸⁸) и гермил-содержащие²⁸⁷ аналоги **160** и **161**.

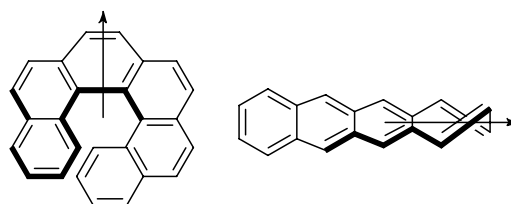


Рентгеноструктурный анализ соединения **160** показал, что четыре атома углерода бензольного кольца (C(1), C(3), C(4), C(6)) располагаются примерно в одной плоскости, тогда как атом C(2) находится выше этой плоскости на ~ 0.1 Å, а атом C(5) — ниже на ~ 0.1 Å. Среднее значение двугранного угла C—C—C составляет 9.8° , а связь C—Si отклоняется от плоскости примыкающих к ней связей бензольного кольца на 22.2° . Несмотря на значительные искажения валентных углов, сравнимые с искажениями в молекулах **151**–**154**, бензольное кольцо имеет характерные для ароматических соединений длины связей. Анализ спектральных свойств соединения **160** позволяет считать его ароматическим, но с необычно высокой для ароматических соединений реакционной способностью. Молекула **160**, аналогично молекуле **156**, легко перегруппировывается при облучении в производное бензола Дьюара — гексакис(триметилсилил)бицикло[2.2.0]гекса-2,5-диен (дальнейшего [2+2]-циклоприсоединения с образованием замещенного призмана не наблюдали). Перегруппировка соединения **160** при нагревании приводила к разрыву бензольного кольца — был выделен 1,1,3,4,6,6-гексакис(триметилсилил)-1,2,4,5-гексатетраен. Интересно, что производное бензола **162** с четырьмя *трет*-бутильными группами в смежных положениях является термодинами-

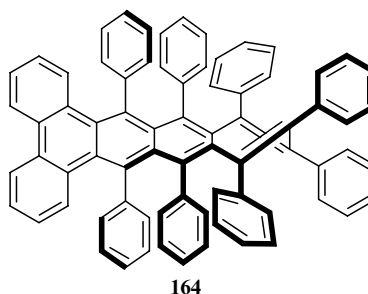
чески менее стабильным, чем изомер **163** — производное бензола Дьюара.²⁸⁹



«Конформацию» твист бензольного кольца наблюдали в молекулах конденсированных ароматических соединений. Типичные молекулы таких соединений содержат ароматическую поликонденсированную систему, закрученную в спираль, ось которой перпендикулярна либо параллельна плоскостям бензольных колец.

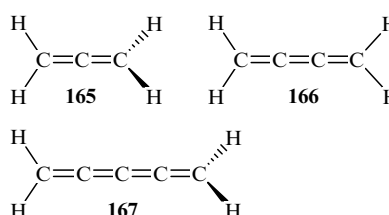


В молекуле **164** угол между концевыми связями линейной полибензольной системы составляет 105° . Несмотря на стерические напряжения, соединение **164** чрезвычайно стабильно: при нагревании до 400°C оно не разлагается.²⁹⁰



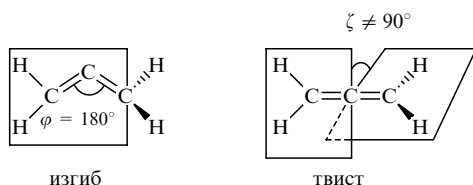
IX. Искажения системы кумулированных двойных связей

Кумулены — углеводороды, содержащие две (или больше) двойные связи с общими атомами углерода. Ненапряженные молекулы кумуленов, например, таких как аллен (1,2-пропадиен) (**165**), 1,2,3-бутатриен (**166**) и 1,2,3,4-пентатетраен (**167**), имеют линейный углеродный остов при кумулированных двойных связях. Четыре заместителя расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях (четное число куму-

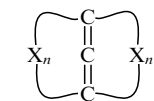


лированных двойных связей) или в одной плоскости (нечетное число таких связей).

Искажение кумуленов может включать изгиб и скручивание (твист) линейной системы связей. Например, для аллена эти искажения имеют следующий вид:



Ниже рассмотрены только производные аллена и 1,2,3-бутатриена, в которых кумулированные двойные связи входят в состав цикла. В молекулах таких соединений кумуленовый фрагмент изогнут, причем в алленах также всегда наблюдается и искажение типа твист. Свойства напряженных циклических алленов проанализированы в нескольких обзорах (см., например,^{291,292}). Работ, посвященных синтезу и исследованию свойств соединений, в молекулах которых преобладает только искажение твист, например $[n,n]$ битвиналенов, немного. В известных битвиналенах значение угла ζ между плоскостями, образованными заместителями при концевых атомах $C(sp^2)$ незначительно отклоняется от 90° .^{293,294}



$[n,n]$ битвиналены

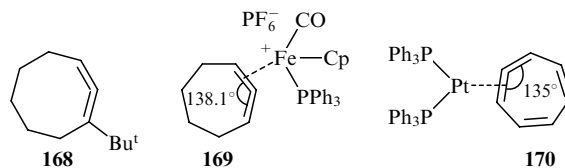
Даже ненапряженные молекулы кумуленов очень реакционноспособны (в реакциях с их участием легко образуются стабилизированные интермедиаты).²⁹⁵ Искажения молекул приводят к возрастанию реакционной способности и даже к качественному изменению химических свойств кумуленов.

1. Напряженные циклические аллены

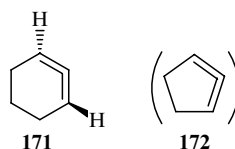
Если алленовый фрагмент входит в состав карбоцикла, число атомов в котором не превышает 10, он неизбежно изгибается и, кроме того, заместители стремятся расположиться в одной плоскости, что соответствует твист-искажению. Модельные расчеты показали, что оба эти типа искажений взаимосвязаны: оптимизация искусственно изогнутой системы двух кумулированных двойных связей приводит к ее скручиванию.²⁹⁶ Энергия напряжения молекул циклических алленов понемногу возрастает вплоть до $\varphi = 20^\circ$ (на ~ 4 ккал·моль⁻¹, согласно расчетам методом SCF/4-31+G),²⁹⁷ однако далее резко увеличивается.

Даже небольшие искажения углов в молекулах алленов приводят к значительному увеличению их и без того высокой реакционной способности, прежде всего склонности к полимеризации. 1,2-Циклооктадиен, энергия напряжения молекулы которого, согласно расчетам, составляет всего 14 ккал·моль⁻¹, выделить в чистом виде пока не удастся.²⁹¹ Объемистые заместители у двойных связей обеспечивают кинетическую стабилизацию алленов; карбоциклическим алленом с наименьшим размером цикла, изолированным при комнатной температуре, является *трет*-бутильное производное 1,2-циклооктадиена **168**.²⁹⁸ В комплексах металлов стабилизирован циклический аллен с еще меньшим размером цикла — 1,2-циклогептадиен. Для соединения **169** получены рентгеноструктурные данные,²⁹⁹ свидетельствующие о значительном искажении (изгиб и твист) алленового фрагмента. Среди подобных комплексов металлов, структурные данные

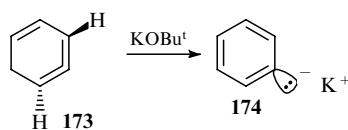
для которых депонированы в КБСД, наибольшим изгибом алленового фрагмента характеризуется молекула соединения **170**, в которой угол φ составляет 135° (см.³⁰⁰).



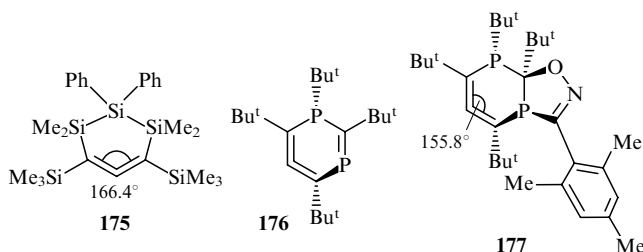
1,2-Циклогексадиен (**171**) известен с 1968 г.: авторы работы³⁰¹ наблюдали это соединение как короткоживущий интермедиат. Впоследствии оно было зарегистрировано методом ИК-спектроскопии в аргонной матрице при 11–170 К.³⁰² К настоящему времени соединение **171** хорошо изучено; в соответствии с результатами расчетов угол φ в нем составляет 138° (MINDO) или 134.8° (HF/6-31G**).²⁹¹ Попытки синтезировать 1,2-циклопентадиен (**172**) пока не увенчались успехом.³⁰³



Достаточно подробно изучен циклогекса-1,2,4-триен («изобензол») (**173**).³⁰⁴ Получены доказательства, что при депротонировании соединения **173** образуется фенил-анион (**174**).³⁰⁵

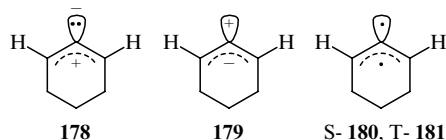


Синтезированы стабильные шестичленные гетероциклические соединения, содержащие 1,2-диеновый фрагмент, в состав которых входят два или три гетероатома — кремния или фосфора. Циклический аллен **175** имеет менее искаженный алленовый фрагмент, чем шестичленный карбоцикл **171**, однако он стабилен, что позволило исследовать его методом PCA.³⁰⁶ Согласно рентгеноструктурным данным, алленовый фрагмент изогнут ($\varphi = 166.4^\circ$), а угол ζ между плоскостями Si–C(1)–C(2) и Si–C(3)–C(2) равен 64.6° . Среди стабилизированных циклических соединений наиболее искаженную 1,2-диеновую группировку содержит дифосфазобензол **176**, производное которого — соединение **177** — исследовано методом PCA.³⁰⁷

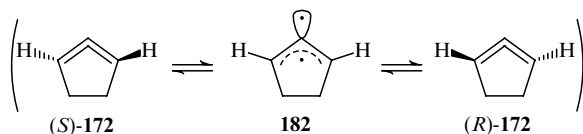


Значения углов φ (155.8°), ζ (40.7°) в молекуле **177** существенно отклоняются от идеальных (180° и 90° соответственно), и только стерическое экранирование центрального фрагмента, создаваемое *трет*-бутильными группами, обуславливает сравнительно низкую реакционную способность соединения **177**.

