

Неклассический углерод: от теории к эксперименту

Р. М. Миняев, В. И. Минкин

РУСЛАН МИХАЙЛОВИЧ МИНЯЕВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией квантовой химии НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (НИИФОХ ЮФУ). Автор более 220 научных работ. Область научных интересов: квантовая химия органических соединений, неклассические структуры, стереохимия и динамика координационных соединений.

ВЛАДИМИР ИСАКОВИЧ МИНКИН — доктор химических наук, академик, директор НИИФОХ ЮФУ. Лауреат Государственной премии СССР и премии им Л.А. Чугаева РАН, автор более 800 научных работ. 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 +7 8632 434-667,
E-mail minyaev@ipoc.rsu.ru

Введение

Проблеме неклассических структур органических и металлоорганических соединений за последнее десятилетие посвящено достаточно большое количество обзоров, в которых представлена литература по всем аспектам относительно молекул и ионов с нестандартной геометрией и/или гиперкоординацией атома углерода (неклассический углерод) [1–10].

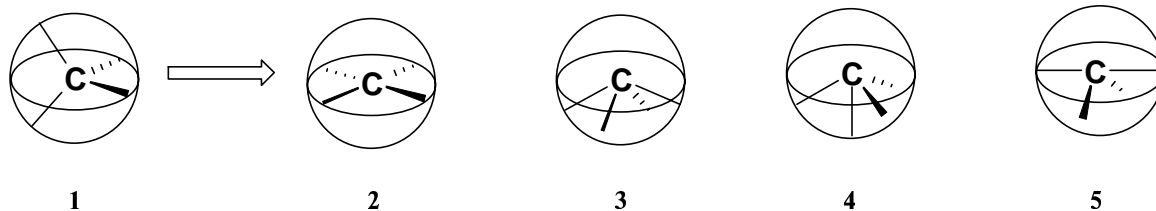
В настоящее время все большее число научных групп вовлекается в исследования органических и элементоорганических систем с гиперкоординированными атомами элементов главных групп. Повышению интереса исследователей к таким системам способствует, во-первых, нахождение принципиального решения проблемы стабилизации плоского тетракоординированного углерода и, во-вторых, интенсивное развитие исследований эндофуллеренов с различными атомами и группами атомов в полости фуллереновой сферы [11, 12]. В зависимости от размера полости взаимодействие центрального атома с поверхностными атомами фуллерена может варьироваться от ковалентного до ван-дер-ваальсового, и центральный атом в полости фуллерена малого размера может проявлять способность к гиперкоординации.

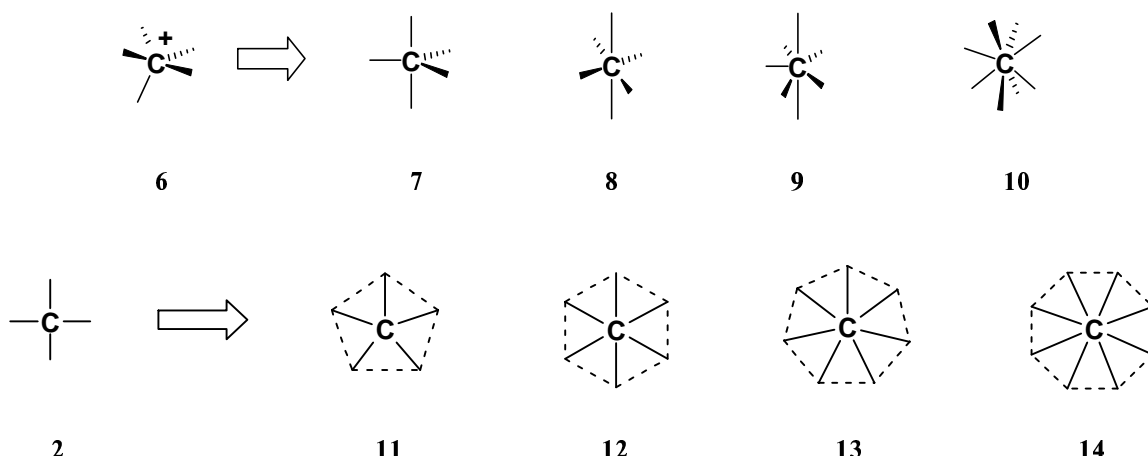
Целью данного обзора не является освещение всех работ по неклассическому углероду. В обзоре дается детальный анализ основополагающих работ с точки зрения истории возникновения идей неклассического

углерода, с которых начинались систематические исследования по отдельным аспектам соединений неклассического углерода, при этом основное внимание концентрируется на материале, еще не вошедшем ни в один обзор и требующем своего обобщения.

Классификация структурных мотивов неклассического углерода начинается с описания конфигураций, топологически отличных от тетраэдрической конфигурации углеродного центра **1**, т.е. конфигурации, все четыре связи которой находятся в одной полусфере. В мировой литературе широко употребляется не очень удачный, по-нашему мнению, термин «анти-Вант Гофф/Ле Белевские (anti-van't Hoff—LeBel) [13] конфигурации тетракоординированного углерода». Но трудно себе представить антитетраэдрическую структуру. На наш взгляд, более правильно определять все конфигурации, качественно отличные от тетракоординированного тетраэдрического углерода, как неклассические конфигурации.

Неклассические конфигурации углерода в свою очередь разделяются на неклассические конфигурации тетракоординированного углерода и гиперкоординированные конфигурации. К неклассическим тетракоординированным конфигурациям относятся плоская **2**, пирамидальная **3**, инвертированная (зонтичная) **4** и полуплоская **5** конфигурации тетракоординированного атома углерода. Далее эти конфигурации будем называть для краткости плоский, пирамидальный, инвертированный и полуплоский углерод.





К неклассическим конфигурациям связей атома углерода, содержащим более четырех валентных связей и в формировании которых участвуют четыре пары электронов, относятся структуры с гиперкоординированным углеродом: пента- **6**, **7**, гекса- **8**, гепта- **9** и октакоординированные **10** углеродные центры.

В последние годы бурно развивается возникающая из концепции плоского углерода концепция плоского гиперкоординированного атома углерода **11–14** (рассмотрению проблемы гиперкоординации плоского углерода посвящен обзор Т.Н. Грибановой и соавт. в этом выпуске журнала).

Если для тетракоординированного атома углерода конфигурации связей, топологически отличные от тетраэдрической конфигурации **1**, ограничиваются симплексами **2–5**, то для гиперкоординированного атома углерода октакоординации типа **10** или **14** в различных соединениях не являются пределом. Вопрос о предельной координации атома углерода в органических и элементоорганических соединениях до настоящего времени остается открытым.

Плоский тетракоординированный атом углерода (плоский углерод)

Как хорошо известно, именно высокая стереохимическая жесткость тетраэдрической конфигурации тетракоординированного углеродного центра в органических молекулах обеспечивает существование и развитие жизни на Земле. На уровне неэмпирических расчетов теоретическое объяснение причины высокой стереохимической жесткости тетраэдрической конфигурации тетракоординированного углеродного центра в молекуле метана предложил впервые Г. Монтхёрст в 1968 году [14]. Им была рассчитана энергия плоской D_{4h} конфигурации **2** молекулы метана как возможного переходного состояния на пути инверсии (энантиомеризации) без разрыва химических связей тетраэдрической T_d конфигурации **1** метана. Простейшие RHF/STO расчеты в минимальном базисе показали, что разность энергий между T_d и D_{4h} конфигурациями метана исключительно велика — 250 ккал/моль. Современные прецизионные расчеты с очень широкими базами уменьшают эту разность более чем в два раза, до значения ~110 ккал/моль [1, 7]. Однако

это значение остается все же выше или сравнимым с энергиями разрыва связи C—H в метане (~105 ккал/моль) или диссоциации $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$ (~110 ккал/моль) [15]. В 1970 году Р. Хоффманн (R. Hoffmann), Р. Альдер (R. Alder) и К. Уилкоккс (C. Wilcox) [16] проанализировали причину неустойчивости плоской конфигурации связей тетракоординированного атома углерода на основе корреляционной диаграммы перехода молекулярных орбиталей (МО) тетраэдрической формы метана в плоскую (рис. 1). При деформации тетраэдрической формы T_d в плоскую D_{4h} конфигурацию одна из трехкратно вырожденных связывающих t_{1u} МО, резко повышая свою энергию, трансформируется в несвязывающую a_{2u} МО (p_z -АО атома углерода), на которую переходят два валентных электрона, и, таким образом, четыре связи C—H обеспечиваются всего шестью электронами вместо восьми.

Р. Хоффманн, Р. Альдер и К. Уилкоккс [16] предложили общую стратегию стабилизации плоского углерода в органических соединениях, ориентирован-

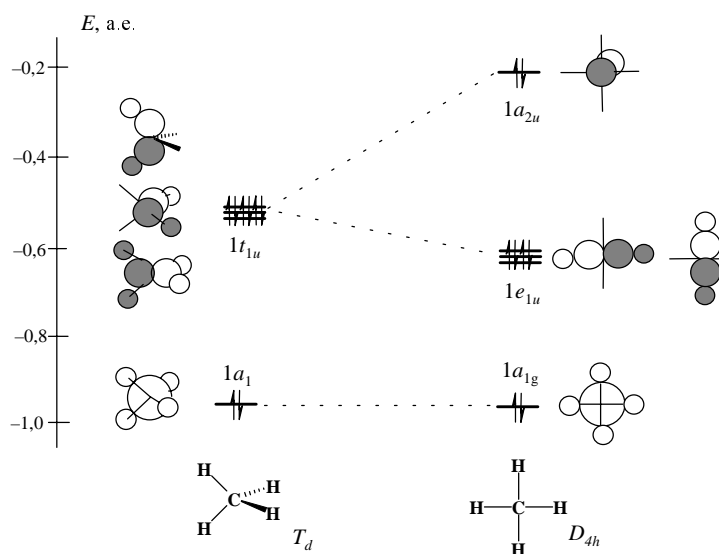


Рис. 1. Корреляционная диаграмма молекулярных орбиталей тетраэдрической T_d и плоскоквадратной D_{4h} конфигураций молекулы метана

