

УДК 547.173+539.194

## Теоретический дизайн плоских систем с гиперкоординацией $p$ -элементов второго периода в неметаллическом окружении

Т. Н. Грибанова, Р. М. Миняев, В. И. Минкин

*ТАТЬЯНА НИКОЛАЕВНА ГРИБАНОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории квантовой химии НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (НИИФОХ ЮФУ). Область научных интересов: неклассические структуры, системы с гиперкоординированными центрами, гипервалентные взаимодействия.*

*РУСЛАН МИХАЙЛОВИЧ МИНЯЕВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией квантовой химии НИИФОХ ЮФУ. Область научных интересов: квантовая химия органических соединений, неклассические структуры, стереохимия и динамика координационных соединений.*

*ВЛАДИМИР ИСААКОВИЧ МИНКИН — доктор химических наук, академик, директор НИИФОХ ЮФУ. Область научных интересов: молекулярная динамика, квантовая химия органических соединений, фотохромизм, стереохимия координационных соединений металлов, химия теллуруорганических соединений.*

344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, НИИФОХ ЮФУ, факс (8632)434667, E-mail tn@ipoc.rsu.ru

### Введение

С середины прошлого столетия стали накапливаться экспериментальные и теоретические данные о существовании соединений с нестандартной стереохимией и необычной координацией центрального атома — гиперкоординацией [1]. Строение таких неклассических соединений не укладывается в рамки концепции тетраэдрического углеродного атома, предложенной Вант Гоффом и Ле Белем в 1874 году и являющейся фундаментом классической структурной теории. Первый теоретический вызов фундаментальной стереохимической концепции тетраэдрического тетракоординированного углеродного атома был сделан около сорока лет назад, когда Р. Хоффманн, Р. Альдер и К. Уилкокс выявили принципиальные факторы, благоприятствующие стабилизации систем с плоской конфигурацией связей тетракоординированного углерода (плоский тетракоординированный углерод) [2, 3], что вызвало всплеск теоретических и экспериментальных исследований структуры и свойств неклассических систем [1, 4–15]. Анализ этих работ и общей эволюции представлений о неклассических структурах, содержащих плоский тетракоординированный атом углерода, посвящен другой обзор в этом выпуске (см. статью «Неклассический углерод: от теории к эксперименту», авторы Р.М. Миняев, В.И. Минкин).

В течение достаточно длительного периода поиски систем с плоским тетракоординированным углеродным центром концентрировались, главным образом, в области металлоорганических соединений, а возможности стабилизации плоского углеродного атома в неметаллическом окружении представлялись весьма ограниченными. Показательным является уже тот

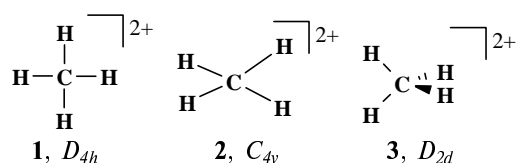
факт, что в обзоре [10], опубликованном спустя 30 лет после изложения принципов стереоэлектронной стабилизации [2], отмечаются безуспешные попытки обнаружения плоского углерода в окружении борсодержащих лигандов. Лишь в последнее десятилетие удалось обнаружить соединения, в которых стабилизация плоского тетракоординированного углерода и атомов других элементов главных групп периодической системы осуществляется в борном окружении. В настоящее время именно борсодержащие заместители могут рассматриваться в качестве исключительно эффективного лигандного окружения для стабилизации плоских гиперкоординированных узлов. Данный обзор посвящен рассмотрению основных подходов к формированию плоской гиперкоординации\* атомов  $p$ -элементов второго периода в борном, а также в другом неметаллическом окружении.

### Плоский тетракоординированный углерод в гидридных производных

Как следует из анализа методом молекулярных орбиталей электронной структуры метана, неустойчивость плоской формы молекулы вызвана дестабилизацией ВЗМО, представляющей собой негибризованную  $p_z$ -орбиталь атома углерода. Следовательно, наиболее простым подходом к формированию плоского углеродного центра может быть окисление молекулы метана до дикатиона  $\text{CH}_4^{2+}$ , обеспечивающее устранение дестабилизирующей электронной пары. Действительно, согласно расчетам методами *ab initio* и теории функционала плотности (DFT), дикатион метана ус-

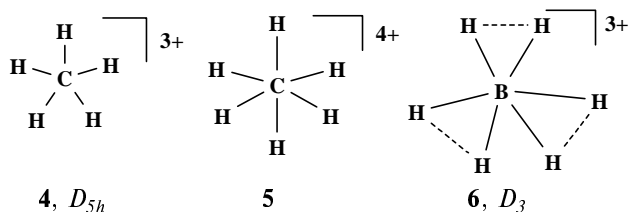
\* Включая тетракоординацию атома углерода, которая в плоском состоянии также может быть охарактеризована как гиперкоординация.

тойчив в плоской форме [16, 17]. Как показали расчеты методом V3LYP/6-311+G\*\* [17], глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) дикатиона  $\text{CH}_4^{2+}$  соответствует структура **1** с  $D_{4h}$  симметрией. Другая плоская конформация **2** с  $C_{2v}$  симметрией соответствует локальному минимуму и всего на 1,3 ккал/моль энергетически менее выгодна. Устойчивой структуре на ППЭ отвечает и тетрагональная форма **3**, однако она на 56 ккал/моль менее стабильна относительно **1**. Расчеты методами *ab initio* высоких уровней [16] подтверждают вывод о предпочтительности плоской структуры дикатиона метана, однако инвертируют относительную устойчивость форм **1** и **2**. Устойчивость  $\text{CH}_4^{2+}$  в газовой фазе подтверждена масс-спектрометрическими наблюдениями [18, 19].



Даже частичное окисление метана приводит к значительной стабилизации плоской конфигурации. Согласно расчетам методом DFT V3LYP/6-311+G\*\*, катион-радикал метана  $\text{CH}_4^{+\cdot}$ , фиксируемый в масс-спектрах [17–19], устойчив в тетрагональной форме  $D_{2d}$  симметрии [16]. Однако дестабилизация плоской структуры  $D_{4h}$  симметрии составляет всего лишь 17 ккал/моль и значительно менее выражена, чем в случае молекулы  $\text{CH}_4$  (~150 ккал/моль).

Протонирование дикатиона **1** приводит к трикатиону  $\text{CH}_5^{3+}$  с секстетом электронов вокруг атома углерода, который также стабилизируется в плоской форме **4**  $D_{5h}$  симметрии [20]. Согласно расчетам методом QCISD(T)/6-311G\*\*, связи C–H в этой электронодефицитной системе значительно удлинены (1,317Å), и порядок связей CH составляет всего 0,56. Диссоциация **4** на дикатион метана и протон является высокоэкзотермическим (275 ккал/моль) процессом, активационный барьер которого составляет всего 0,01 ккал/моль, что исключает возможность экспериментального обнаружения частицы  $\text{CH}_5^{3+}$ , которая уже в момент образования должна подвергаться спонтанному распаду [20].



Шестиэлектронный тетракацион **5** не может существовать по электростатическим причинам (при заряде +4 кулоновское отталкивание атомов водорода, на которых сосредоточен весь положительный заряд, становится доминирующим дестабилизирующим фактором), однако его изоэлектронный борный аналог **6**, согласно расчетам методом QCISD(T)/6-311G\*\*, структурно устойчив и характеризуется сильно уплощенной  $D_3$  конфигурацией [20].

### Плоский тетракоординированный углерод в полициклических системах

Основная идея стратегии стабилизации плоской конфигурации связей углерода заключается во введении  $\pi$ -акцепторных и  $\sigma$ -донорных заместителей, обеспечивающих делокализацию неподеленной пары плоского углерода и компенсирующих электронный дефицит  $\sigma$ -связей плоской структуры [2, 21]. Позднее был предложен «стерический», или «механический», подход, основанный на пространственном вынуждении плоской конфигурации связей углеродного центра путем включения его в небольшие напряженные циклы или в жесткий трехмерный каркас [21].

Согласно нашим исследованиям, оптимальный подход к стабилизации плоского тетракоординированного углерода в полициклических системах предполагает комбинацию факторов — стерических (включение углерода в состав напряженных циклов) и электронных (введение электроноакцепторных борсодержащих групп, ароматическое заполнение  $\pi$ -системы) [22]. Влияние факторов  $\pi$ -электронной стабилизации простейших бициклических систем с трехчленными циклами удобно рассмотреть на примере анализа молекулярных орбиталей углеводородной системы — плоского спиропентадиена.

Как видно из диаграммы, представленной на рис. 1, в простейших бициклических системах имеются только две  $\pi$ -орбитали связывающего типа, которые могут быть заполнены четырьмя из имеющихся шести  $\pi$ -электронов. Поэтому плоский спиропентадиен не соответствует устойчивой системе и локальному минимуму на ППЭ молекулы  $\text{C}_5\text{H}_4$ . Чтобы стабилизировать систему, достаточно заменить два периферических углеродных центра на атомы бора, что приводит к молекуле 2,3-дибораспиропентена **7** [22]. Согласно расчетам методами DFT (V3LYP/6-311+G\*\*) и *ab initio* (MP2(full)/6-311+G\*\*), структура **7** с центральным плоским тетракоординированным углеродом соответствует минимуму на ППЭ молекулы  $\text{C}_3\text{B}_2\text{H}_4$ . Структуры с тетраэдрическим или пирамидальным углеродным центром отвечают стационарным точкам более высокого порядка ( $\lambda > 1$ ,

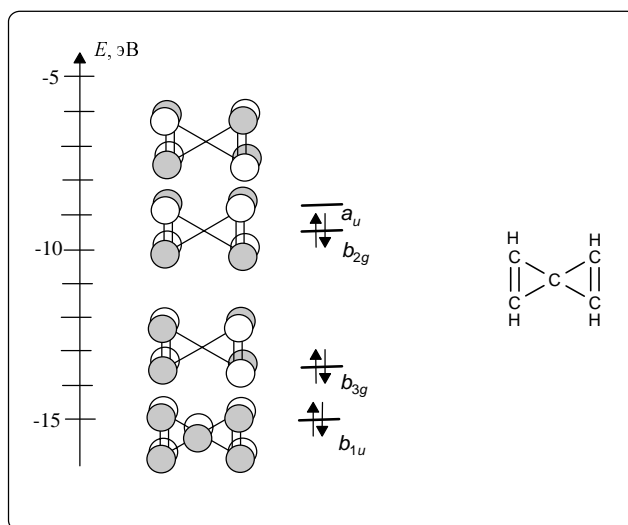
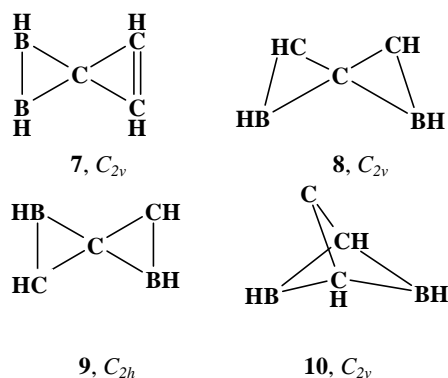


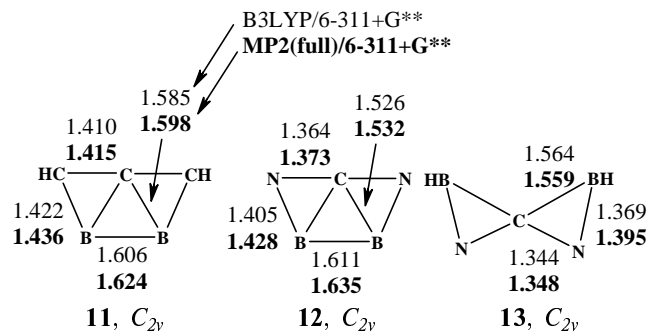
Рис. 1. Диаграмма заполнения молекулярных  $\pi$ -орбиталей плоского спиропентадиена

здесь и далее обозначает число отрицательных собственных значений матрицы Гессе) и дестабилизированы относительно плоской формы **7** более чем на 50 ккал/моль.