Данные современных исследований позволяют составить представление о структуре и электронном строении высоконапряженных алленов. Можно предположить несколько вариантов их пространственной и электронной структуры. Например, для 1,2-циклогексадиена помимо хирального аллена **171** возможны также структуры с плоским фрагментом HC(1)C(2)H и расположенной в плоскости этого фрагмента несвязывающей sp^2 -гибридизованной орбиталью — цвиттер-ионы **178**, **179**, а также синглетный (**180**) или триплетный (**181**) бирадикал.



Расчеты (MCSCF/3-21G (см.³⁰⁸) и HF/6-31G* (см.³⁰⁹)) и экспериментальные данные^{302, 309, 310} свидетельствуют в пользу неплоской хиральной структуры, по крайней мере в 1,2-циклопентадиене и 1,2-циклогексадиене. Рассчитанный угол τ при каждой из двойных связей составляет $\sim 20^\circ$ — этого достаточно для эффективного перекрывания p -орбиталей.³⁰⁹ Для 1,2-циклопентадиена **172** расчеты *ab initio* (STO, MP2/3-21G) предсказывают довольно низкий энергетический барьер рацемизации (возможно, протекающей с промежуточным образованием синглетного бирадикала **182**) — 2–5 ккал·моль⁻¹ (см.³¹¹). Такое низкое значение лежит в пределах ошибки методов расчета, поэтому необходимы экспериментальные данные для проверки результатов теоретических исследований.

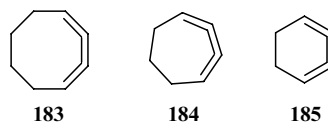


Что касается химических свойств циклических алленов, то прежде всего следует отметить их повышенную склонность вступать в реакции циклоприсоединения, которые были использованы в экспериментах по «перехвату» короткоживущих соединений, подобных 1,2-циклогексадиену. Напряженные аллены вступают в реакцию Дильса–Альдера даже с диенами, характеризующимися исключительно низкой реакционной способностью. Такие реакции региоселективны и эндостереоселективны, однако в случае хиральных алленов диастереоселективность не наблюдалась. Объяснить этот факт помогли результаты расчетов *ab initio* (B3LYP/6-31G*),³¹² которые показали, что в данном случае механизм циклоприсоединения с участием бирадикалов более предпочтителен, чем синхронный механизм.

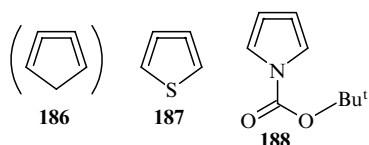
2. Циклические бутатриены

Ненапряженный 1,2,3-бутатриеновый фрагмент может быть включен в карбоцикл с числом атомов углерода, превышающим 10. Сужение цикла приводит к изгибу линейной системы связей C=C=C=C, что вызывает регибридизацию атомов углерода и значительное повышение реакционной способности. Предварительные экспериментальные результаты показали,³¹³ что среди простейших циклических 1,2,3-бутатриенов минимальный размер цикла, при котором возможно выделение соединения при комнатной температуре, у 1,2,3-циклооктатриена (**183**). Гомологи с меньшим размером цикла — 1,2,3-циклопентатриен³¹⁴ (**184**) и изомер бензола, 1,2,3-циклогексатриен³¹⁵ (**185**) — представляют собой высококорреакционноспособные короткоживущие интермедиаты;

были выделены лишь продукты их циклоприсоединения к диенам.

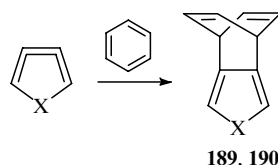


1,2,3-Циклопентатриен (**186**) к настоящему времени не получен, однако его гетероциклические аналоги — 3,4-дидегидро-1H-тиофен (**187**)³¹⁶ и 1-*трет*-бутоксикарбонил-3,4-дидегидро-1H-пиррол (**188**)³¹⁷ — синтезированы, и их химические свойства изучены с помощью реакций «перехвата».



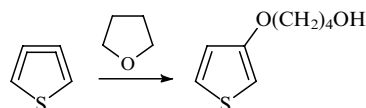
Соединение **187**, несмотря на его высокую реакционную способность, было получено и идентифицировано без особых затруднений. В то же время высокая реакционная способность гетероциклического триена **188** стала серьезным препятствием при попытках доказать его существование. Среди известных к настоящему времени напряженных бутатриенов геометрия системы связей C=C=C=C наиболее сильно отклоняется от линейной в молекуле **188**.³¹⁷

Циклические 1,2,3-бутатриены, как и высоконапряженные аллены, легко вступают в реакции циклоприсоединения. Иллюстрацией высокой реакционной способности соединений **187** и **188** может служить их взаимодействие с бензолом, в результате которого образуются циклоаддукты **189** и **190**.



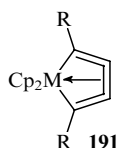
X = S (**189**), NCO₂Bu^t (**190**).

Предполагалось, что регибридизация атомов углерода изогнутой системы связей C=C=C=C может привести (как при пирамидализации двойных связей, см. выше) к проявлению таких свойств соединений **187** и **188**, которые обычно характерны для радикалов. В подтверждение этому авторы статьи³¹⁶ привели реакцию гетероциклического триена **187** с тетрагидрофураном.



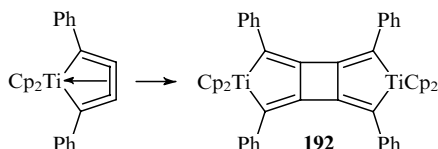
Однако возможен и ионный механизм этой реакции. Выше на примере кубена было показано, что даже в случае очень сильной пирамидализации атомов углерода двойной связи олефины не проявляют свойств бирадикалов. Поэтому вывод о том, что соединения **187** и **188** представляют собой бирадикалы, кажется маловероятным и требует дальнейшего анализа.

Среди выделенных и структурно охарактеризованных циклических бутатриенов остановимся на металлоцикломуленах (**191**), пятичленное кольцо которых содержит 1,2,3-бутатриеновый фрагмент и металл (титан или цирконий).³¹⁸



M = Ti, R = Bu^t, Ph; M = Zr, R = Bu^t.

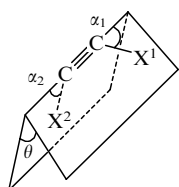
Устойчивость соединений типа **191** объясняют их дополнительной стабилизацией за счет координации центральной двойной связи к металлу. Такая координация меняет электронное строение кумуленов, однако несмотря на это для некоторых из комплексов **191** наблюдалась реакция димеризации с образованием радиалена (**192**).³¹⁹



Данная реакция характерна и для чисто органических напряженных кумуленов.³²⁰ Металлоциклокумулены исследованы методом РСА. Полученные данные свидетельствуют об удлинении центральной двойной связи, а также о значительном отклонении от линейной геометрии кумуленового фрагмента: угол φ меняется в интервале от 147° до 150°.

Х. Изгиб системы связей $X^1-C\equiv C-X^2$

Ненапряженный фрагмент $X^1-C\equiv C-X^2$ линейный. Отклонения валентных углов при атомах углерода от 180° близки к аналогичным отклонениям в молекулах алленов и бутатриенов. Геометрические искажения фрагмента $X^1-C\equiv C-X^2$ можно охарактеризовать изменениями углов α_1 , α_2 и θ .



