ПИРАМИДАНЫ: НОВЫЙ КЛАСС ВЫСОКОНАПРЯЖЕННЫХ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.1, 547.022
БАК 02.00.08

Ли В.Я., Университет города Цукуба, Ибараки, Япония
leevya@chem.tsukuba.ac.jp

Пирамиданы представляют собой новый класс высоконапряженных и высокоактивных кластерных соединений, который привлекает к себе внимание как со стороны теоретических химиков, так и со стороны синтетиков. До недавнего времени пирамиданы были хорошо изучены теоретически, однако экспериментально недоступны. В обзоре описаны синтез и структурные исследования пирамиданов, содержащих на своей вершине изоэлектронные углероду атомы тяжелых элементов 14 группы, а также катионный пирамидан, содержащий апикальный катион фосфора.

Квадратные пирамиды с их высокосимметричным каркасом являются одними из наиболее фундаментальных геометрических многогранников. Как рукотворные творения, квадратные пирамиды окружают нас повсюду в разных частях мира: достаточно вспомнить, например, египетскую пирамиду Хеопса или парижскую пирамиду Лувра (рис.1).

Неудивительно поэтому, что синтез органических химических соединений, имеющих форму квадратных пирамид, всегда был чрезвычайно привлекательной задачей.

В органической химии соединения в форме квадратных пирамид называются пирамиданами, известными также как [3.3.3.3]фенестраны или тетрацикло[2.1.0.0^{1,3}.0^{2,5}]пентаны (последнее название по номенклатуре ИЮПАК), и представляют собой простейшие соединения с пирамидальным углеродом в "вывернутой" тетраэдрической конфигурации [1, 2]. Для того чтобы обсуждать далее такую необыч-

ную неклассическую геометрию углерода, не лишним будет вспомнить, а что же такое тетраэдрическая конфигурация атома углерода.

Концепция тетраэдрического углерода является одной из основополагающих в органической стереохимии. Основы этой теории химического строения, заложенные Бутлеровым (1862) [3], а впоследствии – Кекуле (1867) [4], были развиты и окончательно сформулированы Вант-Гоффом и Ле-Белем (1874) [5, 6] в их пионерских работах по пространственному расположению атомов углерода в молекулах органических веществ. В соответствии с этой теорией, в молекуле метана CH_4 углерод находится в центре правильного тетраэдра, а все атомы водорода располагаются в углах этого тетраэдра. Центральный углерод sp^3 -гибридизован, и все четыре связи C-H образованы перекрыванием sp^3 -гибридных орбиталей углерода и s -орбиталей водорода, а все валентные углы связей H-C-H равны $109,5^\circ$. С тех пор и до настоящего

Рис.1. Рукотворные пирамиды: а) египетские пирамиды; б) пирамида Лувра в Париже

Рис.2. Неклассические конфигурации атома углерода

времени, концепция тетраэдрического углерода является общепринятым стандартом, на котором основываются все учебники органической химии.

Разумеется, тетраэдрическая конфигурация присуща и всем остальным элементам 14 группы, Si, Ge, Sn и Pb, на внешней электронной оболочке которых, как и в атоме углерода, находятся четыре валентных электрона.

Однако, наряду с классической конфигурацией, можно предположить существование некоторых нетрадиционных структур, в которых геометрия углерода принципиально отличается от тетраэдрической: это так называемые конфигурации "anti-van't Hoff–Le Bel". Существует 3 основных вида таких структурных деформаций: а) плоский углерод (группа симметрии D_{4h}); б) полуплоский, или бисфеноидальный, углерод (группа симметрии C_{2v}); в) "вывернутый" тетраэдрический углерод (группа симметрии C_{4v}) (рис.2) [7].

Практически все эти структуры известны сугубо теоретически и изучены только расчетными методами, будучи до сих пор экспериментально недоступными. Поскольку в этой статье речь пойдет о "вывернутой" тетраэдрической конфигурации углерода, необходимо дать ее определение. В "вывернутой" тетраэдрической структуре все четыре заместителя при тетракоординированном углероде расположены по одну сторону плоскости, проходящей через атом углерода. Такая "вывернутая" стереохимия может быть или пирамиданового типа – со всеми четырьмя связями, симметрично ориентированными вокруг центральной оси, или пропелланового типа – с тремя связями, расположенными вокруг центральной связи. Прототипы таких молекул с пирамидальным и пропеллановым углеродом – это соответственно пирамидан и [1.1.1]пропеллан (рис.3) [8, 9].

