

УДК 547 : 13 : 541.67 : 541.651

ЭФФЕКТ d_{π} - p_{π} -ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ IVБ ГРУППЫ

А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и С. Я. Хоршев

Эффект d_{π} - p_{π} -взаимодействия оказывает большое влияние на поведение элементоорганических соединений IVБ группы в основном и возбужденном состояниях. Для исследования закономерностей d_{π} - p_{π} -взаимодействия в настоящее время широко используется химический и физический эксперимент. В данном обзоре рассмотрены результаты некоторых спектроскопических (ЯМР и ИК) работ по изучению этого эффекта. Экспериментальные данные, полученные методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, в ряде случаев сопоставлены с результатами других методов исследования.

Библиография — 222 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	828
II. Изучение d_{π} - p_{π} -взаимодействия методом ядерного магнитного резонанса	829
III. Изучение d_{π} - p_{π} -взаимодействия методами колебательной спектроскопии	835

I. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, атомы кремния, германия, олова и свинца, в отличие от углерода, имеют вакантные d -орбитали. Эти орбитали близки по энергии к s - и p -орбиталям внешней электронной оболочки. Благодаря этому металлоорганические соединения указанных элементов обладают комплексом химических и физических свойств, не характерным для изоструктурных углеводородных аналогов и обусловленным наличием у центрального атома d -орбиталей¹. Из этого комплекса свойств в данном обзоре рассматривается только явление d_{π} - p_{π} -связывания. Реализация данного типа связи возможна лишь в том случае, если в группировке $M-X$ ($M=Si, Ge, Sn, Pb$) заместителем X является атом с неподеленными электронными парами (F, Cl, O, N и т. д.) или группа, имеющая кратные связи ($CN=CN_2$, $C\equiv CN$ и т. д.). При этом в группировке $M-X$ атом M можно рассматривать как акцептор p -электронов атома X с образованием дативной d_{π} - p_{π} -связи. Идея частичного двоевязывания кремния с использованием d -уровней выдвинута Броквеем и Уолом². Представление о d_{π} - p_{π} -сопряжении ввел Полинг³, который постулировал это явление для объяснения укорочения длины связи $Si-Hal$ и $Si-O$. Теоретическое рассмотрение d_{π} - p_{π} -взаимодействия провели Крейг⁴⁻⁷, Джаффе⁸, Моффит⁹, Крукшенк^{10, 11}. Из вычисления интегралов перекрывания следует^{4, 5, 8, 9}, что внешние d -орбитали могут образовывать сильную направленную π -связь. При этом двоевязанность может быть значительной только при наличии положительного частичного заряда на атоме кремния. Кроме этого, степень d_{π} - p_{π} -взаимодействия сильно зависит от пространственного расположения d -орбиталей по отношению к σ -связям. Достаточно эффективное перекрывание может осуществляться лишь при совпадении σ -связи с плоскостью максимальной плотности d -орбитали. На это указывает существенная зависимость

интегралов перекрывания $d_{\pi}p_{\pi}$ -типа от геометрии молекулы⁸. Отметим также квантово-химические данные^{12–14}, доказывающие $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействие в связях Si—Aryl и Si—Vinyl.

Вопросам экспериментального изучения $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия с участием элементов подгруппы кремния посвящены обзоры Стоуна и Сейферта¹⁵, Бюргера¹⁶, Эбсворта¹, Эттриджа¹⁷. В этих работах проблема $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия рассмотрена в целом, однако ввиду большого потока информации по спектроскопическому изучению данного вопроса эти обзоры в значительной степени утратили актуальность. Мы решили рассмотреть результаты, полученные методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, так как, по нашему мнению, эти методы оказались наиболее плодотворными при спектроскопическом изучении $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия. Мы ограничились рассмотрением работ, представляющихся нам наиболее существенными. Вместе с тем отметим, что опубликовано достаточно много работ, в которых эффект $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия или игнорируется, или его учет проводится некорректно. Причинами некорректных или неверных выводов о $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействии являются отсутствие учета всех факторов, влияющих на химический сдвиг в спектрах ПМР^{18, 19}; сложная форма валентного колебания $C=C$ в ИК-спектрах винилпроизводных элементов IVB группы^{20–22}; неполный учет факторов, влияющих на частоты валентных колебаний связи $C=O$ и деформационных колебаний группы $=CH_2$ в колебательных спектрах элементоорганических соединений^{23–28}; отсутствие учета других эффектов сопряжения^{29, 30}; малая чувствительность спектроскопических параметров к влиянию заместителей^{31, 32}. Таким образом, к необходимым условиям корректного изучения $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия относятся: 1) учет полярности химической связи под влиянием индуктивного эффекта заместителей и иных, кроме $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия, эффектов сопряжения, 2) наличие достаточно больших рядов соединений, в которых спектроскопические параметры молекулярных фрагментов (а) зависят только от электронных эффектов заместителей и (б) достаточно чувствительны к действию этих эффектов.

В отечественной литературе обзоры по спектроскопическому изучению $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия до последнего времени отсутствовали.

II. ИЗУЧЕНИЕ $d_{\pi}p_{\pi}$ -ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Исследования эффекта $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия в элементоорганических соединениях IVB группы методом ЯМР проводилось в трех основных направлениях: 1) анализ констант спин-спинового взаимодействия, 2) анализ химических сдвигов в спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР), 3) изучение основных и кислотных свойств элементоорганических соединений IVB группы. Рассмотрим результаты, полученные в каждом из этих направлений исследований.

1. Анализ констант спин-спинового взаимодействия

Обширный материал, накопленный по константам спин-спинового взаимодействия (КССВ) между ядрами изотопов ^{13}C и 1H для соединений типа $CH_{4-n}X_n$, показывает, что константы $J(^{13}C-^1H)$ пропорциональны s -характеру углеродной орбитали в направлении связи $C-H$. Однако зависимость между $J(^{13}C-^1H)$ и параметрами поляризации связи $C-H$ под влиянием заместителей X (например, электроотрицательностью X) выполняется не для всех без исключения заместителей³³. Кро-

ме того, показано, что для сильно электроотрицательных заместителей (X, Y, Z) в молекулах CHXYZ экспериментальные значения КССВ отличаются от вычисленных по аддитивной схеме на основании КССВ в соединениях типа CH_3X , CH_3Y и CH_3Z . Указанные замечания следует иметь в виду при интерпретации данных ПМР элементоорганических соединений IVБ группы в рамках d_π - p_π -взаимодействия. Рассмотрим некоторые данные по КССВ, приведенные в таблице.

ТАБЛИЦА

Соединение	$J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$, гц	Соединение	$J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$, гц
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	118,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOPb}(\text{CH}_3)_3$	115,0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOLi}$	116,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiSSi}(\text{CH}_3)_3$	119,5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$	115,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiSeSi}(\text{CH}_3)_3$	120,5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	118,0	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}$	118,0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOGe}(\text{CH}_3)_3$	117,8	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NGe}(\text{CH}_3)_3$	118,0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSn}(\text{CH}_3)_3$	116,8	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSn}(\text{CH}_3)_3$	118,0

Характерно постоянство КССВ при переходе от тетраметилсилана к гексаметилдисилоксану, несмотря на замену метильной группы электроотрицательным атомом кислорода. Эти данные обычно рассматриваются как указание на сильный эффект d_π - p_π -взаимодействия в связи $\text{Si}-\text{O}$ ³⁴. В соединениях с группировками $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ при изменении M в ряду $\text{Ge}-\text{Sn}-\text{Pb}$ s-характер C—H-связей фрагмента $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ снижается, а вклад d_π - p_π -взаимодействия в связь $\text{Si}-\text{O}$ возрастает. Двоесвязанность в фрагменте $\text{Si}-\text{O}$ увеличивается и при переходе от гексаметилдисилоксана к триметилсиланолятам щелочных металлов³⁵.

Особенности d_π - p_π -взаимодействия в связях $\text{Si}-\text{O}$ гетеросилоксанов изучались методами ЯМР- и ИК-спектроскопии также в работах³⁶⁻⁴¹.

В соединениях $(\text{CH}_3)_3\text{SiXSi}(\text{CH}_3)_3$ КССВ (в противоположность последовательности изменения электроотрицательности X) возрастают в ряду $\text{O} < \text{S} < \text{Se}$, что указывает на уменьшение d_π - p_π -взаимодействия при переходе от производных кислорода к производным селена³⁴. Сопоставление КССВ в метоксисиланах и их углеродных аналогах также подтверждает d_π - p_π -взаимодействие в связи $\text{Si}-\text{O}$ ⁴². Малые значения КССВ в соединениях со связями $\text{Si}-\text{N}$, несмотря на значительную электроотрицательность атома азота, интерпретированы на основе d_π - p_π -взаимодействия в связи $\text{Si}-\text{N}$ ^{34, 43}. Анализ КССВ $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ фрагмента $\text{N}-\text{CH}_3$ в соединениях $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{M}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ показал⁴³, что индуктивное влияние групп $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ уменьшается при изменении M в ряду $\text{Si} > \text{C} \geq \text{Ge} > \text{Sn}$. Сопоставление эффективных электроотрицательностей, изменяющихся в той же последовательности, с электроотрицательностями по Бацанову⁴⁴, не учитывающими эффекты π -связывания ($\text{C} > \text{Ge} \approx \text{Sn} > \text{Si}$), показывает, что способность элементов IVБ группы к d_π - p_π -взаимодействию уменьшается в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$. В моногалогенпроизводных $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ при переходе $\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ КССВ соответственно возрастают (118,8; 120,5; 121,0; 121,5) в ряду, обратном ряду изменения i -эффекта атомов галогенов. Это, по мнению Шмидбауэра³⁴, указывает на уменьшение способности галогенов к d_π - p_π -взаимодействию в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Однако данный вывод не вполне корректен, так как в метилгалогенидах КССВ также возрастают от фтор- к иод-производному⁴⁵.

Эффект d_π - p_π -взаимодействия в связи $\text{Si}-\text{N}$ изучали Цукерман с сотр.⁴⁶⁻⁴⁸. Показано, что значения КССВ $J(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ в соединениях $(\text{CH}_3)_3\text{M}^{15}\text{NHC}_6\text{H}_5$, где $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, и в анилине близки, но отличаются от КССВ в ионе пиридиния, орбитали атома азота которого имеют

sp^2 -гибридизацию. На этом основании сделан вывод об отсутствии стереохимических доказательств $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия в связях $M-N$. Однако, по данным ¹³, ⁴⁹, sp^3 -гибридизация орбиталей атома азота отнюдь не исключает его $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия с атомом кремния.

2. Анализ химических сдвигов в спектрах ПМР

Для изучения органических соединений элементов IVB группы использовался в основном ЯМР на ядрах ¹H (ЯМР на ядрах ¹⁹F, однако, также дает информацию о $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействии ⁵⁰). Попытка выделения вклада в химические сдвиги, связанного с $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействием, наталкивается на значительные трудности. Это связано с тем, что химический сдвиг является функцией большого числа внутримолекулярных факторов ⁵¹, наиболее важные из которых — индуктивное влияние заместителей, а также эффекты анизотропии магнитной восприимчивости и внутримолекулярного электрического поля. ⁵² Поэтому экспериментальные данные по химическим сдвигам следует использовать для извлечения информации о $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействии с большой осторожностью. Рассмотрим некоторые данные, полученные после приближенного учета отмеченных факторов.

Идея первой серии работ ^{53–55} заключается в сопоставлении зависимости в спектрах ПМР органических соединений кремния, германия и олова с подобными закономерностями для соединений углерода. Показано, что в сериях $(CH_3)_{4-n}MR_n$, где $M=Si, Ge, Sn$, а $R=Cl, Br, I, OAlk, C_6H_5, CH=CH_2$, наблюдается линейная корреляция химических сдвигов с индуктивными константами σ^* заместителей R для каждого из R и M . Подобные зависимости имеют место и для соединений углерода. Поэтому на графике в координатах $\tau_{CH_3}, \Sigma\sigma_R^*$ точки, отвечающие различным K для соединений углерода, были параллельно оси $\Sigma\sigma^*$ перенесены на прямую для хлоридов. При этом для каждого R были получены значения $\sigma_{эфф}^*$. При использовании $\sigma_{эфф}^*$ для корреляции с τ_{CH_3} в производных Si, Ge и Sn точки для некоторых соединений из-за $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия отклонялись от корреляции. Анализ характера отклонений указывает на значительный вклад $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия в τ_{CH_3} для $R=OCH_3, OC_2H_5, CH=CH_2$. Бром и iod, по-видимому, в меньшей степени вступают в $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействие, чем хлор. Наряду с достоинствами этих работ очевиден и их недостаток, состоящий в допущении, что внутримолекулярные факторы, влияющие на химические сдвиги в элементоорганических соединениях IVB группы, не отличаются от таковых в соединениях углерода.

