

УДК 541.65+541.571.9

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

А. Н. Егорочкин, С. Е. Скобелева

Рассмотрен и обобщен материал по изучению методом ИК-спектроскопии Н-комплексов, включающих основные классы органических и элементо-органических электронодоноров и электроноакцепторов. Проанализирована зависимость параметра $\Delta\nu$ (сдвиг частоты валентного колебания связи А—Н в ИК-спектре электроноакцептора при образовании Н-комплекса) от внутримолекулярных взаимодействий в молекулах партнеров Н-связи. Рассмотрено применение параметра $\Delta\nu$ для изучения слабых электронных эффектов заместителей в молекулах электронодоноров и электроноакцепторов, участвующих в образовании Н-связи.

Библиография — 191 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2216
II. Внутримолекулярные взаимодействия в электронодонорах Н-комплексов	2217
III. Внутримолекулярные взаимодействия в электроноакцепторах Н-комплексов	2231

1. ВВЕДЕНИЕ

В литературе постоянно возрастает количество работ, которые обобщают обширный экспериментальный материал по комплексам с межмолекулярной Н-связью и способствуют созданию современной теории Н-связи (см., например, ¹⁻⁶). К настоящему времени состояние теории таково, что она позволяет полуэмпирически (на основании, например, спектроскопических проявлений Н-связи) изучать тонкие детали молекулярного строения электроноакцептора А—Н и электронодонора В, образующих Н-комплекс вида А—Н ... В. Одним из основных критериев существования Н-связи является легко измеряемый экспериментально в ИК-спектре сдвиг частоты $\Delta\nu$ валентного колебания ν_{A-H} электроноакцептора при образовании Н-связи. Величины $\Delta\nu$ дают важную информацию о строении электронодонора и электроноакцептора и, в частности, о внутримолекулярных взаимодействиях в этих молекулах; однако пока эта информация еще недостаточно обобщена и проанализирована.

В настоящем обзоре проведен анализ влияния внутримолекулярных взаимодействий в молекулах электронодонора и электроноакцептора на способность этих молекул к образованию Н-комплексов. Из обширного литературного материала нами обсуждены почти исключительно данные, полученные при анализе величин $\Delta\nu$ в ИК-спектрах, так как эти величины известны для большинства изученных Н-комплексов. Рассмотрены главным образом работы, предпринятые с целью получения на основании значений $\Delta\nu$ сведений об электронной структуре партнеров по Н-связи (т. е. электронодонора и электроноакцептора).

Кратко рассмотрим правомерность использования параметра $\Delta\nu$ для решения поставленной задачи. Предположение ^{7,8} о линейной зависи-

мости между $\Delta\nu$ и энтальпией образования Н-связи (ΔH) получило подтверждение⁹⁻¹² только для узких рядов соединений. Для большого числа Н-комплексов вида фенол — (и, вероятно, любой другой электроноакцептор) — электронодонор наблюдается квадратичная зависимость $\Delta\nu \sim (\Delta H)^2$ (см.³). Соотношение вида $(\Delta H)^2 = 0,11 (\Delta\nu - 40)$ удовлетворительно передает зависимость $\Delta H(\Delta\nu)$ во всем известном интервале энергий Н-связей фенола³, т. е. справедливо и для сильных, и для слабых Н-связей. Однако указанной зависимостью следует пользоваться с известной осторожностью, поскольку она является эмпирической, а поэтому в дальнейшем неизбежно будет уточняться по мере уточнения значений ΔH для слабых Н-связей. Следует отметить, что для наиболее слабых Н-связей значения $\Delta\nu$ характеризуют не только Н-связь, но также отражают влияние неспецифических взаимодействий в растворе (например, ван-дер-ваальсовых). Однако в пределах каждого из узких рядов соединений (производные бензола, этилена и т. п.) и при стандартных экспериментальных условиях (постоянство электроноакцептора, растворителя, температуры опыта, концентрации, что выполнено практически во всех работах, рассматриваемых в обзоре) влияние неспецифических взаимодействий на величину $\Delta\nu$ можно в первом приближении принять неизменным для всех представителей данного узкого ряда. Основная задача данного обзора — изучение внутримолекулярных взаимодействий в указанных узких рядах электронодоноров на основании анализа изменений параметра $\Delta\nu$ в этих рядах.

Существенным обобщением, описанным в литературе, является «правило произведения факторов»^{4, 5}, которое количественно характеризует вклады электронодонора и электроноакцептора в энтальпию Н-связи, а в отсутствие сильных стерических затруднений — также и вообще способность электронодонора и электроноакцептора к образованию любых межмолекулярных Н-комплексов. Данная закономерность характерна как для донорно-акцепторного взаимодействия в целом, так и для его частного случая — Н-связи. Известно (см., например, ¹³), что энтальпия комплексообразования существенно зависит от величин электронной плотности на донорном и акцепторном центрах, которые в свою очередь определяются внутримолекулярными взаимодействиями (индуктивный и мезомерный эффекты) в молекулах донора и акцептора. Влияние этих эффектов количественно характеризуется константами заместителей типа Тафта — Гаммета¹⁴.

Из сказанного следует, что для Н-комплексов должна иметь место зависимость между величинами $\Delta\nu$ и константами Тафта — Гаммета заместителей в молекулах электронодонора и электроноакцептора. Для узких рядов электронодоноров эта зависимость должна быть линейной. Методами корреляционного анализа можно оценить влияние стерических факторов при образовании Н-связи.

Большая чувствительность параметров $\Delta\nu$ к факторам молекулярного строения позволяет изучать тонкие детали их изменения (особенно в рядах соединений родственной структуры).

II. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЭЛЕКТРОНОДОНОРАХ Н-КОМПЛЕКСОВ

Данные по влиянию заместителей, связанных с донорным центром, который наиболее ответствен за электронодонорную способность всей молекулы при образовании Н-связи, систематизированы нами на основании типа донорного центра (элемент V, VI или VII группы, кратная углерод-углеродная связь). Особенное внимание уделено рассмотрению

внутримолекулярных взаимодействий в соединениях, содержащих в качестве заместителей элементы подгруппы кремния, ввиду важности этой проблемы для химии элементоорганических соединений.

1. Электронодоноры, содержащие элементы V группы

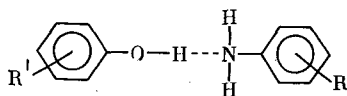
Электронодонорная способность производных азота R_3N изменяется в широком интервале, и наряду с индуктивным влиянием R определяется также эффектами сопряжения в фрагментах $R-N$ и пространственными факторами, контролирующими возможность сближения донорного и акцепторного центров при образовании H -связи^{10, 15-22}.

ТАБЛИЦА 1
Значения параметра $\Delta\nu_{O-H}$ ($см^{-1}$) в ИК-спектрах
некоторых H -комплексов

Электронодонор	Электроноакцептор			Ссылки
	C_6H_5OH	$n-ClC_6H_5OH$	$n-FC_6H_5OH$	
H_3N	462	—	—	20
C_6H_5N	465	491	489	16
$(C_2H_5)_3N$	556	586	576	16

Как видно из табл. 1, сдвиг частот $\Delta\nu_{OH}$ в H -комплексах алифатических аминов и производных пиридина зависит от типа применяемого электроноакцептора^{16, 20, 23, 24}. Изучение H -связи метанола с производными пиридина²⁵ показало, что присутствие заместителей большого объема в положениях 2 и 6 молекулы электронодонора затрудняет образование H -связи. Стерические факторы оказывают сходное влияние как на электронодонорную способность производных пиридина при образовании H -связи, так и на их основность. На это указывает наличие корреляции между параметром $\Delta\nu_{O-H}$ метанола и величинами pK_a производных пиридина. При изучении H -связи в циклических азолах^{26, 27} установлено, что имидазолы имеют большую электронодонорную способность, чем пиразолы. Донорные свойства «пиридинового» атома азота возрастают при введении электронодонорных заместителей в гетероцикл и понижаются при наличии электроноакцепторных заместителей.

На примере H -комплексов между производными анилина и фенола влияние заместителей в молекуле электронодонора (замещенный анилин) оценено количественно²⁸. Величины $\Delta\nu_{O-H}$ фенола при образовании H -комплекса вида

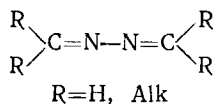


коррелируют с энтальпией комплексообразования и с σ -константами Гаммета заместителей R .

Элементы подгруппы азота обладают при образовании H -связи различной электронодонорной способностью, уменьшающейся в ряду $N \gg P > As$ ^{29, 30}. Такое изменение электронодонорной способности данных элементов наблюдается для их алифатических производных. В ароматических соединениях атом фосфора образует более прочные H -связи, чем азот³¹. Так, значения $\Delta\nu_{O-H}$ фенола в присутствии $(C_2H_5)_3N$ и $(C_4H_9)_3P$

составляют 800 и 240 см^{-1} , а в случае $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ —150 и 240 см^{-1} соответственно. Акцепторный характер трехвалентного фосфора, по мнению авторов³¹, нельзя объяснить участием в связывании d -орбиталей атома фосфора. Отметим, однако, значительное отклонение значения $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ для триэтиламина, полученного авторами³¹ (800 см^{-1}), от значения, измеренного Драго и сотр.¹⁶ (556 см^{-1}).

Участие атома азота в сопряжении или образование им кратных связей заметно изменяет электронодонорные свойства соединений, содержащих атом азота в качестве донорного центра. Так, в азинах



может иметь место p, π -сопряжение неподеленных электронных пар атомов азота с π -электронами соседних азометиновых связей³². Поэтому величина электронной плотности на атомах азота, которая определяет их электронодонорные свойства, кроме индуктивного эффекта заместителей должна определяться также степенью p, π -сопряжения. ИК-спектры Н-комплексов азинов с дейтерохлороформом, данные потенциометрического изучения и квантовомеханические расчеты подтвердили наличие p, π -сопряжения в азинах³².