Устойчивость системы **7** обусловлена «локальной» ароматичностью каждого из трехчленных циклов, имеющих по два  $\pi$ -электрона. Расчеты свидетельствуют также о существовании двух других устойчивых изомеров  $C_3B_2H_4$  с плоским тетракоординированным углеродным центром — **8** и **9**, причем структура **8** является наиболее устойчивой формой с плоским углеродом. Согласно результатам расчетов на уровне MP2(full)/6-311+G\*\*, плоская структура **8** только на 4,4 ккал/моль энергетически менее выгодна, чем структура **10** карбенового типа, соответствующая глобальному минимуму на ППЭ молекулы  $C_3B_2H_4$ . В то же время относительная устойчивость систем **8** и **10** инвертируется при переходе к расчетам методом DFT: на уровне V3LYP/6-311+G\*\* глобальному минимуму на ППЭ соответствует система **8**, а карбеновый изомер **10** дестабилизирован на 3,6 ккал/моль.

Согласно нашим расчетам [23, 24], стабилизация плоского тетракоординированного углеродного центра возможна и в других простейших бициклических соединениях **11**—**13**, имеющих  $4\pi$ -электронную систему. Дополнительным фактором стабилизации систем **11** и **12** является межлигандное связывание B—B.



$\omega_1 = 455(420) \text{ см}^{-1}$      $\omega_1 = 452(413) \text{ см}^{-1}$      $\omega_1 = 211(214) \text{ см}^{-1}$   
(здесь и далее длины связей указаны в Å;  $\omega_1$  — наименьшая гармоническая колебательная частота)

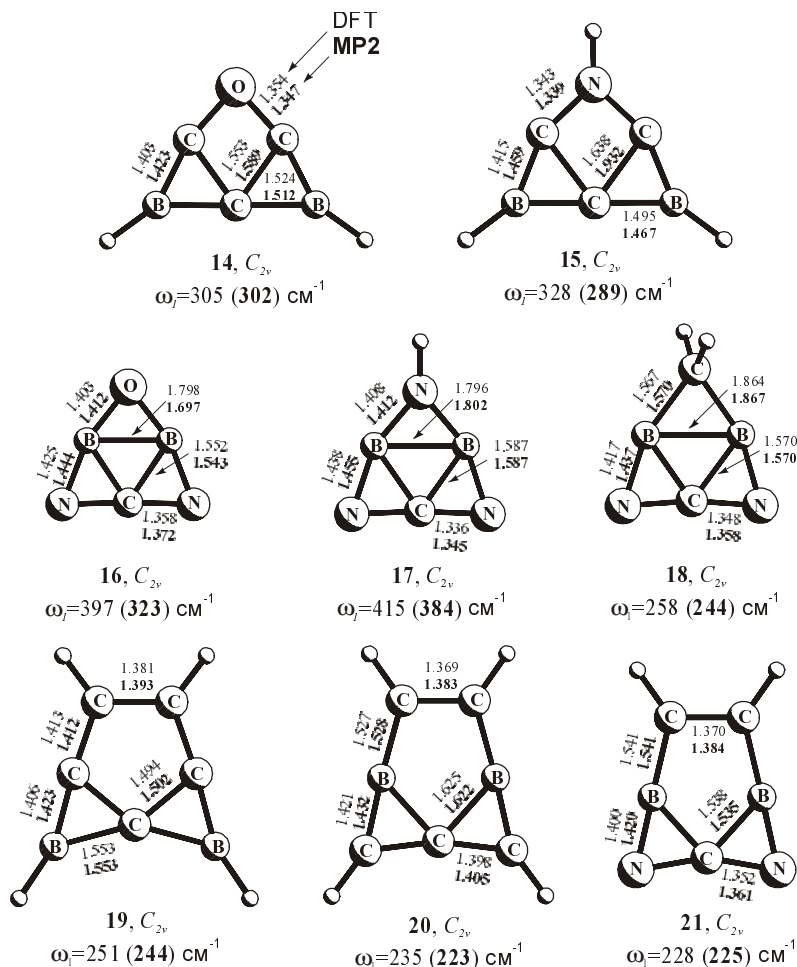
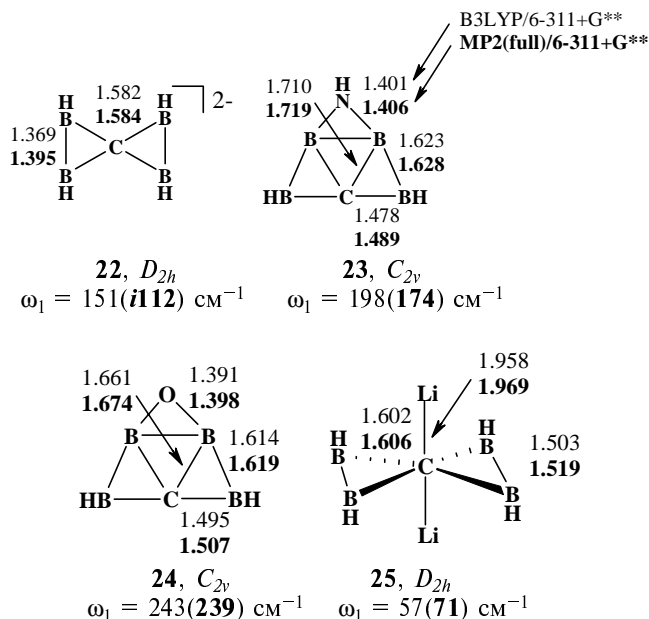


Рис. 2. Геометрические характеристики (длины связей) и значения наименьших колебательных частот структур **14**—**21**, рассчитанные методами DFT (V3LYP/6-311+G\*\*) и *ab initio* (MP2(full)/6-311+G\*\*)

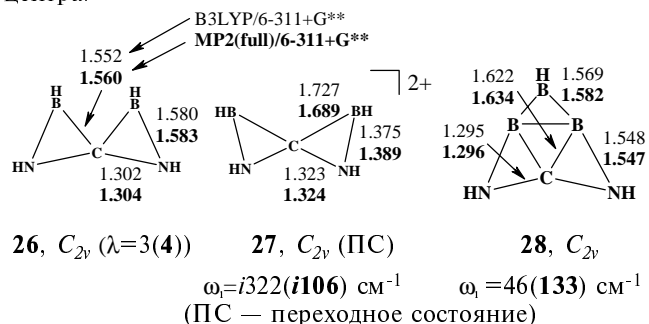
Рассмотренные простейшие системы с плоским тетракоординированным углеродом могут служить стабильными структурными блоками, на основе которых возможно построение широкого круга соединений с расширенными молекулярными каркасами [22, 23]. Введение периферийных заместителей, приводящее к образованию полициклических систем (рис. 2), формируемых сшитыми циклами, обеспечивает дополнительную жесткость молекулярного каркаса и повышает устойчивость соединений с плоским тетракоординированным углеродным центром.

Заряженные системы с плоским углеродным центром могут быть преобразованы в устойчивые нейтральные соединения путем подбора подходящих заместителей [22—25]. Способы такого преобразования рассмотрим на примере аниона **22**. Согласно нашим расчетам методом V3LYP/6-311+G\*\*, плоская структура **22** отвечает энергетическому минимуму на ППЭ, однако в рамках метода MP2(full)/6-311+G\*\* ей соответствует седловая точка первого порядка на ППЭ. Нейтрализация отрицательного заряда аниона **22** (и дополнительная стабилизация) может быть обеспечена введением электронодонорных заместителей (системы **23** и **24**). Согласно расчетам методами V3LYP/6-

311+G\*\* и MP2(full)/6-311+G\*\*, структурам **23** и **24** отвечают минимумы на соответствующих ППЭ.



Другой подход к компенсации заряда основан на включении противоионов (например, катионов лития). Согласно результатам расчетов, структура дилитневой соли **25** соответствует энергетическому минимуму на ППЭ. Введение катионов лития приводит к формированию гексакоординированного углеродного центра.

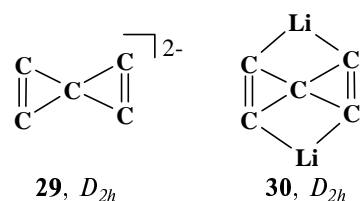


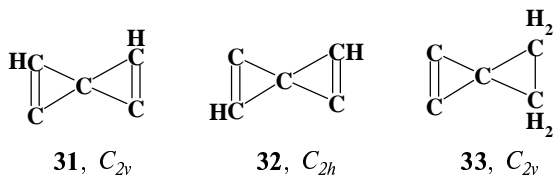
Путем направленной модификации можно достичь стабилизации изначально неустойчивых систем [23]. В качестве примера рассмотрим неустойчивую структуру **26**, которая имеет шесть  $\pi$ -электронов. Переход к дикатиону **27**, хотя и обеспечивает формирование необходимой четырехэлектронной  $\pi$ -системы, не приводит к стабилизации. Согласно расчетам, дикатион **27** отвечает седловой точке на ППЭ. Несмотря на то, что в системе **27** формально имеются все необходимые факторы стабилизации плоского тетракоординированного углеродного центра (наличие электроположительных борных заместителей, структурная жесткость и формирование ароматической  $\pi$ -системы), однако сильное дестабилизирующее действие оказывают электронодонорные группы NH. В то же время введение периферической  $\pi$ -акцепторной группы ВН (система **28**) обеспечивает стабилизирующий эффект: нейтральное соединение **28**, согласно расчетам методами

DFT и *ab initio*, отвечает устойчивой структуре на поверхности потенциальной энергии.

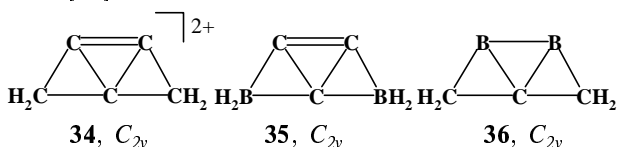
Таким образом, устойчивость рассмотренных неклассических структур с плоским тетракоординированным углеродным центром обусловлена комбинированным влиянием электронных и стерических факторов: окружение углеродного центра атомами, обладающими  $\pi$ -акцепторными и  $\sigma$ -донорными свойствами; включение атома углерода в напряженные трехчленные циклы; сильное межлигандное взаимодействие; формирование ароматической  $\pi$ -системы с заполненными связывающими и вакантными антисвязывающими орбиталями. Введение периферийных атомных групп не только обеспечивает дополнительную жесткость систем с плоским тетракоординированным углеродным атомом. Такой прием может быть использован для варьирования электронной структуры этих соединений: электронодонорные группы компенсируют дефицит  $\pi$ -электронов центрального узла (системы **23**, **24**), в то время как электроноакцепторные заместители нейтрализуют избыток  $\pi$ -электронов (система **28**).