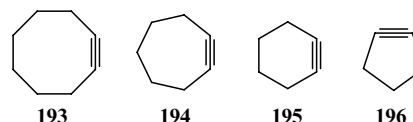
Ниже будет обсужден *цис*- ($\theta = 0^\circ$) и *транс*- ($\theta = 180^\circ$) изгиб. Отметим, что во всех без исключения органических соединениях с напряженной тройной связью реализован именно *цис*-изгиб. Расчеты показали, тем не менее, что на *транс*-изгиб требуется меньше энергии, чем на *цис*-изгиб (подобно тому, как *анти*-пирамидализация двойной связи энергетически выгоднее *син*-пирамидализации).²³⁴ Вероятно, меньшей энергией переходного состояния, содержащего *транс*-изогнутый фрагмент с тройной связью, можно объяснить преимущественную *транс*-атаку молекул алкинов нуклеофильными реагентами. Экспериментально проверить данную гипотезу пока не удалось: органические молекулы с *транс*-изогнутым фрагментом $X^1-C\equiv C-X^2$ к настоящему времени не синтезированы.

1. *цис*-Изгиб

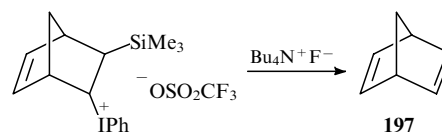
Единственным известным способом реализации *цис*-изгиба является введение фрагмента $X^1-C\equiv C-X^2$ в цикл или полициклический каркас.^{292,321} Этот фрагмент изогнут в карбоциклических алкинах с числом атомов углерода, не превышающим 10. Первым среди напряженных циклических алкинов синтезирован в 1938 г. циклооктин (**193**),³²² в чистом

виде он выделен авторами работы³²³. Открытым остается пока вопрос о минимальном размере цикла (точнее, о максимальном угле α , если анализировать не только карбоциклы) в соединениях рассматриваемого типа.

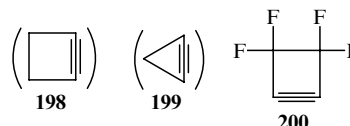
Циклооктин — карбоциклический алкин с наименьшим размером цикла — стабилен при комнатной температуре. Циклогептин (**194**) полимеризуется менее чем за 1 мин даже при -25°C в разбавленных растворах (при -76°C стабилен в течение нескольких часов).³²⁴ Гомологи с еще меньшими размерами циклов — циклогексин (**195**)^{325,326} и циклопентин (**196**)^{327–333} — являются очень реакционноспособными. Они зафиксированы как интермедиаты и изучены в инертных матрицах.



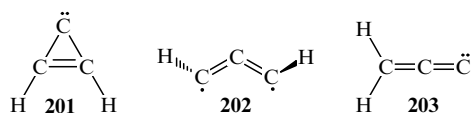
Высоконапряженные молекулы **194–196** можно получить с помощью реакций элиминирования и циклоэлиминирования, а также путем перегруппировок карбенов.³²¹ Эффективной оказалась реакция элиминирования из соответствующих предшественников — гипервалентных соединений иода.³³⁴ С помощью этой реакции удалось получить, возможно, самую напряженную, как показали расчеты (MP2/6-31G*), карбоциклическую молекулу с изогнутым фрагментом $C-C\equiv C-C$ — молекулу бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-5-ина (**197**).³³⁵



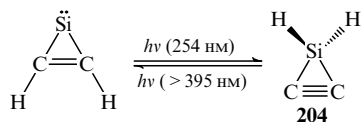
Циклобутин (**198**) и циклопропин (**199**) к настоящему времени не удалось синтезировать. Результаты расчетов (MCSCF(4,4)/6-31G*, MP4/6-31G*/MP2/6-31G*) свидетельствуют об исключительной склонности соединения **198** к перегруппировке в циклопропилендиметилен,³³⁶ что вероятно, и делает это соединение «неуловимым». К настоящему времени экспериментально доказано существование перфторциклобутина (**200**) как интермедиата, возможно, более стабильного, чем **198**.³³⁷ Получены комплексы металлов с циклобутином, выступающим в качестве двухэлектронного лиганда, однако сам циклобутин не был интермедиатом в синтезе этих комплексов.^{338,339}



Структура циклопропина (в отличие от циклобутина) не соответствует минимуму на ППЭ, рассчитанной даже с помощью современных квантово-химических методов (таких как SCF, TCSCF, CISD, TC-CISD/DZP; CCSD(T)/TZ(2df,2dp)).³⁴⁰ Циклопропин — единственный изомер C_3H_2 , который еще не получен. Три других изомера — циклопропенилиден (**201**), пропаргилен (**202**) и пропадиенилиден (**203**) — синтезированы и исследованы в инертных матрицах.³⁴¹ Надо отметить, что изучением поверхности потенциальной энергии C_3H_2 стали заниматься, в частности, из-за того, что молекулы **201** (см.^{342,343}) и **203** (см.³⁴⁴) были обнаружены в межзвездном пространстве.

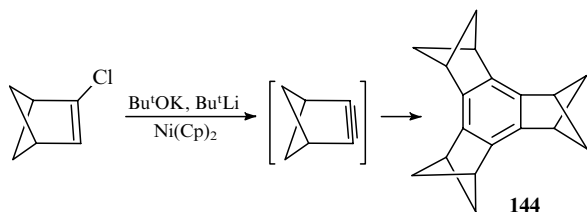


Майер с соавт.^{345, 346} синтезировал гетероаналог циклопропина — силациклопропин (**204**).

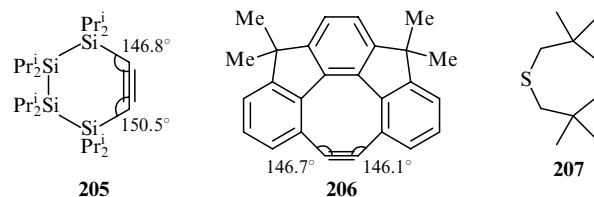


Идентификация соединения **204** противоречила опубликованным ранее результатам расчетов (SCF/DZ), указывающим на то, что структура силациклопропина обладает свойствами седловой точки, а не минимума на ППЭ.³⁴⁷ Майер с соавт. с помощью расчетов более высокого уровня (MP2/6-31G**) показал, что структура **204** все же отвечает свойствам локального минимума на ППЭ, однако полученные частоты ИК-поглощения несколько отличались от экспериментально наблюдаемых. Только в работе³⁴⁰ получены частоты колебаний, на основании которых идентифицировали соединение **204**. В очередной раз была продемонстрирована необходимость использования современных квантово-химических методов для предсказания свойств таких напряженных молекул, как **204**. Различие в стабильности циклопропина и силациклопропина можно объяснить разностью энергий соответствующих молекул карбенов — силалпропаденилиденов $\text{C}=\text{C}=\text{X}\text{H}_2$ ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}$), предположительно образующихся при распаде соединения **199** или **204**. Энергия такой частицы при $\text{X} = \text{Si}$ выше энергии исходной молекулы **204**, а в случае $\text{X} = \text{C}$ расчеты дают противоположный результат.³⁴⁶

Циклоалкины с изогнутой системой связей $\text{X}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}^2$ склонны к реакциям присоединения электрофилов, нуклеофилов и радикалов.³²¹ Процессы циклоприсоединения и олигомеризации с ними также идут значительно легче, чем с ненапряженными алкинами. Например, если для циклотримеризации ненапряженных алкинов необходимы катализаторы (соединения переходных металлов), то аналогичная реакция в случае циклических напряженных алкинов идет легко и в их отсутствие. Более того, обнаружение производных бензола в продуктах реакции элиминирования производных циклических олефинов может служить доказательством образования высоконапряженных алкинов как интермедиатов.³⁴⁸ В реакции тримеризации было получено обсуждавшееся выше производное бензола с аннелированными бициклическими фрагментами (**144**).



Циклические алкины, стабильные благодаря наличию объемистых заместителей в α -положении к связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (как, например, в молекуле **205**, см.²⁹²) или аннелированию бензольных колец (например, как в молекуле **206** (см.³⁴⁹)), изучены методом РСА. Поиск в КБСД показал, что в молекулах с наибольшими отклонениями геометрии фрагмента $\text{X}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}^2$ от линейной, значения углов α_1 и α_2 составляют $\sim 30^\circ$.

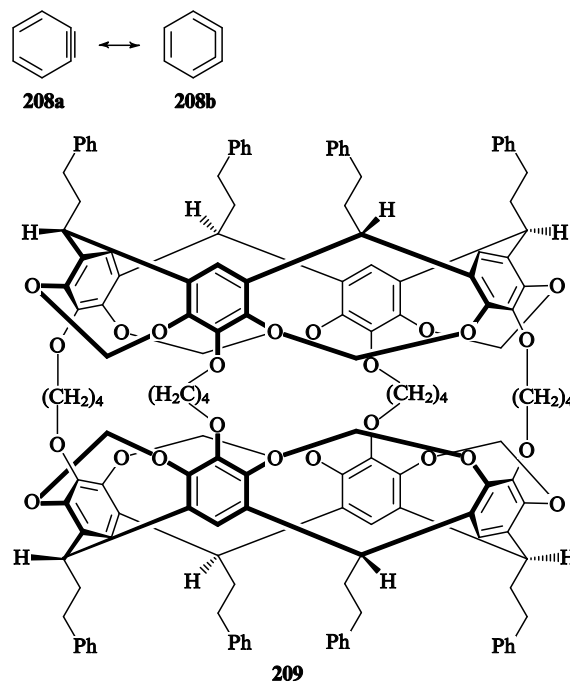


Структура **207** была изучена методом дифракции электронов в газовой фазе.^{350–352}

Углы α_1 и α_2 в молекуле **207** равны 34.2° и 30.7° , что несколько больше, чем в соединениях **205** и **206**. Длины связей $\text{C}\equiv\text{C}$ в соединениях **205** и **207**, несмотря на значительные искажения валентных углов, остаются в пределах, характерных для нециклических линейных алкинов. Лишь в некоторых случаях (например, для молекулы **206**) отмечена удлинённая тройная связь — $1.20\text{--}1.23\text{ \AA}$.