При изучении электронодонорной способности нитрилов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ и изонитрилов $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ установлено, что параметр $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ фенола коррелирует с индуктивными константами Тафта σ^* заместителей R ³³⁻³⁵. Изонитрилы обладают большей электронодонорной способностью по сравнению с нитрилами (см. табл. 2). Таким образом, неподеленная электронная пара атома углерода в изонитрилах $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ образует более сильную Н-связь, чем электронная пара атома азота в нитрилах. Отклонения точек, соответствующих BrCN и ICN , от корреляционной прямой для RCN : $\Delta\nu_{\text{O-H}}=162,7-38,56 \sigma_R^*$, по мнению авторов³³⁻³⁵, объясняется вкладом резонансных структур $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N} \leftrightarrow \text{X}^+=\text{C}=\text{N}^-$. Электронодонорная способность диметиламинобензонитрилов изучалась в³⁶. Анализ корреляционных зависимостей между $\sqrt{\Delta\nu_{\text{O-H}}}$ (электроноакцепторы фенол и метанол) и σ -константами заместителей в бензонитрилах, между $\sqrt{\Delta\nu_{\text{O-H}}}$ и σ^- -константами заместителей в диметиланилинах, а также данные по начальным показывают, что реакционным центром в диметиламинобензонитрилах является нитрильная группа.

Алкилтиоцианаты имеют меньшую электронодонорную способность по сравнению с нитрилами^{37, 38} (см. табл. 2). Значения $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ фенола при образовании им Н-связи с алкилтиоцианатами линейно связаны с константами Тафта σ^* алкильных заместителей. На основании уменьшения электронодонорной способности в ряду: нитрилы > тиоцианаты > изотиоцианаты сделано предположение, что в тиоцианатах Н-связь образуется с атомом азота, а в изотиоцианатах — с атомом серы³⁹. Пониженная электронодонорная способность тиопроизводных по сравнению с нитрилами связана с сопряжением внутри группы NCS ³⁹. Авторы более поздней работы⁴⁰ при изучении межмолекулярных взаимодействий алкилизотиоцианатов с фенолом также пришли к выводу о меньшей электронодонорной способности алкилизотиоцианатов по сравнению с алкилтиоцианатами и нитрилами, но в отличие от³⁹ предполагают, что в изотиоцианатах Н-связь образуется с участием атома азота, а не серы.

При спектроскопическом изучении электронодонорной способности кремнийорганических аминов показано^{41, 42}, что величина смещения

частоты валентного колебания связи $\Delta\nu_{C-D}$ дейтерохлороформа в смесях с силиламинами для соединений типа $(CH_3)_3SiNHR$ составляет 50—60 cm^{-1} , для $(CH_3)_3SiNR_2$ —60—80 cm^{-1} , а для циклических производных $[(CH_3)_3SiNR]_3$ —30—35 cm^{-1} . На основании большей электронодонорной способности изоструктурных производных углерода авторы ^{41, 42} пришли к выводу о наличии сильного $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в Si—N-груп-

ТАБЛИЦА 2

Значения параметра $\Delta\nu_{O-H}$ в ИК-спектрах Н-комплексов (электроноакцептор — фенол)

Электронодонор	$\Delta\nu_{O-H}$ cm^{-1}	Ссылки
CH_3CN	159	33
C_6H_5CN	174	33
C_6H_5CN	153	33
$BrCN$	102	34
CH_3NC	228	33
C_6H_5NC	250	33
C_6H_5NC	203	33
CH_3SCN	146	38
C_6H_5SCN	152	38
CH_3NCS	107	40
C_6H_5NCS	113	40

ТАБЛИЦА 3

Значения параметра $\Delta\nu_{C-D}$ в ИК-спектрах Н-комплексов (электроноакцептор — дейтерохлороформ)

№ п.п.	Электронодонор	$\Delta\nu_{C-D}$ cm^{-1}	Ссылки
1	$(CH_3)_3CNHC_2H_5$	89	41
2	$(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$	64	42
3	$(CH_3)_3GeN(C_2H_5)_2$	82	42
4	$(CH_3)_3SnN(C_2H_5)_2$	90	42
5	$(C_2H_5)_3N$	91	49
6	$(C_2H_5)_3SiN(CH_3)_2$	51	49
7	$(C_2H_5)_3GeN(CH_3)_2$	81	50
8	$(CH_3)_3CN(CH_3)_2$	96	46
9	$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$	61	46
10	$(CH_3)_3GeN(CH_3)_2$	76	46
11	$[(CH_3)_2SiNCH_3]_3$	36	48
12	$[(C_2H_5)_2GeNCH_3]_3$	77	48

пировке (см. табл. 3, соединения № 1 и 2, 5 и 6, 8 и 9). Здесь и далее в обзоре под $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействием понимается проявление π -акцепторных свойств элементами подгрупп кремния и фосфора (когда эти элементы связаны с атомами, имеющими неподеленные электронные пары, или с α, β -ненасыщенными углеродными радикалами). Наряду с гипотезой об участии вакантных nd -орбиталей этих элементов, для объяснения π -акцепторных свойств ^{43, 44} существует и альтернативная точка зрения, основанная на рассмотрении гипервалентных связей ⁴⁵. Электронодонорная способность двух серий соединений $(CH_3)_3\bar{E}N(CH_3)_2$ и $\bar{E}[N(CH_3)_2]_3$ ($\bar{E}=C, Si, Ge$) оценена при образовании этими производными Н-связи с дейтерохлороформом ⁴⁶. Наиболее слабые Н-связи образуют производные кремния, что обусловлено делокализацией p -электронов атома азота на вакантные d -орбитали атома кремния (эффект $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия). При переходе к производным германия эффект $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия заметно ослабевает (табл. 3, соединения № 2 и 3, 6 и 7, 9 и 10, 11 и 12).

Изучено влияние факторов молекулярного строения на электронодонорную способность дисилазанов ⁴⁷, циклосилазанов и циклогермазанов ⁴⁸, этил (диметиламино) германов ⁵⁰ и диалкиламинохлоргерманов ⁵². Электронодонорная способность уменьшается в ряду: $C-N-C > Ge-N-Ge \sim Ge-N-C > Si-N-C > Si-N-Si$. Полученные результаты интерпретированы на основе меньшего вклада эффекта $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в случае связи $Ge-N$ по сравнению со связями $Si-N$. Данные по ИК-спектрам силиламинов ⁵¹ и триметилсилдiazометана ⁵³ также свидетельствуют о наличии $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в связи $Si-N$.

Электронодонорная способность кремнийорганических аминов существенно зависит от расстояния между атомами кремния и азота ⁵⁴. Более низкая электронодонорная способность силлметиламинов по срав-

ТАБЛИЦА 4

Значения параметра $\Delta\nu_{C-D}$ в ИК-спектрах Н-комплексов
(электроноакцептор — дейтерохлороформ)

№№ п.п.	Электронодонор	$\Delta\nu_{C-D}$ $см^{-1}$	Ссылки
1	$(C_6H_5)_3SiNC_5H_{10}$	15	54
2	$(C_6H_5)_3SiCH_2NC_5H_{10}$	60	54
3	$(C_6H_5)_3Si(CH_2)_2NC_5H_{10}$	80	54
4	$(C_6H_5)_3Si(CH_2)_3NC_5H_{10}$	70	54
5	$(CH_3)_3SiCH_2NH_2$	36	55
6	$(CH_3)_3Si(CH_2)_2NH_2$	46	55
7	$(CH_3)_3Si(CH_2)_3NH_2$	42	55
8	$(CH_3)_3Si(CH_2)_4NH_2$	43	55

нению с остальными силилалкиламинами (табл. 4, соединения № 2—4 и 5—8) обусловлена внутримолекулярным взаимодействием атома азота с кремнием⁵⁵. Аналогично пониженная электронодонорная способность $[(CH_3)_3SiCH_2]_2NH$ ($\Delta\nu_{C-D}=49\text{ см}^{-1}$) по сравнению с $(CH_3)_3SiCH_2N\cdot$ ·(Alk)H ($\Delta\nu_{C-D}=\sim 60\text{ см}^{-1}$), по мнению авторов⁵⁶, вызвана ($p\rightarrow d$) σ -взаимодействием.

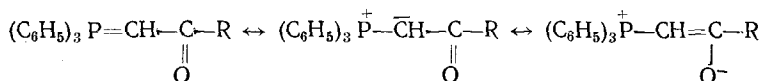
2. Электронодоноры, содержащие элементы VI группы

Электронодонорная способность атома кислорода в разнообразных органических соединениях изучалась методом ИК-спектроскопии^{9, 10, 12, 15, 16, 18, 54—59, 74}. Было установлено, что электронодонорная способность атома кислорода существенно зависит от природы связанных с ним заместителей. В большинстве работ^{12, 60—62} закономерности изменения электронодонорной способности рассматриваются на основе только качественных представлений о донорно-акцепторных свойствах заместителей (см., например, табл. 7, соединения № 1—6).

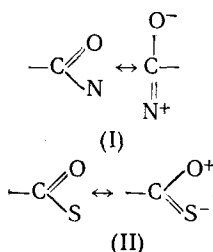
Образование Н-связи большой серии эфиров с различными электроноакцепторами изучено в¹² и в¹⁵. Установлены корреляции между величиной константы ассоциации $K_{асс}$ и $\Delta\nu_{O-H}$ фенола, а также между сдвигами частот валентных колебаний ν_{X-H} различных электроноакцепторов с неизменными электронодонорами. Электронодонорная способность диалкоксиметанов $R'OCH_2OR''$ охарактеризована величиной сдвига частоты валентного колебания $\Delta\nu_{O-D}$ дейтерометанола при образовании Н-связи с данными соединениями⁶³. В $(CH_3)_3COCH_2OC(CH_3)_3$ значение $\Delta\nu_{O-D}$ составляет 102 см^{-1} . При замене трет-бутильных групп на электроноакцепторные группы F_3CCH_2 значение $\Delta\nu_{O-D}$ уменьшается до 32 см^{-1} . Электронодонорная способность β, β -дихлорвиниловых эфиров $CCl_2=CH-O-R$ зависит как от индуктивного эффекта заместителей R, так и от эффекта p, π -сопряжения. Эффект p, π -сопряжения приводит к понижению значений $\Delta\nu$ для данных эфиров по сравнению с эфирами предельного ряда⁶⁴.