Результаты исследований простейших бициклических систем с плоским тетракоординированным углеродным центром полностью подтверждают эти выводы. Так, соблюдение вышеуказанных принципов позволяет стабилизировать плоскую конфигурацию связей атома углерода в достаточно необычном углеродном окружении. Рассчитанные методами CCSD(T), MP2 и B3LYP в базисе 6-311++G(2d)  $4\pi$ -электронный дианион **29**, изоструктурный и изоэлектронный дианиону на ППЭ [26, 27]. Лигандные атомы углерода карбенового типа имеют вакантные  $p_\pi$ -орбитали, перпендикулярные плоскости молекулы, и могут, подобно группам ВН, выполнять функции  $\pi$ -акцепторных заместителей. Согласно расчетам, ВЗМО дианиона **29** характеризуется положительным собственным значением, что может быть препятствием для существования этого дианиона [26, 27]. Однако введение в систему катионов лития в качестве противоионов приводит к понижению энергии ВЗМО до отрицательной величины. Стабилизирующий эффект противоионов обусловлен как увеличением жесткости каркаса, так и делокализацией избыточной электронной плотности плоского углеродного узла. В отличие от дианиона **22**, где включение противоионов лития приводит к формированию гексакоординированного углеродного центра (система **25**), добавление противоионов к аниону **29** не изменяет координационных характеристик углерода (система **30**). Такой результат объясняется наличием  $\sigma$ -электронных пар лигандных атомов углерода, благоприятствующих расположению противоионов в плоскости системы.



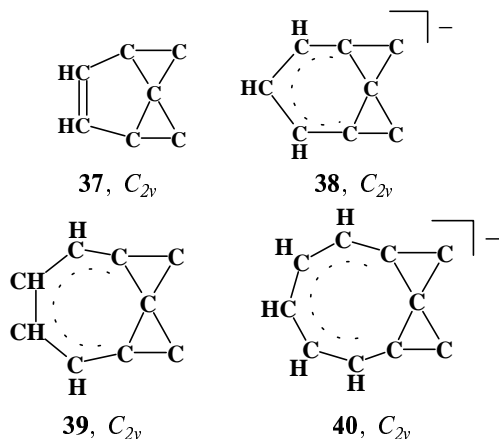


Исследованные методом V3LYP/6-311+G\*\* [28] плоские 4π-электронные системы **31** и **32** с двумя π-акцепторными карбеновыми лигандами также структурно устойчивы. Система **33** с заполнением только одной связывающей π-орбитали (2π-электрона), хотя и отвечает минимуму на ППЭ, характеризуется исключительно низким (~2 ккал/моль) активационным барьером реакции раскрытия трехчленного цикла [28].



Дополнительное межлигандное связывание, реализуемое в серии изоэлектронных устойчивых плоских систем **34—36** и в их позиционных изомерах, изоэлектронных и изоструктурных аналогах предложенной ранее 4π-электронной устойчивой системы  $NB_2(BH_2)_2^-$  с плоским тетракоординированным азотом [29], препятствует деклилизации, значительно повышая барьер этого процесса (например, ~30 ккал/моль для **36**) [28]. Согласно результатам расчетов [28], все системы **31—36** характеризуются отрицательным значением индекса NICS (Nuclear Independent Chemical Shift – индекс, предложенный для теоретической характеристики магнитных свойств, связанных с ароматичностью), что свидетельствует об ароматичности этих соединений. В то же время соответствующие тетраэдрические формы являются антиароматическими. Таким образом, в простейших системах с плоским тетракоординированным углеродом наблюдается формальное нарушение правила ароматичности  $4n+2$ , в то время как принципиальным фактором устойчивости является «локальная» ароматичность каждого из структурных фрагментов.

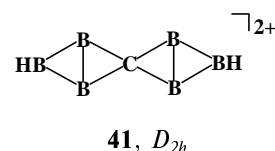
В соответствии с предложенной нами [22, 23, 25] стратегией модификации простейших систем, структуры с центральным плоским узлом  $CC_4$  могут быть расширены путем включения периферических атомных групп. Такой подход позволяет получать обширные серии систем типа **37—40**, устойчивость которых подтверждена расчетами методом V3LYP/6-311++G(2d,2p) [30].



Структура **37** является изоэлектронным аналогом ранее предложенной [22] системы **19** (см. рис. 2), в которой группы BH заменены карбеновыми углеродными атомами. Дальнейшее расширение периферического цикла приводит к соединениям **38—40** с пониженной устойчивостью, что вызвано ослаблением жесткости каркаса и уменьшением ароматичности. Рассчитанное время жизни наименее устойчивой молекулярной системы **40**, характеризующейся минимальным активационным барьером реакции раскрытия трехчленного цикла (2,5 ккал/моль), составляет 6,0 пс при 300 К. Интересно отметить, что существование изомера **37** зафиксировано в межзвездном пространстве, т.е. молекулы с плоским углеродом могут быть вовлечены в происходящие космические процессы [30].

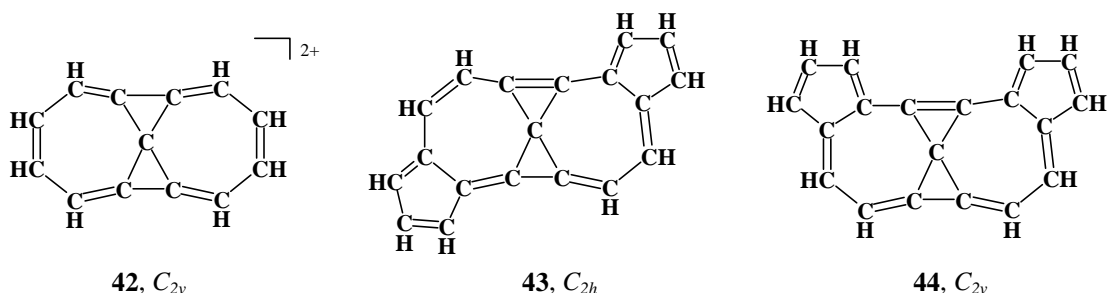
Все трехчленные циклы систем **37—39** характеризуются отрицательными значениями индекса NICS, т.е. являются ароматическими [30]. Правило  $4n+2$  выполняется только для систем **37** и **40** (6 и 10 π-электронов, соответственно), в то время как системы **38** и **39** содержат восемь ( $4n$ ) π-электронов. Эти результаты подтверждают вывод о принципиальном влиянии «локальной» ароматичности структурных фрагментов, участвующих в формировании плоской конфигурации связей.

Все рассмотренные выше системы стабилизированы за счет дополнительного связывания, объединяющего два центральных трехчленных цикла. Между тем подход к формированию стабильных полициклических систем, не приводящий к увеличению жесткости молекулярного каркаса, также может быть эффективным. Так, согласно расчетам V3LYP/6-311+G\*\* [31], двухстороннее расширение структурного узла **22** с сохранением четырехэлектронной π-системы не нарушает устойчивости плоского углеродного центра в **41**.



Как показывает анализ электронного строения соединения **41**, атомы бора, связанные с центральным тетракоординированным плоским атомом углерода, вносят по одному π-электрону в объединенную π-систему, что может быть описано в рамках  $sp$ -гибридизации. Таким образом, борные лиганды проявляют себя как π-донорные заместители. Периферическим атомам бора соответствует классическая  $sp^2$ -гибридизация, что обеспечивает взаимодействие их вакантных  $p$ -орбиталей, перпендикулярных плоскости молекулы, с π-электронами лигандных атомов бора и делокализацию π-электронной плотности в системе **41**. Согласно данным анализа методом молекулярных орбиталей, дикацион **41**, как и рассмотренные выше простейшие неклассические соединения, обладает стабильной π-системой с двумя заполненными связывающими и вакантными разрыхляющими π-орбиталями.

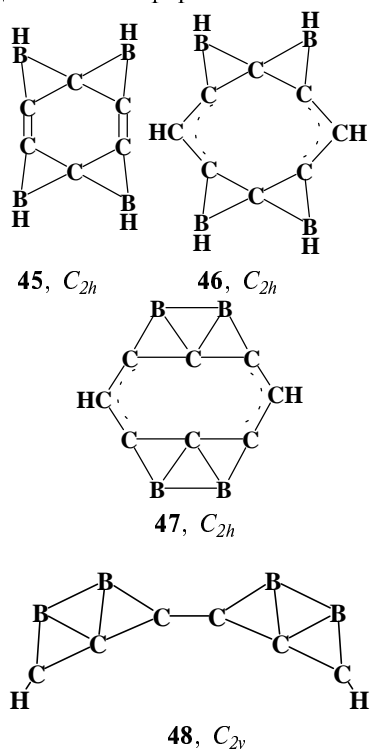
Возможность двухстороннего расширения каркаса, включающего плоский углеродный центр, демонстрируют также примеры систем **42—44**, исследованных методом V3LYP/6-311++G\*\*/V3LYP/6-31G\* [32].



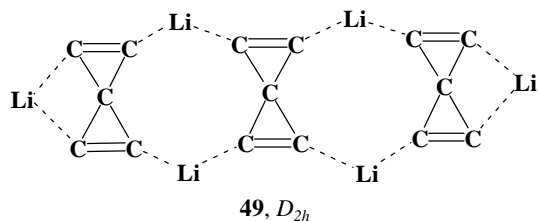
Системы **43** и **44** не подчиняются правилу  $4n+2$  (18  $\pi$ -электронов), однако анализ ароматичности по индексу NICS указывает на их ароматический характер. В то же время активационные барьеры реакций раскрытия трехчленного цикла соединений **43** и **44** незначительны (2,2 и 1,4 ккал/моль, соответственно), что оставляет мало шансов на экспериментальное обнаружение этих систем в обычных условиях. Вероятной стратегией синтеза подобных соединений могут быть низкотемпературные процедуры, например фиксация в аргоновой матрице [32].

#### Соединения с несколькими плоскими углеродными центрами

Структурные блоки простейших систем с плоским углеродом могут быть использованы для создания сложных соединений с одним, двумя или тремя плоскими углеродными центрами [24]. Примеры таких систем **45**–**48** демонстрируют различные способы объединения нескольких (в данном случае двух) основных блоков с плоским углеродным центром. Данная процедура лишь незначительно сказывается на геометрических параметрах формируемых соединений и не изменяет механизм связывания, стабилизирующий плоские формы.



Для литийсодержащих соединений роль мостиковых атомов, объединяющих мономерные структурные блоки, могут выполнять противоионы. Так, структуры типа **30** способны к полимеризации с формированием цепочек, подобных **49**. Использование в качестве противоионов двухзарядных катионов, способных к тетракоординации ( $Zn^{2+}$ ,  $Be^{2+}$  и др.), позволяет конструировать трехмерные системы из мономеров с плоским тетракоординированным углеродом [33].