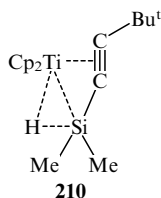
В заключение остановимся на новом оригинальном способе стабилизации напряженных молекул и реакционноспособных интермедиатов, позволяющем получать для них спектроскопические данные в растворах при комнатной температуре. Идея этого подхода состоит в генерировании нестабильных молекул внутри «молекулярных сосудов» — карцерандов и гемикарцерандов. Таким образом удалось зафиксировать циклобутadien³⁵³ и 1,2-дегидробензол (**208**).^{354, 355} Автор работы³⁵⁴ попытался ответить на вопрос: к чему отнести молекулу **208** — к напряженным алкинам или к изогнутым кумуленам? 1,2-Дегидробензол был получен при облучении ультрафиолетовым светом бензоциклобутендиона внутри гемикарцеранда (**209**). Для стабилизированного таким образом соединения **208** удалось зафиксировать спектры ЯМР ^1H и ^{13}C до того, как оно прореагировало с молекулой «хозяином».

На основании анализа спектров ЯМР был сделан довольно неожиданный вывод: спектральные данные лучше всего описывают резонансный гибрид двух структур — **208a** и **208b** с доминирующим вкладом структуры **208b**. Такая трактовка, однако, противоречит результатам других работ (см., например, статью³⁵⁶).



2. транс-Изгиб

Синтезировать молекулу с транс-изогнутым фрагментом $X^1-C\equiv C-X^2$ непросто: недостаток заместителей у тройной связи не позволяет создать такой изгиб. Однако в комплексах металлов транс-изгиб алкинового лиганда может быть достигнут. Первый комплекс такого типа **210** был получен в 1995 г.³⁵⁷



К настоящему времени известен целый ряд подобных комплексов титана и циркония.³⁵⁸ В соединении **210** агостическое взаимодействие $Si\cdots H\cdots Ti$ обеспечивает транс-расположение заместителей у координированной к титану связи $C\equiv C$. Значения $\alpha_1 = 30.5^\circ$ (для $Si-C\equiv C$) и $\alpha_2 = 44.8^\circ$ (для $C-C\equiv C$) свидетельствуют о существенном искажении валентных углов у тройной связи. Однако надо отметить, что и координация металла сильно меняет свойства тройной связи, например в комплексе **210** ее длина увеличена до 1.275(9) Å.

Автор выражает благодарность профессорам М.Ю.Корнилову, Р.Р.Костинову, а также коллегам С.П.Вережкину, В.В.Бурлакову и В.И.Тарарову за критические замечания, поправки и помощь в подготовке рукописи, а также коллег-математику О.Б.Пихурко за консультацию и помощь в решении математических проблем. Автор особенно признателен члену-корреспонденту РАН М.Ю.Антипину за конструктивную критику и обсуждение рукописи. Обзор написан при финансовой поддержке фонда Александра фон Гумбольдта (Германия).

Литература

1. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. (Ed. L.E.Sutton). Chemical Society, London, 1965
2. F.H.Allen, O.Kennard, D.G.Watson, L.Brammer, A.G.Orpen, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987)
3. E.Osawa. In *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes*. (Eds S.Patai, Z.Rappaport). Wiley, New York, 1992. P. 79
4. F.H.Allen, S.E.Garner. In *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups*. (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1994. P. 4
5. E.Eliel, S.H.Wilen. *Stereochemistry of Organic Compounds*. Wiley, New York, 1994
6. A.R.Leach. *Molecular Modelling. Principles and Applications*. Longman, Harlow, 1996
7. W.H.Perkin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **16**, 1787 (1883)
8. W.H.Perkin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **17**, 54 (1884)
9. V.Meyer. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **180**, 192 (1876)
10. M.I.Page, A.Williams. *Organic and Bioorganic Mechanisms*. Longman, Harlow, 1997
11. Р.Р.Костинов. *Современные проблемы органической химии*, 34 (1987)
12. R.S.Atkinson, M.J.Grimshire, B.J.Kelly. *Tetrahedron*, **45**, 2875 (1989)
13. K.C.Nicolaou, E.J.Sorensen. *Classics in Total Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, 1996
14. J.F.Liebman, A.Greenberg. *Chem. Rev.*, **76**, 311 (1976)
15. A.Greenberg, J.F.Liebman. *Strained Organic Molecules*. Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978
16. STNR, <http://stn-international.del>
17. F.H.Allen, J.E.Davies, J.J.Galloy, O.Johnson, O.Kennard, C.F.Macrae, E.M.Mitchell, G.F.Mitchell, J.M.Smith, D.G.Watson. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **31**, 187 (1991)
18. H.-J.Quadbeck-Seeger, R.Faust, G.Knaus, A.Maelicke, U.Siemeling. *Chemie Rekorte: Menschen, Märkte, Moleküle*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999
19. P.v.R.Schleyer, J.E.Williams, K.R.Blanchard. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2377 (1970)
20. K.B.Wiberg. *Angew. Chem.*, **98**, 312 (1986)
21. F.Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, Weinheim, 1999
22. T.T.Tidwell. *Tetrahedron*, **34**, 1855 (1978)
23. B.D.Kybett, S.Carroll, P.Natalis, D.W.Bonnell, J.L.Margrave, J.L.Franklin. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 626 (1966)
24. D.R.Kirklin, K.L.Churney, E.S.Domalski. *J. Chem. Thermodyn.*, **21**, 1105 (1989)
25. В.В.Авдонин, Е.П.Кирпичев, Ю.И.Рубцов, Л.Б.Романова, М.Е.Иванова, Л.Т.Еременко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2472 (1996)
26. P.E.Eaton. *Angew. Chem.*, **104**, 1447 (1992)
27. H.-D.Beckhaus, S.Verevkin, C.Rüchardt, F.Diederich, C.Thilgen, H.-U.ter Meer, H.Mohn, W.Müller. *Angew. Chem.*, **106**, 1033 (1994)
28. W.Luef, R.Keese. *Top. Stereochem.*, **20**, 231 (1991)
29. A.J.Kirby, I.V.Komarov, N.Feeder. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7101 (1998)
30. W.Sander, A.Kirschfeld. In *Advances in Strain in Organic Chemistry. Vol. 4*. (Ed. B.Halton). JAI Press, London, 1995. P. 1
31. G.Maier, H.P.Reisenauer, T.Preiss, H.Pacl, D.Jürgen, R.Tross, S.Senger. *Pure Appl. Chem.*, **69**, 113 (1997)
32. R.Warmuth. *Eur. J. Org. Chem.*, 423 (2001)
33. G.Kaupp, J.Boy. *Angew. Chem.*, **109**, 48 (1997)
34. M.A.Flammer-ter Meer, H.-D.Beckhaus, K.Peters, H.-G.von Schnering, C.Rüchardt. *Chem. Ber.*, **118**, 4665 (1985)
35. В.Р.Полищук, М.Ю.Антипин, В.И.Бахмутов, Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Б.Л.Туманский, И.Л.Кнулянец. *Докл. АН СССР*, **249**, 1125 (1979)
36. B.Kahr, D.Van Engen, K.Mislow. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8305 (1986)
37. F.Toda, K.Tanaka, Z.Stein, I.Goldberg. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 177 (1996)
38. M.Ehrenberg. *Acta Crystallogr.*, **20**, 183 (1966)
39. G.Kaupp. *Liebigs Ann. Chem.*, 844 (1973)
40. T.R.Battersby, P.Gantzel, K.K.Baldrige, J.S.Siegel. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 845 (1995)
41. K.K.Baldrige, Y.Kasahara, K.Ogawa, J.S.Siegel, K.Tanaka, F.Toda. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6167 (1998)
42. C.H.Choi, M.Kertesz. *Chem. Commun.*, 2199 (1997)
43. K.K.Baldrige, T.R.Battersby, R.VernonClark, J.S.Siegel. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7048 (1997)
44. F.Toda, K.Tanaka, M.Watanabe, K.Tamura, I.Miyahara, T.Nakai, K.Hirotsu. *J. Org. Chem.*, **64**, 3102 (1999)
45. F.Toda. *Eur. J. Org. Chem.*, 1377 (2000)
46. A.Almenningen, B.Andersen, B.A.Nyhus. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1217 (1971)
47. J.F.Chiang, S.H.Bauer. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1614 (1970)
48. J.L.Adcock, A.A.Gakh, J.L.Pollitte, C.Woods. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3980 (1992)
49. W.Adcock, A.V.Blokhin, G.M.Elsey, N.H.Head, A.R.Krstik, M.D.Levin, J.Michl, J.Munton, E.Pinkhassik, M.Robert, J.M.Savéant, A.Shtarev, I.Stibor. *J. Org. Chem.*, **64**, 2618 (1999)
50. L.Pauling. *Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, New York, 1960
51. J.J.Novoa, P.Laufente, R.E.Del Sesto, J.S.Miller. *Angew. Chem.*, **113**, 2608 (2001)
52. Р.Бейдер. *Атомы в молекулах: квантовая теория*. Мир, Москва, 2001
53. R.Gilardi, M.Maggini, P.E.Eaton. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7232 (1988)
54. R.A.Alden, J.Kraut, T.G.Traylor. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 74 (1968)