Электронодонорная способность карбонильного атома кислорода в соединениях $RR_2C=O$ (при неизменном R) уменьшается при изменении R_i в ряду $N(CH_3)_2 > CH_3 > OCH_3$ ⁶⁵. Исследована зависимость между $\Delta\nu_{O-H}$ и энтальпией образования Н-связи фенола с диарилкетонами $RC_6H_4COC_6H_4R'$ (где R и $R'=Cl, CH_3, H, OCH_3$); отмечено увеличение $\Delta\nu_{OH}$ фенола при повышении электронодонорных свойств заместителей R и R' ⁶⁷. В^{68, 69} изучена Н-связь с участием трифенилалкиленфосфатов. Как и в случае кетонов, замена в $(C_6H_5)_3P=CH-C(O)(CH_3)$ метиль-

ной группы на метоксигруппу приводит к понижению значений $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ фенола; причиной этого является преобладание $-I$ -эффекта метоксигруппы над мезомерным ⁶⁹. Весьма сильная Н-связь с фенолом ($\Delta\nu_{\text{O-H}} \sim 400 \text{ см}^{-1}$) для этих соединений объяснена ⁶⁸ делокализацией заряда:



Оценивалась также электронодонорная способность тиоэфиров при образовании ими Н-связи с фенилацетиленом ⁶⁶. Сопоставление полученных результатов с данными для сложных эфиров и амидов показало, что электронодонорная способность карбонильного атома кислорода уменьшается в ряду: амиды > эфиры > тиоэфиры. Это может быть связано с тем, что в строение амидов заметный вклад вносит структура (I), а для тиоэфиров существенна структура (II) ⁶⁶:



В ряде работ исследовалась электронодонорная способность циклических эфиров ⁷⁰, кетонов ⁷¹, лактонов ⁷² и лактамов ^{73, 74}. Влияние размеров кольца различным образом отражается на электронодонорной способности атома кислорода, включенного в кольцо или находящегося вне кольца. Такое различие объяснено ⁷⁰ преимущественным образованием Н-связи с карбонильным атомом кислорода, а не с атомом кислорода алкоксигруппы. Однако при спектроскопическом изучении Н-связи сложных эфиров с трифторуксусной кислотой был сделан вывод ⁷⁵, что в качестве электронодонора выступают как карбонильный, так и алкоксильный атомы кислорода.

В рассмотренных выше работах основные закономерности изменения электронодонорной способности атома кислорода в различных соединениях интерпретированы на основе качественных представлений о донорно-акцепторных свойствах заместителей. При этом детали изменения электронодонорной способности, обусловленные варьированием заместителей, часто остаются неисследованными. Поэтому были предприняты работы ^{76, 77} по изучению влияния на электронодонорную способность индуктивного и мезомерного эффектов заместителей R_i на примере соединений типа $\text{R}_i-\text{O}-\text{R}_i$ и $(\text{R}_i)_2\text{C}=\text{O}$. Влияние заместителей на электронодонорную способность соединений может быть количественно охарактеризовано σ -константами Гаммета — Тафта, которые известны для большинства органических заместителей *.

Для соединений $(\text{R}_i)_2\text{C}=\text{O}$, в которых заместители R_i оказывают на электронодонорную способность только индуктивное влияние, по методу наименьших квадратов было получено уравнение

$$\Delta\nu_{\text{инд}} (\text{см}^{-1}) = -33\Sigma\sigma^* + 190, \quad (1)$$

* Применение системы Гаммета — Тафта позволяет разделить влияние электронных эффектов на составляющие, связанные с действием индуктивного и мезомерного эффектов.

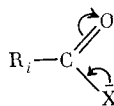
связывающее значения $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ фенола с суммами индуктивных констант Тафта σ^* для двух заместителей R_i ⁷⁶. Если заместители R_i участвуют в сопряжении с атомом кислорода, то экспериментальные значения ($\Delta\nu_{\text{эксп}}$) отличаются от значений, вычисленных в предположении о чисто индуктивном влиянии этих заместителей ($\Delta\nu_{\text{инд}}$). Разность $\Delta(\Delta\nu) = \Delta\nu_{\text{эксп}} - \Delta\nu_{\text{инд}}$ характеризует сопряжение с атомом кислорода.

ТАБЛИЦА 5

Значения $\Delta(\Delta\nu)$ в ИК-спектрах соединений типа $(R_i)_2C=O$

Электронодонор	$\Delta(\Delta\nu)$, см^{-1}	Электронодонор	$\Delta(\Delta\nu)$, см^{-1}
$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	+35	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+155
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCON}$	+76	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	+172
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	+36	$\text{ClCH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+127
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	+51	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+143
$\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$	+38	$\text{Cl}_3\text{CCON}(\text{CH}_3)_2$	+88

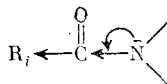
Как видно из табл. 5, для большинства соединений экспериментальные значения ($\Delta\nu_{\text{эксп}}$) заметно превышают вычисленные ($\Delta\nu_{\text{инд}}$) по уравнению (1). Причиной возникновения разности $\Delta(\Delta\nu)$ является эффект p, π -сопряжения



в результате которого величина электронной плотности на атоме кислорода возрастает. Вклад этого эффекта увеличивается при изменении X в ряду $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{OAlk} \approx \text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5 < \text{NAlk}_2$. С другой стороны, электро-

нодонорная способность амидов $R_i-\text{C}(=\text{O})\text{NR}_2$ уменьшается при измене-

нии R_i в ряду $\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2\text{Cl} > n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ⁹. Как показано в ⁷⁶, в амидах наряду с эффектом p, π -сопряжения имеет место еще один мезомерный эффект — p, σ -сопряжение



Вклад этого эффекта возрастает при увеличении I -эффекта заместителей R_i .

Разделение влияния индуктивного и мезомерного эффектов на электронодонорную способность атома кислорода с применением корреляционного анализа выполнено также для производных $R_i-\text{O}-R_i$ ^{76, 77}. Для соединений с заместителями R_i , не вступающими в сопряжение с атомом кислорода, значения $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ связаны с суммой индуктивных констант Тафта σ^* двух заместителей линейным уравнением

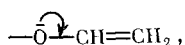
$$\Delta\nu_{\text{инд}} (\text{см}^{-1}) = -90\Sigma\sigma^* + 263. \quad (2)$$

Из табл. 6 видно, что в соединениях с фрагментами $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ значения $\Delta\nu_{\text{эксп}}$ меньше, чем $\Delta\nu_{\text{инд}}$, вычисленные по уравнению

ТАБЛИЦА 6

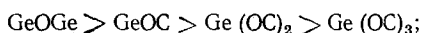
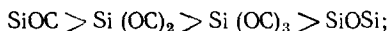
Значения $\Delta(\Delta\nu)$ в ИК-спектрах соединений типа $R_f-O-R_f^{76}$

Электронодонор	$\Delta(\Delta\nu)$, см^{-1}	Электронодонор	$\Delta(\Delta\nu)$, см^{-1}
$C_6H_5OCH_3$	-38	$CH_2=CHOC_2H_5$	-63
$n\text{-}BrC_6H_4OCH_3$	-39	$CH_2=CHOCH_2CH_2Cl$	-55
$CH_2=CHOC_6H_5$	-35	$(C_2H_5)_3SiOCH_3$	-83
$C_6H_5OC_6H_5$	-32	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	-255
$CH_2=CHOC(CH_3)_3$	-52	$(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$	-261

(2). Причиной этого является эффект p, π -сопряжения

действующий в том же направлении, что и $-I$ -эффект арильных и винильных заместителей. Поэтому электроноакцепторные свойства этих заместителей увеличиваются, а электронодонорная способность атома кислорода в соединениях, содержащих данные заместители, понижается. Триалкилсилильные группы обладают значительным $+I$ -эффектом. Однако значения $\Delta\nu_{\text{окс}}$ в алкоксисиланах и силоксанах сравнительно невелики, а разности $\Delta(\Delta\nu)$ имеют большие значения. Причиной возникновения разностей $\Delta(\Delta\nu)$ является эффект $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в фрагментах $Si-O$, состоящий в делокализации неподеленных электронных пар атома кислорода на вакантные $3d$ -орбитали атома кремния.

ИК-спектроскопические исследования H -связи позволяют изучать различные стороны эффектов сопряжений в элементоорганических соединениях⁷⁸. Так, при изучении электронодонорной способности ряда эфиров, алкоксисиланов, силоксанов^{10, 60, 62, 79-82}, алкоксигерманов^{61, 83, 89} и германоксанов⁸⁴ убедительно показано, что изменение электронодонорной способности данных соединений нельзя объяснить только индуктивным влиянием заместителей и различной электроотрицательностью центральных атомов. Резкое уменьшение электронодонорной способности атома кислорода в алкоксисиланах и силоксанах по сравнению с производными углерода является следствием смещения p -электронов кислорода на вакантные $3d$ -орбитали атома кремния (табл. 7, соединения № 2 и 7, 3 и 8). Электронодонорная способность моноэтоксигерманов выше по сравнению с моноэтоксисиланами, что соответствует большему $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействию в связи $Si-O$ по сравнению с $Ge-O$ (табл. 7, соединения № 7 и 13, 12 и 17). С другой стороны, значения $\Delta\nu_{N-H}$ для тетраэтоксигермана только немного выше, чем для тетраэтоксисилана (табл. 7, соединения № 11 и 16), что, по мнению авторов⁶¹, является следствием меньшего π -связывания с каждым из кислородных атомов по сравнению с таковыми в моноэтоксисилане. Показано⁸⁴⁻⁸⁶, что относительная электронодонорная способность производных кремния, германия и олова изменяется в рядах:



Изучалась также электронодонорная способность циклических кремнийорганических соединений, имеющих связи $Si-O$ ⁸⁷. Большие значения $\Delta\nu$ для циклотрисилоксанов по сравнению с циклотетрисилоксанами,

ТАБЛИЦА 7

Значения параметра $\Delta\nu_{N-H}$ в ИК-спектрах Н-комплексов
(электроноакцептор — пиррол)

№№ п. п.	Электронодонор	$\Delta\nu_{N-H}$, см ⁻¹	Ссылки
1	$C_2H_5OC_2H_5$	149	62
2	$(CH_3)_3COC_2H_5$	149	62
3	$(CH_3)_3COC(CH_3)_3$	163	62
4	$(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$	138	62
5	$CH_3C(OC_2H_5)_3$	107	62
6	$C(OC_2H_5)_4$	98	62
7	$(CH_3)_3SiOC_2H_5$	138	62
8	$(CH_3)_3SiOC(CH_3)_3$	125	62
9	$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	129	62
10	$CH_3Si(OC_2H_5)_3$	114	62
11	$Si(OC_2H_5)_4$	97	62
12	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	72	61
13	$(CH_3)_3GeOC_2H_5$	215	61
14	$(CH_3)_2Ge(OC_2H_5)_2$	189	61
15	$CH_3Ge(OC_2H_5)_3$	151	61
16	$Ge(OC_2H_5)_4$	119	61
17	$(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$	233	84

по-видимому, объясняются менее благоприятными условиями для $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия неподеленных электронных пар атомов кислорода с d -орбиталями кремния в тримерах по сравнению с тетрамерами. Значения $\Delta\nu_{C-D}$ для алкокси- и (аминоалкокси) силанов (электроноакцептор — дейтерохлороформ) уменьшаются при увеличении числа алкоксигрупп, т. е. при увеличении $-I$ -эффекта последних⁸⁸. При изучении электронодонорной способности триалкоксисиланов $RSi(OR')_3$ ($R' = CH_3, C_2H_5$; R — органический заместитель) установлена линейная корреляция между $\Delta\nu_{A-H}$ фенола или пиррола и индуктивными константами Тафта заместителей R^{90} . Это, по-видимому, свидетельствует о преимущественно индуктивном механизме влияния заместителей R .