Сближение двух или более таких мономеров, как системы **25** с гексакоординированным углеродом, приводит к самопроизвольной полимеризации с высоким экзотермическим эффектом (около 50 ккал/моль для каждой пары взаимодействующих мономеров). На рис. 3 показаны сформированные таким образом димер **50** и тример **51** с гексакоординированными угле-

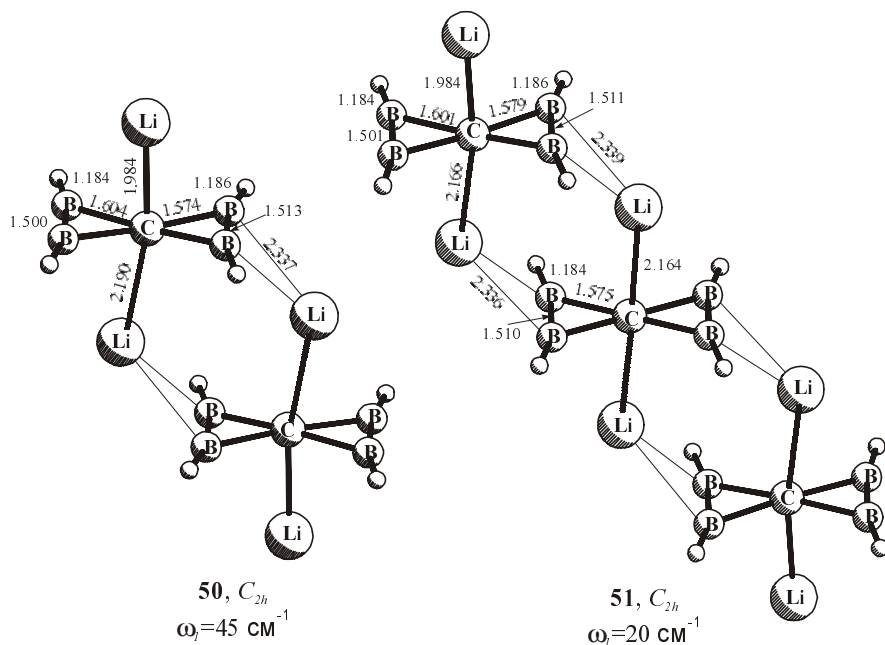


Рис. 3. Геометрические характеристики и значения наименьших колебательных частот структур **50**, **51**, рассчитанные методом DFT (B3LYP/6-311+G\*\*)

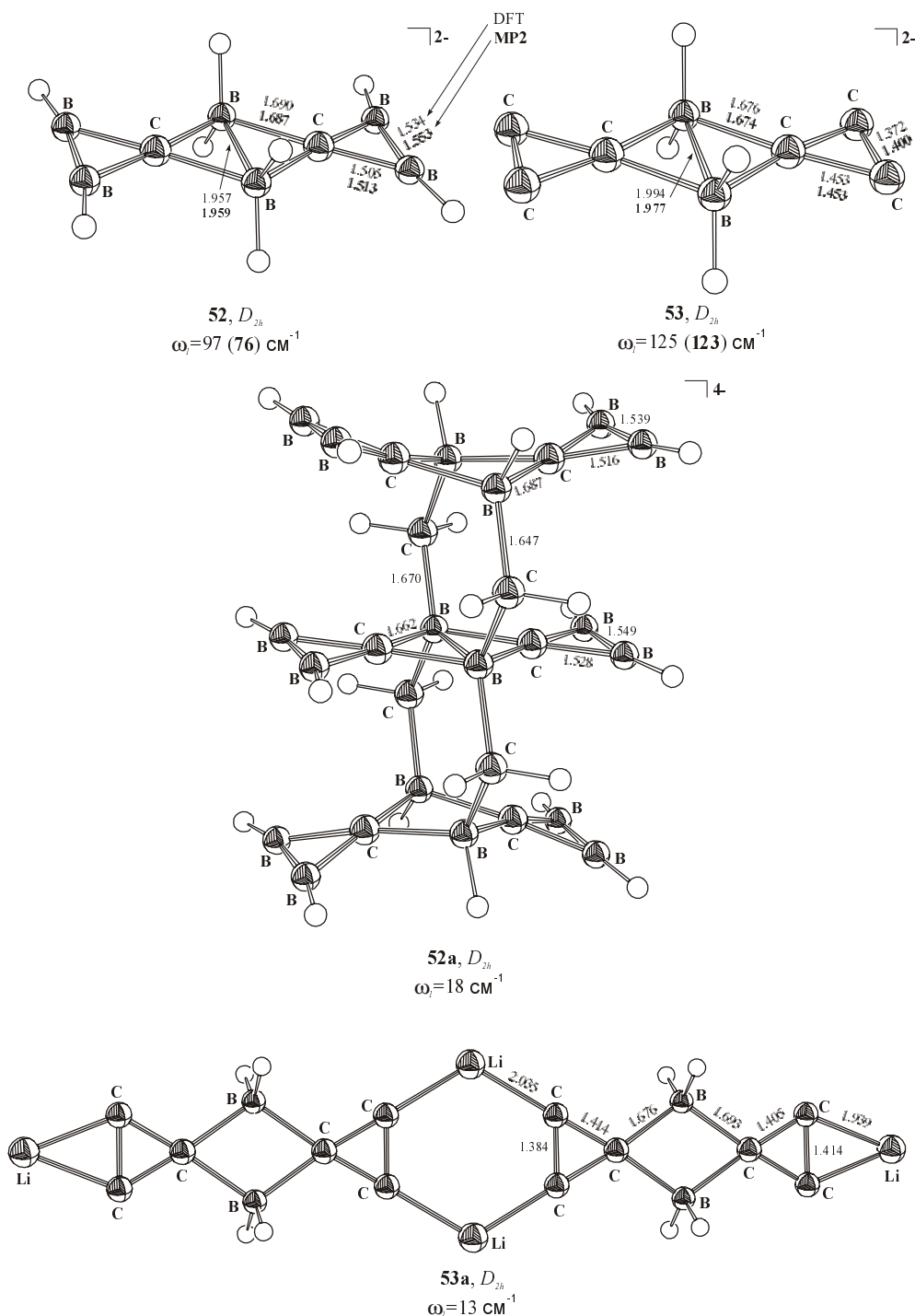
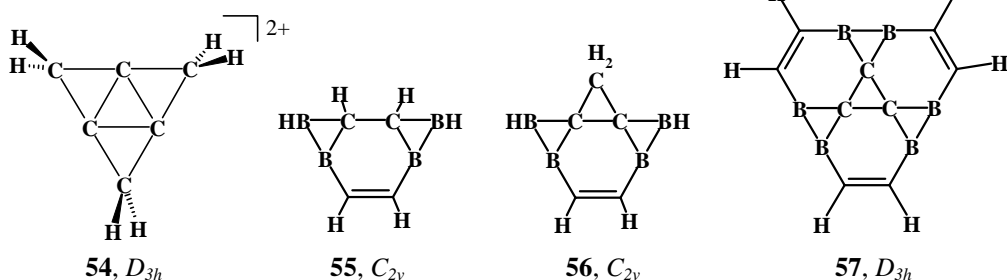


Рис. 4. Геометрические характеристики и значения наименьших колебательных частот структур 52–53, рассчитанные методами DFT (B3LYP/6-311+G\*\*) и *ab initio* (MP2(full)/6-311+G\*\*)

родными центрами. Дальнейшая полимеризация осуществляется с сохранением  $C_{2h}$  симметрии образующихся цепочечных систем [34].

Еще один тип сложных систем с плоским углеродом представлен молекулами, включающими несколько неклассических центров, связанных единым лигандным окружением. Примерами таких систем являются изоэлектронные дианионы **52** и **53** (рис. 4), устойчивость которых подтверждена расчетами методами DFT B3LYP/6-311+G\*\* и *ab initio* MP2(full)/6-311+G\*\*

[34]. Два плоских углеродных центра в этих системах стабилизированы общим борным окружением. В то же время присутствие мостиковых групп  $\text{BH}_2$  обеспечивает возможность формирования полимерных цепей. На рис. 4 представлен сформированный таким образом тримерный агрегат **52a**, каждый из мономеров которого имеет два неклассических углеродных центра. В системе **52a** наблюдается очень незначительная пирамидализация ( $\sim 3^\circ$ ) тетраординированных углеродных центров концевых мономеров. Отметим, что по-

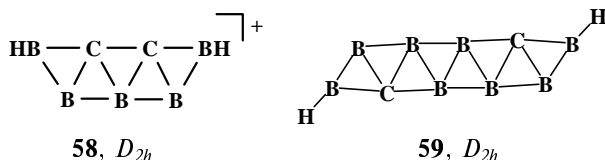


лимеризация системы **53** возможна различными способами: а) путем включения противоионов, например, катионов лития (система **53a**), приводящим одновременно к компенсации заряда; б) за счет использования мостиковых  $\text{BH}_2$ -групп (по принципу **52a**). Таким образом, система **53** может быть расширена сразу в двух направлениях, что позволяет формировать сети с неклассическими углеродными центрами [34].

Еще более экзотический вариант объединения простейших структурных блоков реализуется в системах, содержащих несколько непосредственно связанных друг с другом плоских углеродных центров. Примерами служат молекулы **54** [35] и **55–57** [24], устойчивость которых подтверждена расчетами V3LYP и MP2 (базис 6-311+G\*\*).

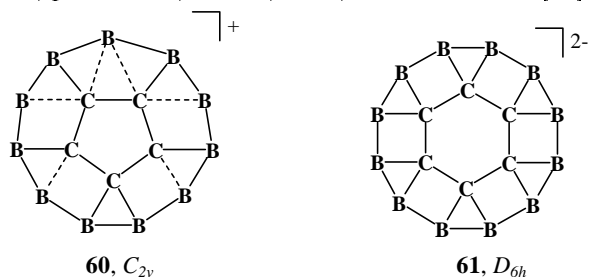
Принципиальным фактором, благоприятствующим стабилизации всех этих систем, является включение неклассических центров в состав ароматических циклов, т.е. стабильность обеспечивается «локальной» ароматичностью, что подтверждается результатами анализа методом молекулярных орбиталей и расчетами индекса NICS. В то же время правило  $4n+2$ , как и для простейших систем, не всегда выполняется: так, системы **56** и **57** характеризуются наличием 8 и 12  $\pi$ -электронов, соответственно. Вместе с тем важное влияние здесь имеет и фактор стерической стабилизации, связанный с присутствием напряженных трехчленных циклов.

Удобным структурным каркасом для формирования неклассических систем являются многоатомные борные кластеры, в которых возможны разнообразные изоэлектронные замещения, приводящие к формированию структур различных типов с несколькими плоскими углеродными центрами. Примерами могут служить соединения **58** и **59**, а также их производные, устойчивость которых предсказана на основании расчетов методом V3LYP/6-311+G\*\* [31]. Заслуживает внимания тот факт, что системы такого типа одновременно включают один или несколько неклассических борных центров.



Другой вариант бороуглеродных систем представляют кластеры типа **60**, построенные по типу «колеса» [36]. Включение циклического фрагмента  $\text{C}_n$  внутрь борного цикла может приводить к стабилизации нескольких плоских углеродных центров, связанных друг

с другом. Согласно расчетам методом V3LYP/6-311+G(2df), в  $10\pi$ -электронном катионе  $\text{C}_5\text{B}_{11}^+$  **60** формируются достаточно длинные связи C—B (до 1,74 Å). В то же время в дианионе  $\text{C}_6\text{B}_{12}^{2-}$  **61**, который формально является антиароматической системой (14  $\pi$ -электронов), образуются шесть внутренних плоских углеродных центров с длинами связей C—B и C—C, равными 1,662 и 1,496 Å, соответственно [37].