Поэтому во второй серии работ ^{56–58} была предпринята попытка более строгого учета этих факторов для метил- и этилпроизводных кремния и германия. Первоначально были рассмотрены химические сдвиги групп CH_3 и $CH_2(\tau)$ в соединениях с заместителями, не способными к $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействию и практически не дающими в τ вкладов от анизотропии магнитной восприимчивости и электрического поля. Для этих соединений была найдена линейная корреляция между τ и индуктивными константами σ^* заместителей. Это дало возможность точного учета изменения полярности связей в соединениях с любыми заместителями и, следовательно, вычисления значений τ , обязанных действию только $-I$ -эффекта. Далее в эти величины химических сдвигов были внесены поправки, приближению учитывающие по соответствующим формулам магнитную анизотропию и электрическое поле заместителей, и получены $\tau_{выч.}$. Отклонения значений $\tau_{выч.}$ от $\tau_{эксп.}$ приписаны влиянию эффекта $d_{\pi}p_{\pi}$ -взаимодействия, убывающего в рядах $F > OCH_3 > Cl > C_6H_5 > Br$ и $Si > Ge$.

Из-за противоречивости данных об участии винильной группы в π -связывании с элементами подгруппы кремния²⁸ была предпринята серия работ, посвященных изучению этого вопроса методом ПМР^{59–61}. Анализ химических сдвигов в спектрах ПМР соединений $(\text{CH}_3)_3\text{MCH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, где $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{Cl}_3\text{MCH}=\text{CH}_2$, где $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$, с учетом эффектов магнитной анизотропии и электрического поля показал, что способность элементов IVB группы к d_π - p_π -взаимодействию с винильной группой уменьшается в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$. Этот вывод подтвержден методом ИК-спектроскопии⁶².

Имеются работы, в которых выводы о d_π - p_π -взаимодействии сделаны на основе простого анализа экспериментально найденных значений химических сдвигов. Хотя из-за сложной природы химического сдвига результаты этих работ не могут претендовать на высокую степень объективности, рассмотрим некоторые из них, представляющие наиболее существенными. Несмотря на отсутствие учета внутримолекулярных факторов, влияющих на протонные химические сдвиги, данные по d_π - p_π -взаимодействию, полученные в этих работах, качественно согласуются с результатами исследования этого эффекта другими физическими и химическими методами. Причина этого, по-видимому, заключается в следующем. Как показано в работе⁵⁸, для соединений $\text{R}_n\text{MX}_{4-n}$ (где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$, а $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) основными факторами, влияющими на протонные химические сдвиги в радикалах R , являются индуктивный — I -эффект X и внутримолекулярное электрическое поле X (влияние анизотропии магнитной восприимчивости связей $\text{M}-\text{X}$, за исключением случая $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$, весьма мало). Оба фактора приводят к уменьшению экранирования протонов в радикалах R . Эффект d_π - p_π -взаимодействия между M и X противоположен — I -эффекту, и увеличивает экранирование протонов радикалов R . Поэтому выводы о d_π - p_π -взаимодействии на основании аномально высоких значений химических сдвигов могут в некоторых случаях для метил- и этилпроизводных элементов IVB группы находиться в качественном соответствии с результатами более корректных исследований. В работах рассматриваемого типа было установлено уменьшение способности элементов VI группы к d_π - p_π -взаимодействию с элементами IVB группы в ряду $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ ^{34, 63, 64}; констатируется наличие d_π - p_π -взаимодействия в связях кремния с кислородом, азотом, фтором и хлором^{65–73}; показан меньший π -характер связи $\text{Sn}-\text{Cl}$ по сравнению со связью $\text{Si}-\text{Cl}$ ⁷⁴ и установлено уменьшение d_π - p_π -взаимодействия в связях $\text{Si}-\text{O}$ при увеличении числа таких связей в молекуле^{75, 76}.

Рассмотрим результаты работ, в которых специфика молекулярного строения позволяет сделать выводы о d_π - p_π -взаимодействии без введения в экспериментально найденное значение химических сдвигов поправок на магнитную анизотропию и электрическое поле. При изучении химических сдвигов соединений $(\text{CH}_3)_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiOR}$, где $n=0-3$, а R — алкильный радикал, Брун показал наличие d_π - p_π -взаимодействия в связи $\text{Si}-\text{O}$ ⁷⁷. В соединениях $\text{R}'\text{Cl}_n\text{Si}(\text{OR})_{3-n}$ d_π - p_π -взаимодействие во фрагменте $\text{Si}-\text{O}$ при накоплении атомов хлора или алкоксигрупп уменьшается; при этом хлор более активно вступает в d_π - p_π -взаимодействие, чем кислород^{78–80}. Анализ значений эффективной электроотрицательности атома кислорода в алкоксидисиланах показал, что делокализация неподеленных электронных пар кислорода во фрагменте $\text{Si}-\text{Si}-\text{O}$ сопровождается сильным d_π - d_π - p_π -взаимодействием⁸¹. В дальнейшем особенности d_π - p_π -взаимодействия в органилэтоксисиланах, а также в аминоалкоксисиланах изучали Воронков и Пестунович^{82–85}. Они показали, в частности, что вывод⁷⁷ о большей способности хлора, чем кислорода, к

d_{π} - p_{π} -взаимодействию является ошибочным. Распределение электронной плотности в молекулах аминоалкоксисиланов зависит как от d_{π} - p_{π} -взаимодействия, так и от эффекта p , σ -сопряжения.

Ароматические системы бензола, фурана, тиафена, содержащие металлоорганические заместители, также были объектами исследований методом ПМР. В соединениях этого типа химические сдвиги некоторых кольцевых протонов, как было установлено экспериментально⁸⁶ и теоретически⁸⁷, практически не зависят от магнитной анизотропии и электрического поля заместителей. Поэтому в ряде случаев можно связать эти химические сдвиги с электронными эффектами заместителей и получить информацию о d_{π} - p_{π} -взаимодействии в связи элемент IVB группы—кольцо. При анализе спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^{19}F соединений $\text{XC}_6\text{H}_4\text{M}(\text{CH}_3)_3$, где $\text{M}=\text{Si}$, Ge , Sn ⁸⁸ и $(\text{FC}_6\text{H}_4)_n\text{Sn}_{4-n}$, где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 ⁸⁹, C_6H_5 ⁹⁰, установлен эффект d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связи M —кольцо, минимальный при $\text{M}=\text{Sn}$ и практически отсутствующий в производных свинца⁹⁰.

Как и в работах^{91–95}, по дипольным моментам арилпроизводных подгруппы кремния, авторы⁹⁶ приходят к выводу об увеличении π -связывания по мере возрастания электронодонорных свойств пара-заместителя X , совершенно игнорируя вклады эффектов прямого полярного сопряжения. Наличие линейной зависимости между химическими сдвигами пара-протонов и σ_{H} -константами Гамметта⁹⁷ позволило показать, что d_{π} - p_{π} -взаимодействие между фенильным кольцом и атомом M группы $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ уменьшается при изменении M в последовательности $\text{Si} > \text{Ge} \approx \text{Sn} > \text{Pb}$ ⁹⁸. Однако в соединениях с заместителями MCl_3 ряд уменьшения d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связи M — Ph иной: $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$, что, по мнению авторов⁹⁸, объясняется уменьшением способности атомов кремния и германия к d_{π} - p_{π} -взаимодействию с кольцом из-за участия их в энергетически более выгодном взаимодействии с атомами хлора. В работах Рейхсфельда с сотр.^{99–105} показано, что d_{π} - p_{π} -взаимодействие в связи Si — Ph конкурирует с межмолекулярным взаимодействием с участием d -орбиталей атома кремния.

О π -характере связей элемент подгруппы кремния—фенил свидетельствуют также данные ЯМР ^{19}F в замещенных фторбензолах¹⁰⁶ и ^{14}N в p -триметилсилилнитробензоле¹⁰⁷. Более подробно вопросы d_{π} - p_{π} -взаимодействия были рассмотрены для кремнийорганических производных фурана и тиафена^{108–110}. Триалкилсилильная группа, связанная с фурановым¹⁰⁸ или тиафеновым¹⁰⁹ кольцом, ведет себя как типичный электроноакцептор. В то же время фрагмент $-(\text{CH}_2)_n\text{SiAlk}_3$ является электронодонорным. Этим доказывается существование d_{π} - p_{π} -взаимодействия в фурил- и тиенилсиланах, имеющих силильную группу, непосредственно связанную с кольцом. Показано, что атом кремния групп SiCl_3 и $\text{Si}(\text{OAlk})_3$ в меньшей степени вступает в сопряжение с кольцом, чем атом кремния группы SiAlk_3 ¹¹⁰, из-за конкурирующего d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связях Si — Cl и Si — O .

В соединениях типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSiH}_3$, по данным ИК-спектроскопии¹¹¹ и электронографии¹¹², неподеленные пары атома кислорода участвуют в двух процессах сопряжения—с π -электронами кольца и $3d$ -орбиталями атома кремния. Этот вывод подтвержден также методом ПМР¹¹³.

Методом ПМР показано, что d_{π} - p_{π} -характер связей Si — N уменьшает барьер конформационных переходов через промежуточное sp^2 -состояние в N -триметилсилилпроизводных азиридина¹¹⁴ и пиперидина¹¹⁵ по сравнению с их углеродными аналогами. Методом ПМР установлено d_{π} - p_{π} -взаимодействие кремния и германия с атомами азота пиразольного кольца¹¹⁶.

3. Изучение основных и кислотных свойств элементоорганических соединений IVB группы

Как уже отмечалось выше, химический сдвиг в спектрах ЯМР является сложной функцией большого числа внутримолекулярных и межмолекулярных факторов. Поэтому при корреляции кислотно-основных свойств элементоорганических соединений с молекулярной структурой необходим корректный эксперимент. При изучении основности исследовалось образование водородной связи между молекулами, имеющими связи типа $M-X$, где $M=Si, Ge, Sn$, а $X=O, N$, и протонодонорами. В основном в качестве протонодонора использовался хлороформ. Мерой прочности водородной связи (а, следовательно, и основности X) служил химический сдвиг протона в хлороформе при бесконечном разбавлении или $KCSB^{13}C-^1H$ хлороформа.

Оказалось, что основность силоксанов и алкоксисиланов значительно ниже, чем их углеродных аналогов¹¹⁷, что, в соответствии с данными ИК-спектроскопии¹¹⁸, свидетельствует о сильном $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействии в связи $Si-O$. Основность различных соединений со связями $M-N$ изучена в работах^{43, 119}. Установлено уменьшение $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия при переходе от $M=Si$ к $M=Sn$, что в основных чертах также согласовывалось с результатами более ранних работ по ИК-спектроскопии¹²⁰.

Изучение кислотных свойств элементоорганических спиртов основано на работе¹²¹, в которых показано, что спирты образуют с диметилсульфоксидом весьма прочные комплексы. Другие возможные типы ассоциации при этом подавляются, поэтому химический сдвиг протонов группы OH является мерой кислотности спирта (отметим, что эта методика в последнее время была подвергнута критике¹²²). Кремнийорганические

спирты, имеющие фрагмент >SiOH , являются более кислыми, чем их углеродные и германиевые аналоги¹²³. Сопоставление химических сдвигов OH -протонов в силилзамещенных бензойных кислотах и фенолах с их углеродными аналогами свидетельствует о $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействии между ароматическим кольцом и атомом кремния, которое является более значительным в случае фенолов¹²⁴. Группа $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2$ является более сильным акцептором π -электронов ароматического кольца, чем триметилсилильная группа¹²⁵. О значительном $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействии в связи $Si-O$ свидетельствует также большая прочность водородных связей в $(CH_3)_3SiOH$ по сравнению с $(CH_3)_3COH$ ^{122, 126}; для связи $Si-Cl$ это следует из сопоставления протонодонорных свойств хлороформа¹²⁷.