Значения $\Delta\nu_{O-H}$ фенола при образовании им Н-связи с кислородсодержащими кремнийацетиленовыми соединениями $(CH_3)_2(CH_2=CHC\equiv C)COSi\cdot(CH_3)_3$ и $(CH_3)_2(CH_2=CHC\equiv C)Si\cdot OSi(CH_3)_3$ указывают на уменьшение электронодонорной способности атома кислорода в ряду $C-O-C > C-O-Si > SiOSi$ ^{96, 97}. Низкая электронодонорная способность атома кислорода фрагментов $Si-O$ и $Si-O-Si$ объясняется дelokализацией электронов атома кислорода на $3d$ -орбитали атома кремния.

Измеряемая экспериментально величина $\Delta\nu_{A-H}$ в ИК-спектре электроноакцептора в ряде случаев характеризует не истинную, а некоторую эффективную электронодонорную способность донора Н-связи. Различие между истинными и эффективными величинами связано с пространственными затруднениями при подходе молекулы электроноакцептора к электронодонорному центру, экранированному заместителями большого объема. Действительно, на примере алкоксипроизводных элементов IV группы показано^{98, 99}, что трет-бутильная и триметилсилильная группы вызывают стерическое экранирование связанного с ними атома кислорода, что понижает экспериментально наблюдаемую величину $\Delta\nu_{A-H}$. Учет стерических факторов позволил более обоснованно сделать вывод о меньшей величине $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в связи $Ge-O$ по сравнению со связью $Si-O$.

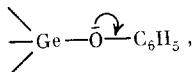
Применение корреляционного анализа позволяет изучать достаточно слабые эффекты сопряжения в алкоксипроизводных германия⁹⁹. Если

заместители R в $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{OR})_2$ и $\text{RGe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ обладают только индуктивным эффектом, то значения $\Delta\nu_{\text{N-H}}$ пиррола и константы Тафта σ^* этих заместителей связаны линейными зависимостями (3) и (4) соответственно:

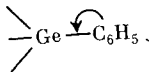
$$\Delta\nu_{\text{N-H}} (\text{см}^{-1}) = -47\sigma_R^* + 181, \quad (3)$$

$$\Delta\nu_{\text{N-H}} (\text{см}^{-1}) = -44\sigma_R^* + 154. \quad (4)$$

При $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ соответствующие точки на графиках отклоняются от корреляционных прямых (3) и (4). Причиной заниженных значений $\Delta\nu_{\text{N-H}}$ для диметилдифеноксигермана является эффект p, π -сопряжения



а причиной повышенной электронодонорной способности фенилтриэтоксигермана — эффект $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в связи, понижающий



электроноакцепторные свойства фенильной группы⁹⁹.

Электронодонорная способность элементоорганических перекисей $(\text{R}_i)_3\text{Э}-\text{O}-\text{O}-\text{Э}'(\text{R}_i)_3$ (где Э и Э' = C, Si, Ge а R_i — алкильные или арильные заместители) существенным образом зависит от индуктивного влияния заместителей R_i , связанных с атомами Э и Э'¹⁰⁰. Если Э и Э' = Si, Ge, электронодонорная способность определяется также вкладами эффекта $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия, который более существен для кремнийорганических соединений и изменяется неаддитивно при варьировании числа арильных заместителей у атомов Э и Э'.

Влияние структуры на донорно-акцепторные свойства некоторых триалкилсили- и гермилзамещенных спиртов исследовано в^{91, 92}. Установлено, что в серии $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ величина электронной плотности на атоме кислорода в соединениях с $n > 2$ не зависит от индуктивного влияния кремнийсодержащего заместителя. Доказательств наличия $(p \rightarrow d)$ σ -взаимодействия между атомами кислорода и кремния получено не было. Согласно полученным значениям $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ фенола для соединений $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ($n=1-4$), внутримолекулярная координация имеет место при $n=1$; при $n \geq 2$ данный эффект резко ослабевает⁹³. Среди всех исследованных соединений для $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ наблюдается максимальное значение $\Delta\nu_{\text{O-H}}$; тем не менее, по мнению авторов⁹³, эта величина занижена вследствие внутримолекулярной координации, которая частично компенсирует $+I$ -эффект группы $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$. Интерпретация данных по электронодонорной способности эфиров $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\cdot\text{ЭCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ не требует привлечения гипотезы о внутримолекулярной координации между атомом кислорода и атомом Э⁹⁵. Малая величина эффекта координации и возникающие при этом сложности его изучения не позволяют пока рассматривать данные работ⁹¹⁻⁹⁵ как вполне корректные.

Образование Н-связи серусодержащими соединениями изучено рядом исследователей. Изменение частоты и интенсивности полосы валентного колебания $\nu_{\text{S-H}}$ в ИК-спектрах алифатических меркаптанов доказывает наличие Н-связи типа $\text{S}-\text{H} \cdots \text{S}$ ¹⁰¹. Образование Н-связи типа $\text{S}-\text{H} \cdots \text{Y}$ и $\text{X}-\text{H} \cdots \text{S}$ ($\text{X}, \text{Y}=\text{O}, \text{N}, \text{S}$) в различных классах органических соединений рассмотрено в обзоре¹⁰².

Электронодонорная способность элементов VI группы уменьшается в ряду $O > S > Se > Te$. Этот вывод сделан при изучении Н-связи между фенолом и соединениями Alk_2X ($X=O, S, Se, Te$)^{59, 103-106}. Вместе с этим имеются указания на большую электронодонорную способность атома серы по сравнению с атомом кислорода¹⁰⁵. При анализе причин несоответствия между результатами этих работ следует принимать во внимание, что электронодонорная способность атомов VI группы существенно зависит от природы заместителей, связанных с данными атомами^{106, 107}. Как видно из табл. 8, величина сдвига частоты валентного колебания

ТАБЛИЦА 8

Значения параметра $\Delta\nu_{O-H}$ в ИК-спектрах Н-комплексов (электроноакцептор — фенол)

X	(н-С ₆ H ₉) ₂ X		(C ₆ H ₅) ₂ X	
	$\Delta\nu_{O-H}$, см ⁻¹	Ссылки	$\Delta\nu_{O-H}$, см ⁻¹	ссылки
O	278	103	119	106
S	254	103	151	106
Se	240	103	161	106
Te	220	103	—	—

ТАБЛИЦА 9

Значения параметра $\Delta\nu_{C-D}$ (см⁻¹) в ИК-спектрах Н-комплексов [(C₂H₅)₃Э]₂X (электроноакцептор — дейтерохлороформ)¹⁰⁹

X	Э=Si	Э=Ge	Э=Sn
O	10	47	85
S	29	37	43
Se	31	42	45
Te	42	45	46

ν_{O-H} фенола при образовании им Н-связи с производными (н-С₄H₉)₂X уменьшается при изменении X в ряду $O > S > Se > Te$. Для производных (C₆H₅)₂X значения $\Delta\nu_{O-H}$ фенола уменьшаются для разных X в обратной последовательности: $Se > S > O$.

Кроме электроотрицательности атомов X, на электронодонорную способность (C₆H₅)₂X заметное влияние оказывает эффект *p*, π -сопряжения. Наибольшее значение этот эффект имеет при $X=O$, что приводит к резкому уменьшению электронной плотности на атоме кислорода дифенилового эфира и приводит к обращению ряда электронодонорной способности производных (C₆H₅)₂X по сравнению с (н-С₄H₉)₂X. Сопоставление спектроскопических и термодинамических параметров Н-связи для ряда электроноакцепторов с органическими сульфидами и селенидами показало, что электронодонорная способность зависит от электроотрицательности атомов серы и селена, а также от стерических и индуктивных эффектов заместителей³⁹. Практически одинаковая электронодонорная способность изоструктурных селенидов и сульфидов является следствием близких значений электроотрицательности атомов серы и селена³⁹.

Электронодонорная способность элементов VI группы (X) сильно изменяется при переходе от соединений, имеющих фрагмент $C-X-C$, к производным с группировкой $\text{Э}-X-\text{Э}$ (где Э — элемент подгруппы кремния)^{42, 108, 109}. Это связано с различиями в стерических эффектах заместителей и, главным образом, с резкими различиями в индуктивном влиянии и с частичной двоевязанностью в фрагментах $\text{Э}-X$ (эффект $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия). Электронодонорная способность элементов VI группы с $\text{Э}=\text{Si}$ уменьшается при изменении X в последовательности $Te > Se > S > O$, которая прямо противоположна ряду электронодонорной способности X в производных Alk_2X ^{59, 103, 104} (см. табл. 8, 9). В сериях с $\text{Э}=\text{Ge}, \text{Sn}$ максимальной электронодонорной способностью обладают производные кислорода, но общая последовательность изменения значений $\Delta\nu$ в зависимости от природы X также отличается от ряда данных значений для углеродных соединений. Эти эксперименты указывают на умень-

шение двоевязанности в фрагментах $\Theta-X$ при увеличении атомного номера элементов Θ и X .