55. M.Tanimoto, K.Kuchitsu, Y.Morino. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 386 (1971)
56. P.v.R.Schleyer, M.Bremer. *Angew. Chem.*, **101**, 1264 (1989)
57. O.Ermer, P.Pell, J.Schäfer, G.Szeimies. *Angew. Chem.*, **101**, 503 (1989)
58. Z.Rappoport. *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*. Wiley, New York, 1987
59. H.Irngartinger, K.L.Lukas. *Angew. Chem.*, **91**, 750 (1979)
60. C.H.Görbitz, A.Mostad. *Acta Chem. Scand.*, **47**, 509 (1993)
61. Q.-C.Yang, M.F.Richardson, J.D.Dunitz. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **45**, 312 (1989)
62. K.K.Baldrige, B.Biggs, D.Bläser, R.Boese, R.D.Gilbertson, M.M.Haley, A.H.Maulitz, J.S.Siegel. *Chem. Commun.*, 1137 (1998)
63. R.Boese, J.Benet-Buchholz, A.Stanger, K.Tanaka, F.Toda. *Chem. Commun.*, 319 (1999)
64. J.M.Schulman, R.L.Disch. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11153 (1993)
65. J.L.Hencher. In *The Chemistry of The Carbon-Carbon Triple Bond*. (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1978
66. K.S.Feldman, C.M.Kraebel. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3846 (1993)
67. J.H.Van't Hoff. *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.*, **9**, 445 (1874)
68. J.-A.LeBel. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **22**, 337 (1874)
69. A.Baeyer. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **18**, 2269 (1885)
70. P.Murray-Rust, H.B.Bürgi, J.D.Dunitz. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**, 1787 (1978)
71. W.Luef, R.Keese, H.-B.Bürgi. *Helv. Chim. Acta*, **70**, 534 (1987)
72. W.Luef, R.Keese. *Helv. Chim. Acta*, **70**, 543 (1987)
73. M.A.Spackman. *Annu. Rep. Progr. Chem.*, **94**, 117 (1997)
74. R.Boese, N.Niederprüm, D.Bläser, A.Maulitz, M.Yu.Antipin, P.R.Mallinson. *J. Phys. Chem.*, **101**, 5794 (1997)
75. T.S.Koritsanzky, P.Coppens. *Chem. Rev.*, **101**, 1583 (2001)
76. P.Coppens. *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*. Oxford University Press, Oxford, 1977
77. D.Nijveldt, A.Vos. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **44**, 281 (1988)
78. K.A.Lyssenko, M.Yu.Antipin. *Inorg. Chem.*, **37**, 5834 (1998)
79. G.W.Griffin, A.P.Marchand. *Chem. Rev.*, **89**, 997 (1989)
80. H.C.Зефи́ров, Т.С.Кузнецова, А.Н.Зефи́ров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1613 (1995)
81. A.de Meijere, S.I.Kozhushkov. *Chem. Rev.*, **100**, 93 (2000)
82. G.Alcaraz, U.Wecker, A.Baceiredo, F.Dahan, G.Bertrand. *Angew. Chem.*, **107**, 1358 (1995)
83. D.H.R.Barton, J.Cs.Jaszberenyi, E.A.Theodorakis, J.H.Reibenspies. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8050 (1993)
84. M.P.Johnson, D.B.Puranik, M.J.Fink. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 126 (1991)
85. A.L.Spek. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46**, 1357 (1990)
86. J.M.Schulman, T.J.Venanzi. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4739 (1974)
87. M.N.Glukhovtsev, S.Laiter, A.Pross. *J. Phys. Chem.*, **99**, 6828 (1995)
88. А.Гордон, Р.Форд. *Спутник химика*. Мир, Москва, 1976
89. H.A.Staab, E.Weinger, W.Thorwart. *Chem. Ber.*, **105**, 2290 (1972)
90. L.T.Scott, M.Jones. *Chem. Rev.*, **72**, 181 (1972)
91. G.Maier, S.Pfriem, U.Schäfer, R.Matusch. *Angew. Chem.*, **90**, 552 (1978)
92. G.Maier, F.Fleischer, H.-O.Kalinowski. *Liebigs Ann. Chem.*, 173 (1995)
93. G.Maier, D.Born, I.Bauer, R.Wolf, R.Boese, D.Cremer. *Chem. Ber.*, **127**, 173 (1994)
94. G.Maier, D.Born. *Angew. Chem.*, **101**, 1085 (1989)
95. S.Masamune, N.Nakamura, M.Suda, H.Ona. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8481 (1973)
96. G.Maier, R.Wolf, H.-O.Kalinowski, R.Boese. *Chem. Ber.*, **127**, 191 (1994)
97. H.Irngartinger, A.Goldmann, R.Jahn, M.Nixdorf, H.Rodewald, G.Maier, K.-D.Malsch, R.Emrich. *Angew. Chem.*, **96**, 967 (1984)
98. W.D.Hounshell, K.Mislow. *Tetrahedron Lett.*, 1205 (1979)
99. M.Balci, M.L.McKee, P.v.R.Schleyer. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1246 (2000)
100. G.Maier, H.Rang, R.Emrich, S.Gries, H.Irngartinger. *Liebigs Ann. Chem.*, 161 (1995)
101. R.Boese, D.Bläser, K.Gomann, U.H.Brinker. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1501 (1989)
102. K.B.Wiberg, J.R.Snoonian. *J. Org. Chem.*, **63**, 1402 (1989)
103. E.T.Seidl, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1915 (1991)
104. H.Dodziuk, J.Leszynski, K.S.Nowinski. *J. Org. Chem.*, **60**, 6860 (1995)
105. K.B.Wiberg, J.R.Snoonian. *J. Org. Chem.*, **63**, 1390 (1998)
106. W.Luef, R.Keese. In *Advances in Strain in Organic Chemistry*. Vol. 3. (Ed. B.Halton). JAI Press, London, 1993. P. 229
107. D.Röttger, G.Erker. *Angew. Chem.*, **109**, 840 (1997)
108. W.Siebert, A.Gunale. *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 367 (1999)
109. W.C.Agosta. In *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, New York, 1992. P. 927
110. K.Sorger, P.v.R.Schleyer. *J. Mol. Struct.*, **338**, 317 (1995)
111. R.Hoffmann, R.W.Alder, C.F.Wilcox, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4992 (1970)
112. M.-B.Krogh-Jespersen, J.Chandrasekhar, E.-U.Würtwein, J.B.Collins, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2263 (1980)
113. M.S.Gordon, M.W.Schmidt. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7486 (1993)
114. M.J.M.Pepper, I.Shavitt, P.v.R.Schleyer, M.N.Glukhovtsev, R.Janoschek, M.Quack. *J. Comput. Chem.*, **16**, 207 (1995)
115. J.B.Collins, J.D.Dill, E.D.Jemmis, Y.Apeloig, P.v.R.Schleyer, R.Seeger, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5419 (1976)
116. H.Kawa, B.C.Manley, R.J.Ladow. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5313 (1985)
117. X.Li, H.-F.Zhang, L.-S.Wang, G.D.Geske, A.I.Boldyrev. *Angew. Chem.*, **112**, 3776 (2000)
118. F.A.Cotton, M.Millar. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7886 (1977)
119. R.Keese, A.Pfenninger, A.Roesle. *Helv. Chim. Acta*, **62**, 326 (1979)
120. M.W.Wong, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1155 (1989)
121. D.Stahl, F.Maquin, T.Gäumann, H.Schwarz, P.-A.Carrupt, P.Vogel. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5049 (1985)
122. V.B.Rao, C.F.George, S.Wolff, W.C.Agosta. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5732 (1985)
123. H.Dodziuk. *J. Mol. Struct.*, **239**, 167 (1990)
124. M.P.McGrath, L.Radom, H.F.Schaefer III. *J. Org. Chem.*, **57**, 4847 (1992)
125. J.M.Schulman, R.L.Disch. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5059 (1985)
126. S.Wolff, R.B.Venepalli, C.F.George, W.C.Agosta. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6785 (1988)
127. D.R.Rasmussen, L.Radom. *Angew. Chem.*, **111**, 3052 (1999)
128. R.L.Rasmussen. *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1977 (1998)
129. K.B.Wiberg, J.E.Hiatt, G.Burgmaier. *Tetrahedron Lett.*, 5855 (1968)
130. K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier. *Tetrahedron Lett.*, 317 (1969)
131. K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier, K.-W.Shen, S.J.La Placa, W.C.Hamilton, M.D.Newton. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7402 (1972)
132. F.H.Walker, K.B.Wiberg, J.Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2056 (1982)
133. K.B.Wiberg, F.H.Walker. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5239 (1982)
134. K.B.Wiberg. *Chem. Rev.*, **89**, 975 (1989)
135. K.B.Wiberg, J.J.Wendoloski. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5679 (1982)
136. K.Semmler, G.Szeimies, J.Belzner. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6410 (1985)
137. J.Belzner, B.GareiB, K.Polborn, W.Schmid, K.Semmler, G.Szeimies. *Chem. Ber.*, **122**, 1509 (1989)
138. M.D.Levin, P.Kaszynski, J.Michl. *Chem. Rev.*, **100**, 169 (2000)
139. K.B.Wiberg, W.P.Dailey, F.H.Walker, S.T.Waddell, L.S.Crocker, M.Newton. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7247 (1985)
140. L.Hedberg, K.Hedberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7257 (1985)
141. P.Seiler. *Helv. Chim. Acta*, **73**, 56 (1990)
142. D.Feller, E.R.Davidson. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4133 (1987)
143. P.Seiler, J.Belzner, U.Bunz, G.Szeimies. *Helv. Chim. Acta*, **71**, 2100 (1988)
144. K.B.Wiberg, R.F.W.Bader, C.D.H.Lau. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 985 (1987)
145. K.W.Cox, M.D.Harmony, G.Nelson, K.B.Wiberg. *J. Chem. Phys.*, **50**, 1976 (1969)
146. P.L.Johnson, J.P.Schaefer. *J. Org. Chem.*, **37**, 2762 (1972)
147. J.Z.Gougoutas. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **8**, 135 (1979)
148. P.G.Gassman, M.J.Mullins. *Tetrahedron Lett.*, 4445 (1979)
149. R.Bartnik, Z.Cebulska, R.Faure. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 148 (1993)