Большая способность кремния по сравнению с германием к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию следует из данных, полученных при изучении методом ПМР водородной связи в соединениях типа $(CH_3)_3M-C\equiv CH$ ¹²⁸. В случае $M=Si$ водород группы $\equiv CH$ является более подвижным, чем для $M=Ge$ из-за уменьшения электронной плотности на кратной связи в результате взаимодействия π -электронов этой связи с d -орбиталями атома кремния. Кислотные свойства некоторых других ацетиленовых производных элементов IVB группы изучены в работе¹²⁹.

Изучение методом ПМР водородной связи между соединениями типа $(C_2H_5)_3MXH$, где $M=Si, Ge$, а $X=S, Se$, и протоноакцепторными растворителями показало, что кремний образует более прочные $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связи, чем германий. Эффект $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в связях $M-S$ более значителен, чем в связях $M-Se$ ¹³⁰.

III. ИЗУЧЕНИЕ d_{π} - p_{π} - ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Исследования эффекта d_{π} - p_{π} -взаимодействия в элементоорганических соединениях IVB группы методами колебательной спектроскопии (ИК-спектроскопия и спектры комбинационного рассеяния света) проводились в трех основных направлениях: 1) изучение основных и кислотных свойств этих соединений, 2) изучение частот и интенсивностей колебаний некоторых связей в элементоорганических соединениях, 3) анализ частот валентных колебаний связи Si—H в замещенных гидридах кремния.

1. Изучение основных и кислотных свойств элементоорганических соединений IVB группы

При образовании водородной связи элементоорганические соединения могут выступать и как кислоты, и как основания. Когда водородная связь образуется между соединениями, имеющими связь элемент IVB группы — элемент VI группы, и донорами водородной связи (спирты, пиррол, хлороформ), элементоорганическое соединение участвует в водородной связи как основание. При образовании водородной связи между соединениями с фрагментами типа O—H, S—H, N—H, связанными с элементом IVB группы, и акцепторами водородной связи (диоксан, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир) элементоорганическое соединение выступает как кислота. В работах этого направления принимается, что сдвиг частоты X—H донора водородной связи при переходе от неассоциированного состояния к ассоциированному пропорционален энергии водородной связи^{131, 132}. (При более строгом рассмотрении показано наличие линейной зависимости между сдвигом частоты ν_{O-H} и квадратом энергии водородной связи в системах фенол — основание¹³³. Это, вероятно, справедливо и для других протонодоноров¹³³). Ясно, с другой стороны, что энергия водородной связи тесно связана с величиной электронной плотности на атоме VI группы основания или на атоме X группы X—H донора водородной связи. Величина электронной плотности на данных атомах, в свою очередь, непосредственно зависит от вклада d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связи M—X, где M — элемент подгруппы кремния. Чем сильнее d_{π} - p_{π} -взаимодействие, тем ниже электронная плотность на атоме X. Изучение водородной связи показало¹³¹, что силанолы $(C_6H_5)_2SiH(OH)$ и R_3SiOH , где $R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5$, по сравнению с соответствующими карбинолами значительно более кислотны, но лишь слегка менее основны. Это свидетельствует о d_{π} - p_{π} -взаимодействии в силанолах, включающем только одну из двух неподеленных пар кислорода. В соединениях $(C_6H_5)_3MOH$, где $M=C, Si, Ge, Sn$ и Pb , кремниевая гидроокись значительно кислотнее остальных^{134, 135}. В отсутствие d_{π} - p_{π} -взаимодействия кислотность гидроокисей должна определяться величиной электроотрицательности элемента M. Этот факт, а также данные по основности гидроокисей приводят к следующему ряду способности к d_{π} - p_{π} -взаимодействию: $Si > Ge > Sn \approx Pb$. При переходе к спиртам $(C_6H_5)_3MCH_2OH$, где $M=C, Si, Ge$, следовало ожидать, что наиболее кислым будет карбинол, так как углерод является самым электроотрицательным среди M. Однако на опыте был получен следующий ряд кислотности: $(C_6H_5)_3GeCH_2OH > (C_6H_5)_3SiCH_2OH > (C_6H_5)_3CCH_2OH$ ¹²², который, по мнению авторов, свидетельствует о наличии внутримолекулярной координации между атомами кислорода и германия, обусловленной наличием d -орбиталей у последнего. В силильном аналоге этот эффект

выражен в меньшей степени, а в карбиноле отсутствует. Данный эффект, вероятно, имеет место в 2-замещенных циклогексанолах и циклогексанолах¹³⁶, а также в соединении $\text{H}_3\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$ ¹³⁷. В спиртах $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ рассматриваемый эффект, по-видимому, отсутствует. Кислотность этих спиртов практически не зависит от природы элемента М¹²², так как *I*-эффект групп $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MCH}_2\text{CH}_2$ — при варьировании М меняется очень мало. При изучении внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи с ТГФ в гидроперекисях $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MOOH}$, где $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, установлено, что кислотность гидроперекисей уменьшается при изменении М в последовательности $\text{Si} > \text{Ge} > \text{C} > \text{Sn}$ ¹³³. Это свидетельствует об уменьшении d_π - p_π -взаимодействия в связях М—О в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$ и соответствует результатам, полученным для гидроокисей $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MOH}$ ¹³⁵. Эффект d_π - p_π -взаимодействия в связи М— C_6H_5 много меньше, чем в связи М—О. Поэтому основным фактором, определяющим энергию внутримолекулярной водородной связи (как и межмолекулярной), является кислотность гидроперекисей.

При изучении относительной основности ряда эфиров, силоксанов^{118, 139}, алкоксисиланов и алкоксигерманов^{140–142} было найдено, что основность атома кислорода уменьшается в ряду $\text{C}—\text{O}—\text{C} > \text{C}—\text{O}—\text{Si} > \text{Si}—\text{O}—\text{Si}$. Уменьшение основности интерпретировано как результат смещения *p*-электронов кислорода на *d*-орбитали атома кремния. Различие между основностями моноэтоксигермана и моноэтоксисилана соответствует большему d_π - p_π -взаимодействию в связи $\text{Si}—\text{O}$ по сравнению с $\text{Ge}—\text{O}$. Тетраэтоксигерман, с другой стороны, лишь слегка более основен, чем тетраэтоксисилан. Это является следствием того, что в тетраэтоксисилане π -связывание с каждым из кислородных атомов становится менее значительным по сравнению с d_π - p_π -взаимодействием в моноэтоксисилане¹⁴². Доказательства более сильного π -связывания кислорода с кремнием, чем с германием или оловом, были получены также в работах^{143, 144}. Таким образом, установлены следующие ряды уменьшения основности элементоорганических соединений, имеющих связь М—О: $\text{SiOC} > \text{Si}(\text{OC})_2 > \text{Si}(\text{OC})_3 > \text{SiOSi}$, $\text{GeOG} > \text{GeOC} > \text{Ge}(\text{OC})_2 > \text{Ge}(\text{OC})_3$, $\text{SnOSn} > \text{SnOC} > \text{Sn}(\text{OC})_2$ ¹⁴⁵. Показано также¹⁴⁶, что малая основность соединений, имеющих фрагменты $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}—$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CO}—$, обусловлена не только d_π - p_π -взаимодействием в связи $\text{Si}—\text{O}$, но и пространственными затруднениями для образования водородной связи, которые создают группы $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$.

В ряде работ^{147, 148, 149} анализировались значения силовых постоянных связей элемент IVB группы — элемент VI группы в колебательных спектрах соединений, содержащих такие связи. Таким образом была установлена повышенная кратность связей $\text{Si}—\text{O}$ и, по-видимому, $\text{Sn}—\text{S}$ ^{147, 148}, однако данных в пользу π -характера связей $\text{Si}—\text{S}$, $\text{Ge}—\text{S}$, $\text{Pb}—\text{S}$, $\text{Sn}—\text{O}$ ^{147–149} получено не было. Ввиду большого числа факторов, оказывающих влияние на величину силовых постоянных (более подробно это рассматривается в следующем разделе обзора), надежность данных о d_π - p_π -взаимодействии, полученных в работах^{147–149}, невелика. Поэтому значительный интерес представляют работы по основности элементоорганических соединений, имеющих связи элемент IVB группы — элемент VI группы. Вопрос о d_π - p_π -взаимодействии между элементами подгруппы кремния (М) и атомами кислорода и серы (а также азота) рассмотрен в работе¹⁵⁰ при изучении основности соединений, имеющих связи, образованные данными элементами. Исследование показало, что способность М к d_π - p_π -взаимодействию с атомами азота или кислорода уменьшается в последовательности $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$. Значительно меньшее d_π - p_π -взаимодействие наблюдалось в связи $\text{Si}—\text{S}$. Мнение авторов работы о

более значительном d_{π} - p_{π} -взаимодействии германия с серой, чем с кислородом, представляется недостаточно доказанным.

Порядок кислотности силантиолов и меркаптанов $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH} \gg \text{C}_6\text{H}_5\text{SH} > (\text{CH}_3)_3\text{SiSH} > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSH} > (\text{CH}_3)_3\text{CSH}$ ¹⁵¹ оказался аналогичным ранее полученному ряду кислотности кислородсодержащих соединений: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH} \gg \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > (\text{CH}_3)_3\text{SiOH} > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH} > (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ¹³¹. В обеих изоструктурных парах $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiSH} - (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSH}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiSH} - (\text{CH}_3)_3\text{CSH}$ соединения кремния являются более кислотными. Это соответствует Si—S дативному π -связыванию в силантиолах, что делает их более сильными кислотами, чем меркаптаны.

Если в группировке Si—O—C в d_{π} - p_{π} -связывании принимает участие только одна неподеленная электронная пара атома кислорода, а в Si—O—Si — две ¹¹⁸, то атом серы, вероятно, способен отдавать лишь одну электронную пару в любом случае ¹⁵⁰.

Развитием этих исследований явилась работа ¹⁵² по изучению основности соединений типа $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{MXM}'(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, где M и M' = Si, Ge, Sn; X = O, S, Se, Te, а также соединений $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{MXH}$, где M = Si, Ge; X = S, Se. Изучался сдвиг частоты валентного колебания связи C—D неассоциированного дейтерохлороформа при образовании им водородной связи с этими соединениями. Величина сдвига ($\Delta\nu$) рассматривалась в качестве меры основности элементоорганических соединений. Приняв во внимание, что: 1) основность органических соединений элементов VI группы уменьшается в последовательности $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ ¹³² (в том же ряду уменьшается способность этих элементов к d_{π} - p_{π} -взаимодействию с элементами IVB группы); 2) способность элементов к d_{π} - p_{π} -взаимодействию уменьшается в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$ ^{63, 111, 130} и 3) d_{π} - p_{π} -взаимодействие в связи Si—Te (и тем более в связях Ge—Te и Sn—Te) весьма невелико ^{111, 153}, авторы ¹⁵² следующим образом интерпретировали полученные результаты. Во всех теллуридах $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{M}]_2\text{Te}$ значения $\Delta\nu$ близки друг к другу. Это указывает на то, что пространственные затруднения и эффект d_{π} - p_{π} -взаимодействия в незначительной степени влияют на основность. Все же значение $\Delta\nu$ минимально в $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{Te}$. Вклад d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связь Si—Te невелик, однако он может быть зарегистрирован при измерении основности, так как последняя непосредственно связана с величиной электронной плотности на атоме теллура.