При изучении образования H -комплексов производных $R_3\Theta X\Theta'R_3$ и $R_3\Theta XR'$ ($\Theta, \Theta' = C, Si, Ge, Sn$; $X = O, S$) с использованием в качестве электроноакцепторов фенола и индола получены¹¹⁰ следующие ряды уменьшения электронодонорной способности атомов кислорода и серы: $SnOSn > GeOGе > SnOSi > COC > SiOSi$; $SnSSn > GeSGe > SnSSi > CSC > SiSSI$; $SnOC > GeOC > SiOC$; $SiSC > SnSC > GeSC$. Следует отметить, что ряд изменения электронодонорной способности атома серы в соединениях $R_3\Theta SR'$ ($\Theta = Si, Ge, Sn$), найденный в¹¹⁰, отличается от ряда, полученного при использовании в качестве электроноакцептора дитерохлороформа⁴². Как известно^{23, 24, 98}, параметр $\Delta\nu_{A-H}$ может зависеть от типа применяемого электроноакцептора, так как пространственные затруднения при образовании H -связи определяются не только стерической доступностью электронодонорного центра, обусловленной строением молекулы электронодонора, но также размерами молекулы электроноакцептора.

При систематическом изучении образования H -комплексов фосфорсодержащих соединений методом ИК-спектроскопии с использованием различных электроноакцепторов установлена корреляция между логарифмом констант ассоциации и параметром $\Delta\nu_{A-H}$ для каждого из электроноакцепторов^{11, 111-113}. Величина электронной плотности на фрагменте $P=O$ зависит от индуктивного и мезомерного эффектов заместителей, связанных с атомом фосфора. Так, для винильных фосфорорганических соединений $R_2P(O)CH=CH_2$ электронодонорная способность атома кислорода уменьшается для разных R в ряду: $N(CH_3)_2 \geq C_2H_5 > C_6H_5 \geq n\text{-}CH_3C_6H_4 > OC_2H_5 > OC_6H_5 > Cl$ ¹¹⁴.

Оценивалась электронодонорная способность мышьяксодержащих соединений $R_3As=O$ при изучении H -связи с фенолом^{115, 116}. Электронодонорная способность данных соединений значительно выше, чем для их фосфорорганических аналогов. Это, в частности, связано со смещением электронной плотности в фрагменте $P=O$ к атому фосфора по механизму $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия. В соединениях мышьяка этот эффект играет меньшую роль.

При изучении электронодонорной способности производных $R_2S=O$ ($R = Alk, AlkO, C_6H_5, C_6H_5CH_2$) и нитрозосоединений с использованием в качестве электроноакцептора фенола установлена корреляция между параметром $\Delta\nu_{O-H}$ и логарифмом констант ассоциации при образовании H -связи¹¹⁷.

По данным^{118, 119}, соединения, имеющие фрагменты $P=S$ и $As=S$, при ассоциации с фенолом образуют H -связь типа $Ph-O-H \dots S=X$
Производные $R_3As=S$ образуют более прочные H -связи по сравнению с соединениями $R_3P=S$, как и в случае родственных кислородсодержащих соединений^{115, 116}.

3. Электронодоноры, содержащие элементы VII группы

Образование межмолекулярных H -связей типа $O-H \dots NaI$ изучено рядом исследователей^{20, 29, 103, 106, 120, 121}. Некоторые данные работ^{103, 121} приведены в табл. 10. С увеличением атомного номера галогенов их электронодонорная способность возрастает, а потенциалы ионизации алкилгалогенидов уменьшаются¹⁰⁶. Более сильные H -связи циклогексилгалогенидов по сравнению с n -гептил- и n -бутилгалогенидами объясняются большим $+I$ -эффектом циклогексильной группы¹²¹, что приводит к увеличению электронодонорной способности атома галогена.

ТАБЛИЦА 10

Значения параметра $\Delta\nu_{O-H}$ (см^{-1}) в ИК-спектрах
Н-комплексов алкилгалогенидов (электроноакцептор—фенол)

R	F	Cl	Br	I
$n\text{-C}_4\text{H}_9^*$	40	59	69	77
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}^{**}$	40	59	69	71
цикл $o\text{-C}_6\text{H}_{11}^*$	53	66	82	86

* Растворитель CCl_4 .

** Растворитель $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$.

В ¹²² измерена электронодонорная способность атома хлора в $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{ЭCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{ЭCl}_2$ и $(\text{CH}_3)_3\text{ЭCH}_2\text{Cl}$, где $\text{Э}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$. Для первых двух соединений электронодонорная способность атома хлора увеличивается в ряду $\text{Si} < \text{C} < \text{Ge} < \text{Sn}$, что не соответствует изменению электроотрицательности этих элементов. Аномально низкие значения $\Delta\nu_{O-H}$ для $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ связаны с π -акцепторными свойствами атома кремния, т. е. с эффектом $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в связи $\text{Si}-\text{Cl}$. Электронодонорная способность атома Cl в соединениях $(\text{CH}_3)_3\text{ЭCH}_2\text{Cl}$ практически не зависит от природы элемента Э и может быть объяснена чисто индуктивным влиянием фрагментов $(\text{CH}_3)_3\text{ЭCH}_2$. Таким образом, возможная внутримолекулярная координация (α -эффект) между атомами хлора и атомами Э (при $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}$ или Sn) в условиях данного эксперимента не проявляется. Протонодонор фенол, применяемый при изучении Н-связи, имеет достаточно высокую нуклеофильность и, сольватируя элементоорганические соединения по атому Э, по-видимому, препятствует внутримолекулярной координации между атомами Cl и Э.

4. Электронодоноры π -типа

Ароматические соединения, имеющие молекулярные π -орбитали, при взаимодействии с фенолами, спиртами и другими электроноакцепторами образуют Н-связи вида $\text{O}-\text{H} \dots \pi$ ^{123, 124}. В ¹²⁵⁻¹²⁷ обнаружена корреляция между $\Delta\nu_{O-H}$ электроноакцептора и потенциалами ионизации ароматических π -оснований. В ряде работ изучены основные закономерности ассоциации фенола с соединениями ароматического ряда и качественно рассмотрено влияние заместителей на прочность образующихся Н-связей ^{39, 106, 120, 128-131, 142}. Электронодонорные свойства ароматического кольца уменьшаются при изменении заместителей R в последовательности: $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 > \text{OCH}_3 > \text{Alk} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2\text{Cl} \sim \text{H} \sim \text{C} \equiv \text{CH} > \text{I} \sim \text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{CF}_3$. В этом ряду возрастают электроноакцепторные свойства заместителей, которые могут быть охарактеризованы σ_π -константами Гаммета. Параметр $\Delta\nu_{O-H}$ фенола для производных нафталина практически совпадает с таковым для соответствующих производных бензола ¹³²⁻¹³⁴.

Возможность повышения кратности связи $\text{Э}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Э}-\text{C}=\text{C}$, $\text{Э}-\text{C} \equiv \text{C} (\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ за счет $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия частично рассмотрена в ^{43, 140}. При сопоставлении электронодонорной способности кремнийсодержащих производных бензола и их углеродных аналогов (табл. 11, соединения №3 и 15, 4 и 16) видно, что значения $\Delta\nu_{O-H}$ фенола для арилсиланов ниже. Это указывает на наличие эффекта $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в фрагменте $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$.

В ненасыщенных углеводородах наиболее слабо связанные электроны находятся на молекулярных π -орбиталях. Поэтому олефины относят

ТАБЛИЦА 11

Значения параметра $\Delta\nu_{O-H}$ в ИК-спектрах Н-комплексов производных бензола C_6H_5X (электроноакцептор — фенол)¹⁴²

№№ п. п.	X	$\Delta\nu_{O-H}, \text{см}^{-1}$	№№ п. п.	X	$\Delta\nu_{O-H}, \text{см}^{-1}$
1	$N(C_2H_5)_2$	83	9	H	49
2	OCH_3	62	10	I	39
3	$C(CH_3)_3$	61	11	Br	38
4	$CH(CH_3)_2$	59	12	Cl	35
5	CH_3	58	13	F	30
6	C_6H_5	52	14	CF_3	28
7	CH_2Cl	49	15	$Si(CH_3)_3$	55
8	$C\equiv CH$	49	16	$SiH(CH_3)_2$	50

ся к числу π -оснований. Основные закономерности межмолекулярной ассоциации олефинов с фенолом и *n*-фторфенолом изучены в ^{131, 133, 134, 135}. Электронодонорная способность олефинов возрастает при увеличении числа алкильных заместителей, присоединенных к sp^2 -гибридизованному атому углерода (табл. 12, соединения № 1—5). Характер изменения

ТАБЛИЦА 12

Значения параметра $\Delta\nu_{O-H}$ в ИК-спектрах Н-комплексов (электроноакцептор — фенол)

№№ п. п.	Электронодонор	$\Delta\nu_{O-H}, \text{см}^{-1}$	Ссылки
1	$RCH=CH_2$ *	65	135
2	$RCH=CHR$ *	90	135
3	$R_2C=CH_2$ *	100	135
4	$R_2C=CHR$ *	110	135
5	$R_2C=CR_2$ *	125	135
6	$H_2C \begin{matrix} \nearrow HC=CH \\ \searrow H_2C-CH_2 \end{matrix} CH_2$	108	132
7	$(CH_3)_3SiCH=CH_2$	56	144
8	$(CH_3)_3SiCH=CHCH_3$	84	144
9	$(CH_3)_3SiCH=C(CH_3)_2$	116	144
10	$(CH_3)_3SiCH=CHC_6H_5$	57	144
11	$(CH_3)_3SiCH=CHCl$	29	144
12	$(CH_3)_3GeCH=CH_2$	64	144
13	$(CH_3)_3SnCH=CH_2$	67	144

* R=Alk.

параметра $\Delta\nu_{O-H}$ в общем повторяет последовательность изменения потенциалов ионизации ненасыщенных углеводородов. Действительно, при накоплении числа алкильных заместителей у двойной связи потенциалы ионизации олефинов уменьшаются; потенциалы ионизации циклических олефинов значительно ниже по сравнению с потенциалами ионизации их линейных аналогов ^{136, 137}.

Отмеченные особенности влияния заместителей на величину электронной плотности на двойной связи, имеют место и для винильных производных элементов подгруппы кремния. Увеличение числа метильных групп, присоединенных к sp^2 -гибридизованному углеродному атому, сопровождается аддитивным возрастанием $\Delta\nu_{O-H}$ (табл. 12, соединения

№ 7—9). Введение электроакцепторных заместителей (фенильная группа, атом водорода, галогены; см. табл. 12, соединения № 7, 10, 11) приводит к уменьшению π -электронной плотности на двойной связи. Электронодонорная способность производных, имеющих фрагменты $\text{Э}-\text{C}=\text{C}$, где $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, увеличивается в последовательности $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ (табл. 12, соединения № 7, 12, 13). Эта последовательность отличается от ряда электроотрицательности элементов Э, что указывает на наличие мезомерных эффектов в металлоорганических производных этилена ($d_\pi-p_\pi$ -взаимодействие). Эффект $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия имеет максимальную величину в кремнийсодержащих производных. Это также следует из сопоставления значений $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ для винилсиланов и родственных соединений углерода (см., например, табл. 12, соединения № 1 и 7, 2 и 8).