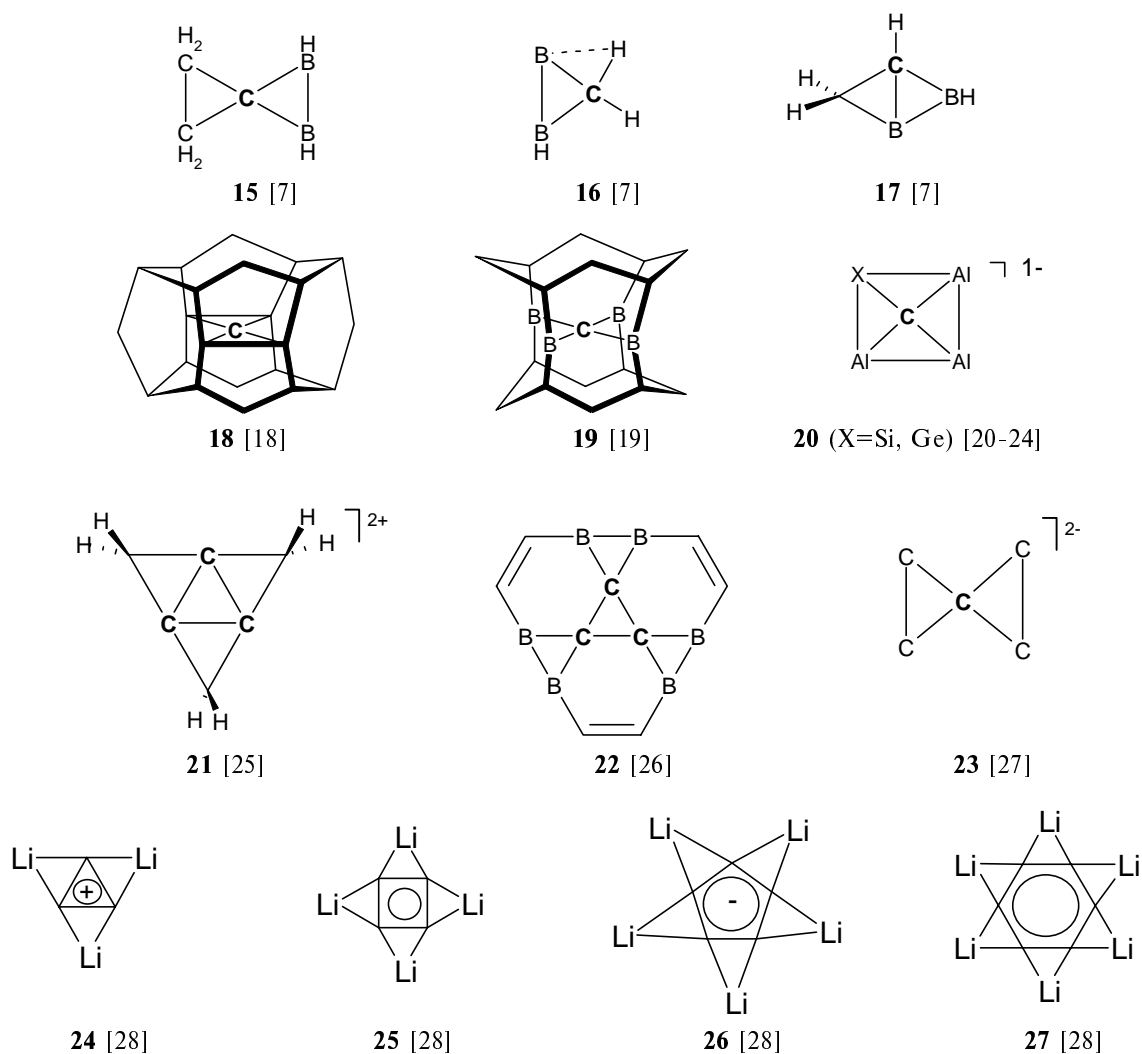
ную как на понижение энергии возможного переходного состояния в реакции энантиомеризации, так и на образование устойчивых соединений при реализации ряда условий. Для того чтобы неподеленная электронная пара атома углерода ($1a_{2u}$) могла участвовать в образовании химической связи, она должна быть делокализована по периметру лигандов, окружающих углеродный центр. Для этого необходимо ввести в качестве заместителей при плоском углероде сильные π -акцепторы (первое условие), а для увеличения электронной плотности на четырех валентных связях необходимо ввести мощные σ -донорные заместители (второе условие). Для обеспечения дополнительной стабилизации плоской структуры желателен включение ее в ароматический аннуленовый цикл (третье условие). Позже была предложена новая стерическая концепция стабилизации — включение плоского углерода в напряженный каркас, конфигурация которого чисто механически сохранялась бы в плоской форме (четвертое условие).

Многочисленные теоретические и экспериментальные данные, полученные в последние два десятилетия, полностью подтверждают ожидаемый эффект значительного уменьшения разности энергий между плоской и тетраэдрической (в общем случае, здесь и

далее имеется в виду тетраэдрическая топологическая форма) структурами при выполнении всех четырех необходимых условий стабилизации плоского углерода. Обзоры [1—9] содержат весьма полную и достаточно подробную сводку данных, как ранних теоретических, так и последних работ, для широкого ряда органических, элементорганических и металлоорганических соединений, поэтому нет необходимости их заново рассматривать. Здесь мы ограничимся упоминанием только наиболее характерных, по-нашему мнению, соединений **15—27** [7—28], которые не только могут служить объектами для синтетической реализации, в частности, системы **20** уже получены экспериментально [21—24].

Структуры **15—27**, как показывают расчеты, отвечают минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) и могут относиться к достаточно устойчивым соединениям. На рис. 2 представлены структуры пенталитийциклопентаденильного аниона **26** и соответствующие молекулярные графы [28].

Отдельно следует отметить системы **28—31** [17, 26], которые, как и перечисленные выше, соответствуют минимумам на ППЭ и могут служить не только объектами синтетической реализации, но и строительными блоками для дальнейшего конструирования на их



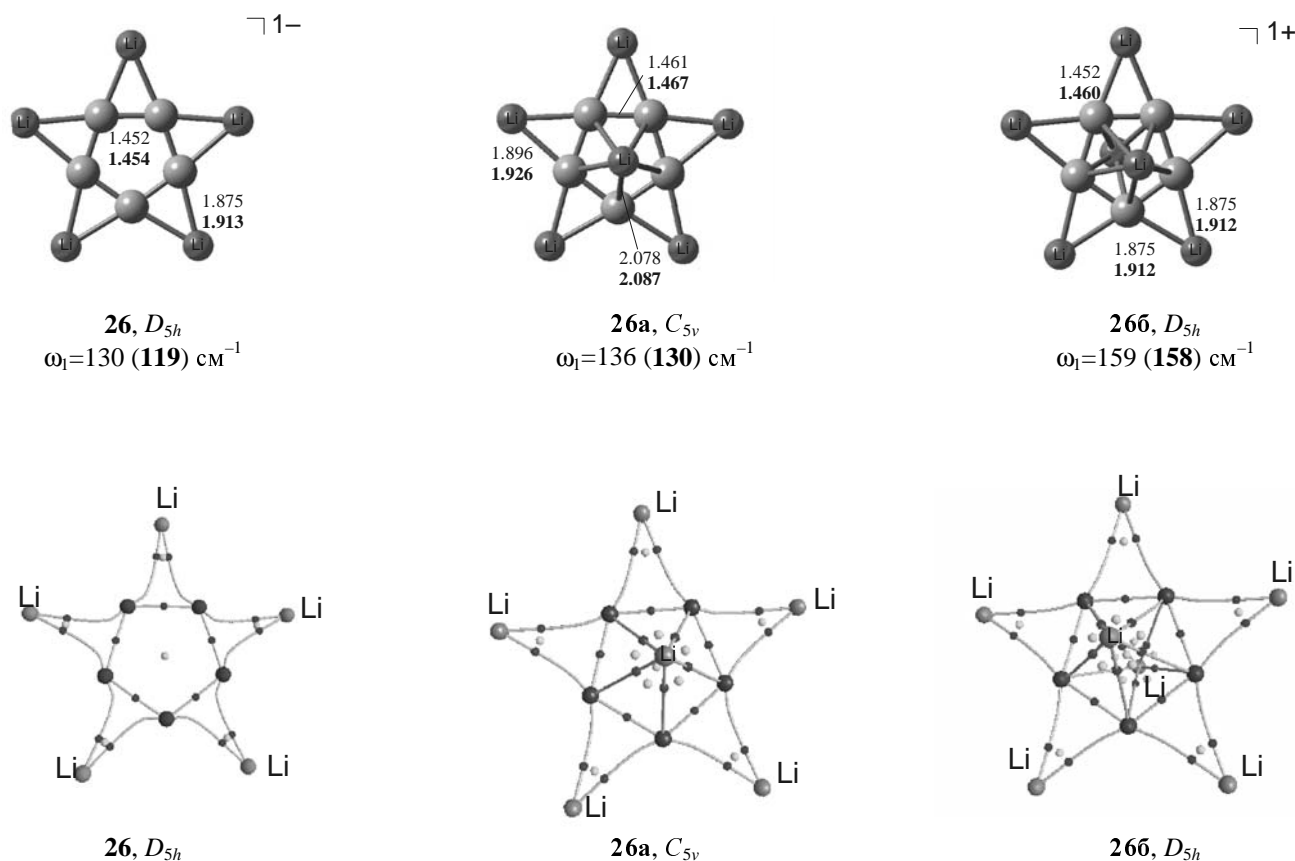
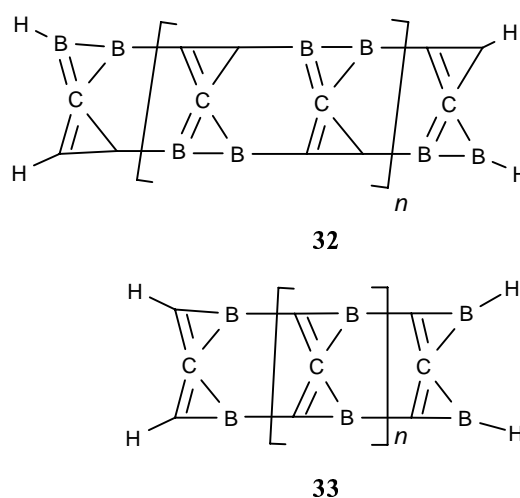
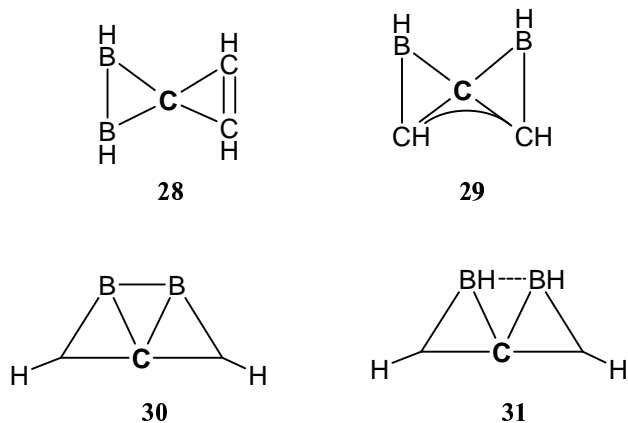


Рис. 2. Геометрические характеристики (длины связей) и значения наименьших колебательных частот структур 26, рассчитанные методом ВЗLYP/6-31G** и методом MP2/6-31G** (числа жирным шрифтом). Во втором ряду приведены молекулярные графы этих структур.