Для элементоорганических соединений общей формулы $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{M}]_2\text{X}$ были получены следующие ряды уменьшения основности: $\text{O} > \text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ для M = Sn; $\text{O} > \text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ для M = Ge и $\text{Te} > \text{Se} > \text{S} > \text{O}$ для M = Si. Ни один из этих рядов не повторяет последовательности $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$, приведенной выше для углеродной серии соединений. Причиной этого является то, что относительно небольшой, но систематически возрастающий в ряду $\text{Te} < \text{Se} < \text{S}$ эффект d_{π} - p_{π} -взаимодействия оказывает влияние на основность элемента VI группы уже в серии оловоорганических соединений. Для серии $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{X}$ d_{π} - p_{π} -взаимодействие в связях Ge—X играет более существенную роль. Основность $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{S}$ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{Se}$ ниже основности соответствующих производных олова. Это свидетельствует о наличии d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связи Ge—Se, которое для связи Ge—S становится еще большим. В серии соединений $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{X}$ значения $\Delta\nu$ гораздо меньше, чем в германий- и оловоорганических сериях. Это указывает на то, что d_{π} - p_{π} -взаимодействие с кремнием сильнее, чем с германием или оловом. Характерно, с этой точки зрения, рассмотрение серий соединений $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{M}]_2\text{O}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{M}]_2\text{S}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{M}]_2\text{Se}$. В каждой из этих серий основность падает при переходе от M = Sn к Ge и Si, что также свидетельствует об уменьшении способ-

ности элементов IVБ группы к d_{π} - p_{π} -взаимодействию в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$. Степень d_{π} - p_{π} -взаимодействия во фрагментах $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{S}$ и $\text{Si}-\text{Se}$ изменяется примерно в соотношении 4 : 2 : 1, как это следует из анализа ИК-спектров замещенных гидридов кремния, имеющих эти фрагменты¹¹¹. Поэтому весьма малая основность гексаэтилдисилоксана является результатом как большого эффекта d_{π} - p_{π} -взаимодействия в производных кремния вообще, так и в связях $\text{Si}-\text{O}$ в особенности. Кроме этого, как уже отмечалось¹⁴⁶, значение $\Delta\nu$ для $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{O}$ мало также в результате стерических затруднений при образовании водородной связи, вызываемых триэтилсилильными группами.

Сильное d_{π} - p_{π} -взаимодействие в $\text{Si}-\text{N}$ -группировке установлено при изучении основности ряда кремнийорганических аминов¹²⁰. Было показано, что величина смещения частоты валентного колебания связи $\text{C}-\text{D}$ $\Delta\nu_{\text{C-D}}$ в смесях Cl_3CD с силиламинами, характеризующая основность атома азота, для соединений типа $(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2$ лежит в пределах 50—80 см^{-1} ; для циклических $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNR}]_3$ — 30—35 см^{-1} ; для $(\text{CH}_3)_3\text{SiNPh}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNPh}_2$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NPh}$ составляет 15 см^{-1} . Если считать, что с уменьшением основности возрастает эффект d_{π} - p_{π} -взаимодействия, то в последних соединениях этот эффект максимален. В трисилиламинах смещения $\Delta\nu_{\text{C-D}}$ не наблюдалось, что указывает на весьма низкую основность атома азота. Однако данные по основности находятся в противоречии с выводами Рандала и Цукермана⁴⁶ об отсутствии стереохимических доказательств d_{π} - p_{π} -сопряжения в связи $\text{Si}-\text{N}$, сделанными при изучении ИК- и ЯМР-спектров N -триметилсил-, гермил- и -станнил-производных анилина. Это кажущееся противоречие разрешимо, если учесть, что неподеленная электронная пара азота может взаимодействовать как с nd -орбиталями, так и с фенильным кольцом. И если данные¹²⁰ свидетельствуют о сопряжении неподеленной электронной пары азота, а результаты⁴⁶ — об отсутствии d_{π} - p_{π} -взаимодействия, то общим выводом этих работ следует считать тот факт, что взаимодействие электронной пары азота с фенильным кольцом значительно сильнее, чем с nd -орбиталями.

Результаты, полученные при определении основности двух серий соединений: $(\text{CH}_3)_3\text{MN}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{M}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, где $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, свидетельствуют о том, что производные кремния образуют слабые водородные связи: это обусловлено делокализацией p -электронов в $\text{Si}-\text{N}$ -связи. По мнению авторов⁴³, d_{π} - p_{π} -взаимодействие сильнее проявляется в кремниевых производных, значительно меньше в германиевых и, вероятно, отсутствует в оловянных. Изучение основности этил(диметиламино)германов также свидетельствует о меньшем вкладе d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связь $\text{Ge}-\text{N}$ по сравнению с $\text{Si}-\text{N}$ ¹⁵⁴.

Данные по ИК-спектрам силиламинов¹⁵⁵, триметилсилилдiazометана¹⁵⁶, а также результаты, полученные при исследовании относительной основности дисилазанов¹⁵⁷ интерпретированы на основе d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связи $\text{Si}-\text{N}$.

Методом ИК-спектроскопии установлено,^{158, 159} что основность арилсиланов и кремнийорганических производных тиофена значительно ниже основности их углеродных аналогов. Это — результат d_{π} - p_{π} -взаимодействия, в результате которого фрагменты SiR_3 ($\text{R} = \text{Alk}, \text{H}$) как заместители в бензольном или тиофеновом кольце становятся менее электронодонорными по сравнению с соответствующими заместителями CR_3 . Основность винильных производных элементов IVБ группы значительно ниже, чем соответствующих углеродных аналогов; с увеличением атомного номера элемента IVБ группы основность возрастает¹⁶⁰. Причиной этого является эффект d_{π} - p_{π} -взаимодействия, уменьшающийся в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$.

ИК-спектры соединений типа $(\text{CH}_3)_3\text{M}-\text{C}\equiv\text{CH}$, где $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ и Pb изучены в различных электронодонорных растворителях. Отмечалось^{161, 162}, что все соединения, кроме производных углерода, образуют прочные водородные связи с растворителями, что свидетельствует о значительной кислотности атома водорода— $\text{C}\equiv\text{CH}$ -фрагмента. Повышение кислотности в элементоорганических соединениях происходит за счет внутримолекулярного взаимодействия π -электронов тройной связи с nd -орбиталями элементов IVB группы. Таким образом, наличие d_{π} - p_{π} -взаимодействия в элементоорганических производных ацетилена убедительно подтверждается методами ЯМР^{128, 129} и ИК-спектроскопии^{161, 162}.

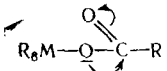
2. Изучение частот колебаний и интенсивностей полос поглощения некоторых связей в органических соединениях элементов IV группы

Вклад эффекта d_{π} - p_{π} -сопряжения во фрагментах $\text{M}-\text{X}$ в общую энергию связи $\text{M}-\text{X}$ сравнительно невелик, поэтому выводы о d_{π} - p_{π} -взаимодействии, основанные на анализе величин силовых постоянных, необходимо делать с большой осторожностью. Для того, чтобы такие выводы были корректными, нужны строгие доказательства того, что изменение силовых постоянных (в том числе и под влиянием эффекта d_{π} - p_{π} -сопряжения) вызваны электронными эффектами. Как правило, необходим теоретический анализ колебаний изучаемых молекул и доказательства того, что колебание, на основании изменения частоты которого мы делаем выводы о внутримолекулярных эффектах типа d_{π} - p_{π} -взаимодействия, является характеристическим. К сожалению, последнее требование выполнено не во всех работах, посвященных данному вопросу.

Установлено, что связи кремния с такими элементами, как N, O, F и Si имеют относительно высокую силовую постоянную^{147, 163}. На основании этого Кригсман^{147, 164} сделал вывод о том, что d_{π} - p_{π} -взаимодействие должно играть важную роль в соединениях, содержащих такие связи. По Кригсману¹⁶⁵, порядок π -связи Si—N в гексаметилдисилазане равен 0,18. Связи Ge—N и Sn—N также обладают частичной двоевязанностью, на что указывают значения силовых постоянных $\text{M}-\text{N}$ в соединениях $\text{M}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ¹⁶⁶.

В дальнейшем колебательные спектры соединений типа $(\text{H}_3\text{Si})_n\text{X}$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_n\text{X}$, где X — элемент IV—VI групп, а n — валентность X, систематически изучал Бюргер (см. обзор¹⁶⁷ и итоговую работу¹⁶⁸). При анализе силовых постоянных связей Si—X в этих соединениях принимался во внимание вклад d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связи кремния с элементами V—VII групп. Эффект d_{π} - p_{π} -взаимодействия изучался по колебательным спектрам соединений SiX_4 и Si_2X_6 ¹⁶⁹, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Подробные исследования d_{π} - p_{π} -взаимодействия в соединениях со связями Si—O—Si, Si—O и в родственных соединениях германия выполнены Лазаревым с сотр.^{170–174}.

При изучении частот валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в соединениях $\text{R}_3\text{MOC}(\text{O})\text{R}'$ (R и $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; M — элемент подгруппы кремния) показано¹⁷⁵, что в случае $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$ наблюдается конкуренция

между π , p -сопряжением  и d_{π} - p_{π} -взаимодействием.

В результате d_{π} - p_{π} -сопряжение в связи Ge—O этих соединений оказывается сравнительно небольшим; связь Si—O обладает значительно большим π -характером. В производных олова и свинца ионность связи

М—О очень высокая, что связано с переходом элементов М в валентное состояние sp^3d или sp^3d^2 и образованием координационных связей М...О.

Как известно, скелет Si_3N трисилиламинов является плоским, что считается результатом делокализации неподеленной электронной пары азота на d -орбитали кремния, т. е. $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в связи Si—N^{176–178}. В отличие от трисилиламинов, тяжелые атомы в тригермиламинах не копланарны¹⁷⁹, так как $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие в связях Ge—N меньше такового в связях Si—N. При анализе данных ИК-спектроскопии и электронографии для соединений кремния и германия был сделан вывод о меньшей способности германия к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию¹⁷⁹.

Противоречивый материал о возможности $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия между атомом кремния и карбонильной группой получен при исследовании силилкетонов^{23–27, 180}. Так, данные по частотам валентных колебаний связи C=O, по мнению Брука с сотр.^{23–27}, свидетельствуют о наличии внутримолекулярной координации в α - и γ -силилкетонах. В случае β -силилкетонов подобному взаимодействию препятствуют пространственные затруднения. Однако физико-химические исследования 1-триметилсилилпропано-2, выполненные в работе¹⁸⁰, указывают на существование в этом соединении даже в газообразном состоянии координации между карбонильным кислородом и атомом кремния. К работам^{23–27, 180} тесно примыкают более поздние^{122, 136, 137}, указывающие на возможность внутримолекулярной координации между атомом германия (а также, вероятно, кремния) и кислорода в элементоорганических спиртах типа R_3MCH_2OH , где $M=Ge, Si$. Следует отметить, однако, что этот тип расширения валентной оболочки элементов подгруппы кремния за счет участия их d -орбиталей в образовании дополнительных связей может существенно отличаться от $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия между атомами, которые связаны непосредственной химической связью. На это указывает и эксперимент. Действительно, в настоящее время окончательно установлено, что во фрагменте М—Х (где М — элемент подгруппы кремния, а Х — элемент V—VII группы или α -ненасыщенный углеводородный радикал) способность атомов М к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию с Х возрастает в ряду $Sn < Ge < Si$, т. е. максимальна для кремния. При этом для π -связывания используются d -орбитали атомов М типа $d_x(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ ⁸. Элементы М могут принимать участие также в образовании дополнительных σ -связей, переходя в пяти- и шестивалентное состояние (sp^3d и sp^3d^2). Этот тип связи осуществляется при помощи d -орбиталей типа $d_z(d_z^2, d_{x^2-y^2})$. Способность элементов М к σ -связыванию возрастает в ряду $Si < Ge < Sn$ ¹. Внутримолекулярная координация, как следует из данных по кислотным свойствам спиртов $(C_6H_5)_3MCH_2OH$ ¹²², наиболее характерна для германия (производное олова не изучалось), а для силильного аналога выражена в меньшей степени. Эти данные позволяют предположить, что внутримолекулярная координация осуществляется с участием орбиталей d_z . Заметим также, что, поскольку кремний сравнительно мало способен к координации рассматриваемого типа, данные по силилкетонам^{23–27} необходимо интерпретировать с большой осторожностью. Так, в β -силилке-

тонах $R_3SiCH_2C(=O)R'$ для выделения вкладов в частоту валентного колебания связи C=O, связанных с внутримолекулярной координацией, следует не только строго учитывать индуктивный эффект заместителя R_3SiCH_2 , но и эффект σ, π -сопряжения.