Рис.3. Прототипы соединений с "вывернутой" тетраэдрической конфигурацией атома углерода

"Вывернутая" тетраэдрическая конфигурация энергетически чрезвычайно невыгодна: если классический метан с тетраэдрическим атомом углерода – это стабильный энергетический минимум, то неклассический метан с "вывернутым" углеродом – это седловая точка 2-го порядка, дестабилизированная на 152 ккал/моль. Такие драматические изменения в геометрии углерода влекут за собой его исключительное экранирование: так, если химсдвиг метана вполне нормальный и составляет –6,5 м.д., то расчетный химсдвиг (экспериментальный химсдвиг неизвестен) "вывернутого" метана находится в исключительно сильных полях –103,3 м.д.!

Но если "вывернутая" тетраэдрическая конфигурация настолько невыгодна, как можно стабилизиро-

Рис.4. Общая стратегия синтеза пирамиданов

Рис.5. Энергетическая диаграмма превращения бицикло[2.1.0]пент-2-ен-5-илидена в пирамидан

вать ее? Одно из самых очевидных решений – соединить атомы заместителей при углероде в цикл, получив таким образом структуру квадратной пирамиды (рис.4).

Однако до сих пор в синтетической органической химии квадратные пирамиды, или пирамиданы, не были синтезированы, несмотря на то, что пирамидан как нидо-кластер удовлетворяет правилу электронного счета Уэйда [10, 11], будучи вполне стабильным энергетическим минимумом на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для изомеров C_5H_4 [12].

Ожидания теоретиков относительно синтеза пирамидана были вполне оптимистичны: "Пирамидан, являясь стабильным энергетическим минимумом, представляет собой вполне реалистичную цель. Это дает нам редкую возможность выделения такого экзотического углеводорода при комнатной температуре" [13], в то время как экспериментаторы были куда как более пессимистичны в своих прогнозах: "Следует признать, что пирамидан никогда ранее не был синтезирован, и очень сомнительно, что такая структура имеет хоть какие-то шансы для материализации" [14].

До недавнего времени удалось синтезировать лишь металлоорганические "псевдопирамиды" с квадратным углеродным основанием и вершинным атомом щелочного или щелочноземельного металла, образующего ионную связь с основанием, а также ковалентные пирамидальные комплексы циклобутана

с переходными металлами. Вместе с тем, несмотря на многочисленные попытки, задача получения органических, полностью углеродных пирамиданов так и не была экспериментально решена, в то время как теоретически такие соединения были хорошо изучены [1, 2, 7].

При внимательном изучении ППЭ-изомеров C_5H_4 можно заметить, что барьер термической изомеризации бициклопентенилидена в пирамидан не такой уж и высокий: всего 16 ккал/моль, что вполне разумно даже для реакции при комнатной температуре (рис.5) [12].

Поэтому мы предположили, что такой бициклический карбен может служить непосредственным синтетическим предшественником пирамидана. Конечно, учитывая его высокую циклическую напряженность, а также наличие карбенового центра, трудно было бы ожидать, что такое соединение будет стабильным. Как же тогда генерировать такой интермедиат? Один из наиболее очевидных подходов – простая реакция легкодоступной соли дианиона циклобутана и дихлоркарбена или его тяжелых аналогов.

Нашей первоочередной и главной целью было получение и изучение свойств полностью углеродного пирамидана, поскольку именно он, как прототип всех пирамиданов, представляет собой наибольший экспериментальный и теоретический интерес. Однако все наши попытки его получения не увенчались успехом из-за проблем генерирования дихлоркарбена. Стандартный подход в органической химии предполагает генерирование Cl_2C : в условиях межфазного катализа, т.е. в присутствии воды. Но поскольку субстрат, дилитиевая соль дианиона циклобутана, немедленно гидролизует в присутствии даже следов влаги, применение подобного метода в нашем случае было совершенно невозможно. По той же причине не был получен пирамидан с кремнием на вершине, т.к. не было подходящего источника дихлорсилана Cl_2Si .