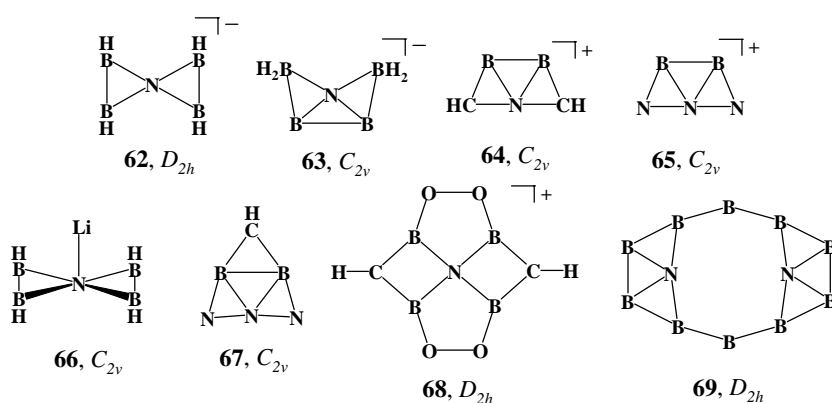


$10\pi$ -электронный аналог  $\text{C}_6\text{B}_{12}^{2+}$  стабилизируется в форме  $\text{C}_{6v}$  симметрии с нарушением планарности. Каждый из внутренних структурных фрагментов  $\text{CB}_2$  дианиона **61** — это  $2\pi$ -электронный ароматический цикл, т.е., как и для простейших систем, принципиальным фактором устойчивости является «локальная» ароматичность. Примечательно, что системы типа **60**, **61** и их аналогов являются флуктуирующими: вращение внутреннего цикла относительно внешнего осуществляется достаточно свободно с барьером менее 1 ккал/моль [36, 37].

#### Плоский тетракоординированный азот

Стратегия, разработанная и развитая для поиска соединений с плоским тетракоординированным углеродом, может быть использована и для конструирования систем с плоским тетракоординированным азотом [29]. Однако, в отличие от соединений с плоским углеродным центром, устойчивых систем на основе плоского тетракоординированного азота обнаружено относительно мало, что объясняется более высокой электроотрицательностью по сравнению с углеродом атома азота, затрудняющей делокализацию избыточной электронной плотности плоского центра. В связи с этим для стабилизации плоской конфигурации азотного центра в простейших бициклических производных требуются более жесткие условия: наличие четырех  $\pi$ -акцепторных групп либо каркас с дополнительным межлигандным связыванием [29]. Как и для бициклических производных углерода, необходимым фактором стабилизации систем с двумя трехчленными циклами является формирование устойчивой  $\pi$ -системы (4 $\pi$ -электрона).





Примерами обнаруженных к настоящему времени систем с плоским тетракоординированным азотом являются структуры **62**–**69**, устойчивость которых подтверждена расчетами методами DFT (B3LYP/6-311+G\*\*) и *ab initio* (MP2(full)/6-311+G\*\*) [29]. Как и в случае соединений с плоским тетракоординированным углеродом, заряд ионных систем может быть скомпенсирован введением противоионов, что приводит к увеличению координационного числа атома азота, но не нарушает планарность (пример — система **66**). Системы **63**–**65** содержат только два  $\pi$ -акцепторных центра, но они стабилизированы за счет межлигандного связывания. Стабилизирующий эффект межлигандного взаимодействия можно оценить на примере изомеров **62** и **63**, из которых система **63** на 9,3 (DFT) и 15,1 (MP2) ккал/моль энергетически более предпочтительна. Как и в случае производных плоского углерода, возможно расширение каркаса простейших азотсодержащих систем, обеспечивающее повышение устойчивости и компенсацию заряда. Примером может служить нейтральное соединение **67**, сформированное на основе катиона **65**. Интересно отметить, что **67** является изомером стабильной системы **17** с плоским тетракоординированным атомом углерода. Согласно расчетам, структура **17** на 67,0 (DFT) и 64,4 (MP2) ккал/моль энергетически предпочтительнее, чем **67**, что можно объяснить более эффективной делокализацией  $p_z$ -электронной пары, находящейся в **17** на менее электроотрицательном атоме углерода по сравнению с азотом в **67**.

Система **68** — первый пример производного фенестранового класса (системы с тетракоординированным атомом углерода, внедренным внутрь аннуленового цикла, от латинского fenestra — окно), предложенного более 35 лет назад в качестве варианта стабилизации плоского тетракоординированного углерода. Однако, несмотря на интенсивные поиски, такой тип структур для  $p$ -элементов второго периода ни теоретически, ни экспериментально не был реализован [1, 4, 11]. Как и для производных углерода, для тетракоординированного азота возможно формирование систем, включающих два и более плоских центра. Примером может служить нейтральная система **69**, устойчивая в триплетном состоянии с формированием ароматической  $\pi$ -системы, подобной  $\pi$ -системе нафталина.

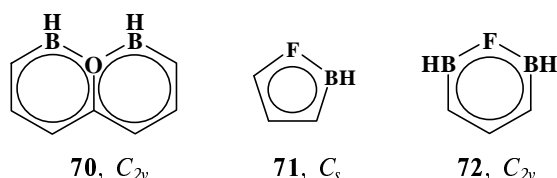
Таким образом, расчеты [29] свидетельствуют о возможности существования семейства нейтральных и заряженных систем с плоской конфигурацией связей

тетракоординированного атома азота. Факторы, определяющие устойчивость и направления модификации неклассических производных тетракоординированных атомов азота и углерода идентичны, однако менее благоприятные электронные условия формирования плоского азотного центра значительно сужают круг его производных.

### Гиперкоординация кислорода и фтора в плоских полициклических системах

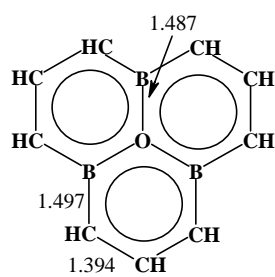
Переход от углерода к элементам с более высокой электроотрицательностью заметно осложняет стабилизацию плоских конфигураций тетракоординированных центральных атомов, и уже в случае азота круг обнаруженных неклассических соединений весьма ограничен. При использовании центрального атома с более высокой электроотрицательностью формирование неклассических систем оказывается еще более проблематичным и требует жестких стерических и электронных условий. Как показывают наши расчеты, стабилизация плоских тетракоординированных атомов кислорода и фтора в простейших системах, подобных рассмотренным выше, оказывается труднореализуемой. Вместе с тем для кислорода и фтора нестандартным гиперкоординированным состоянием можно считать плоскую трикоординацию для кислорода и дикоординацию для фтора.

Предложенная [34, 38–40] стратегия формирования плоских систем, включающих трикоординированные атомы кислорода, а также ди- или трикоординированные атомы фтора, представляет собой модифицированный вариант стратегии, развитой для стабилизации плоских тетракоординированных узлов. Стабилизация систем с гиперкоординацией атомов кислорода и фтора обеспечивается в условиях, аналогичных условиям стабилизации систем с плоским тетракоординированным центром (ароматичность и окружение борсодержащими заместителями). Простейший подход к стабилизации плоских производных трикоординированного кислорода, ди- и трикоординированного фтора основан на включении гиперкоординированного центра, окруженного борными заместителями, в ароматическую систему с сохранением изоэлектронности. Используя этот подход, мы сконструировали устойчивые системы **70**–**72** с нестандартной плоской трикоординацией кислорода и с дикоординацией фтора [38, 40].

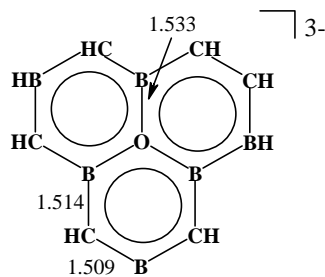


Кислородсодержащее соединение **70** стабилизировано за счет существенного вклада циклической  $\pi$ -электронной делокализации (–60 ккал/моль), для фторсодержащих соединений **71** и **72** вклад ароматической стабилизации значительно меньше (–3 и 13 ккал/моль, соответственно).

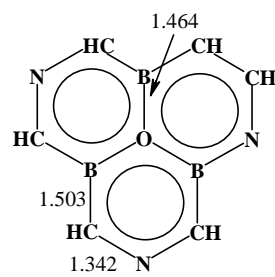
B3LYP/6-311+G\*\*



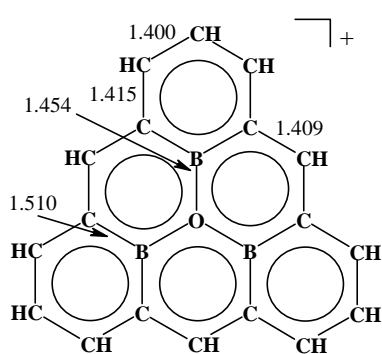
**73,  $D_{3h}$**   
 $\omega_1 = 119 \text{ cm}^{-1}$



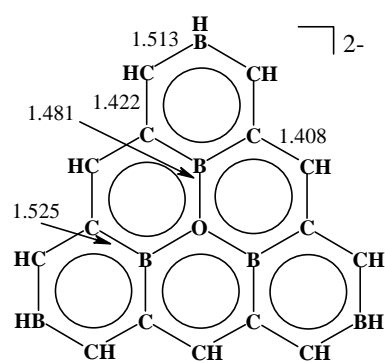
**74,  $D_{3h}$**   
 $\omega_1 = 91 \text{ cm}^{-1}$



**75,  $D_{3h}$**   
 $\omega_1 = 125 \text{ cm}^{-1}$

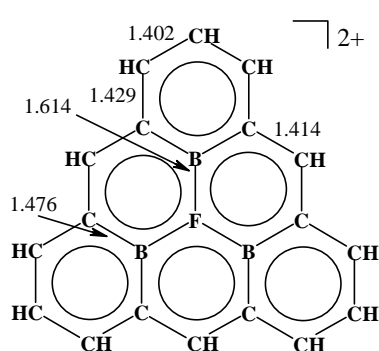


**76,  $D_{3h}$**   
 $\omega_1 = 80 \text{ cm}^{-1}$

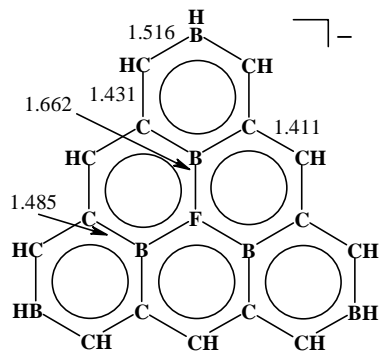


**77,  $D_{3h}$**   
 $\omega_1 = 76 \text{ cm}^{-1}$

B3LYP/6-311+G\*\*



**78,  $D_{3h}$**   
 $\omega_1 = 63 \text{ cm}^{-1}$



**79,  $D_{3h}$**   
 $\omega_1 = 77 \text{ cm}^{-1}$

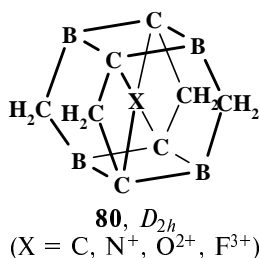
Аналогичным способом могут быть сконструированы другие полициклические соединения, включающие плоские трикоординированные атомы кислорода, например, **73–77**, которые, согласно расчетам методом B3LYP/6-311+G\*\*, соответствуют энергетическим минимумам на ППЭ [34, 39]. Принципиальным условием стабилизации таких систем, как и рассмотренных выше соединений с плоскими тетракоординированными центрами, является окружение центрального гиперкоординированного атома  $\pi$ -акцепторными борными лигандами и ароматичность сформированной полициклической системы. Все соединения **73–77** характеризуются наличием ус-

тойчивой  $\pi$ -системы с заполненными связывающими и вакантными антисвязывающими молекулярными орбиталями. Увеличение электроотрицательности периферийных лигандов (ВН, СН, N) сопровождается укорочением связей центрального атома кислорода с окружающими борными атомами.