Данные, полученные из ИК- и ЯМР-спектров диалкилдиалкоксистаннанов были объяснены на основе представлений о $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействии между атомами олова и кислорода¹⁸¹. Однако при изучении колебатель-

ных спектров соединений типа $R_3Sn-O-SnR_3$, где $R=Alk$ или C_6H_5 , двоевязанность во фрагментах $Sn-O$ не была доказана¹⁴⁸. Противоречивость результатов этих работ связана с тем, что d_{π} - p_{π} -связи в соединениях олова энергетически довольно слабы. Поэтому корректность эксперимента для этих соединений является особенно актуальной задачей. Даже для соединений кремния, в которых d_{π} - p_{π} -связи играют значительную большую роль, учет всех факторов, влияющих на величины силовых постоянных, необходимый для оценки вклада эффекта d_{π} - p_{π} -взаимодействия, в настоящее время окончательно не выполнен^{167, 168}. Однако поиски путей решения этой проблемы в литературе продолжают. Показательна в данном отношении работа¹⁸², в которой установлено, что при отсутствии d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связях $M-X$ частоты ν_{M-C} для соединений $[(C_2H_5)_3M]_nX$ ($M=Si, Ge$; X — элемент I—VII группы периодической системы, а n — валентность X) связаны с электроотрицательностями заместителей X линейными зависимостями. Повышение электроотрицательности X увеличивает p -характер связи $M-X$ и s -характер связи $M-C$ ¹⁸³. Частоты ν_{M-C} в соединениях, связи $M-X$ которых обладают p -характером, понижены по сравнению с ожидаемыми на основании указанных линейных зависимостей. Анализ величин отклонений приводит к следующему ряду способности заместителей X к d_{π} - p_{π} -взаимодействию с атомом кремния или германия: $F \geq O > Cl > Br > I \approx S > Se > Te > Sb > Bi$. Величины отклонения для производных кремния больше, чем для производных германия. Это указывает на большую способность кремния к d_{π} - p_{π} -взаимодействию по сравнению с германием. Таким образом, в данном исследовании еще раз был подтвержден тот факт, что в группах Периодической системы способность элементов к d_{π} - p_{π} -взаимодействию уменьшается с увеличением атомного номера элемента. Это относится как к элементам, являющимся донорами неподеленных электронных пар (элементы V—VII группы), так и к элементам IVB группы, имеющим вакантные d -орбитали.

Значительное количество работ посвящено изучению эффекта d_{π} - p_{π} -взаимодействия в соединениях, имеющих α -ненасыщенный углеводородный радикал, связанный с элементом IVB группы^{184–193}. Показано, что в соединениях типа $(CH_3)_3M-C \equiv CH$, где $M=C, Si, Ge, Sn$ и Pb , d_{π} - p_{π} -взаимодействие уменьшается при переходе от производных кремния к производным свинца. В соединениях с несколькими ацетиленовыми группами $(CH_3)_{4-n}Si(C \equiv CH)_n$ можно было ожидать независимости колебаний отдельных ацетиленовых групп и поэтому аддитивного увеличения интенсивности полос поглощения связей $\equiv C-H$ и $-C \equiv C-$ с увеличением числа этих связей. Наблюдаемые на опыте отступления от этих правил были объяснены двумя типами внутримолекулярных взаимодействий — индуктивным влиянием и эффектом d_{π} - p_{π} -взаимодействия¹⁸⁵. Заключение о взаимодействии π -электронов ацетиленовой связи с $5d$ -орбиталями атома олова сделано на основании изучения колебательных спектров и измерения интегральных интенсивностей некоторых полос поглощения ацетиленовых соединений $(C_2H_5)_3SnC \equiv CX$, где $X=H, CH_3, CH=CH_2, C_6H_5, Si(CH_3)_3$ ¹⁸⁶. Результаты этих работ согласуются с данными, полученными при изучении кислотных свойств атома водорода ацетиленовой группы методами ЯМР^{128, 129} и ИК-спектроскопии^{161, 162}.

Выводы о наличии d_{π} - p_{π} -взаимодействия между атомом кремния и π -электронами тройной связи были сделаны в серии работ Зейля с соотр.^{187–190} при изучении колебательных и микроволновых спектров, а также спектров ЯКР соединений $(CH_3)_3MC \equiv CX$ и $(CH_3)_3MC \equiv \equiv CM(CH_3)_3$, где M — элемент IVB группы, а $X=H, Cl$. Об электроноакцепторных свойствах атома кремния, присоединенного к тройной свя-

зи, свидетельствуют также данные ЯМР-¹⁹¹, ИК-спектроскопии¹⁹² и изучение вертикальных потенциалов ионизации¹⁹² соединений типа $R_3MC\equiv CH$ и $R_3M(C\equiv C)_nMR_3$, где $M=C, Si$; $R=H, CH_3, C_6H_5$, а $n=1-3$.

Таким образом, в системе $M-C\equiv C$ (где $M=Si, Ge, Sn$) имеет место $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействие между d -орбиталями M и π -электронами тройной связи, однако в производных свинца такое взаимодействие методом ИК-спектроскопии обнаружено не было¹⁹³.

Изучению $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия между d -орбиталями элементов IVБ группы (M) и π -электронами этиленовой связи в соединениях, имеющих группировку $M-C\equiv C$, посвящено значительное число работ. Показано, что колебание, связываемое с наличием в молекуле связи $C\equiv C$, имеет в алкенах частоту $\sim 1650\text{ см}^{-1}$, а в соответствующих винилсиланах понижено \sim на 50 см^{-1} . Это, по мнению авторов работ²⁰⁻²², указывает на

существование структуры типа $\bar{Si}-\overset{\curvearrowright}{C}\equiv\overset{\curvearrowleft}{C}$, в которой электронная

плотность на двойной связи понижена вследствие $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия. В дальнейшем Бок и Сайдл^{194, 195} выполнили целый комплекс исследований силсилзамещенных этиленов и бутадиенов физическими методами, в том числе подробно были рассмотрены частоты $\nu_{C=C}$ в этих соединениях. Сопоставление полученных результатов с данными по колебательным спектрам алкилбутадиенов позволило авторам^{194, 195} сделать вывод, что триметилсилильные заместители вследствие $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия во фрагментах $Si-C\equiv C$ проявляют акцепторные свойства. Поэтому силовые постоянные и частоты $\nu_{C=C}$ в силилпроизводных понижаются. Несмотря на соответствие рассматриваемых данных по π -связыванию результатам, полученным другими методами, Егоров с соавторами²⁸ показал, что сложная форма колебания с частотой $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ не позволяет делать корректные выводы о $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействии на основании изменения частоты этого колебания. Отмечено, что интенсивность полос поглощения, отвечающих рассматриваемому колебанию, в соединениях $(CH_3)_3MCH=CH_2$ уменьшается при изменении M в последовательности $Si > Ge > Sn$. С другой стороны, в аллильных производных интенсивность этого колебания, напротив, увеличивается в той же последовательности. Такой характер изменения интенсивностей авторы^{21, 22, 196} предположительно интерпретировали в рамках $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия между винильной группой и элементами IVБ группы. Однако на основании работы²⁸ данные по интенсивности так же объясняются участием в этом колебании всех координат фрагмента $\begin{array}{c} \diagup C=C \diagdown \\ M \end{array}$.

Айш и Тренор¹⁹⁷ в результате анализа полос поглощения веерных колебаний группы $=CH_2$ в замещенных винилсиланах пришли к выводу о наличии $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в этих соединениях. Этой же точки зрения придерживаются авторы работ^{20-22, 194, 195, 198}. С иных позиций интерпретированы спектры винилпроизводных в работе²⁸. Сдвиг частот веерных колебаний $=CH_2$ винильной группы при последовательной замене центрального атома углерода на кремний, германий и олово объяснен прежде всего индукционным влиянием атома M . По мнению авторов²⁸, если эффект $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия и имеет место, то он настолько слабо выражен, что не сказывается на параметрах колебательных спектров. Рассмотрение оптических свойств метил- и винилпроизводных элементов IVБ группы проводит Егоров^{30, 199} на основе представления о двойственных функциях элементов IVБ группы — как электронодонорных, так и электроноакцепторных («C-эффект»). А так как «C-эффект» и $d_\pi-p_\pi$ -

взаимодействие имеют одинаковое направление, то получение информации о d_{π} - p_{π} -взаимодействии в винильных и фенильных производных элементов IVB группы, по мнению авторов²⁰⁰, затруднительно. Более подробно вопросы d_{π} - p_{π} -взаимодействия в винилпроизводных элементов IVB группы рассмотрены в работах^{62, 201}. Известно, что частоты внеплоскостных деформационных колебаний группы $\text{CH}_2(\omega_{\text{CH}_2})$ в соединениях $\text{CH}_2=\text{CHX}$ являются высоко характеристичными²⁸ и чувствительными к электронным эффектам заместителей X²⁰². Поэтому, если X не вступает в сопряжение с винильной группой, ω_{CH_2} связаны с индуктивными константами X линейной зависимостью⁶². Точки, соответствующие соединениям с заместителями, способными к сопряжению с винильной группой, отклоняются от этой линейной зависимости. Анализ величин отклонений позволил установить^{62, 201}: 1) аналогию между эффектами сопряжения с винильной группой и фенильным кольцом; 2) уменьшение d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связях M—Vinyl в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$; 3) наличие конкуренции между d_{π} - p_{π} -взаимодействием в связях M—Vinyl и M—галоген для соединений $\text{Hal}_3\text{MCH}=\text{CH}_2$ ²⁰³; 4) уменьшение эффекта σ_{π} -сопряжения в аллилпроизводных $\text{R}_3\text{MCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ в ряду $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$ и зависимость этого эффекта от природы заместителей R. Эти данные соответствуют результатам, полученным методом ПМР^{59–61}.

Петров с сотр.^{204, 205} показали, что данные колебательных спектров и дипольных моментов 1,3-диеновых кремнийуглеводородов свидетельствуют о смещении электронного облака радикалов в сторону атома кремния. Эффект d_{π} - p_{π} -взаимодействия оказывает существенное влияние и на реакционную способность соединений этого класса.

Ряд работ^{88–97, 206, 207} указывает на наличие d_{π} - p_{π} -взаимодействия между элементом IVB группы и ароматическим кольцом. Большинство данных позволяет считать, что этот эффект уменьшается в следующей последовательности: $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$. Изменения в положении и интенсивности некоторых характеристических колебаний фенильной группы в производных фенилсиланов $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiXYZ}$ свидетельствуют о наличии d_{π} - p_{π} -взаимодействия между d -орбиталями атома кремния и π -электронами фенильного кольца³¹. Однако подобное исследование фенилгерманов не дало прямого ответа на вопрос о возможности π -связывания во фрагменте $\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_5$ ³². Причиной противоречивости данных работ^{31, 32} является малая чувствительность спектроскопических параметров фенильной группы к влиянию электронных эффектов заместителей. Этому недостатка лишена работа²⁰⁸, в которой выводы об электронных эффектах арильных заместителей $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ сделаны на основании анализа частот валентных колебаний связи $\text{Si}-\text{H}$ (более подробно эти работы рассматриваются ниже) в соединениях, имеющих фрагменты $\text{H}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$. Степень d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связи $\text{Si}-\text{Aryl}$ изменяется в широком диапазоне и приблизительно линейно возрастает с увеличением индуктивного эффекта арильных заместителей у атома кремния, т. е. с повышением положительного заряда на центральном элементе.