Тем не менее нам удалось синтезировать серию пирамиданов с углеродным основанием и атомом тяжелого элемента 14 группы (Ge, Sn, Pb) на вершине с помощью реакции соли дианиона циклобутана и тяжелых аналогов дихлоркарбена: дихлоргермилена, дихлорстаннилена, дихлорплюмбилена или их диоксановых комплексов (рис.6) [15, 16]. Полученные электронные аналоги углеродного пирамидана с тяжелыми элементами 14 группы являются на сегодняшний день максимальным приближением к заветному, полностью углеродному пирамидану и моделируют структуру и свойства последнего. Такой подход является

Рис.6. Синтез пирамиданов, содержащих тяжелые элементы 14 группы

обычным в химии элементов главных подгрупп: свойства полученных элементоорганических соединений экстраполируются на гипотетические, еще не синтезированные органические производные.

Рентгеноструктурное исследование герма-, станна- и плюмбапирамиданов показало, что все они представляют собой квадратные пирамиды с практически плоским основанием C_4 , чрезвычайно длинными связями вершина–основание, которые намного длиннее, чем стандартные одинарные связи, тетраэптокоординированной вершиной (Ge, Sn, Pb) и циклическими связями C–C, промежуточными между простыми и двойными связями, что предполагает циклическую электронную делокализацию внутри 4-членного основания (рис.7) [15, 16].

ЯМР-спектроскопия также дает очень важную информацию о структуре пирамиданов в растворе. Циклические атомы углерода в станнапирамидане $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4]\text{Sn}$ резонируют при +107 м.д., и это значение почти совпадает с аналогичным химсдвигом в исход-

ной дилитиевой соли дианиона циклобутандиена $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4]^{2-} \cdot 2[\text{Li}(\text{thf})]^+$ (+104 м.д.) [17], но значительно отличается от аналогичных сдвигов в циклобутандиеновых комплексах переходных металлов (например, для рутений трикарбонильного комплекса $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4]\text{Ru}(\text{CO})_3\}$ +87 м.д.) [18]. Это подразумевает существенный вклад дианиона циклобутандиена в структуру станнапирамидана, что, в свою очередь, означает, что в станнапирамидане, как и в других пирамиданах р-элементы Sn, Ge и Pb играют весьма необычную для них роль s-элемента (Li). Как правило, s-элементы, а именно щелочные или щелочноземельные металлы, образуют ионные связи, тогда как р-элементы, такие, как, например, элементы 14 группы, образуют связи преимущественно ковалентные. В нашем же случае р-элемент образует с основанием, имеющим характер дианиона циклобутандиена, выраженные ионные связи, что для него не типично.

Наиболее важной спектральной характеристикой полученных пирамиданов является исключительно

Рис.7. Структура элементоорганических пирамиданов по данным РСА

Рис.8. Мессбауэровский спектр станнапирамидана

Рис.9. Фрагментный анализ молекулярных орбиталей в пирамидане и станнапирамидане

сильное экранирование апикального атома: так, например, атом олова в станнапирамидане резонирует при –2441 м.д. (^{119}Sn ЯМР), а атом свинца в плюмбапирамидане – при –5359 м.д. (^{207}Pb ЯМР). Оба эти значения представляют собой рекордно сильнополюсные сигналы для спектров ^{119}Sn ЯМР и ^{207}Pb ЯМР соответственно. Для сравнения, для оловоорганических соединений с высокой несвязывающей s-электронной плотностью на атоме олова, таких как пентастаннапропеллан и станноцены, также характерны очень сильнополюсные сигналы олова (–1751 м.д. [19] и –2100––2300 м.д. [20] соответственно). Все это указывает на то, что в нашем станнапирамидане на атоме олове находится неподеленная электронная пара с очень высоким вкладом s-орбитали.