150. G.Fritz, S.Wartanessian, E.Matern, W.Honle, H.G.von Schnering. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **475**, 87 (1981)
151. E.Niecke, A.Fuchs, M.Nieger. *Angew. Chem.*, **111**, 3213 (1999)
152. K.Hassenrück, J.G.Radziszewski, V.Balaji, G.S.Murthy, A.J.McKinley, D.E.David, V.M.Lynch, H.-D.Martin, J.Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 873 (1990)
153. D.A.Hrovat, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 875 (1990)
154. P.E.Eaton, J.Tsanaktsidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 876 (1990)
155. H.Dodziuk, J.Leszczynski, K.Jackowski. *J. Org. Chem.*, **64**, 6177 (1999)
156. E.R.Davidson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1449 (1997)
157. V.I.Minkin, R.M.Minayev, I.I.Zakharov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213 (1977)
158. В.И.Минкин, Р.М.Миняев, И.И.Захаров, В.И.Авдеев. *Журн. орг. химии*, **14**, 3 (1978)
159. E.M.Holt, K.H.Whitmire, D.F.Shriver. *J. Organomet. Chem.*, **213**, 125 (1981)
160. J.S.Bradley, G.B.Ansell, M.E.Leonowicz, E.W.Hill. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4968 (1981)
161. E.H.Brave, L.F.Dahl, W.Hübel, D.L.Wampler. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4633 (1962)
162. D.H.Farrar, P.F.Jackson, J.Lewis, J.N.Nicholls. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 415 (1981)
163. E.L.Muetterties, J.Stein. *Chem. Rev.*, **79**, 479 (1979)
164. D.H.Shriver. *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*. Wiley, New York, 1990
165. В.И.Минкин, Р.М.Миняев. *Журн. орг. химии*, **15**, 225 (1979)
166. V.I.Minkin, R.M.Minayev, G.V.Orlova. *J. Mol. Struct.*, **110**, 241 (1984)
167. D.R.Rasmussen, L.Radom. *Chem. Eur. J.*, **6**, 2470 (2000)
168. K.B.Wiberg, J.V.McGlusky. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5411 (1987)
169. K.B.Wiberg, N.McMurdie, J.V.McGlusky, C.M.Hadad. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10653 (1993)
170. A.Baeyer. *Liebigs Ann. Chem.*, **258**, 145 (1890)
171. J.Bredt. *Liebigs Ann. Chem.*, **437**, 1 (1924)
172. J.Bredt. *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, **29**, 1 (1927)
173. G.Szeimies. In *Advances in Strain in Organic Chemistry. Vol. 2*. (Ed. B.Halton). JAI Press, London, 1992. P. 1
174. W.E.Billups, M.M.Haley, G.-A.Lee. *Chem. Rev.*, **89**, 1147 (1989)
175. W.T.Borden. *Chem. Rev.*, **89**, 1095 (1989)
176. P.M.Warner. *Chem. Rev.*, **89**, 1067 (1989)
177. O.Ermer. *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*. Verlag Chemie, München, 1981
178. T.P.Radhakrishnan, D.Van Engen, Z.G.Soos. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **150**, 473 (1987)
179. S.Yoneda, M.Shibata, S.Kida, Z.Yoshida, Y.Kai, N.Kasai. *Angew. Chem.*, **96**, 75 (1984)
180. I.Sotofte, I.Crossland. *Acta Chem. Scand.*, **43**, 168 (1989)
181. J.Kopf, G.Starova, V.Plotkin, I.Domnin. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46**, 1707 (1990)
182. N.Tokito, H.Hayakawa, M.Goto, W.Ando. *Chem. Lett.*, 961 (1988)
183. W.Clegg, A.R.Al Dulayymi, M.S.Baird. *Acta Crystallogr.*, **52**, 3919 (1996)
184. H.-U.Wagner, G.Szeimies, J.Ghandrasekhar, P.v.R.Schleyer, J.A.Pople, J.S.Binkley. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1210 (1978)
185. W.Ando, Y.Hanyu, T.Takata. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2216 (1984)
186. N.G.Rondan, M.N.Paddon-Row, P.Caramella, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2436 (1981)
187. O.Ermer, P.Bell, S.A.Mason. *Angew. Chem.*, **101**, 1298 (1989)
188. L.A.Paquette, C.-C.Shen, J.A.Krause. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2351 (1989)
189. L.A.Paquette, C.-C.Shen. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1159 (1990)
190. R.V.Williams, M.E.Colvin, N.Tran, R.N.Warner, D. Margetic. *J. Org. Chem.*, **65**, 562 (2000)
191. P.J.Chenier, P.J.Bauer, C.L.Hodge. *J. Org. Chem.*, **57**, 5959 (1992)
192. G.-A.Lee, A.N.Huang, C.-S.Chen, Y.C.Li, Y.-C.Jann. *J. Org. Chem.*, **62**, 3355 (1997)
193. M.Mühlebach, M.Neuenschwander. *Chimia*, **45**, 24 (1991)
194. P.J.Chenier, D.A.Southard Jr. *J. Org. Chem.*, **55**, 4333 (1990)
195. G.-A.Lee, Y.-H.Lin, A.N.Huang, Y.C.Li, Y.-C.Jann, C.-S.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5328 (1999)
196. N.L.Allinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1953 (1958)
197. N.L.Allinger, J.T.Sprague. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5734 (1972)
198. W.L.Mock. *Tetrahedron Lett.*, 475 (1972)
199. J.Michl, V.Bonacic-Koutecký. *Tetrahedron*, **44**, 7559 (1988)
200. V.Bonacic-Koutecký, J.Koutecký, J.Michl. *Angew. Chem.*, **99**, 216 (1987)
201. O.Takahashi, O.Kikuchi. *Tetrahedron*, **46**, 3803 (1990)
202. J.Sandström. *Top. Stereochem.*, **14**, 83 (1983)
203. J.E.Douglas, B.S.Rabinovitch, F.S.Looney. *J. Chem. Phys.*, **23**, 315 (1955)
204. B.S.Rabinovitch, K.-W.Michel. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5065 (1959)
205. W.v.E.Doering, W.R.Roth, F.Bauer, R.Breuckmann, T.Ebbrecht, M.Herbold, R.Schmidt, H.-W.Lennartz, D.Lenoir, R.Boese. *Chem. Ber.*, **122**, 1263 (1989)
206. K.Baum, S.S.Bigelow, N.V.Nguyen, T.G.Archibald, R.Gilardi, J.L.Flippin-Anderson, C.George. *J. Org. Chem.*, **57**, 235 (1992)
207. R.Destro, U.Cosentino, G.Moro, E.Ortoleva, T.Pilati. *J. Mol. Struct.*, **212**, 97 (1989)
208. T.Takahashi, W.-H.Sun, K.Nakajima. *Chem. Commun.*, 1595 (1999)
209. H.M.Sulzbach, E.Bolton, D.Lenoir, P.v.R.Schleyer, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9908 (1996)
210. T.Loerzer, R.Gerke, W.Lüttke. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5861 (1983)
211. P.R.Brooks, R.Bishop, J.A.Counter, E.R.T.Tiekink. *J. Org. Chem.*, **59**, 1365 (1994)
212. T.G.Back, D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly, F.S.Guziec. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2079 (1976)
213. T.Pilati, M.Simonetta. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1435 (1977)
214. A.Krebs, W.-U.Nickel, L.Tikwe, J.Kopf. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1639 (1985)
215. A.Krebs, B.Kaletta, W.-U.Nickel, W.Rüger, L.Tikwe. *Tetrahedron*, **42**, 1693 (1986)
216. H.Sakurai, H.Tobita, Y.Nakadaira, C.Kabuto. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4288 (1982)
217. K.Ziegler, H.Wilms. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **567**, 1 (1950)
218. A.C.Cope, R.A.Pike, C.F.Spencer. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3212 (1953)
219. M.Traetteberg. *Acta Chem. Scand.*, **B29**, 29 (1975)
220. D.Bourgeois, A.Pancrazi, L.Richard, J.Prunet. *Angew. Chem.*, **112**, 741 (2000)
221. Y.Inone, S.Takamutu, H.Sakurai. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1635 (1977)
222. J.T.M.Evers, A.Mackor. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **98**, 423 (1979)
223. A.Krebs, K.-I.Pforr, W.Raffay, B.Thölke, W.A.König, I.Hardt, R.Boese. *Angew. Chem.*, **109**, 159 (1997)
224. *Amide Linkage*. (Eds A.Greenberg, C.M.Breneman, J.F.Liebman). Wiley, New York, 2000
225. K.J.Shea, T.G.Lease, J.W.Ziller. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8627 (1990)
226. G.W.Wijmsman, W.H.de Wolf, F.Bickelhaupt. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9191 (1992)
227. J.Michl, J.G.Radziszewski, J.W.Downing, J.Kopecky, P.Kaszynski, R.D.Miller. *Pure Appl. Chem.*, **59**, 1613 (1987)
228. J.Michl, J.G.Radziszewski, J.W.Downing, K.B.Wiberg, F.H.Walker, R.D.Miller, P.Kovacic, M.Jawdosiuik, V.Bonacic-Koutecký. *Pure Appl. Chem.*, **55**, 315 (1983)
229. P.E.Eaton, K.-L.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5285 (1987)
230. D.A.Jeffrey, W.F.Maier. *Tetrahedron*, **40**, 2799 (1984)
231. D.A.Jeffrey, J.M.Cogen, W.F.Maier. *J. Org. Chem.*, **51**, 3206 (1986)
232. K.N.Houk, N.G.Rondan, F.K.Brown. *Isr. J. Chem.*, **23**, 3 (1983)
233. K.N.Houk. In *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons*. (Ed. W.H.Watson). Verlag Chemie, Deerfield Beach, 1983. P. 1
234. R.W.Strozier, P.Caramella, K.N.Houk. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1340 (1979)
235. A.P.Marchand, I.N.N.Namboothiri, B.Ganguly, W.H.Watson, S.G.Bodige. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5105 (1999)
236. N.M.Weinshenker, F.D.Greene. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 506 (1968)