Наличие линейной корреляции между частотой валентного колебания связи $\text{C}=\text{O}$ в замещенных ацетофенонах и константами σ^+ Брауна—Окамото²⁰⁹ заместителей было использовано для изучения электронных свойств заместителей X в соединениях $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$, где

$\text{X} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}, (\text{CH}_3)_6\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2, (\text{CH}_3)_3\text{SiO}, (\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ¹²⁵. Установлено, что группа $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2$ обладает более значительным индуктивным $+I$ -эффектом по сравнению с триметилсилильной группой, но в то же время пентаметилдисилильная группа образует более прочные d_{π} - p_{π} -связи, чем триметилсилильная группа как с ароматическим коль-

пом, так и с атомом кислорода. Данное исследование¹²⁵ было не единственным примером, в котором была доказана повышенная электроноакцепторная способность пентаметилдисилильной группы по сравнению с триметилсилильной. Аналогичное явление было обнаружено, например, и Бруном⁸¹ при изучении спектров ЯМР алкоксидисиланов. По-видимому, в соединениях, имеющих фрагменты Si—Si—O или Si—Si—C₆H₅, делокализация неподеленных электронных пар или π -электронов осуществляется не только на d -орбитали ближнего атома кремния. В этом процессе участвуют оба атома кремния с образованием единой системы d_{π} - d_{π} - p_{π} -взаимодействия.

3. Анализ частот валентных колебаний связи Si — H в замещенных гидридах кремния

Как уже неоднократно отмечалось в данном обзоре, при спектроскопическом изучении эффекта d_{π} - p_{π} -взаимодействия особенно важно подобрать такие ряды соединений, молекулярные фрагменты которых были бы чувствительны к электронным эффектам заместителей; с другой стороны, желательно, чтобы спектроскопические параметры зависели только от электронных эффектов. Особенно интересны с этой точки зрения колебательные спектры замещенных гидридов кремния. Как известно, колебание связи Si—H осуществляется почти исключительно с изменением координаты Si—H. Масса заместителей R в силанах R₃SiH на частоту валентного колебания связи Si—H ($\nu_{\text{Si-H}}$) не влияет, а механические взаимодействия связи Si—H с колебаниями органических радикалов отсутствуют²¹⁰. Таким образом, колебание связи Si—H является высоко характеристичным. Кроме этого, рассмотрение материала по колебательным спектрам замещенных гидридов кремния, имеющегося в литературе^{211–214}, свидетельствует о существенной зависимости $\nu_{\text{Si-H}}$ от природы заместителей. При этом, на основании изложенного выше, заместители влияют на $\nu_{\text{Si-H}}$ лишь посредством своих электронных эффектов. Все это делает органосиланы идеальными объектами для изучения электронных влияний заместителей (в частности, эффекта d_{π} - p_{π} -взаимодействия) на частоту валентных колебаний связи Si—H. Долгое время, однако, существенного внимания этому в литературе не уделялось.

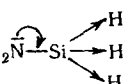
В первых работах, посвященных влиянию заместителей на частоту $\nu_{\text{Si-H}}$ в колебательных спектрах, изменение частоты приписывали исключительно индуктивному влиянию заместителей^{211–214}. Так, в работе²¹² получено уравнение $\nu_{\text{Si-H}} = 17,5 \Sigma \sigma^* + 2106$, связывающее частоту $\nu_{\text{Si-H}}$ с суммой индуктивных констант Тафта σ^* трех заместителей в силанах R₃SiH. При этом в качестве R фигурировали как алкильные радикалы, так и группы, потенциально способные к d_{π} - p_{π} -взаимодействию с атомом кремния (например, галогены, фенильная группа). Накопленные экспериментальные данные по колебательным спектрам силанов выявили явную недостаточность одних только индуктивных представлений для описания характера изменения частоты $\nu_{\text{Si-H}}$ при варьировании заместителей. Показано, что анализ частоты $\nu_{\text{Si-H}}$ в силанах R_{3-n}X_nSiH, где X — заместитель, способный к d_{π} - p_{π} -взаимодействию с атомом кремния, дает информацию о двоевязанности во фрагменте Si—X. Этим путем установлено, что двоевязанность между винильной или фенильной группой и атомом кремния значительна даже при наличии трех таких групп в молекуле. Иное положение наблюдается в алкоксисиланах. Частота $\nu_{\text{Si-H}}$ в моноалкоксисиланах мало отличается от частоты в триалкилсиланах. Это обусловлено значительным вкладом d_{π} - p_{π} -взаимодействия между атомами кислорода и кремния. В ди- и триалкоксисиланах частота $\nu_{\text{Si-H}}$ возрастает; причиной этого является, в основном, индуктивное влияние алкок-

сигрупп. При этом доля участия каждой из алкоксигрупп в d_{π} - p_{π} -взаимодействии с атомом кремния становится меньше, чем в моноалкоксиланах¹⁹⁸. Эттридж²¹⁵ обнаружил, что для каждой серии силанов $R_{3-n}X_nSiH$ ($R=Alk$; $X=N(CH_3)_2$, C_6H_5 , Cl и OCH_3) на графике в координатах $\Sigma\sigma^*$, ν_{Si-H} получается своя прямая.

Наличие нескольких корреляционных прямых было объяснено донированием электронной плотности от X на d -орбитали кремния. Аномально высокие частоты ν_{Si-H} в алкоксилорсиланах, не объяснимые на основе ранних корреляций²¹¹⁻²¹³, были интерпретированы как уменьшение d_{π} - p_{π} -донирования, вызванное конкуренцией между заместителями за d -орбитали кремния. Однако ряд способности заместителей к d_{π} - p_{π} -взаимодействию, предложенный Эттриджем, плохо согласуется с представлениями, сложившимися в настоящее время в этой области.

Дальнейшее развитие это направление исследований получило в работах^{58, 111, 208, 216-222}. Показано^{216, 217}, что для трехзамещенных силанов R_3SiH с заместителями R , не способными к d_{π} - p_{π} -взаимодействию с атомом кремния и оказывающими на частоту ν_{Si-H} только индуктивное влияние $\nu_{Si-H}=23,1\Sigma\sigma^*+2112$. Это уравнение связывает частоту ν_{Si-H} с суммой индуктивных констант Тафта σ^* трех заместителей. По этому уравнению вычислены частоты $\nu_{выч.}$ в силанах $R_{3-n}X_nSiH$, имеющих заместители X , способные к d_{π} - p_{π} -взаимодействию с атомом кремния. Оказалось, что $\nu_{выч.}$ имеют большие значения, чем частоты, измеренные экспериментально ($\nu_{эксп.}$). Под влиянием эффекта d_{π} - p_{π} -взаимодействия, действующего в направлении, противоположном — I -эффекту X (условно это можно представить как понижение индуктивного влияния X), силовая постоянная и частота валентного колебания связи $Si-H$ уменьшаются. Разности $\Delta\nu=\nu_{выч.}-\nu_{эксп.}$ являются результатом d_{π} - p_{π} -взаимодействия в связях $Si-X$. Проанализированы значения $\Delta\nu$ в нескольких сериях соединений: R_2XSiH , RX_2SiH и X_3SiH , где $X=F$, Cl , Br , I , $OAlk$, $SAlk$, $SeAlk$, $NAlk_2$, PH_2 , $CH=CH_2$, $C\equiv CH$, C_6H_5 , C_4H_3O , C_4H_3S , OC_6H_5 , SC_6H_5 , $OCOCH_3$, $C\equiv N$, $NH(C_6H_5)$, NCS , N_3 . Далее установлено²¹⁸, что для ди- и монозамещенных силанов R_2SiH_2 и $RSiH_3$ с заместителями R , не способными к d_{π} - p_{π} -взаимодействию, справедливы уравнения: $\nu_{Si-H}=23,1\Sigma\sigma^*+2121$ и $\nu_{Si-H}=23,1\Sigma\sigma^*+2132$, связывающие частоту ν_{Si-H} с суммой индуктивных констант σ^* трех заместителей. Частоты $\nu_{эксп.}$ в силанах $RXSiH_2$, X_2SiH_2 и $XSiH_3$, имеющих заместители X , способные к d_{π} - p_{π} -взаимодействию с атомом кремния, отличаются от $\nu_{выч.}$, вычисленных по этим уравнениям. Разности $\Delta\nu=\nu_{выч.}-\nu_{эксп.}$ в ди- и монозамещенных силанах совпадают с соответствующими $\Delta\nu$, полученными из спектров трехзамещенных силанов^{216, 217}. Анализ значений $\Delta\nu$ в галогенсиланах²¹⁹, в соединениях со связями кремний — элемент VI группы¹¹¹ и в силанах, имеющих связи $Si-N$ и $Si-P$ ²²⁰, показал, что способность к d_{π} - p_{π} -взаимодействию с атомом кремния падает в группах Периодической системы сверху вниз. Было установлено²⁰³, что в силанах, имеющих только один заместитель, вступающий в d_{π} - p_{π} -сопряжение с атомом кремния, значения $\Delta\nu$ связаны с константами $\sigma_n-\sigma'$, характеризующими сопряжение этих заместителей с фенильным кольцом, линейным уравнением $\Delta\nu=-65,6(\sigma_n-\sigma')+3$. Эти данные, а также результаты работы⁶² свидетельствуют о большой аналогии в эффектах сопряжения с атомом кремния, фенильным кольцом и винильной группой. В соединениях типа $C_6H_5-X-SiH_3$, где $X=O$, S , NH , имеют место конкуренция между двумя эффектами сопряжения — p_{π} - и d_{π} - p_{π} ^{111, 220}. Преобладающим эффектом является p_{π} -сопряжение, поэтому значения $\Delta\nu$ в этих соединениях резко занижены по сравнению с $\Delta\nu$ в силанах типа $Alk-X-SiH_3$, где $X=O$, S , NH .

Показано также, что точки, соответствующие соединениям $\text{Alk}_2\text{NSiH}_3$, резко отклоняются от прямой $\Delta\nu = -65,6(\sigma_n - \sigma') + 3$ в сторону малых значений $\Delta\nu$ ²²⁰. Причиной этого является эффект p, σ -сопряжения

Alk₂N—Si , приводящий к уменьшению значений $\Delta\nu$. Прояв-

ление эффекта p, σ -сопряжения в этом соединении связано с уникальными свойствами группы Alk_2N : малым $-I$ -эффектом и большой способностью к сопряжению. Эффект p, σ -сопряжения наблюдается также в соединениях $(\text{Alk}_2\text{N})_2\text{ClSiH}$ и $(\text{Alk}_2\text{N})\text{Cl}_2\text{SiH}$, что проявляется в отклонении экспериментальных значений $\Delta\nu$ от значений, вычисленных в предположении об аддитивном вкладе в $\Delta\nu$ диалкиламиногрупп и атомов хлора ²²⁰. Подобное явление наблюдается и в метоксихлорсиланах ²¹⁷. Установлено также, что степень $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в связи $\text{Si}-\text{N}$ возрастает при увеличении $-I$ -эффекта заместителя, имеющего атом азота в α -положении к атому кремния ²²⁰. В соответствии с теоретическими положениями ⁴⁻⁸ это вызвано ростом способности атома кремния к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию при увеличении на нем положительного заряда. Последняя зависимость четко прослеживается и при изучении $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в силанах, имеющих несколько заместителей, способных к такому взаимодействию ²²¹. Положительный заряд на атоме кремния может быть индуцирован электроотрицательными заместителями. Поэтому, казалось бы, введение второго заместителя X должно упрочнять $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связь атома кремния с первым заместителем X . Однако второй X , благодаря своему $-I$ -эффекту, уменьшает σ -электронную плотность на атоме кремния, но в то же время, участвуя в $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжении, повышает π -электронную плотность на центральном элементе. Таким образом, в зависимости от соотношения донорных и акцепторных свойств заместителей их влияние на $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжение в молекуле силана может быть самым различным. Этот вопрос исследован в работе ²²¹. Были рассмотрены значения $\Delta\nu$ в двух сериях соединений: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{XSiH}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}_2\text{SiH}$, где $X = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, Br , Cl , F , CH_3S , CH_3O . Соединения $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}_2\text{SiH}$ можно рассматривать как продукты замещения этильной группы в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{XSiH}$ заместителем X . Эффективный заряд атома кремния в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{XSiH}$ зависит как от $-I$ -эффекта X , так и от противоположно направленного электронного эффекта $-d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения в связи $\text{Si}-X$. Величиной и знаком этого эффективного заряда будет определяться прочность второй $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связи между Si и X , а, значит, и суммарный эффект $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в молекулах типа $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}_2\text{SiH}$. В результате этих исследований получил объяснение тот экспериментальный факт, что ряды относительной способности к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию в силанах R_2XSiH ($\text{AlkO} > \text{F} > \text{CH}_3\text{S} \approx \text{Cl} > \text{Br} > \text{CH}_2=\text{CH} > \text{C}_6\text{H}_5$), RX_2SiH ($\text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{CH}_3\text{S} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2=\text{CH} > \text{AlkO}$) и X_3SiH ($\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3\text{S} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2=\text{CH} > \text{F} > \text{AlkO}$) не повторяют друг друга. Величина $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в молекуле зависит от индуктивного и мезомерного эффектов заместителей, изменяющих заряд на атоме кремния. Поэтому в силанах, имеющих несколько заместителей, степень проявления каждым из заместителей электронодонорных свойств существенным образом определяется числом и природой его партнеров по $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию.