Таким же путем могут быть сформированы производные плоского трикоординированного фтора, например, **78, 79**. Вклад ароматической стабилизации уменьшается при переходе от кислородсодержащих соединений к фторпроизводным [34, 39].

Отметим, что стабилизация плоских тетракоординированных атомов кислорода и фтора в неметалличе-

ском окружении все же возможна и может быть осуществлена в условиях жесткого молекулярного каркаса. Так, в системах типа **80**, построенных на основе дегидрированного астеранового каркаса (астераны – высокосимметричные звездообразные углеводородные соединения, сформированные из двух параллельных аннуленовых фрагментов, прослоенных полиметиленовым псевдоциклом, от греч. *astron* – звезда), реализуется плоская тетракоординация атомов *p*-элементов второго периода [41, 42].



Согласно результатам бейдеровского топологического анализа распределения электронной плотности (AIM-анализ [43]), центральный атом в соединениях **80** тетракоординирован и формирует связи только с базальными углеродными атомами, на негибризованных *p*-орбиталях которых находится по одному электрону. Базальные атомы бора, на диагонально ориентированных *p*-орбиталях которых электроны отсутствуют, не формируют химических связей с центральным атомом.

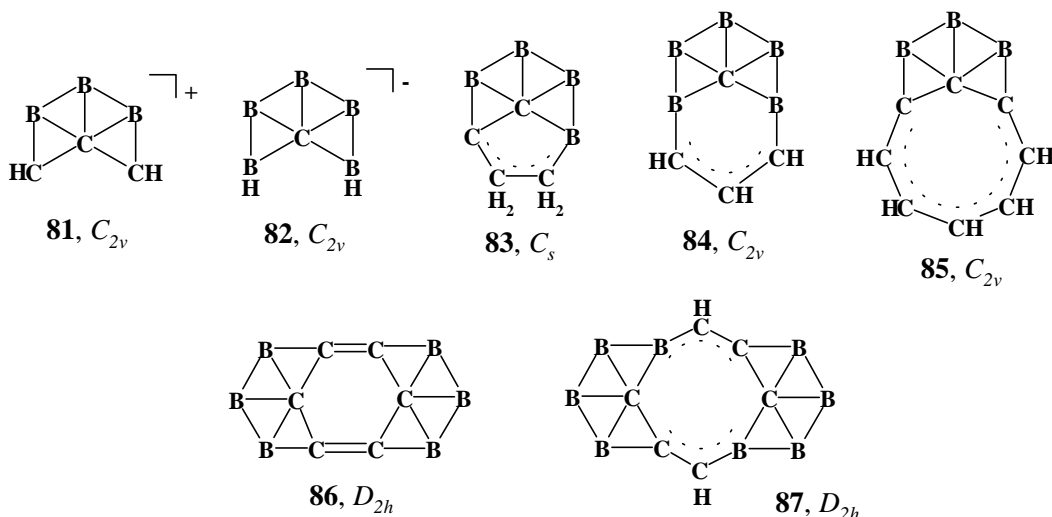
#### Гиперкоординация бора, углерода, азота в плоских полициклических системах

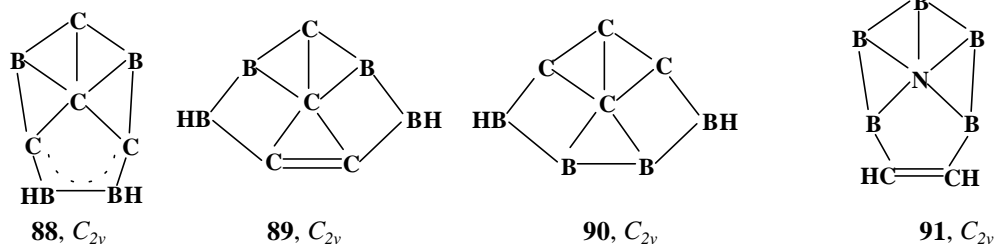
Как было показано выше, формирование дополнительных напряженных циклов в системах с плоским тетракоординированным углеродом посредством введения периферических атомов или атомных группировок приводит к повышению устойчивости таких соединений за счет увеличения жесткости молекулярного каркаса. В то же время сконструированные таким образом структуры вследствие принудительного искажения их геометрии характеризуются лишь частичным заполнением координационного пространства вокруг центрального атома (см. рис. 2), что создает дополни-

тельные координационные возможности. Как показывают результаты теоретических исследований, при соблюдении необходимых требований стабилизации плоской конфигурации координационное число центрального атома может быть увеличено с сохранением устойчивости системы. Возможности стабилизации подобных соединений были предсказаны на примере систем, содержащих пента-, гекса-, гепта- и октакоординированные атомы элементов второго периода в борном окружении.

**Пентакоординированный углерод.** Введение подходящих групп в системы с плоским тетракоординированным углеродным центром позволяет конструировать производные плоского пентакоординированного углерода. Так, замещение в системах типа **20**, **23**, **24** двухэлектронных  $\pi$ -донорных групп  $HC=CH$ ,  $NH$  или  $O$  одноэлектронными  $\pi$ -донорными атомами бора обеспечивает возможность увеличения координационного числа плоского центра и стабилизации систем с пентакоординированным углеродом, таких как **81**, **82**.

Устойчивость систем такого типа, названных гипаренами (гиперкоординированные арены), подтверждена расчетами методом DFT [44]. Как и системы с тетракоординированным углеродом, системы с пентакоординацией центрального атома могут быть расширены введением периферических групп (см., например, **83–85**). Объединение структурных блоков с плоским пентакоординированным углеродом в системы с несколькими неклассическими центрами осуществляется с использованием тех же принципов, что и для систем с тетракоординированным углеродом (например, системы **86**, **87**). Как и в случае систем с тетракоординацией, соблюдение правила  $4n+2$  для устойчивых соединений с пентакоординированным углеродом не является обязательным. Так, системы **81–83**, как и исходные производные с тетракоординацией, являются  $4\pi$ -электронными и формально относятся к антиароматическим системам. Системы **84**, **85** характеризуются наличием шести  $\pi$ -электронов, а системы **86** и **87** – десяти и восьми  $\pi$ -электронов, соответственно. Между тем анализ ароматичности с использованием индекса NICS, а также величин химических сдвигов протонов указывает на ароматический характер систем **81–86**. Димерная система **87**, согласно этим критериям, антиароматична, однако соответствует мини-



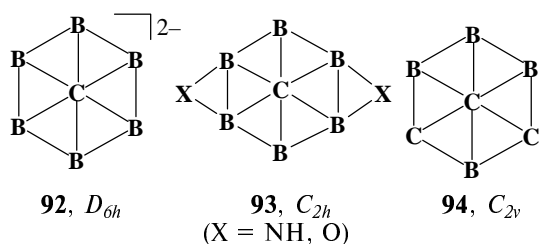


муму на ППЭ, демонстрируя высокую устойчивость составляющих мономерных блоков [44].

Рассчитанный индекс WBI (Wiberg Bond Index) для пентакоординированного углерода гипаренов составляет около 4, т.е. правило октета в этих системах не нарушается [44]. Реализация «дельтаэдрального» [45] многоцентрового связывания обеспечивает формирование прочных связей центрального пентакоординированного атома, характеристики которых соответствуют стандартным характеристикам одинарных связей.

Изомеры гипаренов с периферическими группами ВН (например, системы 88–90), согласно расчетам методом MP2/6-311+G\*\*, также соответствуют минимумам на ППЭ и стабилизированы за счет ароматической  $\pi$ -электронной делокализации [39]. Аналогичным образом могут быть построены производные плоского пентакоординированного азота, например, 91 [39].

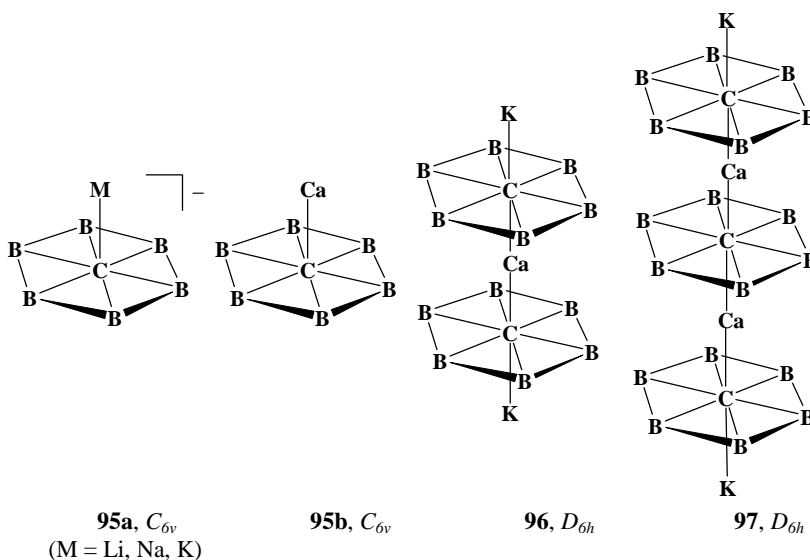
**Гексакоординированный углерод.** Согласно проведенным квантовохимическим исследованиям, плоские борные циклы являются исключительно эффективным каркасом для построения систем с гиперкоординацией [25, 46–48]. Гексакоординация углерода реализована в борном окружении в системах типа 92 [48] и 93 [25]. Устойчивость систем с гексакоординированным углеродом обеспечивается формированием многоцентровых связей центрального атома с окружающими лигандами.



Системы типа 93 формально относятся к типу  $4n$  ( $8\pi$ -электронов), однако они характеризуются наличием устойчивой  $\pi$ -системы с заполненными связывающими и вакантными антисвязывающими орбиталями. Помимо этого, главными факторами стабилизации подобных систем являются сильное межлигандное связывание, наличие напряженных трехчленных циклов и  $\pi$ -взаимодействие центрального атома с лигандным окружением. Дианион 92 является  $6\pi$ -электронной системой, замещение двух борных центров в этой системе

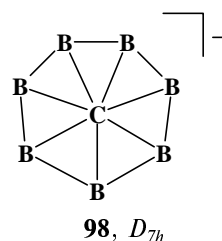
атомами углерода приводит к формированию нейтрального соединения 94 с гексакоординацией.