Такое предположение было окончательно подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии (рис.8) [16]. В мессбауэровском спектре станнапирамидана изомерный сдвиг ΔE , как показатель s -электронной плотности на олове, имеет значение 2,97 мм/с, что совершенно однозначно свидетельствует о том, что степень окисления олова в станнапирамидане равна +2, поскольку соединения с оловом в степени окисления +4 имеют значения ΔE менее чем 2,56 мм/с, тогда как соединения с оловом в степени окисления +2 имеют значения ΔE более чем 2,56 мм/с. Другой важный показатель мессбауэровского спектра – это квадрупольное расщепление Q , которое дает информацию о p -электронной плотности на олове. Отсутствие Q в случае станнапирамидана свидетельствует о том, что неподеленная электронная пара на олове находится на почти чистой $5s$ -орбитали, или, другими словами, гибридизация s - и p -орбиталей атома олова очень маленькая, если она вообще есть.

Присутствие на оловянной вершине станнапирамида-на неподеленной электронной пары с очень высоким вкладом s -орбитали ($>92\%$) четко видно на диаграмме молекулярных орбиталей для НОМО и НОМО-8 (НОМО: Highest Occupied Molecular Orbital, высшая занятая молекулярная орбиталь). Стабилизация станнапирамида-на происходит в первую очередь за счет взаимодействия $3s$ -орбиталей его циклобутadiенового фрагмента и подходящей симметрии p_x - и p_y -орбиталей атома олова, образующих пару вырожденных по энергии орбиталей НОМО и НОМО-1 (рис.9) [15, 16]. В случае полностью углеродного пирамида-на орбитальное взаимодействие аналогичное, с одним принципиальным различием: верхние занятые орбитали поменялись местами, и теперь двукратно-вырожденные орбитали – это НОМО-1 и НОМО-2, тогда как неподеленная пара находится на НОМО. Это является причиной того, что станнапирамида-на значительно дестабилизирован по сравнению с углерод-

Рис.10. Топологический анализ станнапирамидана

ным пирамиданом, а апикальные связи Sn–C в первом гораздо слабее, чем связи C–C во втором.

Такой вывод нашел свое дальнейшее подтверждение в результатах анализа NBO (Natural Bond Orbital). Так, заряд NPA (Natural Population Analysis) циклобутадиенового фрагмента станнапирамидана $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4]\text{Sn}$ (–0,81) является промежуточным между аналогичными значениями ионной магниевой соли $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4]^{2-} \cdot [\text{Mg}(\text{thf})_3]^{2+}$ (–1,59) [21] и ковалентного комплекса трикарбонила железа $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4]\text{Fe}(\text{CO})_3\}$ (–0,39), что свидетельствует о существенном вкладе ионной формы дианиона циклобутадиена в общую структуру станнапирамидана. Более того, сильно отличаются индексы связей Виберга, WBI (Wiberg Bond Indices), для базальных и апикальных связей станнапирамидана: 1,18 для базальных связей C–C и всего лишь 0,42 для апикальных связей Sn–C. Для сравнения, разница в порядках базальных и апикальных связей в углеродном пирамидане $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4]\text{C}$ намного меньше, 1,10 и 0,70 соответственно [15]. Топологический анализ станнапирамидана

подтверждает наличие неподеленной электронной пары на атоме олова: на рис.10 изображена поверхность ELF (Electron Localization Function), где моносинаптический бассейн (то есть неподеленная электронная пара на олове) показан красным цветом. Граф AIM (Atoms-in-Molecules) показывает наличие связывающих путей между оловом и атомами углерода в основании (рис.10) [15].

Наиболее важно то, что AIM наглядно демонстрирует низкую электронную плотность $\rho(r)$ и положительный Лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(r)$ для апикальных связей Sn–C, что однозначно указывает на очень высокую степень их ионности (рис.11) [15]. Для базальных связей C–C в основании наблюдается обратная картина: высокая электронная плотность $\rho(r)$ и заметно отрицательный Лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(r)$, что указывает на высокую ковалентность этих связей. Таким образом, базальные и апикальные связи в станнапирамидане принципиально отличаются по своей природе (табл. 1).