Фенол образует Н-связь также с производными циклопропана, которые ведут себя во многих отношениях подобно соединениям с двойной связью¹³⁸. Для производных циклопропана наблюдаются меньшие значения параметра $\Delta\nu$, чем для алкилбензолов и моноолефинов ($\sim 40 \text{ см}^{-1}$). Низкая электронодонорная способность производных циклопропана объясняется, вероятно, сравнительно высокими потенциалами ионизации (10—9,7 эв) этих соединений¹³⁸. Производные ацетиленов, напротив, проявляют более сильные электронодонорные свойства по сравнению с замещенными олефинами и алкилбензолами^{131, 135, 139}. Так, значение $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ фенола для бутилацетилена по данным¹³⁹ составляет 90 см^{-1} и увеличивается до 137 см^{-1} при замене второго атома водорода на этильную группу.

Производные фурана и тиафена при образовании Н-связи также выступают как π -основания^{133, 141, 143}. Очевидно, что величина электронной плотности на фурановом и тиафеновом кольцах существенным образом зависит от природы заместителей. Данные, представленные в табл. 13, убедительно подтверждают это. Введение метильных групп значительно повышает электронодонорную способность фурана и тиафена (табл. 13, соединения № 1—3, 4—6). Замещение атомов водорода хлором приводит к понижению значений $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ (табл. 13, соединения № 4, 7—9). Сопоставление значений $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ для кремнийорганических производных и их углеродных аналогов указывает на то, что электронные эффекты сильных заместителей складываются из индуктивного эффекта и эффекта $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в связи $\text{Si}-\text{тиенил}$ (табл. 13, соединения № 5 и 10, 6 и 11, 6 и 12).

III. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРАХ Н-КОМПЛЕКСОВ

Способность атома водорода фрагмента АН образовывать Н-связь АН...Х зависит как от типа электронодонора Х, так и от природы атома А. Если А — это атом углерода, образование Н-связи сопровождается лишь небольшим изменением частоты валентного колебания $\Delta\nu_{\text{C-H}}$ ^{145—151}. Производные ацетиленов самоассоциированы посредством Н-связи с участием группы $\equiv\text{CH}$ и π -электронного облака тройной связи; самоассоциация приводит к смещению $\nu_{\equiv\text{CH}}$ на $\sim 10\text{—}15 \text{ см}^{-1}$ для алкилацетиленов и на $\sim 22 \text{ см}^{-1}$ для фенилацетилена. Изменение частоты валентного колебания $\Delta\nu_{\equiv\text{CH}}$ фенилацетилена удобно использовать в качестве меры электронодонорной способности карбонильных соединений^{66, 152}. Электроакцепторная способность производных ацетиленов изучалась также с использованием в качестве оснований N,N-диметилацетамида, N,N-диметилформамида и эфира^{139, 153}. Введение электроотрицательных заместителей приводит к увеличению электроакцепторной способности

атома водорода группы $\equiv\text{CH}$. Так, при замене *n*-бутильной группы на фенильную значение $\Delta\nu_{\equiv\text{CH}}$ в диметилацетамиде возрастает от 74 до 91 см^{-1} ¹³⁹. При изучении ИК-спектров производных ацетилена типа $\text{R}_3\text{ЭC}\equiv\text{CH}$ (Э — элемент IVб группы) в электронодонорных растворителях показано, что соединения кремния и олова образуют более прочные Н-комплексы по сравнению с производными углерода^{154, 155, 157}. Причиной этого является внутримолекулярное взаимодействие между π -электронами тройной связи и вакантными *d*-орбиталями элементов подгруппы кремния. Данные по электроноакцепторной способности ука-

ТАБЛИЦА 13

Значения параметра $\Delta\nu_{\text{O—H}}$ в ИК-спектрах Н-комплексов (электроноакцептор — фенол)

№ п. п.	Электронодонор	$\Delta\nu_{\text{O—H}}$ см^{-1}	Ссылки
1	Фуран	48	133
2	2-Метилфуран	66	133
3	2,5-Диметилфуран	82	133
4	Тиофен	52	133
5	2-Метилтиофен	64	133
6	2,5-Диметилтиофен	74	133
7	2-Хлортиофен	39	143
8	2,5-Дихлортиофен	26	143
9	2,3,5-Трихлортиофен	15	143
10	2-Силилтиофен	44	143
11	2,5-Дисилилтиофен	40	143
12	2-Метил-5-силилтиофен	57	143

ТАБЛИЦА 14

Значения параметра $\Delta\nu_{\text{N—H}}$ в ИК-спектрах Н-комплексов (электронодонор — тетрагидрофуран)

№ п. п.	Электроноакцептор	$\Delta\nu_{\text{N—H}}$ см^{-1}	Ссылки
1	Alk_2NH	~20	5
2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	94	15
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ (пиррол)	147	15
4	$\text{AlkNHC}(\text{O})\text{CH}_3$	~100	5
5	$\text{CH}_3\text{NHC}(\text{O})\text{OCH}_3$	139	163
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{O})\text{OCH}_3$	153	163
7	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$	71	162
8	$[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2]_2\text{NH}$	75	47
9	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$	76	47
10	$[(\text{CH}_3)_3\text{HSi}]_2\text{NH}$	82	162

зывают на то, что рассматриваемое взаимодействие уменьшается при увеличении атомного номера элемента подгруппы кремния. На примере кремнийорганических производных ацетилена показано¹⁵⁸, что электроноакцепторные свойства фрагмента $\equiv\text{CH}$ в $\text{R}_3\text{Si—C}\equiv\text{CH}$ зависят от природы заместителей R. Электроноакцепторные заместители у атома кремния увеличивают, а электронодонорные — уменьшают подвижность атома водорода, а следовательно и величину сдвига $\Delta\nu_{\equiv\text{CH}}$.

Рассмотрим данные по электроноакцепторной способности соединений, имеющих фрагмент NH. Первичные амины обладают слабой электроноакцепторной способностью. Поэтому при изучении частот валентных колебаний NH-группы (ν^s и ν^{as}) производных анилина в электронодонорных растворителях (ацетон, эфир, пиридин) в ИК-спектрах зарегистрированы сравнительно небольшие величины параметра $\Delta\nu_{\text{N—H}}$ ^{158–161}. Так, полоса поглощения валентного колебания $\nu_{\text{N—H}}^{as}$ *n*-хлоранилина в ацетоне испытывает низкочастотный сдвиг на 25 см^{-1} . Если атом азота входит в состав гетероциклической системы, величина параметра $\Delta\nu_{\text{N—H}}$ увеличивается (см. табл. 14, соединения № 1–3). Поэтому, в частности, пиррол широко используется в качестве электроноакцептора при изучении электронодонорной способности органических соединений^{15, 57, 61, 85}.

Как видно из табл. 14, электроноакцепторная способность атома водорода фрагмента NH весьма существенно зависит от природы двух заместителей, связанных с атомом азота. При увеличении электроноакцепторных свойств заместителей (табл. 14, соединения № 1–6) значения $\Delta\nu_{\text{N—H}}$ возрастают. Поэтому параметр $\Delta\nu_{\text{N—H}}$ является чувствительным индикатором электронных эффектов заместителей и может быть

использован для изучения тонких деталей изменения этих эффектов, например, при переходе от производных углерода к производным элементам подгруппы кремния^{47, 48, 51, 162}. Электроноакцепторная способность силанов, так же как и аминов, зависит от природы радикалов у атома кремния, т. е. от индуктивного эффекта силильных групп (см. табл. 14, соединения № 7—10). Электронные эффекты кремнийорганических заместителей в отличие от алкильных групп складываются не только из индуктивного эффекта, но также из эффекта $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в связи Si—N. Поэтому группы R_3Si становятся электроноакцепторами, а подвижность атома водорода в производных $(R_3Si)_2NH$ заметно выше, чем во вторичных аминах (табл. 14, соединения № 1, 7, 10).

Значения $\Delta\nu_{N-H}$ являются также источником информации о других слабых внутримолекулярных взаимодействиях в элементоорганических соединениях, например, об α -эффекте¹⁶³. Этот эффект может иметь место в соединениях с фрагментом Э—CH₂—X (Э-элемент подгруппы кремния или другой атом, имеющий вакантные орбитали; X— атом, имеющий неподеленные электронные пары) и представляет собой внутримолеку-

лярную координацию, например, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \cdots \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{R} \end{array} \end{array}$.

В амидах и аминах, содержащих группировки типа $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{N(R)H} \end{array}$, электроноакцепторная способность атома водорода группы NH зависит от электронных эффектов заместителей R, связанных с атомом азота (I-эффект, p, π -сопряжение, α -эффект)¹⁶³. Величина α -эффекта зависит от природы заместителей R. В случае $R = \text{Alk}$ α -эффект имеет максимальную величину; для $R = C_6H_5$ уменьшается из-за конкуренции с эффектом p, π -сопряжения; при $R = C(O)OCH_3$ α -эффект отсутствует.

По спектроскопическому изучению образования H-связи с участием OH-групп и различных электронодоноров выполнено большое число исследований^{12, 15, 67, 96, 106, 164—178}. Электроноакцепторная способность увеличивается при введении в молекулу электроноакцепторных заместителей. Так, сдвиг частоты $\Delta\nu_{O-H}$ валентного колебания связи O—H в ИК-спектре тетрафторпропанола, растворенного в ацетоне, составляет 165 см^{-1} , тогда как соответствующий сдвиг для пропанола равен только 110 см^{-1} ⁶⁷. Электроноакцепторная способность хлорзамещенных спиртов возрастает по мере накопления числа атомов хлора в молекуле^{168, 169}. Однако электронодонорная способность спиртов при этом уменьшается, что вызывает понижение самоассоциации хлорсодержащих спиртов. Так, для $(CCl_3)_2CHOH$ полоса валентного колебания ν_{O-H} , отвечающая ассоциату, образованному посредством межмолекулярной H-связи, не наблюдается даже при концентрации спирта около 2 моль/л.