Как и в случае систем с тетракоординацией, компенсация заряда аниона 92 может быть обеспечена включением противоионов, приводящим к формированию структур 95 с незначительно пирамидализованным углеродным центром [49]. Как показывают расчеты методом V3LYP/6-311+G\*, принципиальную роль в стабилизации систем такого типа может играть  $\pi$ - $d$  взаимодействие, реализуемое, например, в кальциевых производных. Противоионы способны выполнять

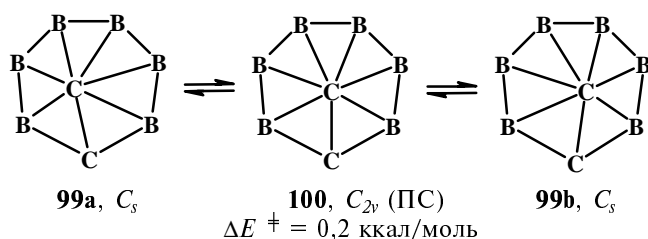


функции мостиковых атомов для построения цепочечных полимерных систем типа 96 и 97 с несколькими неклассическими структурными блоками.

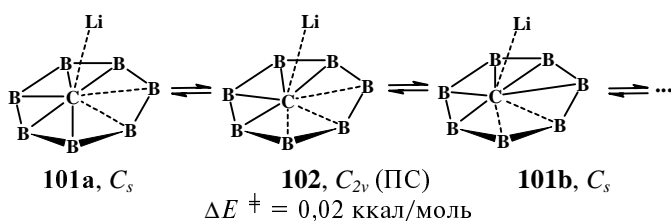
**Гептакоординированный углерод.** Таким же путем могут быть стабилизированы системы с более высоким координационным числом углерода. Анион 98 — теоретически предсказанный пример системы с плоским гептакоординированным углеродом [44, 50]. Увеличение размера цикла при переходе от систем 92, 93 к системе 98 сопровождается удлинением связей центрального атома с окружающими борными лигандами.



Компенсация отрицательного заряда аниона **98** может быть обеспечена замещением одного из борных заместителей атомом углерода (система **99**). Однако понижение симметрии системы приводит к структурной нежесткости, связанной с низкобарьерной миграцией углерода внутри цикла **99a** ⇌ **100** ⇌ **99b** ⇌...

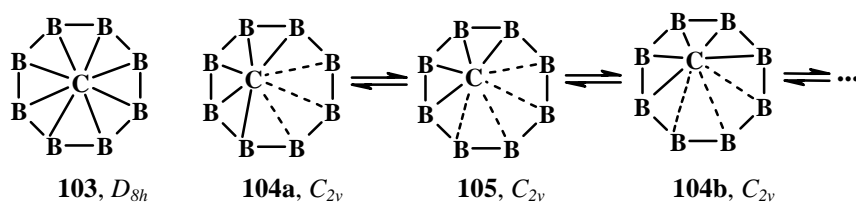


Добавление противоиона лития к аниону **98** также индуцирует низкобарьерную миграцию углерода внутри борного цикла **101a** ⇌ **102** ⇌ **101b** ⇌... В то же время расчеты с учетом энергии нулевых гармонических колебаний показывают, что структуры **100** и **102** становятся наиболее устойчивыми, и это позволяет считать атом углерода в этих системах гептакоординированным [50].



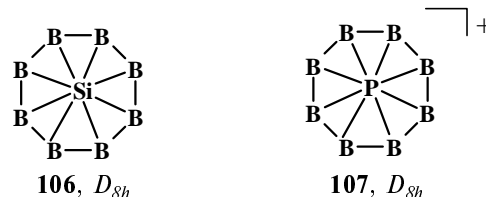
**Октакоординированный углерод.** Дальнейшее расширение размера цикла при переходе к системе  $CB_8$  **103** сопровождается увеличением длин связей центрального атома с лигандами. Согласно результатам расчетов методами DFT, соединение  $CB_8$  обладает флуктуирующей структурой с «эффективной» октакоординацией углерода [44, 51]. Система **103**  $D_{8h}$  симметрии отвечает вершине холма ( $\lambda = 2$ ) на ППЭ  $CB_8$ .

Энергетическому минимуму для циклической структуры  $CB_8$  соответствует форма **104**  $C_{2v}$  симметрии с пентакоординированным центральным атомом углерода. Структура **104** весьма подвижна и подвергается быстрой топомеризации **104a** ⇌ **105** ⇌ **104b** ⇌..., где структуры **105** с  $C_{2v}$  симметрией соответствуют седловым точкам ( $\lambda = 1$ ) на ППЭ молекулы  $CB_8$  и являются переходными состояниями низкобарьерного (1,3 ккал/моль) процесса миграции связей C—B внутри цикла. При учете энергии нулевых гармонических колебаний расчет показывает понижение энергетического барьера до 0,9 ккал/моль. Очень низкое значение барьера процесса перегруппировки позволяет



говорить об «эффективной» октакоординации углерода в каркасе флуктуирующей системы **103**. Флуктуирующий характер обусловлен несоответствием размеров центрального атома и цикла, приводящим к формированию экстремально длинных связей C—B [44, 51].

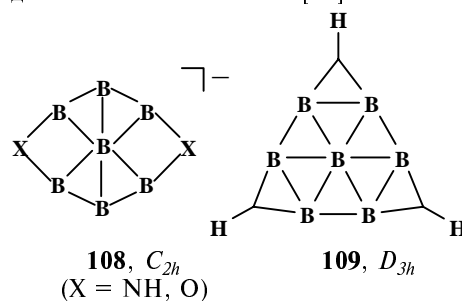
Принципиальная роль фактора соответствия размеров цикла и гиперкоординированного атома подтверждается V3LYP/6-311(2df) расчетами [51] производных кремния (**106**) и фосфора (**107**) с большим объемом центрального атома. В отличие от углеродного аналога, производные фосфора и кремния характеризуются высокосимметричной  $D_{8h}$  структурой.



Все рассмотренные молекулы с гепта- и октакоординированными центральными атомами стабилизированы за счет формирования ароматической  $\pi$ -электронной системы с тремя заполненными связывающими орбиталями [50, 51].

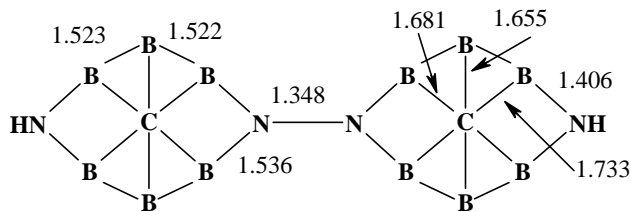
**Гиперкоординация бора и азота в плоских борных циклах.** Гиперкоординация в системах с плоским углеродным узлом осуществляется посредством многоцентровых взаимодействий центрального атома с лигандами. Такой же тип связывания может быть реализован в подобных структурах с гиперкоординированными атомами других элементов, в особенности производных бора, проявляющего склонность к формированию многоцентровых связей.

Согласно расчетам методами DFT (V3LYP/6-311G\*\*) и *ab initio* (MP2(full)/6-311G\*\*), изоэлектронные системам **93** анионы **108** с гексакоординированным бором характеризуются устойчивой плоской структурой [46, 47]. Молекула **109** представляет собой структурный тип нейтрального производного с ароматической шестиэлектронной  $\pi$ -системой. Каждый фрагмент  $B_2CH$ , изоэлектронный ароматическому циклопропенил-катиону, обладает «локальной» ароматичностью и вносит два электрона в обобщенную  $\pi$ -систему. Как и в случае аниона **98**, введение противоионов  $Li^+$  в систему **108** приводит к структурной нежесткости, связанной с низкобарьерной ( $\sim 0,2$  ккал/моль) миграцией катиона лития над базальной плоскостью [47].



Наличие периферийных групп в системах **93** и **108** обеспечивает возможность формирования цепочечных полимерных систем типа **110** и **111**, которые соответствуют энергетическим

B3LYP/6-311+G\*\*

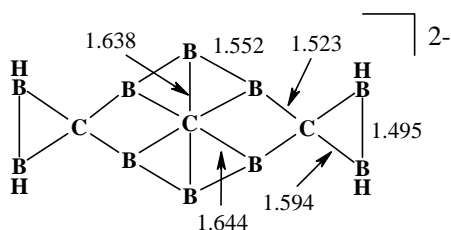


110

111

минимумам на ППЭ [52]. Удлинение полимерных цепочек не нарушает устойчивости систем.

Как показали теоретические исследования, для систем с плоской гиперкоординацией характерна так называемая двойная ароматичность ( $\sigma$ - и  $\pi$ -), что обуславливает их устойчивость и позволяет формировать на основе мономеров с плоскими гиперкоординированными центральными атомами множество разнообразных полимерных соединений, привлекательных для синтетической реализации [53].



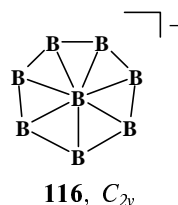
112,  $D_{2h}$   
 $\omega_1 = 69 \text{ cm}^{-1}$

Стабилизирующий эффект борного окружения в системах типа **93** позволяет ввести в качестве лигандов даже два концевых плоских тетракоординированных углеродных узла. Согласно нашим расчетам методом B3LYP/6-311+G\*\*, плоский дианион **112** отвечает минимуму на ППЭ [34]. Эта неклассическая система включает три гиперкоординированных узла (два тетракоординированных и один гексакоординированный), объединенных единым лигандным окружением.

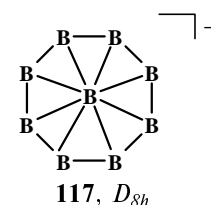
Как и в случае производных плоского тетракоординированного азота, возможности стабилизации плоских систем с гиперкоординированным азотным центром ограничены, что связано как с более высокой электроотрицательностью атома азота (по сравнению с углеродом), что затрудняет делокализацию избыточной электронной плотности, так и с меньшим размером атома, что приводит к удлинению и ослаблению связей с каркасными атомами. Изоэлектронная система **98** система **113**  $D_{7h}$  симметрии с гептакоординированным центральным атомом азота, согласно расчетам

методом B3LYP/6-311+G(2df) [50], соответствует холму на ППЭ ( $\lambda = 2$ ), разделяющему семь эквивалентных минимумов на ППЭ **114a–g** и, соответственно, семь седловых точек **115a–g**, являющихся переходными состояниями в реакции топомеризации **114a**  $\rightleftharpoons$  **115a**  $\rightleftharpoons$  **114b**  $\rightleftharpoons$  ... с небольшим энергетическим барьером (1,2 ккал/моль).

Таким образом, переход к центральному атому с меньшим размером приводит к нарушению устойчивости высокосимметричной  $D_{7h}$  формы. Несоответствие размера центрального атома размеру циклического каркаса сопровождается возникновением структурной нежесткости, которую можно рассматривать как механизм адаптации гиперкоординированного атома к лигандному окружению. При включении в расчет энергии нулевых гармонических колебаний энергетический барьер миграции составляет всего 0,8 ккал/моль, что позволяет говорить об «эффективной» гептакоординации атома азота в системе **113** [50].