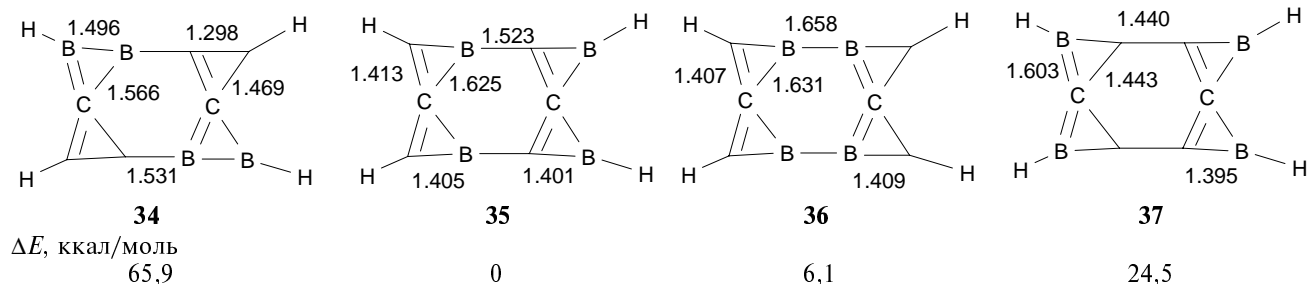
Здесь и далее значения длин связей указаны в Å

основе одно-, двух- и трехмерных полимерных или кристаллических структур.

Из мономерных единиц **28** и **29** можно построить регулярные полимерные ленточные системы **32** и **33** ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$), содержащие соответственно $2n+2$ или $n+2$ плоских тетракоординированных углеродных центров.

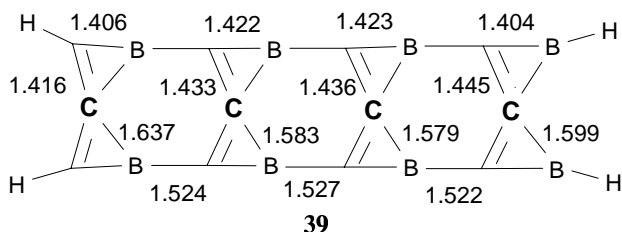
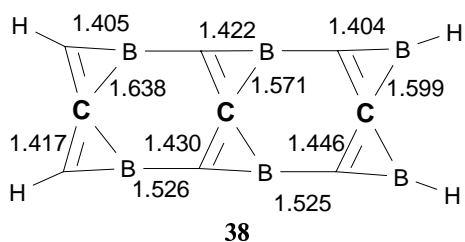


Для структур **34**—**37** приведены длины связей (расчет методом ВЗLYP/6-31G**) в плоских неклассических системах, отвечающих минимумам на соответствующих ППЭ [29], и значения относительных энергий изомеров. Наиболее устойчивой изомерной форме

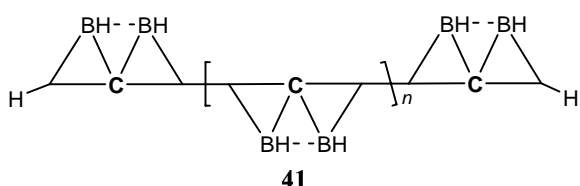
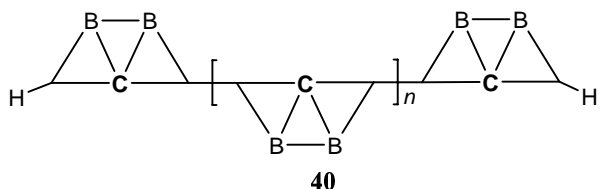


отвечает структура **35**, построенная из мономера **29** по типу «голова к хвосту».

Стабильность плоских систем **34–37** обеспечивается не только ароматичностью каждого трехчленного цикла, но и всей системы в целом. Можно ожидать, что коллективные эффекты ароматичности будут повышать стабильность протяженных систем **32** и **33** при увеличении длины цепи (числа n). Примеры таких соединений — устойчивые тримерная и тетрамерная системы **38** и **39**, сконструированные из мономера **29** по типу «голова к хвосту» [29] (длины связей рассчитаны методом B3LYP/6-31G**):



Из мономерных единиц **30** и **31** также можно построить линейные полимерные системы **40** и **41**, которые можно рассматривать как полиины, допированные сильно электроноакцепторными лигандами:



На рис. 3 показана структура спиральной *цис*-конформации системы **41**, $n = 6$.

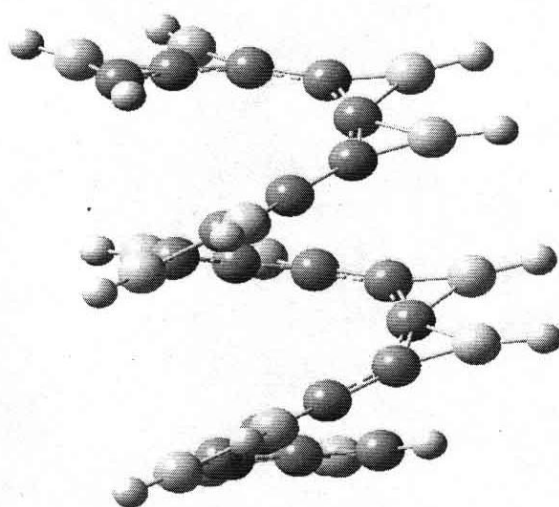
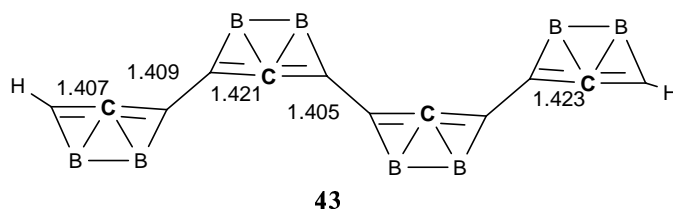
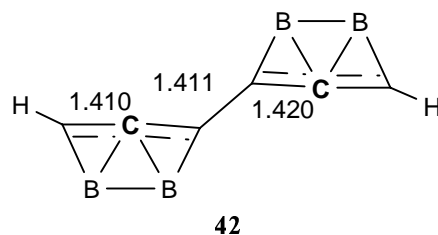


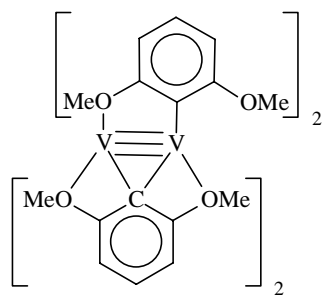
Рис. 3. Структура спиральной формы полимера **41**.

Расчет методом B3LYP/6-31G**

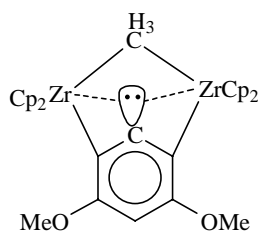
Устойчивые димерная и тетрамерная системы **42** и **43**, сконструированные из мономера **30**, характеризуются выравниванием длин связей C—C (B3LYP/6-31G**), что свидетельствует о сохранении высокой степени сопряжения вдоль всей полимерной цепочки.



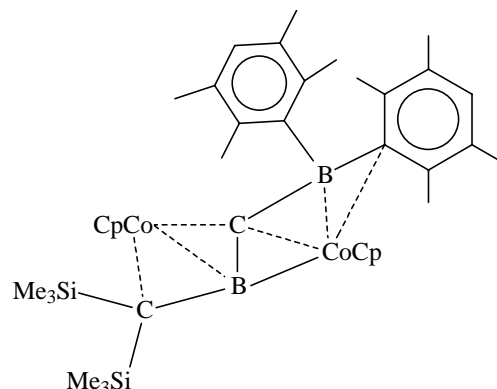
Первым экспериментальным наблюдением соединений с плоским тетраординированным атомом углерода было, по-видимому, рентгеноструктурное исследование диванадиевого комплекса **44** [30].



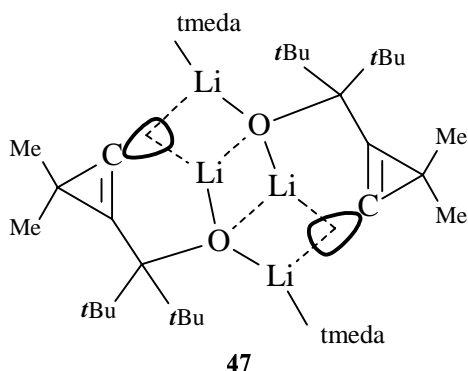
44



45



46



47

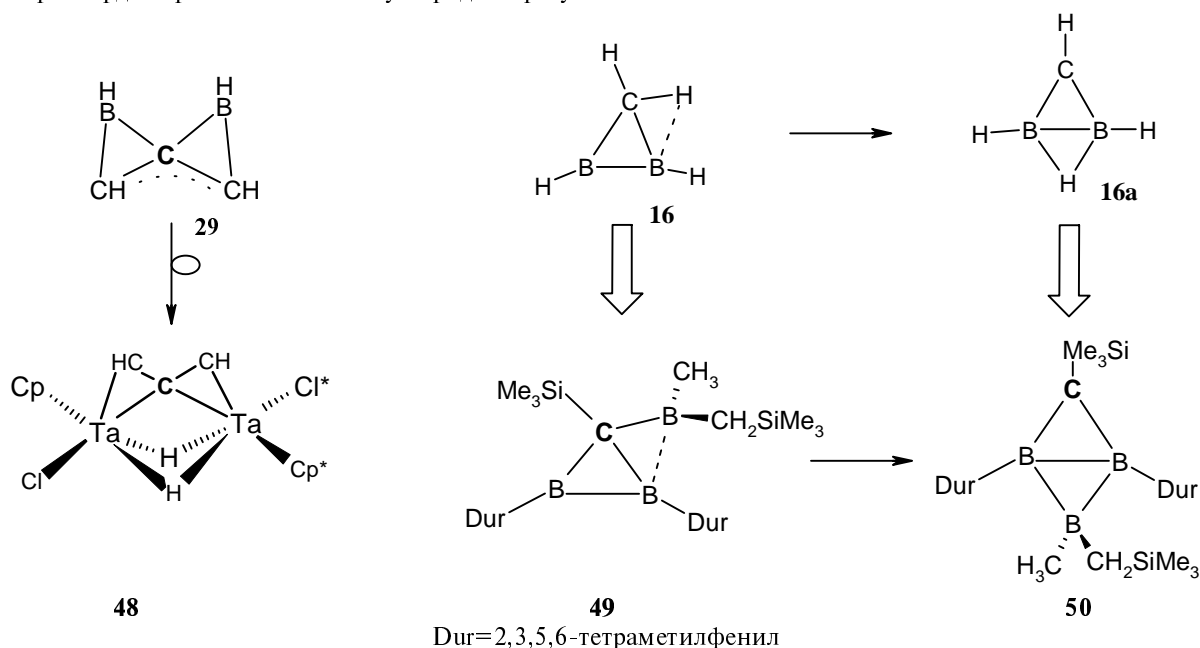
(Cp — циклопентадиенил, tmeda — тетраметилэтилендиамин)

В этом и структурно близком дицирконоценовом комплексе **45** плоская конфигурация тетракоординированного углерода реализуется в результате образования многоцентровой связи, формируемой sp^2 -орбиталью фенильного аниона, подобно тому, как осуществляется связывание в C_{2v} форме метана (см. обзоры [3, 8, 9]). Примером соединений обширного класса биметаллических комплексов, в которых плоские тетракоординированные атомы углерода образу-

ют связи как с переходными, так и с непереходными металлическими центрами, служит комплекс **46** [31]. Практически плоская геометрия углеродного центра найдена в ассоциатах производных 2-литийциклопропена, например **47** [32], и в ряде карбидов, например в детально изученном экспериментально [33] и теоретически [34] $Ca_4Ni_3C_5$.