Таблица 1. Топологический анализ станнапирамидана методом AIM

Пирамидальные связи Sn–C		Маленькая $\rho(r)$ $\nabla^2(\rho) > 0$ высокая ионность
$\rho(r) = 0,055$	$\nabla^2(\rho) = +0,140$	
Базальные связи C–C		Большая $\rho(r)$ $\nabla^2(\rho) < 0$ высокая ковалентность
$\rho(r) = 0,251$	$\nabla^2(\rho) = -0,644$

Рис.11. Две резонансные формы для станнапирамидана и для других пирамиданов 14 группы

В целом при рассмотрении двух возможных резонансных структур для станнапирамидана и других пирамиданов тяжелых элементов 14 группы, ковалентной (пирамидальной) и ионной (дианион циклобутана – дикатион олова), можно сделать вывод об очень существенном вкладе ионной резонансной формы (рис.11) [15]. Такой вывод основан как на экспериментальных (очень длинные связи вершина–основание, поразительное сходство ЯМР спектральных данных для герма-, станна- и плюмбапирамиданов, данные мессбауэровской спектроскопии), так и на расчетных данных (анализ молекулярных орбиталей, анализ NBO/NPA, топологический анализ ELF/AIM).

Таким образом, мы синтезировали целую серию нейтральных пирамиданов с углеродным основанием и тяжелыми элементами 14 группы, Ge, Sn, Pb, на вершине квадратной пирамиды. Экспериментально обнаруженный факт преимущественно ионного характера связи между атомами углерода в основании и тяжелым атомом на вер-

шине квадратной пирамиды был подтвержден и теоретически обоснован современными расчетными методами. Ионный характер связи, вероятно, обусловлен выраженными металлическими свойствами апикальных атомов (Ge – металлоид, Sn и Pb – типичные металлы). Очевидно, что для лучшего моделирования углеродного пирамидана необходимо поместить на вершину пирамиды атом неметалла, который, как и углерод, будет иметь на внешнем электронном уровне четыре электрона. Этому условию удовлетворяют положительно заряженные атомы элементов 15 группы и отрицательно заряженные атомы элементов 13 группы. Так, можно представить себе изоэлектронные соединения с атомами элементов других главных подгрупп периодической таблицы: например, катионные пирамиданы с атомами элементов 15 группы на вершине или анионные пирамиданы с атомами элементов 13 группы на вершине (рис.12).

В отличие от тяжелых элементов 14 группы, фосфор, так же, как и углерод, является типичным неметалли-

Рис.12. Изоэлектронные пирамиданы

Идеальный баланс

Новая система X500R QTOF от компании SCIEX

Надежная, высокоэффективная система
для рутинных исследований

Безупречное сочетание ваших идей
и наших технологий

SCIEX - лидер инноваций в области масс-спектрометрии

sciex.com/X500R-INFO

Х И М Э К С П Е Р Т

Эксклюзивный дистрибьютор компании SCIEX в России
ООО «Химэксперт»
Москва, ул. Краснопролетарская, д. 7, офис 2
Тел: +7(499) 973-92-80
E-mail: info@khimexpert.ru
www.ms-expert.ru

Рис.13. Синтез катионного фосфapiмидана

ческим элементом, что должно было привести к изменению характера связи между вершиной и основанием в пользу ковалентного, свойственного, согласно расчетным данным, для полностью углеродного пирамидана. Таким образом, мы получали еще одну возможность моделирования углеродного пирамидана с использованием атома фосфора, более похожего на углерод по своим неметаллическим свойствам, но отличающегося от последнего наличием положительного заряда.

Катионный фосфapiмидан был синтезирован в две стадии: сначала стехиометрической реакцией дилитиевой соли дианиона циклобутadiена и треххлористого фосфора был получен его предшественник, (хлорофосфа)хаузен (рис.13) [22].