237. U.Szeimies-Seebach, J.Harnisch, G.Szeimies, M.Van Meerssche, G.Germain, J.-P.Declercq. *Angew. Chem.*, **90**, 904 (1978)
238. A.-D.Schlüter, H.Harnisch, J.Harnisch, U.Szeimies-Seebach, G.Szeimies. *Chem. Ber.*, **118**, 3513 (1985)
239. J.Harnisch, O.Baumgärtel, G.Szeimies, M.Van Meerssche, G.Germain, J.-P.Declercq. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3370 (1979)
240. O.Baumgärtel, G.Szeimies. *Chem. Ber.*, **116**, 2180 (1983)
241. O.Baumgärtel, J.Harnisch, G.Szeimies, M.Van Meerssche, G.Germain, J.-P.Declercq. *Chem. Ber.*, **116**, 2205 (1983)
242. J.Kennedoff, K.Polborn, G.Szeimies. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6117 (1990)
243. D.A.Hrovat, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4710 (1988)
244. P.E.Eaton, M.Maggini. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7230 (1988)
245. P.O.Staneke, S.Ingemann, P.Eaton, N.M.M.Nibbering, S.R.Kass. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6445 (1994)
246. K.Lukin, P.E.Eaton. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7652 (1995)
247. P.Camps, M.Font-Bardia, F.Pérez, X.Solans, S.Vázquez. *Angew. Chem.*, **107**, 1101 (1995)
248. R.Gleiter, F.Ohlbach. *J. Org. Chem.*, **61**, 4929 (1996)
249. V.Jonas, G.Frenking. *J. Org. Chem.*, **57**, 6085 (1992)
250. K.Tamagawa, T.Iijima, M.Kimura. *J. Mol. Struct.*, **30**, 243 (1976)
251. V.I.Minkin, M.N.Glukhovtsev, B.Ya.Simkin. *Aromaticity and Antiaromaticity*. Wiley, New York, 1994
252. W.H.Mills, I.G.Nixon. *J. Chem. Soc.*, 2510 (1930)
253. J.S.Siegel. *Angew. Chem.*, **106**, 1808 (1994)
254. R.Diercks, K.P.C.Vollhardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3150 (1986)
255. D.L.Mohler, K.P.C.Vollhardt, S.Wolff. *Angew. Chem.*, **102**, 1200 (1990)
256. H.-D.Beckhaus, R.Faust, A.J.Matzger, D.L.Mohler, D.W.Rogers, C.Rüchardt, A.K.Sawhney, S.P.Verevkin, K.P.C.Vollhardt, S.Wolff. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7819 (2000)
257. A.Stanger. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12034 (1998)
258. A.Kumar, F.E.Friedli, L.Hsu, P.J.Card, N.Mathur, H.Shechter. *J. Org. Chem.*, **56**, 1663 (1991)
259. R.Boese, D.Bläser, W.E.Billups, M.M.Haley, A.H.Maulitz, D.L.Mohler, K.P.C.Vollhardt. *Angew. Chem.*, **106**, 321 (1994)
260. A.Stanger. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8277 (1991)
261. K.K.Baldrige, J.S.Siegel. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9583 (1992)
262. N.L.Frank, K.K.Baldrige, J.S.Siegel. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2102 (1995)
263. H.-B.Bürgi, K.K.Baldrige, K.Hardcastle, N.L.Frank, P.Gantzel, J.S.Siegel, J.Ziller. *Angew. Chem.*, **107**, 1575 (1995)
264. F.Vögtle. *Cyclophane Chemistry*. Wiley, Chichester, 1993
265. F.Bickelhaupt. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 373 (1990)
266. F.Bickelhaupt, W.H.de Wolf. In *Advances in Strain in Organic Chemistry*. Vol. 3. (Ed. B.Halton). JAI Press, London, 1993. P. 185
267. V.V.Kane, W.H.de Wolf, F.Bickelhaupt. *Tetrahedron*, **50**, 4575 (1994)
268. F.Bickelhaupt, W.H.de Wolf. *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 362 (1998)
269. M.M.Pellegrin. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **18**, 457 (1899)
270. C.J.Brown, A.C.Farthing. *Nature (London)*, **164**, 915 (1949)
271. *Cyclophanes*. (Eds P.M.Keehn, S.M.Rosenfeld). Academic Press, New York, 1983. P. 1
272. G.B.M.Kostermans, M.Bobeldijk, W.H.de Wolf, F.Bickelhaupt. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2471 (1987)
273. T.Tsuji, S.Nishida. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2157 (1988)
274. T.Tsuji, M.Ohkita, T.Konno, S.Nishida. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8425 (1997)
275. G.B.M.Kostermans, P.van Dansik, W.H.de Wolf, F.Bickelhaupt. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7887 (1987)
276. M.J.van Eis, F.J.J.de Kanter, W.H.de Wolf, F.Bickelhaupt. *J. Org. Chem.*, **62**, 7090 (1997)
277. T.Tsuji, S.Nishida. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 368 (1989)
278. T.Tsuji, S.Nishida, M.Okuyama, E.Osawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9804 (1995)
279. H.Kawai, T.Suzuki, M.Ohkita, T.Tsuji. *Angew. Chem.*, **110**, 827 (1998)
280. D.S.van Es, A.Egberts, S.Nkrumah, H.de Nijs, W.H.de Wolf, F.Bickelhaupt. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 615 (1997)
281. M.J.van Eis, F.J.J.de Kanter, W.H.de Wolf, F.Bickelhaupt. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3371 (1998)
282. M.Okuyama, T.Tsuji. *Angew. Chem.*, **109**, 1157 (1997)
283. M.J.van Eis, W.H.de Wolf, F.Bickelhaupt, R.Boese. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 793 (2000)
284. G.Mehta, H.S.P.Rao. In *Advances in Strain in Organic Chemistry*. Vol. 6. (Ed. B.Halton). JAI Press, London, 1997. P. 139
285. G.J.Bodwell, J.N.Bridson, T.J.Houghton, J.W.J.Kennedy, M.R.Mannion. *Chem. Eur. J.*, **5**, 1823 (1999)
286. G.Maas, J.Fink, H.Wingert, K.Blatter, M.Regitz. *Chem. Ber.*, **120**, 819 (1987)
287. W.Weissensteiner, I.I.Schuster, J.F.Blount, K.Mislow. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6664 (1986)
288. H.Sakurai, K.Ebata, C.Kabuto, A.Sekiguchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1799 (1990)
289. G.Maier, K.-A.Schneider. *Angew. Chem.*, **92**, 1056 (1980)
290. X.Quiao, D.M.Ho, R.A.Pascal. *Angew. Chem.*, **109**, 1588 (1997)
291. R.P.Johnson. *Chem. Rev.*, **89**, 1111 (1989)
292. F.Hojo, W.Ando. *Synlett*, 880 (1995)
293. S.A.Petrich, Yi.Pang, V.G.Young Jr., T.J.Barton. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1591 (1993)
294. T.Shimizu, F.Hojo, W.Ando. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3111 (1993)
295. H.F.Schuster, G.M.Coppola. *Allenies in Organic Synthesis*. Wiley, New York, 1984
296. R.O.Angus Jr. Ph.D.Thesis. Iowa State University, USA, 1985
297. J.Andrés, R.Cardenas, O.Tapia. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 363 (1985)
298. J.D.Price, R.P.Johnson. *Tetrahedron Lett.*, 4679 (1986)
299. S.M.Oon, A.E.Kozioł, W.M.Jones, G.I.Palenik. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 491 (1987)
300. K.A.Abboud, Z.Lu, W.M.Jones. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 909 (1992)
301. G.Wittig, P.Fritze. *Liebigs Ann. Chem.*, **711**, 82 (1968)
302. C.Wentrup, G.Gross, A.Maquestiau, R.Flamman. *Angew. Chem.*, **95**, 551 (1983)
303. M.Ceylan, H.Secen, Y.Sütbeyaz. *J. Chem. Res. Miniprint*, **3**, 501 (1997)
304. M.Christl, M.Braun. In *Strain and Its Implications in Organic Chemistry*. (Eds A.de Meijere, S.Blechert). Kluwer, Dordrecht, 1989. P. 121
305. M.Christl, S.Groetsch. *Eur. J. Org. Chem.*, 1871 (2000)
306. Yi.Pang, S.A.Petrich, V.G.Young Jr., M.S.Gordon, T.J.Barton. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2534 (1993)
307. M.A.Hofmann, U.Bergsträßer, G.J.Reiß, L.Nyulászi, M.Regitz. *Angew. Chem.*, **112**, 1318 (2000)
308. M.W.Schmidt, R.O.Angus Jr., R.P.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6838 (1982)
309. N.H.Werstiuk, C.D.Roy, J.Ma. *Can. J. Chem.*, **74**, 1903 (1996)
310. M.Balci, W.M.Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7607 (1980)
311. R.O.Angus Jr., M.W.Schmidt, R.P.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 532 (1985)
312. M.Nendel, L.M.Tolbert, L.E.Herring, Md.N.Islam, K.N.Houk. *J. Org. Chem.*, **64**, 976 (1999)
313. S.Hernandez, M.M.Kirchhoff, S.G.Swartz Jr., R.P.Johnson. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4907 (1996)
314. H.-G.Zoch, G.Szeimies, R.Römer, G.Germain, J.-P.Declercq. *Chem. Ber.*, **116**, 2285 (1983)
315. W.C.Shakespeare, R.P.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8578 (1990)
316. X.-S.Ye, H.N.C.Wong. *J. Org. Chem.*, **62**, 1940 (1997)
317. J.-H.Liu, H.-W.Chan, F.Xue, Q.-G.Wang, T.C.W.Mak, H.N.C.Wong. *J. Org. Chem.*, **64**, 1630 (1999)
318. U.Rosenthal, P.-M.Pellny, F.G.Kirchbauer, V.V.Burlakov. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 119 (2000)
319. P.-M.Pellny, V.V.Burlakov, N.Peulecke, W.Baumann, A.Spannenberg, R.Kempe, V.Francke, U.Rosenthal. *J. Organomet. Chem.*, **578**, 125 (1999)
320. H.Hopf, G.Maas. *Angew. Chem.*, **104**, 953 (1992)
321. H.Meier. In *Advances in Strain in Organic Chemistry*. Vol. 1. (Ed. B.Halton). JAI Press, London, 1991. P. 215
322. Н.А.Домнин. *Журн. общ. химии*, **8**, 851 (1938)
323. A.T.Blomquist, L.H.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2153 (1953)
324. G.Wittig, J.Meske-Schüller. *Liebigs Ann. Chem.*, **711**, 65 (1968)