Аналогия в типе связывания плоского углеродного центра в борорганических и соответствующих металлоорганических соединениях обнаруживается при сравнении системы **29** [17] и относительно недавно синтезированного дитанталового комплекса **48** [35].

Устойчивость пентаатомных анионных кластеров **20** (X = Si, Ge) вначале была доказана неэмпирическими расчетами [20], впоследствии эта система была зафиксирована экспериментально в газовой фазе и охарактеризована с помощью анионной фотоэлектронной спектроскопии [21–24]. Пентаатомные нейтральные радикалы **20** (X = Si) могут служить хорошей основой для конструирования материалов для спинтроники [36]. По-видимому, первым примером синтезированной борорганической системы, содержащей плоский углеродный центр, является C-борилборациклопропан **49** [37], являющийся замещенным аналогом родоначального бора **16** [7].

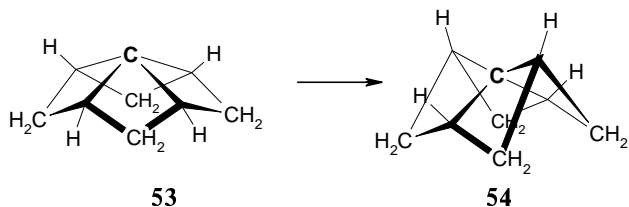
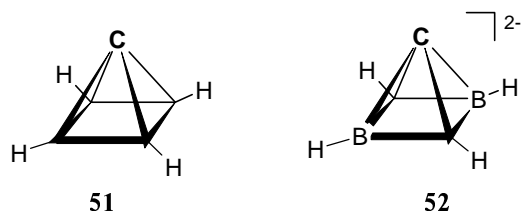


Наличие плоского углеродного центра в **49** было доказано с помощью ЯМР спектроскопии [37]. Удивительно то, что, как и боран **16**, который согласно расчетам [7] подвергается низкобарьерной изомеризации в изомер **16а**, так и система **49** претерпевает быструю низкотемпературную изомеризацию в соединении **50**.

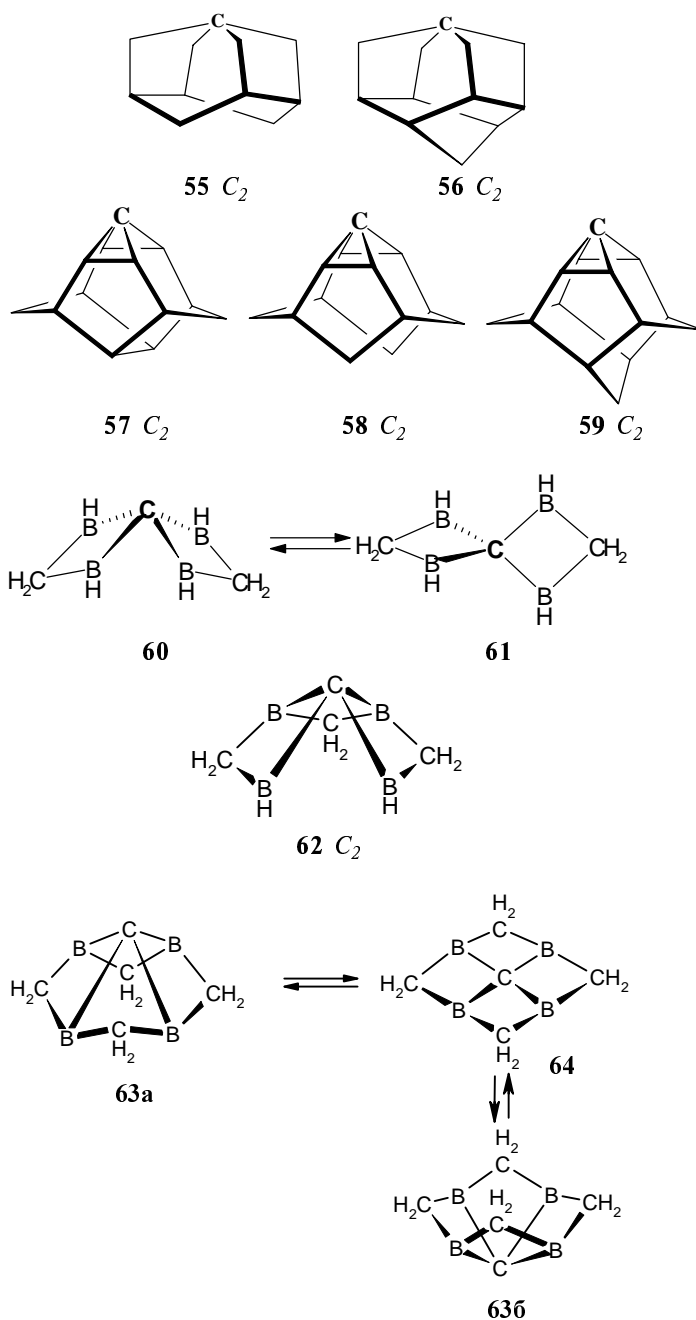
Представленные выше данные служат хорошей иллюстрацией плодотворности предложенной Р. Хоффманном, Р. Альдером и К. Уилкоксом концепции электронной стабилизации плоского тетракоординированного углеродного центра и фактически свидетельствуют о развитии новой области — химии плоского углерода.

Пирамидальный углерод

Концепция плоского углерода исходит из идеи стабилизации структуры переходного состояния в реакции инверсии тетраэдрической формы **1**, которая предположительно должна проходить через плоскую форму **2**. Однако уже ранее выполненные полумпирические и неэмпирические, *ab initio* (RHF/DZ) расчеты [1, 38] пути реакции стереоизомеризации молекулы метана при наложении условия сохранения эквивалентности четырех связей С—Н вдоль всего пути реакции показали, что пирамидальная структура **3** энергетически более предпочтительна, чем плоскоквадратная структура **2**. В работах [39–41] впервые были проанализированы стереоэлектронные условия стабилизации пирамидального углерода в органических соединениях и предложены первые примеры систем **51–53** и других, в которых может реализоваться пирамидальная неклассическая форма углерода. Таким образом, была развита концепция пирамидального углерода. Системы **51** и **52** характеризуется достаточно высокой термодинамической стабильностью, в то время как пирамидальная конфигурация фенестрановой системы **53** с небольшим активационным барьером легко изомеризуется в тетраэдрический изомер **54** [1].



Как и при изучении проблемы стабилизации плоского углерода, для конструирования соединений, содержащих пирамидальный углерод, используются две принципиальные стратегии: электронная стабилизация и пространственное вынуждение пирамидальной конфигурации связей углеродного центра. Эти два принципа были реализованы при построении ряда интересных для экспериментального изучения систем **55–63** [1, 26, 42–46].



Удивительно то, что пирамидальная структура **60** энергетически почти эквивалентна тетраэдрической форме **61**, их разделяет небольшой энергетический барьер, что свидетельствует о высокой степени стереохимической нежесткости обеих систем. Молекула [3.3.3]тетраборафенестрана **63**, в отличие от фенестрана **53**, который намного более устойчив в тетраэдрической форме **54**, стабильна только в пирамидальной форме **63**, а плоская структура **64** является переходной на пути реакции инверсии $63a \rightleftharpoons 64 \rightleftharpoons 63b$. Тетраэдрическая форма типа **61** вообще не отвечает стационарной точке на соответствующей ППЭ.

Согласно квантовохимическим расчетам различного уровня, во всех соединениях с пирамидальной конфигурацией апикальный атом углерода несет значительный отрицательный заряд, а высшая занятая молекулярная орбиталь практически полностью локали-

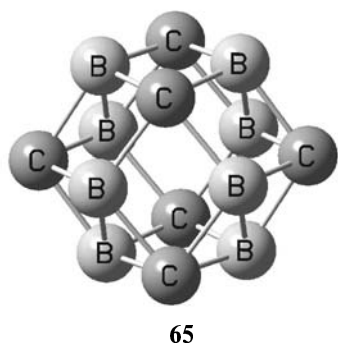
Таблица

Сродство к протону в газовой фазе (298 К) для структур с пирамидальным углеродом

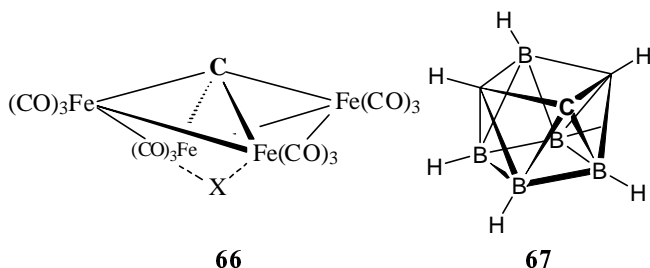
Соединение	Метод расчета	Сродство к протону, ккал/моль	Литература
51	CCD/6-311+G**	236,8	[45]
Пирамидан	HF/3-21G	253,3	См. ссылку [82] в [1]
	MP2/6-311+G**//MP2/6-31G*	230,6	[43]
	MP2/6-311+G**//MP2/6-31G*	269,3	[43]
55	MP2/6-311+G**//MP2/6-31G*	269,3	[43]
57	То же	280,1	[43]
58	—	280,8	[43]
59	—	281,8	[43]
Тетраметил- 58	—	285,1	[43]
1,8-Бис(диметиламино)нафталин (протонная губка)	MP2/6-311+G**//HF/6-31G*	245,5	См. ссылку [102] в [1]
	Эксперимент	245,7	См. ссылку [103] в [1]

зована на этом центре и является по существу орбиталью неподеленной электронной пары. Данные обстоятельства определяют весьма низкие энергии ионизации молекул этих соединений (4,5—5,0 эВ), сопоставимые с потенциалами ионизации легких щелочных металлов, а также обуславливают исключительно высокую основность соединений с пирамидальным атомом углерода. Рассчитанные значения сродства к протону являются рекордными для органических соединений с пирамидальным углеродом, включая такие супероснования, как протонные губки (см. таблицу).