К нашему удивлению, несмотря на молекулярную симметрию соединения, (хлорофосфа)хаузен проявил только один набор сигналов в ЯМР-спектрах вместо ожидаемых двух наборов сигналов. Согласно нашим расчетным данным, это объясняется быстрой миграцией фрагмента Cl–P вокруг углеродного основания C₄, приводящей к усреднению химсдвигов (рис.14), которая происходит с очень низким барьером активации, всего лишь 10 ккал/моль.

На второй, заключительной стадии реакции мы провели окислительное дехлорирование (хлорофосфа)хаузена очень эффективной кислотой Льюиса, а именно, трифторметановой кислотой, а именно, трифторметановой кислотой тетраакис(пентафторфенил)бората,

в результате чего целевой катионный фосфapiмидан с боратным анионом был выделен с хорошим выходом (рис.15) [22].

Катионная квадратно-пирамидальная структура фосфapiмидана была подтверждена данными рентгеновской дифракции (рис.14) [22]. Наиболее важными структурными характеристиками этого соединения являются: 1) апикальные связи P–C длиннее, чем стандартные одинарные связи P–C, на 4% (для сравнения: связь Sn–C в аналогичном станнапирамидане длиннее одинарной связи на 9%); 2) плоское углеродное основание C₄; 3) фосфорная вершина, тетракоординированная к основанию; 4) эндоциклические связи C–C, промежуточные между одинарными и двойными связями; 5) отсутствие прямых контактов между катионом и анионом.

В спектрах ЯМР ¹³C базальные атомы углерода в фосфapiмидане резонируют при +115 м.д., то есть в области, характерной для всех пирамиданов [22]. Более того, сигнал апикального фосфора в спектре ЯМР ³¹P проявляется в чрезвычайно сильных полях при –542 м.д., что является рекордным экранированием для фосфорорганических соединений. Очевидна аналогия с нейтральным станнапирамиданом, у которого апикальный атом олова, имеющий неподеленную электронную пару с высоким s-характером, также чрезвычайно экранирован. Поэтому логично было бы предположить присутствие неподеленной электронной пары и на фосфорной вершине фосфapiмидана.

 Рис.14. Миграция фрагмента Cl-P вокруг основания C₄

Присутствие неподеленной электронной пары на фосфоре, являющейся гибридом s - и p_z -орбиталей, четко видно на НОМО-17, и эта неподеленная пара имеет очень высокий вклад s -орбитали (85%) (для сравнения: в случае станнапирамидана >92%) (рис.16) [22]. Общая же стабилизация молекулы, как и в случае других пирамиданов, происходит за счет образования низколежащих двукратно вырожденных НОМО-10 и НОМО-11, образованных взаимодействием p -орбиталей циклобутана и подходящих по симметрии p_x - и p_y -орбиталей атома фосфора.

Расчеты зарядов NPA четко показали, что положительный заряд фосфапирамидана почти полностью сконцентрирован на его фосфорной вершине:

NPA заряд на P равен +0,88, т.е. всего лишь 12% полного положительного заряда перенесено на углеродное основание. Индексы связей WBI для апикальных связей P–C (0,68) намного меньше, чем для базальных связей C–C (1,13), что указывает на их различную природу. В то же время индекс связи P–C (0,68) приближается к расчетному индексу связи между апикальным и базальными атомами углерода в аналогичном полностью углеродном пирамидане (0,70).

Топологический анализ (AIM) фосфапирамидана показал высокую электронную плотность $\rho(r)$ и отрицательный Лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho(r)$ для апикальных связей P–C, что указывает на их преимущественно ковалентный характер (табл. 2) [22]. То

Таблица 2. Топологический анализ фосфапирамидана в сравнении с гипотетическим полностью углеродным пирамиданом

Фосфапирамидан		Углеродный пирамидан		Выводы
Пирамидальные связи P–C		Пирамидальные связи C–C		Большая $\rho(r)$ $\nabla^2(\rho) < 0$ Ковалентность
$\rho(r) = 0,117$	$\nabla^2(\rho) = -0,050$	$\rho(r) = 0,172$	$\nabla^2(\rho) = -0,047$	
Базальные связи C–C		Базальные связи C–C		Большая $\rho(r)$ $\nabla^2(\rho) < 0$ Высокая ковалентность
$\rho(r) = 0,260$	$\nabla^2(\rho) = -0,606$	$\rho(r) = 0,279$	$\nabla^2(\rho) = -0,689$