Уравнение $\nu_{\text{Si-H}} = 23,1\Sigma\sigma^* + 2112$, связывающее частоту $\nu_{\text{Si-H}}$ с суммой индуктивных констант Тафта σ^* , неспособных к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжению заместителей, было использовано для определения значений σ^* групп $\text{C}_2\text{H}_5\text{Te}$ (+0,4) ¹⁵³, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (−0,9), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$ (−1,1) и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}$

($-0,8$)²²². Тем самым была подтверждена большая электроотрицательность германия по сравнению с кремнием в отсутствие эффектов $d\pi$ - $p\pi$ -сопряжения с участием этих элементов.

Строгий учет индуктивного влияния заместителей в ИК-спектрах замещенных гидридов кремния и в ПМР-спектрах алкилсиланов и алкилгерманов позволил установить наличие эффекта σ , σ -сопряжения в метильных производных кремния и германия⁵⁸.

Изложенный материал свидетельствует о том, что в изучении эффекта $d\pi$ - $p\pi$ -взаимодействия в органических соединениях элементов IVB группы к настоящему времени достигнут значительный прогресс. Суммируя основные результаты исследований, выполненных в этой области, можно сделать следующие выводы. В соединениях, содержащих одну связь $M-X$ ($M=Si, Ge, Sn$; X —элемент V—VII группы) или группировку $M-X-M$ ($X=O, S, Se$), способность к $d\pi$ - $p\pi$ -взаимодействию между атомами M и X в данной группе Периодической системы уменьшается с ростом атомного номера элементов M и X . Падение способности к $d\pi$ - $p\pi$ -взаимодействию между атомами M и X в данной группе Периодической системы при переходе элемента X от второго периода к третьему тем больше, чем меньше номер группы, к которой принадлежит X . Механизм $d\pi$ - $p\pi$ -взаимодействия между атомами Si и X формально сходен с эффектами сопряжения заместителя X с ароматическим кольцом или винильной группой. В соединениях, содержащих одну связь $Si-X$, относительная способность к образованию $d\pi$ - $p\pi$ -связей с атомом кремния коррелируется с их резонансными константами Гамметта. В производных силана, содержащих два или три однотипных заместителя X , способных к $d\pi$ - $p\pi$ -взаимодействию, величина последнего определяется эффективным зарядом на атоме кремния, зависящим от индуктивного и мезомерного эффектов X .

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. V. Ebsworth, В книге *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, A. G. MacDiarmid (Ed.), The Bond to Carbon, M. Dekker, N. Y., 1968, стр. 1.
2. L. O. Brockway, F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2373 (1934).
3. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
4. D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1954**, 332.
5. D. P. Craig, D. W. Magnusson, Там же, **1956**, 4895.
6. D. P. Craig, C. Zauli, J. Chem. Phys., **37**, 609 (1962).
7. D. P. Craig, K. A. R. Mitchell, J. Chem. Soc., **1965**, 4682.
8. H. H. Jaffe, J. Phys. Chem., **58**, 185 (1954).
9. W. Moffitt, Proc. Roy. Soc., **A200**, 409 (1950).
10. D. W. J. Cruickshank, J. Chem. Soc., **1961**, 5486.
11. D. W. J. Cruickshank, B. C. Webster, J. Chem. Phys., **40**, 3733 (1964).
12. J. Nagy, J. Reffy, J. Organomet. Chem., **22**, 573 (1970).
13. P. G. Perkins, Chem. Commun., **1967**, 268.
14. P. J. Perkins, Theoret. chim. acta, **12**, 427 (1968).
15. F. G. A. Stone, D. Seyfert, J. Inorg. Nucl. Chem., **1**, 112 (1955).
16. H. Bürger, Fortshr. Chem. Forsch., **9**, 1 (1967).
17. C. J. Attridge, Organomet. Chem. Rev. A, **5**, 323 (1970).
18. S. Cawley, S. S. Danyluk, Canad. J. Chem., **46**, 2373 (1968).
19. H. C. Clark, R. C. Poller, Там же, **48**, 2670 (1970).
20. M. Kanazashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 44 (1955).
21. М. В. Обренмов, Н. А. Чумаевский, Ж. структ. химии, **5**, 137 (1964).
22. J. Knizek, M. Horak, V. Chvalovsky, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **28**, 3079 (1963).
23. A. G. Brook, M. A. Quigley, G. J. D. Peddle, N. V. Schwartz, C. M. Warner, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5102 (1960).
24. A. G. Brook, G. J. D. Peddle, Canad. J. Chem., **41**, 2351 (1963).
25. A. G. Brook, J. B. Pierce, Там же, **42**, 298 (1964).
26. A. G. Brook, R. Kiviskk, G. E. Le Grow, Там же, **43**, 1175 (1965).
27. A. G. Brook, G. J. D. Peddle, J. Organomet. Chem., **5**, 106 (1966).

28. Л. А. Лейтес, И. Д. Павлова, Ю. П. Егоров, Теор. эксп. химия, 1, 311 (1965).
29. C. G. Pitt, J. Organomet. Chem., 23, C35 (1970).
30. Ю. П. Егоров, Теор. эксп. химия, 1, 30 (1965).
31. J. Knizek, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, M. Horak, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 33, 3470 (1968).
32. M. Jakoubkova, J. Hetfleis, V. Chvalovsky, Там же, 34, 2476 (1969).
33. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, т. 2, «Мир», 1969, стр. 326.
34. H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc., 85, 2336 (1963).
35. H. Schmidbaur, J. A. Perez-Garcia, H. S. Arnold, Ztschr. anorg. allg. Chem., 328, 105 (1964).
36. А. Н. Лазарев, Т. Ф. Тенишева, В. И. Давыдова, ДАН, 158, 648 (1964).
37. H. Schmidbaur, Ztschr. anorg. allg. Chem., 326, 272 (1964).
38. H. Schmidbauer, H. Hussek, J. Organomet. Chem., 1, 235 (1963).
39. H. Schmidbaur, H. Hussek, Там же, 1, 244 (1963).
40. H. Schmidbaur, H. Hussek, F. Schindler, Chem. Ber., 97, 255 (1964).
41. H. Schmidbaur, I. Ruidisch, Inorg. Chem., 3, 599 (1964).
42. G. Engelhardt, J. Organomet. Chem., 8, P27 (1967).
43. J. Mack, C. H. Yoder, Inorg. Chem., 8, 278 (1969).
44. С. С. Бацанов, Усп. химии, 37, 778 (1968).
45. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, т. 1, «Мир», М., 1968, стр. 183.
46. E. W. Randall, J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc., 90, 3167 (1968).
47. E. W. Randall, J. J. Ellner, J. J. Zuckerman, Там же, 88, 622 (1966).
48. E. W. Randall, J. J. Zuckerman, Chem. Commun., 1966, 732.
49. E. A. V. Ebsworth, Там же, 1966, 530.
50. В. А. Пестунович, А. Н. Егорочкин, М. Г. Воронков, В. Ф. Миронов, Ю. И. Скорик, Ж. структ. химии, 6, 915 (1965).
51. Дж. Полл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
52. Ю. Ю. Самитов, Докт. диссерт. КГУ, Казань, 1967.
53. А. Н. Егорочкин, М. Л. Хидекель, В. А. Пономаренко, Н. А. Задорожный, Г. А. Разуваев, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1130.
54. А. Н. Егорочкин, М. Л. Хидекель, В. А. Пономаренко, Г. Я. Зуева, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 373.
55. А. Н. Егорочкин, М. Л. Хидекель, Г. А. Разуваев, Там же, 1966, 437.
56. А. Н. Егорочкин, Б. Ф. Миронов, М. Г. Воронков, Ж. структ. химии, 7, 450 (1966).
57. А. Н. Егорочкин, А. И. Буров, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Н. С. Вязанкин, ДАН, 180, 861 (1968).
58. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, А. И. Буров, С. Я. Хоршев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1279.
59. А. Н. Егорочкин, А. И. Буров, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Н. С. Вязанкин, Там же, 1969, 51.
60. А. Н. Егорочкин, А. И. Буров, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Н. С. Вязанкин, Там же, 1969, 775.
61. А. Н. Егорочкин, А. И. Буров, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Н. С. Вязанкин, Там же, 1969, 1050.
62. А. Н. Егорочкин, Ю. Д. Семчиков, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Там же, 1970, 152.
63. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, О. А. Круглая, М. Н. Бочкарев, ДАН, 170, 333 (1966).
64. K. A. Hooton, A. L. Allred, Inorg. Chem., 4, 671 (1965).
65. H. Vahrenkamp, H. Noth, J. Organomet. Chem., 12, 281 (1968).
66. B. K. Hunter, L. W. Reeves, Canad. J. Chem., 46, 1399 (1968).
67. O. J. Scherer, M. Schmidt, Angew. Chem., 75, 642 (1963).
68. O. J. Scherer, M. Schmidt, Там же, 76, 144 (1964).
69. O. J. Scherer, M. Schmidt, J. Organomet. Chem., 1, 490 (1964).
70. O. J. Scherer, M. Schmidt, Chem. Ber., 97, 2243 (1965).
71. O. J. Scherer, M. Schmidt, J. Organomet. Chem., 3, 156 (1965).
72. O. J. Scherer, P. Hornig, M. Schmidt, Там же, 6, 259 (1966).
73. O. J. Scherer, P. Hornig, Там же, 8, 465 (1967).
74. M. P. Brown, D. E. Webster, J. Phys. Chem., 64, 698 (1960).
75. C. W. N. Cumper, A. Melnikoff, E. F. Mooney, A. J. Vogel, J. Chem. Soc. (B), 1966, 874.
76. T. Ostdick, P. A. McCusker, Inorg. Chem., 6, 98 (1967).
77. H. A. Brune, Chem. Ber., 97, 2829 (1964).
78. H. A. Brune, Там же, 98, 1998 (1965).
79. H. A. Brune, Там же, 97, 2848 (1964).