Интерес представляет достаточно устойчивый бороуглеродный кластер **65**, в котором согласно расчетам B3LYP/6-311+G** все атомы углерода имеют пирамидальную конфигурацию четырехвалентных достаточно коротких связей B—C (~1,6 Å).

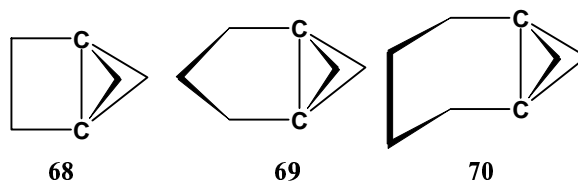


Из экспериментально известных систем, содержащих пирамидальный углерод, отметим карбидный кластер железа **66** и карборан **67**, предполагаемый как устойчивая структура системы C₃B₅H₇ (см. ссылки в [1]).

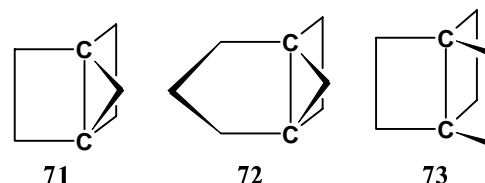


Инvertированный (зонтичный) углерод

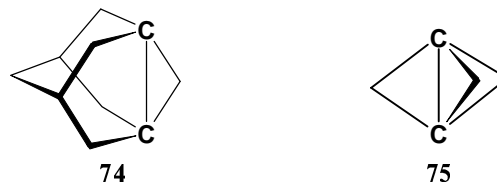
Концепция инvertированного тетракоординированного атома углерода в органических соединениях была предложена Уайбергом с соавт [47, 48] в 1968 году. Исходными данными послужили результаты анализа геометрической структуры экспериментально известных или теоретически изученных пропелланов **68—73** и 1,3-дегидроадамантиана **74** [49].



[2.1.1]пропеллан [3.1.1]пропеллан [4.1.1]пропеллан



[2.2.1]пропеллан [3.2.1]пропеллан [2.2.2]пропеллан

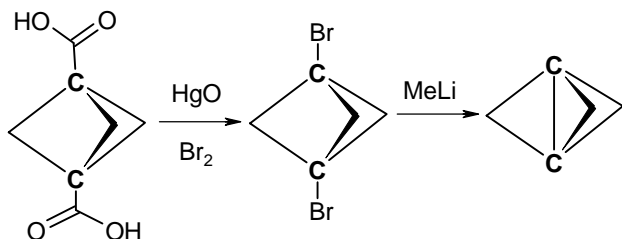


1,3-дегидроадамантиан

[1.1.1]пропеллан

В этих же работах была впервые предложена концепция инvertированной структуры **4** тетракоординированного углерода как неклассической системы четырех связей, расположенных по одну сторону от одной плоскости. Примерно в это же время Уайбергом и была поставлена задача синтеза родоначального, еще неизвестного [1.1.1]пропеллана **75**. Первые расчеты с помощью методов молекулярной механики, а также неэмпирические расчеты указывали на высокую энергию напряжения этой структуры и на ее неустойчивость. Многие ведущие химики высказывали сомне-

ния в возможности синтеза такой системы. Однако Уайберг доверял результатам неэмпирических расчетов высокого уровня, свидетельствовавшим об устойчивости этого соединения. В 1982 году с триумфом было объявлено об успешном синтезе [1.1.1]пропеллана из 1,3-дибромобисцикло[1.1.1]пропеллана, проведенном по схеме [50]:

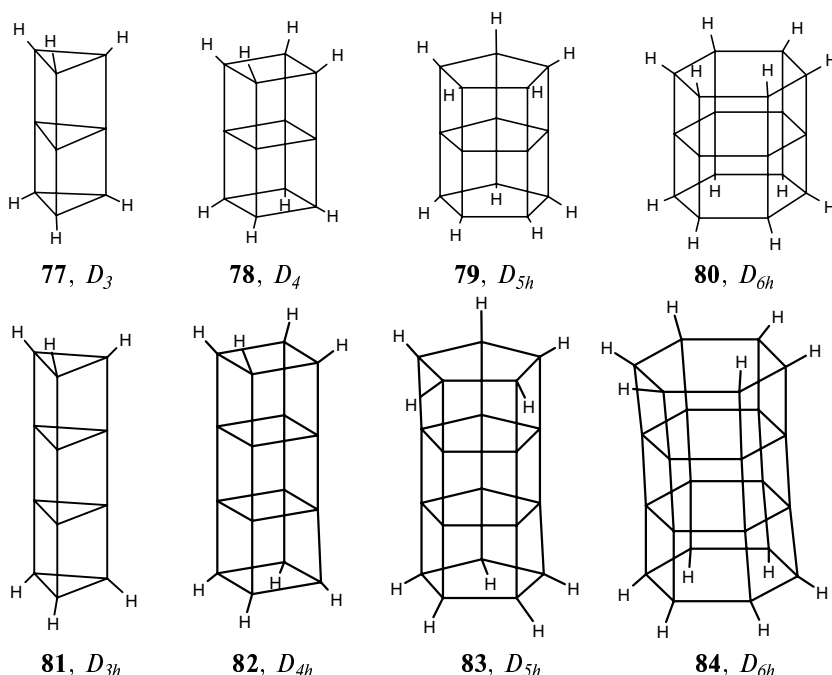
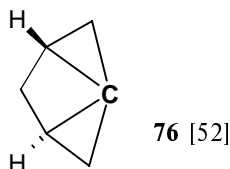


Таким образом, теоретически предсказанная структура **75** получила свое выражение в реальном соединении. Более подробно концепция инвертированного углерода изложена в обзорах [47, 48].

Полуплоский углерод

Концепция полуплоского углерода была введена в 1996 году [51], и все стереоэлектронные эффекты, способствующие стабилизации этой конфигурации, рассмотрены в обзоре [1]. Здесь мы остановимся только на работах последних лет.

Конфигурация полуплоского атома углерода (бисфеноидальной или конфигурация «бабочки») наблюдается в некоторых металлоорганических соединениях, а также в теоретически предсказанном трицикло[2.1.0.0^{1,3}]гексане [1, 8, 52] (**76**).



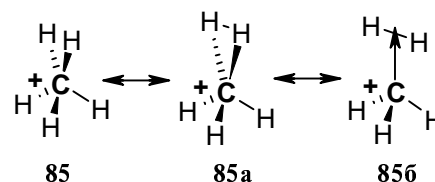
Наиболее яркими представителями органических соединений, содержащих несколько центров с конфигурацией полуплоского углерода, являются полипризманы **77—84** [53, 54].

В этих соединениях отклонения угла от 180° между апикальными связями полуплоского углерода не превышают 10°. Кроме того, в этих соединениях обнаружен уникальный эффект отрицательного коэффициента Пуассона (auxetics effect) [55], заключающийся в том, что при растяжении полипризмана вдоль оси симметрии C_n система в направлении, поперечном оси симметрии, расширяется, а при сжатии — сжимается. Такой эффект на молекулярном уровне обнаружен впервые.

Пентакоординированный углерод

Родоначальной системой с пентакоординированным атомом углерода является ион метония — протонированный метан **85**, впервые зафиксированный в 1952 году в газовой фазе В.Л. Тальрозе и А.К. Любимовой [56, 57] методом масс-спектропии, а более десяти лет спустя обнаруженный Дж. Ола и сотр. [58—60] в жидких суперкислотных средах методом ЯМР спектроскопии. Отметим, что ион метония имеет важное значение для астрофизики — его микроволновый спектр служит индикатором содержания метана в галактических облаках. Этот простейший протонированный углеводород является прототипом промежуточных структур, возникающих при ион-молекулярных взаимодействиях [61] и, главное, в реакциях насыщенных углеводородов с электрофильными агентами [10, 60—65].

Катион CH_5^+ наиболее устойчив в C_s конформации и его часто рассматривают как π -комплекс **85a** катиона CH_3^+ с молекулой H_2 [65—69]. Однако молекулярный граф **85c** по Бейдеру [70] катиона CH_5^+ показывает, что центральный атом углерода связан со всеми атомами водорода связевыми путями, а между двумя отдаленными атомами водорода не существует связевого пути, что с необходимостью и достаточно указывает на отсутствие химической связи между этими атомами.



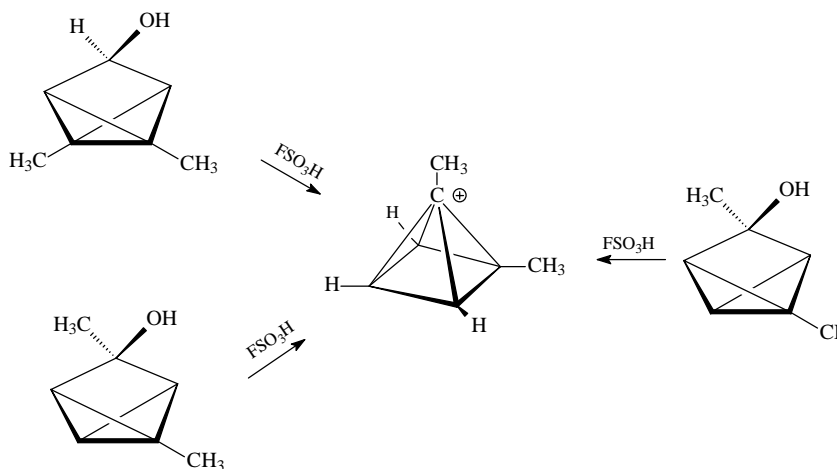
Катион CH_5^+ **85** является в высшей степени стереохимически нежесткой системой. Он способен подвергаться одновременно двум типам перегруппировок: вращению удаленных атомов H вокруг «оси C_{3v} симметрии» метильной группы и «перемешиванию» всех атомов водорода между собой, проходящих с чрезвычайно низкими активационными барьерами (<1 ккал/моль). Это означает, что «перемешивание» протонов в метониевом ионе происходит практически безбарьерно даже при 0 К.

В связи с этим был поставлен вопрос о том, обладает ли вообще катион CH_5^+ конкретной структурой. Предлагалось рассматривать катион метония как «внутримолекулярную жидкость», а его строение описывать не атомными координатами, а статистическими функциями (см. статью [66] о строении катиона метония, вызывающе озаглавленную «Чеширский кот улыбается»). Мощным экспериментальным аргументом, свидетельствующим об исключительно высокой степени стереохимической нежесткости (флукциональности) катиона метония, явилось сообщение [67] о получении, наконец, после многих лет напрасных усилий высокоразрешенного ИК спектра этого катиона в матрице небольшого числа ($n = 1-6$) молекул водорода, присутствие которых необходимо для замедления описанных обменных процессов. Этот спектр, который только в области $2770-3150 \text{ см}^{-1}$ содержит примерно 900 спектральных линий, значительно сложнее ожидаемого для структуры с каким-нибудь определенным типом симметрии.