Рис.15. Строение катионного фосфопирамидана, согласно данным РСА

Рис.16. Наиболее важные молекулярные орбитали в катионном фосфопирамидане

же самое верно и для базальных связей С–С, которые также проявляют характеристики типичных ковалентных связей. Все это резко контрастирует с ситуацией с нейтральными пирамидами 14 группы, такими, как станнапирамидан, у которых апикальные связи Sn–С имеют очень высокий ионный вклад, но приближается к полностью углеродному пирамидану.

Таким образом, при рассмотрении двух возможных резонансных форм для фосфопирамидана, ковалентной (пирамидальной) и ионной (дианион циклобута-

диена – трикатион фосфора), следует признать, что основной вклад вносит ковалентная форма (рис.17) [22]. Такая ситуация противоположна аналогичной для пирамиданов тяжелых элементов 14 группы, для которых вклад ионной формы чрезвычайно важен.

Таким образом, благодаря развитию простых и эффективных методов синтеза, основанных на использовании производных дианиона циклобутадиена, за последние несколько лет пирамиданы как новый класс высоконапряженных кластерных соединений превратились из сугубо гипотетических

Рис.17. Две резонансные формы для фосфопирамидана

ЭКСПЕРТНЫЕ ЗНАНИЯ И ОПЫТ НА КАЖДОМ УРОВНЕ

для создания научно-технических
решений в области life science

Supelco.
Analytical Products

Milli-Q.
Lab Water Solutions

Sigma-Aldrich.
Lab & Production Materials

BioReliance.
Pharma & Biopharma
Manufacturing & Testing Services

SAFC.
Pharma & Biopharma
Raw Material Solutions

Millipore.
Preparation,
Separation, Filtration
& Testing Products

НА ПРАВАХ РЕКЛАМЫ

Компания Merck объединила вместе бренды, лидирующие в области Life Science. Поэтому, независимо от того, какие задачи вы решаете, вы сможете извлечь преимущества от использования нашей продукции и сервисов.

Чтобы узнать подробнее, как Merck Life Science может помочь Вам в работе, посетите наш сайт:
SigmaAldrich.com/advancinglifescience

#howwesolve

ООО «Мерк»
115054, г. Москва, ул. Валовая, д. 35
Тел.: + 74959373304
E-mail: mm.russia@merckgroup.com
ruorder@sial.com

Merck, вибрант M, Milli-Q, Millipore, SAFC, BioReliance, Supelco и Sigma-Aldrich являются торговыми знаками компании Merck KGaA, Дармштадт, Германия или ее дочерних компаний. Все прочие торговые знаки являются собственностью их законных правообладателей. Более подробную информацию о торговых знаках вы можете найти на общедоступных ресурсах.
© 2018 Merck KGaA, Дармштадт, Германия и/или ее дочерние компании. Все права защищены.
МК_DB1395EN