325. C.Wentrup, R.Blanch, H.Briehl, G.Gross. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1874 (1988)
326. N.Atanes, S.Escudero, D.Pérez, E.Guitián, L.Castedo. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 3039 (1998)
327. G.Wittig, A.Krebs, R.Pohlke. *Angew. Chem.*, **72**, 324 (1960)
328. G.Wittig, R.Pohlke. *Chem. Ber.*, **94**, 3276 (1961)
329. G.Wittig, J.Weinlich, E.R.Wilson. *Chem. Ber.*, **98**, 458 (1965)
330. K.L.Erickson, J.Wolinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1142 (1965)
331. L.Fitjer, S.Modaresi. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5495 (1983)
332. J.C.Gilbert, M.E.Baze. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 664 (1983)
333. J.C.Gilbert, M.E.Baze. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1885 (1984)
334. P.J.Stang, V.V.Zhdankin. *Chem. Rev.*, **96**, 1123 (1996)
335. T.Kitamura, M.Kotani, T.Yokoyama, Y.Fujiwara. *J. Org. Chem.*, **64**, 680 (1999)
336. R.P.Johnson, K.J.Daoust. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 362 (1995)
337. K.B.Wiberg, M.Marquez. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1685 (1997)
338. R.D.Adams, G.Chen, X.Qu, W.Wu, J.H.Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10977 (1992)
339. R.D.Adams, X.Qu, W.Wu. *Organometallics*, **12**, 4117 (1993)
340. C.D.Sherrill, C.G.Brandow, W.D.Allen, H.F.Schaefer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7158 (1996)
341. R.A.Seburg, E.V.Patterson, J.F.Stanton, R.J.McMahon. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5847 (1997)
342. H.E.Matthews, W.M.Irvine. *Astrophys. J.*, **298**, L61 (1985)
343. P.Thaddeus, J.M.Vrtilek, C.A.Gottlieb. *Astrophys. J.*, **299**, L63 (1985)
344. J.Cernicharo, C.A.Gottlieb, M.Guérin, T.C.Killian, G.Paubert, P.Thaddeus, J.M.Vrtilek. *Astrophys. J.*, **368**, L38 (1991)
345. G.Maier, H.P.Reisenauer, H.Pacl. *Angew. Chem.*, **106**, 1347 (1994)
346. G.Maier, H.Pacl, H.P.Reisenauer, A.Meudt, R.Janoschek. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12712 (1995)
347. G.Frenking, R.B.Remington, H.F.Shafer III. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2169 (1986)
348. P.G.Gassman, I.Gennick. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6863 (1980)
349. X.-M.Wang, R.-J.Wang, T.C.W.Mak, H.N.C.Wong. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7790 (1990)
350. A.Krebs, H.Kimling. *Tetrahedron Lett.*, 761 (1970)
351. J.Haase, A.Krebs. *Z. Naturforsch. A*, **26**, 1190 (1971)
352. H.-H.Bartsch, H.Cobberg, A.Krebs. *Z. Kristallogr.*, **156**, 10 (1981)
353. D.J.Cram, M.E.Tanner, R.Thomas. *Angew. Chem.*, **103**, 1048 (1991)
354. R.Warmuth. *Angew. Chem.*, **109**, 1406 (1997)
355. R.Warmuth. *Chem. Commun.*, 59 (1998)
356. A.B.Whitehill, M.George, M.L.Gross. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 853 (1996)
357. A.Ohff, P.Kosse, W.Baumann, A.Tillak, R.Kempe, H.Görls, V.V.Burlakov, U.Rosenthal. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10399 (1995)
358. N.Peulecke, A.Ohff, P.Kosse, A.Tillak, A.Spannenberg, R.Kempe, W.Baumann, V.V.Burlakov, U.Rosenthal. *Chem. Eur. J.*, **4**, 1852 (1998)

ORGANIC MOLECULES WITH ABNORMAL GEOMETRIC PARAMETERS

I.V.Komarov

Department of Chemistry, Taras Shevchenko Kiev State University
64, Ul. Vladimirska, 01033 Kiev, Ukraine, Fax +38(044)226–1273

Organic compounds with structural parameters (carbon–carbon bond lengths, bond and torsion angles) differ appreciably from the typical, most frequently encountered values are discussed. Using several examples of peculiar record-holding molecules, the limits of structural distortions in carbon compounds and their unusual chemical properties are demonstrated. Particular attention is devoted to strained compounds not yet synthesised whose properties have been predicted using quantum-chemical calculations. Factors that ensure the stability of such compounds are outlined.

Bibliography — 358 references.

Received 26th October 2000