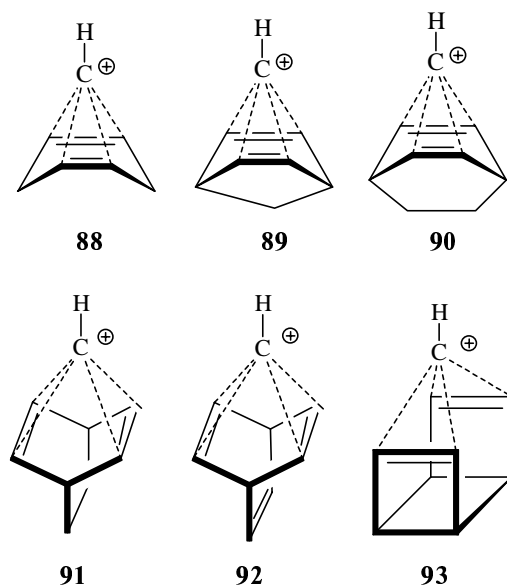
Огромный объем экспериментальных и теоретических данных о пентакоординированном углероде, собран в монографии [73] и обзоре [1], поэтому здесь мы остановимся только на некоторых наиболее характерных примерах. Ярким представителем чисто углеводородной системы с пентакоординированным атомом углерода является катион **86**. На возможность существования устойчивого пирамидального катиона **86** с пентакоординированным апикальным углеродом впервые указал Р. Уильямс [74] в 1971 году как изоэлектронного и изоструктурного аналога борана **87**.

Почти одновременно в 1972 году были опубликованы две работы [75, 76], в первой из которых теоретически на основе анализа орбитальных взаимодействий и расчета по методу РМХ (расширенный метод Хюккеля) обосновывалась устойчивость катиона **86**, а в другой с помощью ЯМР спектроскопии сообщалось

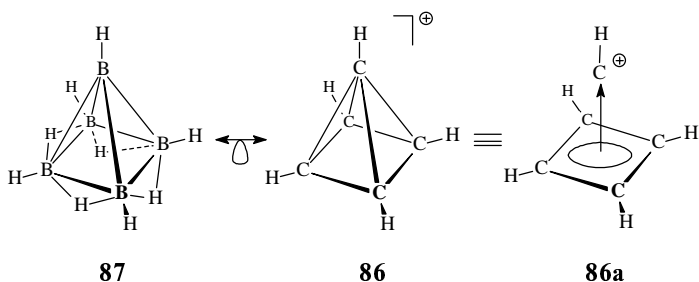
о наблюдении первого производного пирамидального катиона $(\text{CH})_5^+$, полученного согласно схеме:



Вслед за этими работами было сообщено о детектировании в сверхкислых средах бисгомопроизводных и других аналогов **88-93** катиона $(\text{CH})_5^+$ [1, 77-79].

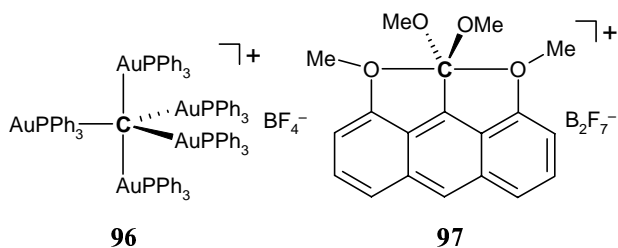
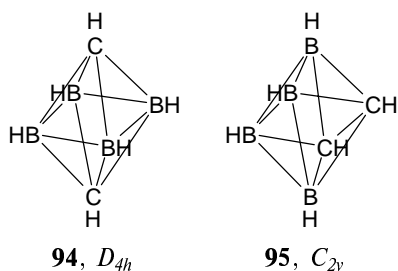


Здесь сделаем небольшое отступление и коснемся вопроса приоритета в изучении рассматриваемых структур. На одной из встреч с авторами данной работы в конце 1980-х годов П. Шлайер упоминал, что пирамидальная система $\text{C}(\text{CH})_4$ (пирамидан **51**) как структура, отвечающая минимуму на ППЭ, и соответствующая кислота **86**, также были рассчитаны в его группе, но они не придали этому большого значения, результаты не стали публиковать и отправили в архив, а первое упоминание о пирамидане сделали только в работе 1982 года [80]. Однако эту работу некоторые авторы [81] цитируют как первую, в которой рассматривается пирамидан. Вообще вопросы приоритета в науке часто принимают довольно болезненные формы. В качестве одного из последних примеров можно привести недавнюю дискуссию между двумя нобелевскими лауреатами по химии Р. Хоффманном и Э. Кори



[82–84]. Э. Кори [81, 82] без ссылки на конкретные публикации довольно агрессивно отстаивает утверждение, что идея о сохранении орбитальной симметрии в перциклических реакциях принадлежит ему, а не Вудворду и Хоффману [82–84].

Из хорошо изученных экспериментально систем с пентакоординированным атомом углерода следует отметить 1,6- и 1,2-*клозо*-карбораны — **94** и **95** (см. ссылки в [1, 85]), а также пентааурированный ион метония **96** и соль **97** [86–88].



В соединении **97** длина связи С—О равна 2,44 Å, и это значение, по-видимому, является рекордным из известных ковалентных длин связей С—О во всех экспериментально изученных органических соединениях.

Следует отметить, что на возможность стабилизации тригонально-бипирамидальной пентакоординированной формы атома углерода «замороженного переходного состояния» в соединении типа **97** указывал Дж. Мартин еще в начале 80-х годов прошлого столетия [89, 90].

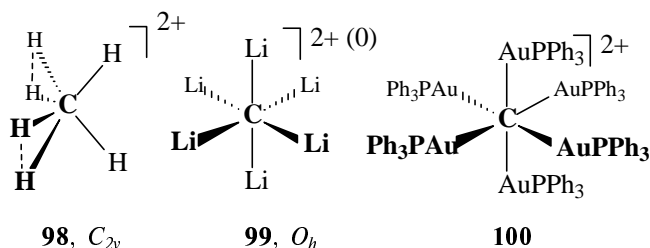
Гекса-, гепта-, окта- и более высокая координация углерода

Стереoeлектронные условия для реализации гекса- и более высокой координации атома углерода в органических и элементоорганических соединениях достаточно полно обобщены в обзорах [1–3, 10], поэтому здесь мы остановимся только на характерных примерах высокой координации атома углерода и на работах последних лет.

Простейшим примером системы с гексакоординированным углеродом является дипротонированный метан CH_6^{2+} **98**, неэмпирические расчеты которого [91, 92] свидетельствуют об энергетической устойчивости C_{2v} формы дикатиона.

Как и ион метония **85**, дикатион **98** представляет собой стереохимически нежесткую стру-

ктуру: энергетический барьер реакции перераспределения атомов водорода между связями С—Н в газовой фазе составляет всего в 4,3 ккал/моль [93]. Неблагоприятная для CH_6^{2+} октаэдрическая конфигурация связей стабилизирована в его литиевых **99** и металлоорганических производных типа **100** [92–95]. Гексааурированный дикатион **100** выделен препаративно в виде тетрафторборатной соли и хорошо изучен экспериментально [86].



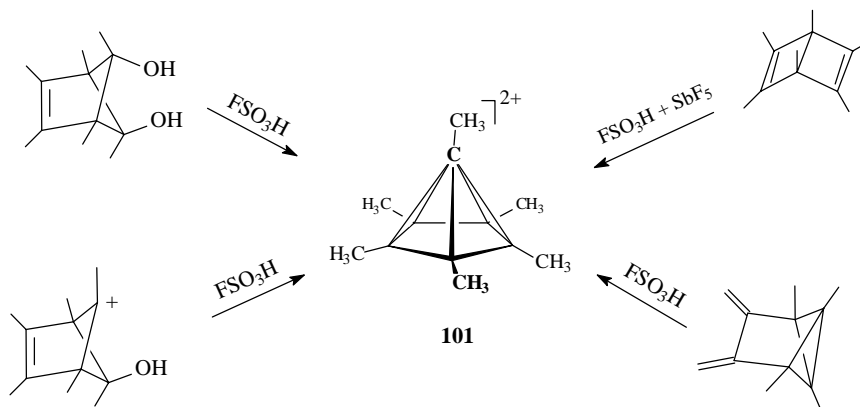
Выдающимся примером молекулярной системы с гексакоординированным атомом углерода является гексаметильный пирамидальный дикатион **101**, полученный Хогвином и Квантом (см. обзор [96]) в 1973 году в суперкислых средах из различных предшественников.

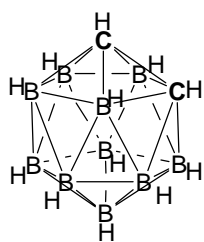
Здесь важно отметить, что в лаборатории академика В.А. Коптюга в Новосибирске в то же время также были зафиксированы производные пирамидального дикатиона **101**, однако эти данные казались настолько удивительными, что исследователи не спешили их опубликовать до проведения более тщательных измерений [97].

Гексакоординация атома углерода реализуется в ряде карборанов **102**, **103** и карбидных кластерах типа **104**, устойчивость которых обусловлена формированием в них многоцентровых связей.

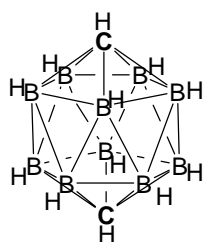
Относительно недавно [98, 99] были предложены новые каркасные системы **105** и **106**, содержащие гексакоординированные углеродные центры. Эти системы также могут служить в качестве строительных блоков для конструирования одномерных протяженных структур с несколькими гексакоординированными центрами.

Расчеты методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G**) [100] показывают, что неклассические системы **107–110** являются достаточно устойчивыми.