116,  $C_{2v}$

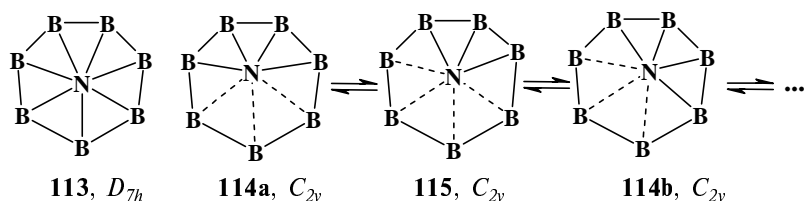


117,  $D_{8h}$

Важно отметить, что эффективность предложенной [25, 44, 46–48, 54, 55] стратегии формирования систем с плоской гиперкоординацией подтверждена синтезом первых соединений такого типа — кластеров **116**, **117**, полученных методом лазерного испарения и включающих гепта- и октакоординированные атомы бора внутри плоских борных циклов [54]. Квантовохимическое исследование серии борных кластеров, проведенное с использованием метода B3LYP/6-311+G\*\*, также указывает на их устойчивость, обусловленную «двойной» ароматичностью, что подтверждается расчетами индекса NICS [54].

Заключение

Обнаруженные принципы стабилизации систем с плоской гиперкоординацией атомов  $p$ -элементов второго периода в неметаллическом окружении достаточно универсальны и в самом общем виде включают следующие факторы: 1) введение гиперкоординированного центра в напряженные циклы; 2) взаимодействие



113,  $D_{7h}$

114a,  $C_{2v}$

115,  $C_{2v}$

114b,  $C_{2v}$

гиперкоординированного атома с  $\pi$ -акцепторным лигандным окружением; 3) сильное межлигандное связывание; 4) ароматичность (заполненность связывающих и вакантность антисвязывающих  $\pi$ -орбиталей) многоатомной системы и достаточно высокие значения энергии расщепления ВЗМО-НСМО; 5) соответствие размеров лигандного каркаса и гиперкоординированного атома. Для систем с тетракоординацией последний фактор имеет значение лишь в случае сильно различающихся параметров центрального и лигандных атомов; первый фактор должен быть исключен для систем с трикоординированными атомами кислорода и фтора. Несмотря на то, что при увеличении электроотрицательности гиперкоординированного центра возможности реализации гиперкоординации ограничиваются, она может быть осуществлена даже для таких высокоэлектроотрицательных элементов, как азот, кислород и фтор. Заряженные системы с гиперкоординацией могут быть дополнительно стабилизированы включением противоионов, обеспечивающих делокализацию заряда и усиливающих жесткость молекулярного каркаса. Помимо этого, противоины могут выполнять функции мостиковых групп при формировании полимерных систем с гиперкоординацией.

В настоящее время проявляется повышенный интерес к исследованию неклассических соединений, что связано с возможностями получения новых систем с необычными характеристиками. Так, металлсодержащие системы с плоским тетракоординированным углеродом рассматриваются как перспективные структуры для создания на их основе функциональных материалов и наноэлектронных устройств в области спинтроники («спиновая электроника» — новое направление в микроэлектронике, базирующееся на использовании эффектов, связанных со спином электрона) [56], литийуглеродные кластеры представляют интерес для получения материалов с повышенной электрической емкостью [57], бинарные производные бора с неклассической структурой могут обладать характеристиками сверхпроводников [44]. Как показывают результаты проведенных исследований, факторы стабилизации простейших неклассических систем сохраняют свое действие и в более сложных соединениях, многие из которых могут быть использованы для создания полимерных структур. И хотя изучение полимерных систем с гиперкоординацией фактически только начинается, здесь также можно ожидать получения новых, неожиданных результатов.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00223), Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант НШ-4849.2006.3) и Министерства образования и науки Российской Федерации (РНП.2.2.1.2.2448).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Minkin V.I., Minyaev R.M., Zhdanov Yu.A. Nonclassical structures of organic compounds. Moscow: Mir Publishers, 1987, 312 p.
- Hoffmann R., Alder R.W., Wilcox C.F. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, № 16, p. 4992—4993.
- Hoffmann R. Pure Appl. Chem., 1971, v. 28, № 1, p. 181—194.
- Минкин В.И., Миняев Р.М., Хоффманн Р. Успехи химии, 2002, т. 71, № 11, с. 989—1014.
- Minkin V.I., Minyaev R.M. Mendeleev Commun., 2004, v. 14, № 2, p. 43—46.
- Olah G.A., Prakash G.K.S., Williams R.E., Field L.D., Wade K. Hypercarbon chemistry. New York: Wiley-Interscience, 1987, 330 p.
- Комаров И.В. Успехи химии, 2001, т. 70, № 12, с. 1123—1151.
- Sorger K., Schleyer P.v.R. J. Mol. Struct. (Theochem), 1995, v. 338, № 1—3, p. 317—346.
- Röttger D., Erker G. Angew. Chem., 1997, Bd. 109, № 8, S. 840—856.
- Siebert W., Gunale A. Chem. Soc. Rev., 1999, v. 28, № 6, p. 367—371.
- Keese R. Chem. Rev., 2006, v. 106, № 12, p. 4787—4808.
- Radom L., Rasmussen D.R. Pure Appl. Chem., 1998, v. 70, № 10, p. 1977—1984.
- Erker G. Chem. Soc. Rev., 1999, v. 28, № 5, p. 307—314.
- Choukroun R., Lorber C. Eur. J. Inorg. Chem., 2005, v. 2005, № 23, p. 4683—4692.
- Jemmis E.D., Jayasree E.G., Parameswaran P. Chem. Soc. Rev., 2006, v. 35, № 2, p. 157—168.
- Wong M.W., Radom L. J. Am. Chem. Soc., 1989, v. 111, № 3, p. 1155—1156.
- Wang Z.-X., Schleyer P.v.R. Ibid., 2002, v. 124, № 40, p. 11979—11982.
- Proctor C.J., Porter C.J., Ast T., Bolton P.D., Beynon J.H. Org. Mass Spectrom., 1981, v. 16, № 10, p. 454—458.
- Stahl D., Maquin F., Gaumann T., Schwarz H., Carrupt P.A., Vogel P. J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 18, p. 5049—5053.
- Olah G.A., Rasul G. Ibid., 1996, v. 118, № 51, p. 12922—12924.
- Collins J.B., Dill J.D., Jemmis E.D., Apeloig Y., Schleyer P.v.R., Seeger R., Pople J.A. Ibid., 1976, v. 98, № 18, p. 5419—5427.
- Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. Collect. Czech. Chem. Commun., 1999, v. 64, № 11, p. 1780—1789.
- Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Матер. I Междунар. конф. по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых Научно-образовательных центров России. Ростов-на-Дону, 2001, с. 91.
- Minyaev R.M., Gribanova T.N., Minkin V.I., Starikov A.G., Hoffmann R. J. Org. Chem., 2005, v. 70, № 17, p. 6693—6704.
- Миняев Р.М., Грибанова Т.Н. Изв. АН. Сер. хим., 2000, т. 49, № 5, с. 786—796.
- Merino G., Mendez-Rojas M.A., Vela A. J. Am. Chem. Soc., 2003, v. 125, № 20, p. 6026—6027.
- Merino G., Mendez-Rojas M.A., Beltran H.I., Corminboeuf C., Heine T., Vela A. Ibid., 2004, v. 126, № 49, p. 16160—16169.
- Priyakumar U.D., Reddy A.S., Sastry G.N. Tetrahedron Lett., 2004, v. 45, № 12, p. 2495—2498.
- Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. Mendeleev Commun., 2002, v. 12, № 5, p. 170—172.
- Perez N., Heine T., Barthel R., Seifert G., Vela A., Mendez-Rojas M.A., Merino G. Org. Lett., 2005, v. 7, № 8, p. 1509—1512.

31. Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Ж. общей химии, 2005, т. 75, № 10, с. 1728—1736.
32. Esteves P.M., Ferreira N.B.P., Correa R.J. J. Am. Chem. Soc., 2005, v. 127, № 24, p. 8680—8685.
33. Pancharatna P.D., Mendez-Rojas M.A., Merino G., Vela A., Hoffmann R. Ibid., 2004, v. 126, № 46, p. 15309—15315.
34. Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Матер. IV междунар. конф. по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография/масс-спектрометрия, ИК-фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды, включая секции молодых ученых Научно-образовательных центров России. Ростов-на-Дону, 2007.
35. Priyakumar U.D., Sastry G.N. Tetrahedron Lett., 2004, v. 45, № 7, p. 1515—1517.
36. Erhardt S., Frenking G., Chen Z., Schleyer P.v.R. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2005, v. 44, № 7, p. 1078—1082.
37. Wu Y.-B., Yuan C.-X., Yang P. J. Mol. Struct. (Theochem), 2005, v. 765, № 1—3, p. 35—38.
38. Minyaev R.M., Minkin V.I., Griбанова Т.Н., Starikov A.G. Mendeleev Commun., 2001, v. 11, № 2, p. 43—44.
39. Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Матер. VI междунар. семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). Ростов-на-Дону, 2002, с. 258.
40. Minyaev R.M., Griбанова Т.Н., Milov A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. Mendeleev Commun., 2002, v. 12, № 2, p. 61—63.
41. Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Изв. АН. Сер. хим., 2006, т. 55, № 11, с. 1825—1835.
42. Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Докл. АН, 2007, т. 412, № 1, с. 62—66.
43. Bader R.F.W. Atoms in molecules. A quantum theory. Oxford: Clarendon Press., 1994, 532 p.
44. Wang Z.-X., Schleyer P.v.R. Science, 2001, v. 292, № 5526, p. 2465—2469.
45. Schleyer P.v.R., Najafian K. Inorg. Chem., 1998, v. 37, № 14, p. 3454—3470.
46. Griбанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Mendeleev Commun., 2001, v. 11, № 5, p. 169—170.
47. Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И. Ж. неорганической химии, 2001, т. 46, № 8, с. 1340—1343.
48. Exner K., Schleyer P.v.R. Science, 2000, v. 290, № 5498, p. 1937—1940.
49. Luo Q., Zhang X.H., Huang K.L., Liu S.Q., Yu Z.H., Li Q.S. J. Phys. Chem. A, 2007, v. 111, № 15, p. 2930—2934.
50. Миняев Р.М., Грибанова Т.Н., Стариков А.Г., Минкин В.И. Докл. АН, 2002, т. 382, № 6, с. 785—789.
51. Minyaev R.M., Griбанова Т.Н., Starikov A.G., Minkin V.I. Mendeleev Commun., 2001, v. 11, № 6, p. 213—214.
52. Minyaev R.M., Griбанова Т.Н. In: Boron Chemistry at the beginning of the 21<sup>st</sup> century. Ed. by Yu.N. Bubnov (The proceedings of the 11th International Conference on the Chemistry of Boron, IMEBORON XI, Moscow, 2002), Moscow, 2003, p. 44—49.
53. Ito K., Chen Z., Corminboeuf C., Wannere C.S., Zhang X.H., Li Q.S., Schleyer P.v.R. J. Am. Chem. Soc., 2007, v. 129, № 6, p. 1510—1511.
54. Zhai H.-J., Alexandrova A.N., Birch K.A., Boldyrev A.I., Wang L.-S. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2003, v. 42, № 48, p. 6004—6008.
55. Alexandrova A.N., Zhai H.-J., Wang L.-S., Boldyrev A.I. Inorg. Chem., 2004, v. 43, № 12, p. 3552—3554.
56. Yang L., Ding Y., Sun C. J. Am. Chem. Soc., 2007, v. 129, № 7, p. 1900—1901.
57. Patrick A.D., Skene A., Blaisten-Barojas E. J. Mol. Struct. (Theochem), 2007, v. 807, № 1—3, p. 163—172.