80. H. A. Brune, *Tetrahedron*, **24**, 79 (1968).
81. H. A. Brune, D. Schulte, *Chem. Ber.*, **100**, 3438 (1967).
82. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевиц, Г. В. Моцарев, Л. Жагата, А. Е. Пестунович, *Теор. эксп. химия*, **4**, 668 (1968).
83. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, В. Н. Перченко, Ю. Ю. Попель, Л. Г. Баталова, Н. С. Наметкин, *Химия гетероцикл. соед.*, **1969**, 753.
84. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт, *Теор. эксп. химия*, **5**, 657 (1969).
85. М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, Ю. П. Ромадан, *Химия гетероцикл. соед.*, **1969**, 179.
86. H. Spiesecke, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **35**, 731 (1961).
87. S. Gronowitz, R. A. Hoffman, *Arkiv Kemi*, **18**, 539 (1960).
88. J. C. Maire, J. M. Angelelli, *Bull. soc. chim. France*, **1969**, 1311.
89. J. M. Angelelli, J. C. Maire, *Там же*, **1969**, 1858.
90. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов, Б. А. Квасов, Э. И. Федин, Т. С. Хазанова, *ДАН*, **199**, 1078 (1971).
91. A. M. Coleman, H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4127 (1961).
92. H. H. Huang, K. M. Hui, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 504 (1966).
93. H. H. Huang, K. M. Hui, *Там же*, **11**, 515 (1968).
94. V. Vaisarova, V. Chvalvosky, *Collect. Czechosl. Chem. Comm.*, **33**, 859 (1968).
95. V. Vaisarova, J. Hetflejs, V. Chvalovsky, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 395 (1970).
96. J. M. Angelelli, J. C. Maire, Y. Vignollet, *Там же*, **22**, 313 (1970).
97. G. M. Whitesides, J. M. Selgestad, S. P. Thomas, D. W. Andrews, B. A. Morrison, E. J. Panek, J. S. Filippo, мл., *J. Organomet. Chem.*, **22**, 365 (1970).
98. T. K. Wu, B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2218 (1968).
99. В. О. Рейхсфельд, *Труды конф. по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии*, Тарту, I, 214 (1962).
100. В. О. Рейхсфельд, Л. Н. Губанова, *Теор. эксп. химии*, **2**, 629 (1966).
101. В. О. Рейхсфельд, *Автореф. докт. диссерт.*, ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1967.
102. И. Е. Саратов, Л. Н. Губанова, В. О. Рейхсфельд, *ЖОХ*, **35**, 1120 (1965).
103. И. Е. Саратов, В. О. Рейхсфельд, *Там же*, **36**, 1069 (1966).
104. И. Е. Саратов, В. О. Рейхсфельд, *Там же*, **36**, 2183 (1966).
105. И. Е. Саратов, В. О. Рейхсфельд, *Там же*, **38**, 651 (1968).
106. R. W. Taft, J. W. Rakshys, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4387 (1965).
107. Y. Vignollet, J. C. Maire, W. Witinowski, *Chem. Commun.*, **1968**, 1187.
108. А. Н. Егорочкин, Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, *Химия гетероцикл. соед.*, **1965**, 499.
109. А. Н. Егорочкин, А. И. Буров, Н. С. Вязанкин, В. И. Савушкина, В. З. Анисимова, Е. А. Чернышев, *ДАН*, **184**, 351 (1969).
110. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, А. И. Буров, Е. А. Чернышев, В. И. Савушкина, Б. М. Табенко, *Химия гетероцикл. соед.*, (в печати).
111. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. В. Хоршев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 2394.
112. C. Glidewell, D. W. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley, J. M. Freeman, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2621 (1969).
113. C. Glidewell, D. W. H. Rankin, G. M. Sheldrick, *Там же*, **65**, 2801 (1969).
114. Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 473.
115. М. Г. Воронков, В. А. Пестунович, А. Е. Пестунович, Ю. Ю. Попель, Э. Я. Лукевиц, *Химия гетероцикл. соед.*, **1969**, 568.
116. J. Elguero, M. Riviere-Baudet, *С. г.*, **C266**, 44 (1968).
117. C. M. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1881 (1961).
118. R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 761 (1961).
119. E. W. Randall, C. H. Yoder, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **6**, 744 (1967).
120. E. W. Abel, D. A. Armitage, G. R. Willey, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1257 (1964).
121. O. L. Chapman, R. W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1256 (1964).
122. G. J. Peddle, B. J. Woznow, S. G. McGeachin, *J. Organomet. Chem.*, **17**, 331 (1969).
123. A. G. Brook, K. H. Pannell, *Там же*, **8**, 179 (1967).
124. D. E. Fenton, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **7**, 1323 (1968).
125. H. Sakurai, S. Deguchi, M. Yamagata, S. J. Morimoto, M. Kira, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **18**, 285 (1969).
126. H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **97**, 830 (1964).
127. C. M. Huggins, D. R. Carpenter, *J. Phys. Chem.*, **63**, 238 (1959).

128. А. Н. Егорочкин, М. Л. Хидекель, Г. А. Разуваев, В. Ф. Миронов, А. Л. Кравченко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1312.
129. А. А. Петров, И. В. Елсаков, В. С. Завгородний, Б. В. Лебедев, Теор. эксп. химия, **1**, 697 (1965).
130. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, М. Н. Бочкарев, В. Т. Бычков, А. И. Буров, ЖОХ, **38**, 396 (1968).
131. R. West, R. H. Baney, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6145 (1959).
132. Э. М. Арнетт в книге Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 195.
133. А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, Ж. прикл. спектр., **11**, 828 (1969).
134. R. West, R. H. Baney, J. Phys. Chem., **64**, 822 (1960).
135. R. West, R. H. Baney, D. L. Powell, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6269 (1960).
136. G. J. Peddle, J. Organomet. Chem., **14**, 115 (1968).
137. G. A. Gibbon, J. T. Wang, C. H. Van Dyke, Inorg. Chem., **6**, 1989 (1967).
138. А. А. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, С. Е. Скобелева, В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, ДАН, **194**, 1326 (1970).
139. R. H. Baney, R. J. Lake, R. West, L. S. Whatley, Chem. a. Ind., **1959**, 1129.
140. M. Gierstan, Carnegie Techn., **32**, 27 (1967).
141. M. Horak, V. Bazant, V. Chvalovsky, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **25**, 2822 (1960).
142. K. Ulbricht, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Там же, **33**, 1693 (1968).
143. N. A. Matwiyoff, R. S. Drago, J. Organomet. Chem., **3**, 393 (1965).
144. V. Chvalovsky, M. Jakoubkova, J. Svrcek, Collect. Czechosl. Chem., Comm., **36**, 2378 (1971).
145. A. Marchand, J. Mendelsohn, M. Lebedeff, J. Valade, J. Organomet. Chem., **17**, 379 (1969).
146. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, Г. Я. Зуева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 2326.
147. H. Kriegsmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., **299**, 138 (1959).
148. H. Kriegsmann, H. Hoffmann, H. Geissler, Там же, **341**, 24 (1965).
149. H. Schumann, Там же, **354**, 191 (1967).
150. E. W. Abel, D. A. Armitage, B. D. Brady, Trans. Faraday Soc., **62**, 3459 (1966).
151. R. M. Salinger, R. West, J. Organomet. Chem., **11**, 631, (1968).
152. А. Н. Егорочкин, М. Н. Бочкарев, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, ДАН, **198**, 96 (1971).
153. А. Н. Егорочкин, Е. Н. Гладышев, С. Я. Хоршев, П. Я. Баюшкин, А. И. Буров, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 639.
154. Z. Raci, M. Jakoubkova, R. Rericha, V. Chvalovsky, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **36**, 2181 (1971).
155. J. Plazanet, F. Metras, A. Marchand, J. Valade, Bull. Soc. chim. France, **1967**, 1920.
156. D. Seyferth, A. W. Dew, H. Menzel, T. C. Flood, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1080 (1968).
157. M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **33**, 3062 (1968).
158. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, Н. А. Притула, Е. А. Чернышев, ЖОХ, **42**, 904 (1972).
159. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, Е. А. Чернышев, В. И. Савушкина, О. В. Кузьмин, Химия гетероцикл. соед. (в печати).
160. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, ЖОХ, **42**, 643 (1972).
161. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров, Оптика и спектроскоп., **16**, 46 (1964).
162. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров. Там же, **19**, 354 (1965).
163. J. L. Duncan, I. M. Mills, Spectrochim. acta, **20**, 1089 (1964).
164. H. Kriegsmann, K. H. Schowtka, Ztschr. phys. Chem., **209**, 261 (1958).
165. H. Kriegsmann, Ztschr. Electrochem., **61**, 1088 (1957).
166. H. Bürger, W. Sawodny, Spectrochim. acta, **23A**, 2841 (1967).
167. H. Bürger, Organomet. Chem. Rev. A, **3**, 425 (1968).
168. H. Bürger, U. Goetze, W. Sawodny, Spectrochim. acta, **26A**, 685 (1970).
169. N. Hoffer, W. Sawodny, E. Hengge, Там же, **26A**, 819 (1970).
170. А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, «Наука», Л., 1968.
171. А. Н. Лазарев, Кр. Пойкер, Т. Ф. Тенишева, ДАН, **175**, 1322 (1967).
172. Кр. Пойкер, А. Н. Лазарев, Изв. АН СССР, Неорган. материалы, **4**, 1513 (1968).

173. Кр. Пойкер, А. Н. Лазарев, Там же, **4**, 1716 (1968).
174. Т. Ф. Тепишева, А. Н. Лазарев, Там же, **4**, 1952 (1968).
175. А. Н. Егорочкин, Г. А. Домрачев, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, О. С. Дьячковская, В. Т. Бычков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 164.
176. D. W. Robinson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5924 (1958).
177. H. Kriegsmann, W. Förster, Ztschr. anorg. allg. Chem., **298**, 212 (1959).
178. R. Varma, A. G. MacDiarmid, J. G. Miller, J. Chem. Phys., **39**, 5157 (1963).
179. D. W. Rankin, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 1926.
180. W. K. Musker, G. L. Larson, J. Organomet. Chem., **6**, 627 (1966).
181. F. K. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees, H. A. Willis, Spectrochim. acta, **20**, 51 (1964).
182. А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, ДАН, **185**, 353 (1969).
183. H. A. Bent, J. Inorg. Nucl. Chem., **19**, 43 (1961).
184. R. West, C. S. Kraihauzel, Inorg. Chem., **1**, 967 (1962).
185. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шнягорин, Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Оптика и спектроск., **19**, 287 (1965).
186. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. И. Голованова, Н. В. Комаров, Э. И. Бродская, В. К. Мисюнас, ЖОХ, **35**, 1768 (1968).
187. H. Bucher, W. Zeil, Ztschr. phys. Chem., **29**, 317 (1961).
188. J. Haas, W. Steingross, W. Zeil, Naturforsch., **22a**, 195 (1967).
189. W. Zeil, J. Haas, Там же, **22a**, 2011 (1967).
190. W. Zeil, J. Haas, M. Dakkouri, Disc. Faraday Soc., № **47**, 149 (1969).
191. C. S. Kraihauzel, M. L. Losee, J. Organomet. Chem., **10**, 427 (1967).
192. H. Bock, H. Seidl, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 1158.
193. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Т. И. Ермолова, Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1565.
194. H. Bock, H. Seidl, J. Organometal. Chem., **13**, 87 (1968).
195. H. Bock, H. Seidl, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5694 (1968).
196. В. Ф. Миронов, Ю. П. Егоров, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1400.
197. J. J. Eisch, J. T. Trainor, J. Organ. Chem., **28**, 487 (1963).
198. V. Chvalovsky, Pure Appl. Chem. **13**, 231 (1966).
199. Ю. П. Егоров, Г. Г. Кирей, ЖОХ, **34**, 3615 (1964).
200. Ю. П. Егоров, Р. А. Локтионова, Теор. эксп. химия, **1**, 161 (1965).
201. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 2074.
202. W. J. Potts, R. A. Nyquist, Spectrochim. acta, **15**, 679 (1955).
203. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, ДАН, **193**, 590 (1970).
204. М. Д. Стадничук, К. С. Мингалева, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 3289 (1964).
205. Т. В. Яковлева, М. Д. Стадничук, А. А. Петров, Оптика и спектроск. **16**, 572 (1964).
206. J. A. Bedford, J. R. Bolton, A. Carrington, R. M. Prince, Trans. Faraday Soc., **59**, 53 (1963).
207. M. D. Curtis, A. L. Allred, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2554 (1965).
208. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Н. А. Притула, Т. И. Чернышева, Г. К. Спиридонова, ДАН, **199**, 352 (1971).
209. T. G. Traylor, J. C. Ware, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2304 (1967).
210. И. Ф. Ковалев, Оптика и спектроск., **10**, 707 (1961).
211. A. L. Smith, N. G. Angelotti, Spectrochim. acta, **14**, 412 (1959).
212. H. W. Thompson, Там же, **16**, 238 (1960).
213. В. А. Пономаренко, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1133.
214. Ю. П. Егоров, В. А. Храповский, Теор. эксп. химия, **2**, 175 (1966).
215. G. J. Attridge, J. Organometal. Chem., **13**, 259 (1968).
216. Г. А. Разуваев, А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, В. Ф. Миронов, ДАН, **185**, 100 (1969).
217. А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, Т. И. Чернышева, О. В. Кузьмин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 776.
218. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Т. И. Чернышева, О. В. Кузьмин, Там же, **1970**, 1194.
219. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Т. И. Чернышева, О. В. Кузьмин, Там же, **1970**, 1651.
220. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Там же, **1970**, 2609.
221. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, ДАН, **196**, 345 (1971).
222. А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1863.

Институт химии
АН СССР, г. Горький