Электроноакцепторные свойства производных фенола регулируются в широком диапазоне варьированием природы заместителей, находящихся в ароматическом кольце^{171—173}. Введение акцепторных заместителей в *пара*-положение фенола увеличивает подвижность атома водорода OH-группы. Для фенола значение $\Delta\nu_{O-H}$ в диэтилсульфиде составляет 256 см^{-1} , для *n*-хлорфенола увеличивается до 280 см^{-1} ¹⁰⁵.

Частота валентного колебания связи S—H при образовании H-связи изменяется мало. Поэтому долгое время считалось, что самоассоциация соединений, осуществляющаяся за счет образования H-связи типа S—H ... S, отсутствует. Однако впоследствии наличие H-связей этого типа было доказано и изучены некоторые закономерности образования таких H-комплексов; зависимость электроноакцепторной способности SH-группы в *пара*-замещенных тиофенолах от природы заместителей¹⁷⁹;

наличие Н-связи типа $S-H \dots S$ в алифатических тиолах и $S-H \dots S$ и $S-H \dots \pi$ в бензотиолах и α -толуолтиолах¹⁸⁰; образование Н-связи меркаптанов RSH с аминами, эфирами и тиоэфирами¹⁰¹. Сравнение электроакцепторной способности групп OH и SH при образовании межмолекулярной Н-связи показало, что водород в тиокислотах имеет меньшую подвижность^{181, 182}. По-видимому, большее экранирование протона в SH -группе обусловлено более диффузным характером орбиталей внешних электронов атома серы по сравнению с внешними орбиталями атома кислорода¹⁸².

Образование Н-комплексов элементоорганическими соединениями IVб группы впервые исследовано в^{140, 183-185} на примере спиртов типа

ТАБЛИЦА 15
Значения параметра $\Delta\nu_{O-H}$ в ИК-спектрах Н-комплексов
(электронодонор — тетрагидрофуран)

№№ п.п.	Электроакцептор	$\Delta\nu_{O-H}$, см ⁻¹	Ссылки
1	$(C_6H_5)_3COH$	208	140
2	$(C_6H_5)_3SiOH$	338	140
3	$(C_6H_5)_3GeOH$	211	140
4	$(C_6H_5)_3CCH_2OH$	140	187
5	$(C_6H_5)_3SiCH_2OH$	160	187
6	$(C_6H_5)_3GeCH_2OH$	170	187
7	$(C_6H_5)_3CCH_2CH_2OH$	165	187
8	$(C_6H_5)_3SiCH_2CH_2OH$	155	187
9	$(C_6H_5)_3GeCH_2CH_2OH$	160	187
10	$(C_6H_5)_3COOH$	330	190
11	$(C_6H_5)_3SiOOH$	408	190
12	$(C_6H_5)_3GeOOH$	335	190
13	$(C_6H_5)_3SnOOH$	258	190

$R_3\dot{E}OH$ и $(C_6H_5)_3\dot{E}OH$, где \dot{E} — элемент подгруппы кремния. В качестве электронодоноров использовались диэтиловый эфир, мезитилен и тетрагидрофуран. Силанолы по сравнению с соответствующими карбинолами обнаруживают значительно большие значения $\Delta\nu_{O-H}$ (табл. 15, соединения № 1—3). Ряд уменьшения электроакцепторных свойств спиртов в зависимости от элемента \dot{E} ($Si > Ge \sim C > Pb \sim Sn$) не согласуется с рядом электроотрицательности этих элементов. Принимая во внимание только индуктивный эффект, следовало ожидать, что наибольшую электроакцепторную способность будут проявлять карбинолы и германола. На основании этих данных был сделан вывод^{140, 183-185} о наличии в фрагментах $\dot{E}-O$ $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия, уменьшающегося при варьировании \dot{E} в ряду $Si > Ge > Sn > Pb$. Большая электроакцепторная способность винилацетиленовых силанолов по сравнению с их углеродными аналогами также объясняется $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействием между атомами кислорода и кремния⁹⁶. Большая электроакцепторная способность силантиолов по сравнению с соответствующими тиолами обусловлена делокализацией неподеленной электронной пары атома серы на $3d$ -орбитали атома кремния, что увеличивает подвижность атома водорода фрагмента $Si-S-H$ ¹⁸⁶.

Электроакцепторная способность атома водорода в исследуемых соединениях уменьшается в ряду $(C_6H_5)_3SiSH \gg C_6H_5SH > (CH_3)_3SiSH > (C_6H_5)_3CSH > (CH_3)_3CSH$. Этот ряд аналогичен ряду уменьшения подвижности водорода группы в кислородсодержащих соединениях: $(C_6H_5)_3SiOH \gg C_6H_5OH > (CH_3)_3SiOH > (C_6H_5)_3COH$ ¹⁸⁴. В серии спиртов $(C_6H_5)_3\dot{E}CH_2OH$ на основании значений электроотрицательности эле-

ментов IVб группы Э можно было ожидать, что наибольшую электроноакцепторную способность будет иметь карбинол. Экспериментально наблюдается иной ряд изменения электроноакцепторной способности спиртов: $(C_6H_5)_3GeCH_2OH > (C_6H_5)_3SiCH_2OH > (C_6H_5)_3CCH_2OH$ (табл. 15, соединения 4—6). Этот факт, по-видимому, может быть объяснен наличием внутримолекулярной координации типа $(p \rightarrow d)\sigma$ — между атомами кислорода и германия благодаря существованию вакантных $4d$ -орбиталей у последнего. В кремниевом производном этот эффект выражен в меньшей степени, а в углеродном вообще отсутствует. На подвижность атома водорода в спиртах $(C_6H_5)_3\dot{E}CH_2CH_2OH$ ¹⁸⁷ природа элемента Э практически не оказывает влияния, так как индуктивный эффект групп $(C_6H_5)_3\dot{E}CH_2CH_2$ при варьировании Э изменяется незначительно (см. табл. 15, соединения № 7—9). Внутримолекулярная координация в данных соединениях, по-видимому, отсутствует.

Авторы работ^{91, 188} при изучении электроноакцепторных свойств кремнийсодержащих спиртов $(CH_3)_3Si(CH_2)_nOH$ и $R(CH_3)_2Si \cdot CH_2OH$ ($n = 1-4$, $R = C_2H_5$, C_6H_5) пришли к выводу об отсутствии в этих соединениях внутримолекулярного взаимодействия между атомами кислорода и кремния. Но в соединениях $C_6H_5(CH_3)_2Si(CH_2)_nOH$ ($n = 1, 2$) и $(C_6H_5)_3SiCH_2OH$ внутримолекулярное взаимодействие имеет место¹⁸⁸. По-видимому, этим взаимодействием является образование внутримолекулярной H-связи, так как в углеродных аналогах данный эффект выражен в большей степени.

При сопоставлении электроноакцепторной способности кремнийорганических гидроперекисей, карбинолов, силанолов и органических гидроперекисей получены следующие ряды¹⁸⁹: $R_3COH < R_3SiOH$, $R_3COH < R_3COOH$, $(CH_3)_3EOH < (C_6H_5)_3EOH$ ($E = C, Si$); $R_3SiOH < R_3SiOOH$, $(CH_3)_3SiOOH < (C_6H_5)_3SiOOH$, $R_3COOH < R_3SiOOH$ ($R = CH_3$, C_6H_5). Полученные данные свидетельствуют о наличии эффекта $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в связи Si—O.

Электроноакцепторная способность гидроперекисей $(C_6H_5)_3EOOH$ ($E = C, Si, Ge, Sn$) уменьшается в ряду $(C_6H_5)_3SiOOH > (C_6H_5)_3 \cdot GeOOH > (C_6H_5)_3COOH > (C_6H_5)_3SnOOH$ (табл. 15, соединения № 10—13). Это приводит к ряду электроотрицательности элементов IV группы $Si > Ge > C > Sn$, отличающемуся от электроотрицательности этих элементов в отсутствие эффектов сопряжения $C > Ge > Si \approx Sn$ ¹⁹¹. Такое несоответствие между рядами электроотрицательности объясняется эффектом $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия, уменьшающимся в последовательности $Si > Ge > Sn$.