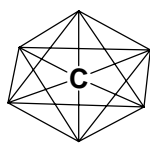




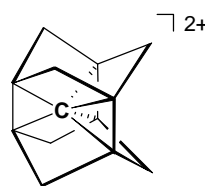
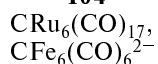
102



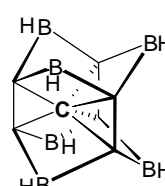
103



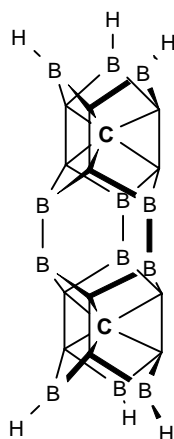
104



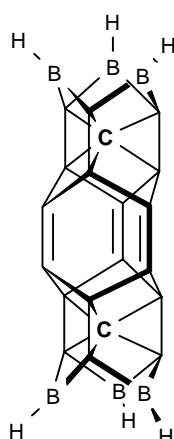
105



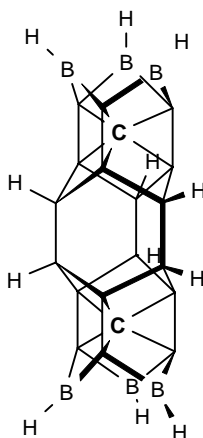
106



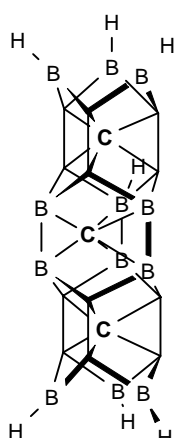
107



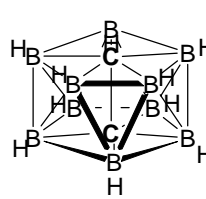
108



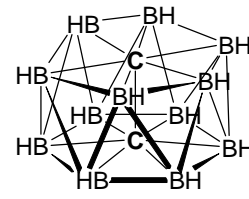
109



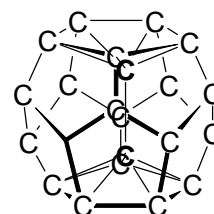
110



111



112



113 $\text{C}_2@C_{20}$

Важно отметить, что система **107** устойчива в основном триплетном состоянии $^3A_2''$, которое ниже синглетного $^1A_1'$ на 13,3 ккал/моль, в то время как системы **108**, **109** и **110** имеют основное синглетное состояние. Структурных различий в системе **107** в синглетном и триплетном состояниях почти нет: длины связей отличаются не более чем на 0,005 Å. Длины связей $\text{C}_{\text{энд}}-\text{C}$ эндоэдрального атома углерода с каркасными атомами углерода в системах **107–110** находятся в пределах стандартных длин одинарных связей $\text{C}-\text{C}$ в насыщенных углеводородах (1,54–1,57 Å). При этом в этих структурах наблюдается последовательное укорачивание связей $\text{C}_{\text{энд}}-\text{C}$ по сравнению с теми же

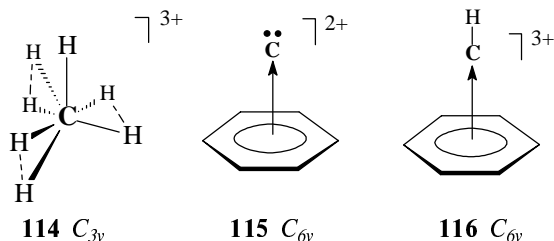
связями в мономерной системе **106** (1,579 Å [98]). И только для системы **110** с тремя эндоэдральными гексакоординированными центрами длины $\text{C}_{\text{энд}}-\text{C}$ связей слегка увеличиваются.

Интересные карборановые системы с гекса- и гептакоординированными атомами углерода были сконструированы на основании B3LYP/6-311+G** расчетов П. Шлайером и сотр. [101]. В этих карборанах **111–112** апикальные атомы углерода имеют связи не только с окружающими их атомами бора, но и осевую связь $\text{C}-\text{C}$.

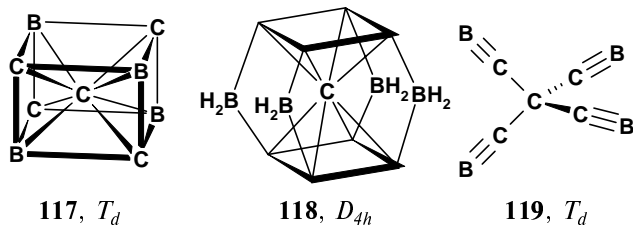
Осевые углеродные цепочки, согласно B3LYP/6-311+G** расчетам [102], содержатся в эндофуллеренах $\text{C}_2@C_{20}$ **113**, $\text{C}_2@C_{24}$, $\text{C}_4@C_{30}$, $\text{C}_2@C_{36}$ и других системах. Концевые атомы внутренней углеродной цепочки гексакоординированы и имеют достаточно короткие связи $\text{C}-\text{C}$.

Простейшей устойчивой структурой гептакоординированного углерода является трипротонированный метан **114**, восемь валентных электронов которого распределены между тремя $\text{C}-\text{H}_2$ и одной $2c-2e$ $\text{C}-\text{H}$ связью [92]. Как следует из данных QCISD(T)/6-311G** расчетов, весь положительный заряд в **114** сосредоточен на атомах водорода (каждый из которых несет заряд около +0,6 э.ед.), тогда как углеродный атом заряжен отрицательно ($q_{\text{C}} = -1,27$ э.ед.). Таким образом, устойчивость этого трехзарядного иона обусловливается преимущественно электростатическими силами. Электростатические взаимодействия также имеют большое значение для стабилизации пирамидальных катионов с шестичленным базальным цик-

лом. По данным MP2/6-311+G** и V3LYP/6-311+G** расчетов [103], структурам ди- и трикатионов **115** и **116**, в которых апикальные атомы углерода координированы соответственно с шестью и семью другими центрами, отвечают, как это предсказывается правилом восьми электронов, достаточно глубокие минимумы на ППЭ.



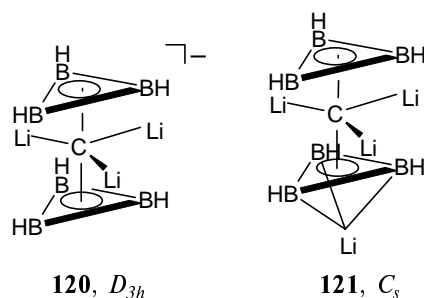
Наличие в структуре трипротонированного метана **114** одной 2с-2е связи С—Н оставляет еще один шанс заместить эту связь трехцентровой 3с-2е связью С—H₂ и подойти таким образом к тетракатиону CH₈⁴⁺. Однако при заряде +4 кулоновское расталкивание собирающих весь положительный заряд атомов водорода становится доминирующим дестабилизирующим фактором. На уровне приближения MP2/6-31G** было показано, что ион CH₈⁴⁺ является неустойчивым, минимум энергии не был найден ни для одной возможной структуры [62, 90]. В то же время, согласно расчетам CCSD(T)/6-311+G** и V3LYP/6-311+G**, октакоординация атома углерода реализуется в боруглеродных системах **117** и **118** [104, 105].



Как показывает топологический анализ электронной плотности по Бейдеру, центральный атом углерода в системах **117** и **118** октакоординирован и связан со всеми восемью периферическими атомами одинарными связями, длины которых незначительно отличаются от соответствующих стандартных значений.

Интересной особенностью этих систем является также нестандартная стереохимия лигандного каркаса, сформированного из борных и углеродных атомов, имеющих подобно двум центральным атомам углерода в молекуле [1.1.1]пропеллана **75** зонтичную конфигурацию связей. На центральных октакоординированных атомах углерода в **117** и **118** локализован большой положительный малликовенский заряд (~1,3 эл. ед.). Возможный классический изомер **119** молекулы C(SB)₄ с тетраэдрической конфигурацией связей центрального углерода, согласно расчетам, не является устойчивым соединением и соответствует седловой точке на ППЭ.

Десятикоординированный атом углерода, согласно расчетам V3LYP/6-311+G** и бейдеровскому анализу, содержится в сэндвичевых соединениях **120** и **121** [2, 106—108].



Все рассмотренные выше структуры не являются полным перечнем изученных теоретически неклассических молекул. В настоящее время эта область начинает развиваться лавинообразно и только за последние месяцы этого года опубликовано несколько работ, посвященных различным аспектам устойчивости и строения неклассических систем [10, 109, 110].

Заключение

Успехи теоретического моделирования и колоссальный прогресс в развитии вычислительных возможностей современной квантовой химии сделали вполне обоснованной постановку таких задач поиска новых структур, которые еще недавно традиционно мыслящие исследователи отвергали с формулировкой типа «этого быть не может, потому что не может быть никогда». Между тем развитие работ, инициированных новых теоретических анализом, уже достигло кульминации в экспериментальном наблюдении и получении широкого ряда новых неклассических органических соединений. В настоящее время теоретический поиск соединений этого рода направлен на установление факторов стабилизации, изучение необычной динамики и свойств таких молекул и ионов, в которых лигандное окружение углеродного атома содержит до восьми центров в произвольно задаваемой пространственной ориентации. Выявление подобных структурных мотивов представляет значительный интерес для создания новых высокотехнологичных материалов с необычными свойствами, а развитие техники, особенно методов лазерного напыления при сверхнизких температурах, позволяет надеяться на то, что теоретические предсказания получат экспериментальную проверку. Не исключено, что ситуация в этой области напоминает историю фуллеренов.

Понятие «неклассические соединения» возникло пятьдесят лет тому назад, когда стали известны первые примеры таких структур, причем сам термин был введен главным образом для того, чтобы обозначить исключения из привычных правил. Теперь, похоже, исключения становятся неотличимыми от правил, и Дж. Ола, удостоенный Нобелевской премии (1994 г.) за вклад в развитие области, считает, что разделение структур на классические и неклассические будет постепенно исчезать из языка и практики химиков по мере дальнейшего углубления понимания ими общих принципов химической связи.