объектов в легкодоступные элементоорганические соединения. Необычная структура пирамиданов, так же как и неклассическая природа их связей вершина–основание, которые не вписываются в рамки стандартной теории химических связей, несомненно, будут стимулировать дальнейшее развитие этой теории на самом современном уровне. Изучение реакционной способности пирамиданов и их потенциального использования как предшественников для создания новых прогрессивных материалов в области прикладных наук является другим многообещающим аспектом в химии этих необычных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Minkin V.I., Minyaev R.M., Hoffmann R.** Non-classical structures of organic compounds: unusual stereochemistry and hypercoordination // *Russ. Chem. Rev.* 2002. Vol. 71. P. 869.
2. **Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Minkin V.I.** Nonclassical organosilicon compounds, in organosilicon compounds, theory and experiment (Synthesis). Vol. 1 (Ed. V. Ya. Lee). Elsevier, 2017.
3. **Butlerow A.** Über Verwandtschaft der Mehraffinen Atome // *Z. Chem. Pharm.* 1862. Vol. 5. P. 297.
4. **Kekulé A.** Ueber die constitution und die metamorphosen der chemischen verbindungen und über die chemische natur des kohlenstoffs // *Ann. Chem. Pharm.* 1858. Vol. 106. P. 129–159.
5. **van't Hoff J.H.** A suggestion looking to the extension into space of the structural formulas at present used in chemistry. And a note upon the relation between the optical activity and the chemical constitution of organic compounds // *Arch. Neerl. Sci. Exact. Nat.* 1874. Vol. 9. P. 445.
6. **Le Bel J.A.** Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1874. Vol. 22. P. 337.
7. **Minkin V.I.** Current trends in the development of A.M. Butlerov's theory of chemical structure // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2012. Vol. 61, № 7. P. 1265–1290.
8. **Lewars E.** Pyramidane: an ab initio study of the C_5H_4 potential energy surface // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1998. Vol. 423. P. 173.
9. **Lewars E.** Pyramidane 2. Further computational studies: potential energy surface, basicity and acidity, electron-withdrawing and electron-donating power, ionization energy and electron affinity, heat of formation and strain energy, and NMR chemical shifts // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2000. Vol. 507. P. 165.
10. **Wade K.** The structural significance of the number of skeletal bonding electron-pairs in carboranes, the higher boranes and borane anions, and various transition-metal carbonyl cluster compounds // *J. Chem. Soc. D.* 1971. Vol. 792.
11. **Wade K.** Structural and bonding patterns in cluster chemistry // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1976. Vol. 18. P. 1.
12. **Kenny J.P., Krueger K.M., Rienstra-Kiracofe J.C., Schaefer H.F. III.** C_5H_4 : pyramidane and its low-lying isomers // *J. Phys. Chem. A*. 2001. Vol. 105. P. 7745.
13. **Lewars E.G.** Computational chemistry (Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics), 2nd Ed. Springer, 2011.
14. **Smit W.A., Bochkov A.F., Caple R.** Organic synthesis: the science behind the art. Royal Society of Chemistry. 1998.
15. **Lee V.Ya., Ito Y., Sekiguchi A., Gornirzka H., Gapurenko O.A., Minkin V.I., Minyaev R.M.** Pyramidanes // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. P. 8794.
16. **Lee V.Ya., Gapurenko O.A., Ito Y., Meguro T., Sugawara H., Sekiguchi A., Minyaev R.M., Minkin V.I., Herber R.H., Gornirzka H.** Pyramidanes: the covalent form of the ionic compounds // *Organometallics*. 2016. Vol. 35. P. 346.
17. **Sekiguchi A., Matsuo T., Watanabe H.** Synthesis and characterization of a cyclobutadiene dianion dilithium salt: Evidence for aromaticity // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 5652.
18. **Takanashi K., Lee V.Ya., Sekiguchi A.** Tetrasilacyclobutadiene and cyclobutadiene tricarbonylruthenium complexes: $[\eta^4-(tBu_2MeSi)_4Si_4]Ru(CO)_3$ and $[\eta^4-(Me_3Si)_4C_4]Ru(CO)_3$ // *Organometallics*. 2009. Vol. 28. P. 1248.
19. **Sita L.R., Bickerstaff R.D.** 2,2,4,4,5,5-Hexakis(2,6-diethylphenyl)pentastanna[1.1.1]propellane: characterization and molecular structure // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. Vol. 111. P. 6454.
20. **Janiak C., Schumann H., Stader C., Wrackmeyer B., Zuckerman J.J.** Decaphenylgermanocen, -stannocen und -plumbocen sowie pentaphenylstannocen: synthese, eigenschaften und CPDAS-Metall-NMR-Messungen // *Chem. Ber.* 1988. Vol. 121. P. 1745.
21. **Takanashi K., Inatomi A., Lee V.Ya., Nakamoto M., Ichinohe M., Sekiguchi A.** Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadiene dianion alkaline earth metal salts: new members of the 6 π -electron aromatics family // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 1752.
22. **Lee V.Ya., Sugawara H., Gapurenko O.A., Minyaev R.M., Minkin V.I., Gornirzka H., Sekiguchi A.** A cationic phosphapyramidane // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. P. 17585.