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., Хоффманн Р. Успехи химии, 2002, т. 71, № 11, с. 989—1014.
- Minkin V.I., Minyaev R.M. Mendeleev Commun., 2004, № 2, p. 43—46.
- Jemmis E.D., Jayasree E.G., Parameswaran P. Chem. Soc. Rev., 2006, v. 35, № 2, p. 157—168.
- Keese R. Chem. Rev., 2006, v. 106, № 12, p. 4787—4808.
- Merino G., Mendez-Rojas M.A., Vela A., Heine T. J. Comp. Chem., 2007, v. 28, p. 362.
- Choukroun R., Lorber C. Eur. J. Inorg. Chem., 2005, № 23, p. 4683—4692.
- Sorger K., Schleyer P.v.R. J. Mol. Struct. (Theochem.), 1995, v. 338, p. 317.
- Röttger D., Erker G. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, v. 36, p. 812.
- Siebert W., Gunale A. Chem. Soc. Rev., 1999, v. 28, p. 367.
- Olah G.A. Acc. Chem. Res., 1997, v. 30, p. 245.
- Endofullerenes, a new family of carbon clusters. Eds. T. Akasaka, S. Nagase. Dordrecht, Kluwer, 2002, 170 p.
- Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. Успехи химии, 2004, т. 73, № 5, с. 492—525.
- Fau S., Frenking G. J. Mol. Struct. (Theochem.), 1995, v. 338, p. 117—130.
- Monkhorst H.J. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1968, p. 1111—1112.
- Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, 351 с.
- Hoffmann R., Alder R.G., Wilcox C.F. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4992—4993.
- Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. Collect. Czech. Chem. Commun., 1999, v. 64, p. 1780—1789.
- Rasmussen D.R., Radom L. Angew. Chem., 1999, Bd. 111, S. 3052.
- Wang Z.-X., Schleyer P.v.R. J. Am. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 994—995.
- Schleyer P.v.R., Boldyrev A.I. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1991, p. 1536—1537.
- Wang L.-S., Boldyrev A.I., Li X., Simmons J. J. Am. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 7681—7687.
- Kuznetsov A.E., Boldyrev A.I., Li X., Wang L.-S. Ibid., 2001, v. 123, p. 8825.
- Li X., Kuznetsov A.E., Zhang H.F., Boldyrev A.I., Wang L.-S. Science, 2001, v. 291, p. 859.
- Li X., Zhai H.-J., Wang L.-S. Chem. Phys. Lett., 2002, v. 357, p. 415—419.
- Priyakumar U.D., Sastry G.N. Tetrahedron Lett., 2004, v. 45, p. 1515—1517.
- Minyaev R.M., Gribanova T.N., Minkin V.I., Starikov A.G., Hoffmann R. J. Org. Chem., 2005, v. 70, № 17, p. 6693—6704.
- Merino G., Mendez-Rojas M.A., Vela A. J. Am. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 6026—6027.
- Минкин В.И., Миняев Р.М., Стариков А.Г., Грибанова Т.Н. Ж. орган. химии, 2005, т. 41, № 9, с. 1316—1322.
- Миняев Р.М., Грибанова Т.Н., Стариков А.Г., Авакян В.Е., Минкин В.И. Докл. АН, 2007, т. 411 (в печати).
- Cotton F.A., Millar M. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7886.
- Hyla-Kryspin I., Gleiter R., Rohmer M.-M., Devemy J., Gunale A., Pritzkow H., Siebert A. Chemistry, 1997, v. 2, p. 294.
- Dietrich H., Mahdi W., Storek W. J. Organomet. Chem., 1988, v. 349, p. 1.
- Musanke U.E., Jeitschko W. Z. Naturforsch., 1991, Bd. 46b, S. 1177.
- Merschrod E.F., Tang S.H., Hoffmann R. Ibid., 1998, Bd. 53b, S. 322.
- Huang J.-H., Luci J.J., Lee T.-Y., Swenson D.C., Jensen J.H., Messerle L. J. Am. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 1688.
- Yuang L., Ding Y., Sun C. Ibid., 2007, v. 129, p. 1900—1901.
- Sahin Y., Präsang C., Hofmann M., Subramanian G., Geiseler G., Massa W., Berndt A. Angew. Chem., Int. Ed., 2003, v. 42, p. 671.
- Minkin V.I., Minyaev R.M., Zakharov I.I. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, p. 213—214.
- Минкин В.И., Миняев Р.М., Захаров И.И., Авдеев В.И. Ж. орган. химии, 1978, т. 14, с. 3.
- Minkin V.I., Minyaev R.M. Progress in Theoretical Organic Chemistry. V. 3. Molecular Structure and Conformation. New York: Elsevier, 1982, p. 121—155.
- Minkin V.I., Minyaev R.M., Orlova G.V. J. Mol. Struct. (Theochem.), 1984, v. 110, p. 241.
- Lewars E. Ibid., 1998, v. 423, p. 173; 2000, v. 507, p. 165.
- Rasmussen D.R., Radom L. Chem. Eur. J., 2000, v. 6, p. 2470.
- Kenny J.P., Krueger K.M., Rienstra-Kiracofe J.C., Schaefer H.F. III J. Phys. Chem. A, 2001, v. 105, p. 7745.
- Минкин В.И., Миняев Р.М. Докл. АН, 2002, т. 385, с. 502.
- Миняев Р.М., Грибанова Т.Н. Изв. АН. Сер. хим., 2000, с. 786.
- Wiberg K.B. Acc. Chem. Res., 1984, v. 17, p. 379.
- Wiberg K.B. Chem. Rev., 1989, v. 89, p. 975.
- Ginsburg D. Propellanes — Structure and Reactions. Weinheim: VCH, 1975.
- Wiberg K.B., Walker F.H. J. Am. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5239.
- Radius U., Silverio S.J., Hoffmann R., Gleiter R. Organometallics, 1996, v. 15, p. 3737.
- Wiberg K.B., Snoonian J.R. J. Org. Chem., 1998, v. 63, p. 1390, p. 1402.
- Seid E.T., Schaefer H.F. III J. Am. Chem. Soc., 1991, v. 113, p. 1915.
- Minyaev R.M., Minkin V.I., Gribanova T.N., Starikov A.G., Hoffmann R. J. Org. Chem., 2003, v. 68, p. 8588.
- Pour N., Itzhaki L., Hoz B., Altus E., Basch H., Hoz S. Angew. Chem., Int. Ed., 2006, v. 45, p. 5981—5983.
- Тальрозе В.Л., Любимова А.К. Докл. АН СССР, 1952, т. 86, с. 909.
- Talrose V.L., Ljubimova A.K. J. Mass Spectrom., 1998, v. 33, p. 502.
- Olah G.A., Shlosberg R.H. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 2726.
- Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J. Superacids. New York: Wiley, 1985.
- Olah G.A., Laali K.K., Wang Q., Prakash G.K.S. Onium Ions. New York: Wiley, 1998.

61. *Alcami M., Mó O., Yáñez M.* Mass Spectr. Rev., 2001, v. 20, p. 195.
62. *Olah G.A., Molnar A.* Hydrocarbon Chemistry. New York: Wiley, 1995.
63. *Olah G.A., Prakash G.K.S., Mathew T., Martinez E.R.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2000, v. 39, p. 2647.
64. *Olah G.A.* J. Org. Chem., 2001, v. 66, p. 5943.
65. *Schreiner P.R., Kim S.J., Schaefer H.F. III, Schleyer P.v.R.* J. Chem. Phys., 1993, v. 99, p. 3716.
66. *Müller H., Kutzelnigg W., Noga J., Klopper W.* Ibid., 1997, v. 105, p. 1863.
67. *Marx D., Savin A.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, v. 36, p. 2077.
68. *Schreiner P.R.* Ibid., 2000, v. 39, p. 3239.
69. *Ahlberg P., Karlsson A., Goepfert A., Lill S.O.N., Dinèr P., Sommer J.* Chem. Eur. J., 2001, p. 1936.
70. *Bader R.F.W.* J. Phys. Chem. A, 1998, v. 102, № 37, p. 7314–7323.
71. *Marx D., Parrinello M.* Science, 1999, v. 284, p. 59.
72. *White E.T., Tang J., Oka T.* Ibid., 1999, v. 284, p. 135.
73. *Olah G.A., Prakash G.K.S., Williams R.E., Field L.D., Wade K.* Hypercarbon Chemistry. New York: Wiley-Interscience, 1987. Химия гиперкоординированного углерода. Москва: Мир, 1990.
74. *Williams R.E.* Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 210.
75. *Stohrer W.-D., Hoffmann R.* J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1661.
76. *Masatune S., Sakai M., Ona H., Jones A.J.* Ibid., 1972, v. 94, p. 8955, 8956.
77. *Masatune S.* Pure Appl. Chem., 1975, v. 44, p. 861.
78. *Schwarz H.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1981, v. 20, p. 991.
79. *Levin M.D., Kaszynski P., Michl J.* Chem. Rev., 2000, v. 100, p. 169.
80. *Jemmis E.D., Schleyer P.v.R.* J. Am. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 4781.
81. *Lewars E.* J. Mol. Struct. (Theochem.), 1998, v. 423, p. 173.
82. *Corey E.J.* Chem. Eng. News, 2004, v. 82, № 13, p. 42–44.
83. *Corey E.J.* J. Org. Chem., 2004, v. 69, p. 2917–2919.
84. *Hoffmann R.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2004, v. 43, p. 2–6.
85. *Minyaev R.M., Minkin V.I., Gribanova T.N., Starikov A.G.* Mendeleev Commun., 2001, p. 132.
86. *Schmidbaur H.* Pure Appl. Chem., 1993, v. 65, p. 691.
87. *Schmidbaur H.* Chem. Soc. Rev., 1995, v. 24, p. 391.
88. *Akiba K., Yamashita M., Yamamoto Y., Nagase S.* J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 10644.
89. *Martin J.C.* Science, 1983, v. 221, p. 509.
90. *Martin J.C., Basalay R.J.* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2572.
91. *Lammertsma K., Barzagh M., Olah G.A., Pople J.A., Schleyer P.v.R., Simonetta M.* Ibid., 1983, v. 105, p. 5258.
92. *Olah G.A., Rasu I. G.A.* Ibid., 1996, v. 118, p. 8503.
93. *Schleyer P.v.R., Tidor B., Jemmis E.D., Chandrasekhar J., Würthwein E.-U., Kos A.J., Luke B.T., Pople J.A.* Ibid., 1983, v. 105, p. 484.
94. *Schleyer P.v.R., Kapp J.* Chem. Phys. Lett., 1996, v. 255, p. 363.
95. *Reed A.E., Weinhold F.* J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 1919.
96. *Hogveen H., Kwant P.W.* Acc. Chem. Res., 1975, v. 8, p. 413.
97. *Коптюг В.А.* Тез. конф. «Таутомерия и стереодинамика». Ростов-на-Дону, 1977.
98. *Миняев Р.М., Грибанова Т.Н., Минкин В.И.* Докл. АН, 2004, т. 396, № 5, с. 628–632.
99. *Minyaev R.M., Minkin V.I., Gribanova T.N., Starikov A.G.* Mendeleev Commun., 2004, № 2, p. 47–48.
100. *Миняев Р.М., Стариков А.Г., Авакян В.Е., Минкин В.И.* Докл. АН, 2007, т. 411 (в печати).
101. *Wang Z.-X.; Schleyer P.v.R.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2002, v. 41, p. 4082.
102. *Wang Y., Huang Y., Liu R.* J. Mol. Struct. (Theochem.), 2006, v. 775, p. 61–65.
103. *Минкин В.И., Миняев Р.М.* Докл. АН, 2002, т. 385, с. 502.
104. *Миняев Р.М., Грибанова Т.Н., Стариков А.Г., Гапуренко О.А., Минкин В.И.* Докл. АН, 2005, т. 404, № 5, с. 632–637.
105. *Грибанова Т.Н., Миняев Р.М., Минкин В.И.* Изв. АН, 2007, № 11, с. 1–12.
106. *Minyaev R.M., Minkin V.I., Gribanova T.N., Starikov A.G.* Heteroatom Chemistry, 2006, v. 17, № 6, p. 1–11.
107. *Миняев Р.М., Грибанова Т.Н.* Изв. АН, 2005, №3, с. 527–540.
108. *Minyaev R.M., Minkin V.I., Gribanova T.N.* Mendeleev Commun., 2004, № 3, p. 96–98.
109. *Yuang L., Ding Y., Sun C.* J. Am. Chem. Soc., 2007, v. 129, p. 1900–1901.
110. *Wang L.-M., Huang W., Averkiev B.B., Boldyrev A. I., Wang L.-S.* Angew. Chem. Int. Ed. (Engl), 2007, v.46, p.4550.