* *
*

Таким образом, наиболее легко экспериментально определяемый из ИК-спектра параметр $\Delta\nu$ является вместе с тем достаточно информативным как при качественной оценке слабых эффектов заместителей в молекулах партнеров по H-связи, так и при полуэмпирическом изучении эффектов с использованием системы Тафта — Гаммета. Этот метод изучения внутримолекулярных взаимодействий отнюдь не исчерпал себя при исследовании органических соединений; по-видимому, в будущем будет создана количественная теория, связывающая параметр $\Delta\nu$ с факторами молекулярного строения. Простота и наглядность метода обуславливают перспективность его применения для изучения элементоорганических соединений, недостаточная разработка теории химической связи в которых нередко ограничивает использование сложных методов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», М., 1964.
2. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», М., 1971.
3. А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, Ж. прикл. спектр, 11, 828 (1969).
4. А. В. Иогансен, Теор. и exper. химия, 7, 302, 312 (1971).
5. В. А. Терентьев, Термодинамика водородной связи, Изд. Саратовского ун-та, 1973.
6. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, Т. И. Перепелкова, Успехи химии, 45, 1568 (1976).
7. В. М. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., 5, 839, 1937.
8. Н. Д. Соколов, Водородная связь, Изд. АН СССР, М., 1964.
9. T. Gramstad, W. J. Fuglevik, Acta Chem. Scand., 16, 1369 (1962).
10. M. D. Joesten, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 84, 3817 (1962).
11. G. Aksnes, T. Gramstad, Acta Chem., Scand., 14, 1485 (1960).
12. T. Gramstad, Spectrochim. Acta, 19, 497 (1963).
13. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
14. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовского ун-та, 1966.
15. L. J. Bellamy, R. J. Pace, Spectrochim. Acta, 25A, 319 (1969).
16. R. S. Drago, T. D. Epley, J. Am. Chem. Soc., 91, 2883 (1969).
17. D. P. Eyman, R. S. Drago, Там же, 88, 1617 (1966).
18. K. F. Purcell, J. A. Stikeleather, S. D. Brunk, Там же, 91, 4019 (1969).
19. K. F. Purcell, J. A. Stikeleather, S. D. Brunk, J. Molec. Spectrosc., 32, 202 (1969).
20. K. F. Purcell, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 89, 2874 (1967).
21. S. Searles, M. Tamres, E. M. Leighty, D. W. Mohrman, Там же, 76, 3983 (1954).
22. S. Searles, M. Tamres, F. Block, A. Quarterman, Там же, 78, 4917 (1956).
23. T. Gramstad, Acta Chem. Scand., 16, 807 (1962).
24. T. Gramstad, S. J. Snaprud, Там же, 14, 999 (1962).
25. T. Kitao, C. H. Jarboe, J. Org. Chem., 32, 407 (1967).
26. Н. Н. Чипанина, Ю. Л. Фролов, Н. А. Казакова, Е. С. Долинина, Г. Г. Скворцова, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 216, 371 (1974).
27. Н. Н. Чипанина, Н. А. Казакова, Л. А. Шестова, Е. С. Долинина, Г. Г. Скворцова, Ю. Л. Фролов, Ж. прикл. спектр, 23, 97 (1975).
28. G. Lichtfus, F. Lemaire, Th. Zeegers-Huyskens, Spectrochim. Acta 28A, 2069, 2081 (1972).
29. W. W. Brandt, J. Chojnowski, Там же, 25A, 1639 (1969).
30. J. Chojnowski, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Chim., 1970, 18, 309, 317.
31. Л. М. Энштейн, Л. Д. Ашкинадзе, С. О. Горелик, Н. П. Гамбарян, Д. А. Бочвар, Л. А. Казыцина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 65.
32. З. С. Титова, С. А. Флегонтов, О. А. Раевский, В. И. Минкин, Ю. П. Китаев, ДАН СССР, 199, 117 (1971).
33. P. von R. Schleyer, A. Allerhand, J. Am. Chem. Soc., 84, 1322 (1962).
34. A. Allerhand, P. von R. Schleyer, Там же, 85, 866 (1963).
35. S. S. Mitra, J. Chem. Phys., 36, 3286 (1962).
36. Н. Б. Куплетская, В. Н. Калинин, Л. А. Казыцина, Ж. орг. химии, 10, 2594 (1974).
37. B. B. Wayland, R. H. Gord, Inorg. Chem., 5, 154 (1966).
38. K. Igarashi, F. Watari, K. Aida, Spectrochim. Acta, 25A, 1743 (1969).
39. T. M. Barakat, J. Nelson, S. M. Nelson, A. D. E. Pullin, Trans. Faraday Soc., 65, 41 (1969).
40. S. Stankovsky, S. Kovac, M. Dandarova, M. Livar, Tetrahedron, 29, 1825 (1973).
41. E. W. Abel, D. A. Armitage, G. R. Willey, Trans. Faraday Soc., 60, 1257 (1964).
42. E. W. Abel, D. A. Armitage, D. B. Brady, Там же, 62, 3459 (1966).
43. C. J. Attridge, Organometal. Chem. Rev., A, 5, 323 (1970).
44. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Успехи химии, 41, 828 (1972).
45. J. I. Musher, Angew. Chem. Int., Edit., 8, 54 (1969).
46. J. Mack, C. H. Yoder, Inorg. Chem., 8, 278 (1969).
47. M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 3062 (1968).
48. Z. Pacl, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, V. Bazant, Там же, 36, 1682 (1971).
49. Z. Pacl, M. Jakoubkova, Z. Papouskova, V. Chvalovsky, Там же, 36, 1588 (1971).
50. Z. Pacl, M. Jakoubkova, R. Rericha, V. Chvalovsky, Там же, 36, 2181 (1971).
51. J. Plazanet, F. Meiras, A. Marchand, J. Valade, Bull. soc. chim. France, 1967, 1920.
52. J. Reijhou, J. Hettflejs, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 37, 3054 (1972).
53. D. Seyferth, A. W. Dow, H. Menzel, J. Am. Chem. Soc., 90, 1080 (1968).
54. Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, Е. Е. Шестаков, А. Е. Пестунович, Ж. общ. химии, 41, 2218 (1971).

55. V. Fialova, V. Bazant, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun, 38, 3837 (1973).
56. E. Popowski, G. Zinger, H. Kelling, Z. Chem., 14, 289 (1974).
57. L. J. Bellamy, R. J. Pace, Spectrochim. Acta, 19, 1831 (1963).
58. T. Gramstad, H. J. Storesund, Там же, 26A, 426 (1970).
59. R. West, D. L. Powell, M. K. T. Lee, L. S. Whatley, J. Am. Chem. Soc., 86, 3227 (1964).
60. V. Engelhardt, H. Kriegsmann, Z. anorg. allgem. Chem., 336, 286 (1965).
61. K. Ulbricht, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun, 33, 1693 (1968).
62. R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, J. Am. Chem. Soc., 761 (1961).
63. A. Kankaanpera, Acta Chem. Scand., 23, 1723 (1969).
64. Н. И. Шергина, А. Н. Мирсков, Э. Ф. Зорина, С. Г. Шевченко, А. С. Атавин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2427.
65. А. Е. Луцкий, А. А. Ахтырская, В. Н. Конельская, Ж. общ. химии, 42, 1827 (1972).
66. A. W. Baker, G. H. Harris, J. Am. Chem. Soc., 82, 1923 (1960).
67. S. Singh, A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, Trans. Faraday Soc., 62, 1056 (1966).
68. T. Gramstad, Spectrochim. Acta, 26A, 741 (1970).
69. J. Ekrene, T. Gramstad, Там же, 28A, 2465 (1972).
70. S. Searles, M. Tamres, J. Am. Chem. Soc., 73, 3704 (1951).
71. M. Tamres, S. Searles, Jr., Там же, 81, 2100 (1959).
72. S. Searles, M. Tamres, G. Barrow, Там же, 75, 71 (1953).
73. T. Gramstad, W. J. Fuglevik, Spectrochim. Acta, 21, 343, 503 (1965).
74. C. A. L. Tilgueziras, J. E. Huheey, J. Org. Chem., 41, 49 (1976).
75. И. М. Гинзбург, в сб. Оптика и спектроскопия, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 237.
76. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, Ж. общ. химии, 44, 1062 (1974).
77. Б. А. Трофимов, Н. И. Шергина, С. Е. Коростова, Э. И. Косицына, О. Н. Вылегжанин, Н. А. Недоля, М. Г. Воронков, Реакц. способн. орган. соед., 8, 1047 (1971).
78. М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, Успехи химии, 45, 2253 (1976).
79. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Ж. структ. химии, 5, 482 (1964).
80. R. H. Baney, K. J. Lake, R. West, L. S. Whatley, Chem. and Ind., 1959, 1129.
81. M. Horak, V. Bazant, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun, 25, 2822 (1960).
82. Н. В. Страшникова, Н. И. Шергина, О. Г. Ярош, М. Г. Воронков, Ж. общ. химии, 46, 1786 (1976).
83. G. A. Gibbon, J. T. Wang, C. H. Van Dyke, Inorg. Chem., 6, 1989 (1967).
84. V. Chvalovsky, M. Jakoubkova, J. Surcek, Coll. Czech. Chem. Commun, 36, 2378 (1971).
85. A. Marchand, J. Mendelsohn, M. Lebedeff, J. Valade, J. Organomet. Chem., 17, 379 (1969).
86. N. A. Matwiyoff, R. S. Drago, Там же, 3, 393 (1965).
87. С. Н. Борисов, Н. П. Тимофеева, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Казан, Н. В. Козлова, Ж. общ. химии, 42, 382, 873 (1972).
88. Э. Я. Лукевиц, В. А. Игнатова, И. Ф. Ковалев, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2431.
89. M. Giesten, Carnegie Techn., 32, 27 (1967).
90. N. I. Sergina, M. G. Voronkov, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun, 39, 1740 (1974).
91. J. Pola, V. Bazant, V. Chvalovsky, Там же, 37, 3885 (1972).
92. J. Pola, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Там же, 40, 2963 (1975).
93. J. Pola, V. Chvalovsky, Там же, 38, 1674 (1973).
94. J. Pola, J. Schrame, V. Chvalovsky, Там же, 38, 3158 (1973).
95. A. Jean, M. Lequan, Compt. rend., 273C, 1662 (1971).
96. Н. И. Шергина, Н. Н. Чипанина, Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2037.
97. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. Н. Чипанина, Н. В. Комаров, Применение молекулярной спектроскопии в химии, «Наука», М., 1966, стр. 180.
98. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, Г. Я. Зуева, Изв. АН СССР, сер. хим., 10, 2329 (1971).
99. С. Е. Скобелева, А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Г. Я. Зуева, Г. В. Липатова, ДАН СССР, 210, 122 (1973).
100. С. Е. Скобелева, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, А. Н. Егорочкин, В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, А. Н. Сунин, Н. В. Яблокова, Ж. общ. химии, 43, 1514 (1973).
101. М. О. Буланин, Г. С. Денисов, Р. А. Пушкина, Оптика и спектр., 6, 754 (1959).
102. И. В. Зуйка, Ю. А. Банковский, Успехи химии, 42, 39 (1973).
103. R. West, D. L. Powell, L. S. Whatley, M. K. T. Lee, P. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 84, 3221 (1962).
104. И. М. Гинзбург, Оптика и спектр, 17, 57 (1964).
105. G. C. Vogel, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 92, 5347 (1970).
106. А. Е. Луцкий, Л. П. Батракова, Л. А. Федотова, Ж. общ. химии, 42, 1820 (1972).

107. А. Е. Луцкий, Л. П. Батракова, Л. А. Федотова, И. К. Ковалев, Ж. прикл. спектр., 17, 138 (1972).
108. E. W. Abel, D. A. Armitage, S. P. Tyjfield, J. Chem. Soc., A, 1967, 554.
109. А. Н. Егорочкин, М. Н. Бочкарев, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, ДАН СССР, 198, 96 (1971).
110. С. Г. Шевченко, Э. И. Бродская, Ю. Л. Фролов, А. М. Склянова, Р. Г. Мирсков, М. Г. Воронков, Ж. общ. химии, 44, 1925 (1974).
111. T. Gramstad, Acta Chem. Scand., 15, 1337 (1961).
112. T. Gramstad, Q. Mundheim, Spectrochim. Acta, 28A, 1405 (1972).
113. О. А. Раевский, Ф. Г. Хаметов, Ю. А. Донская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 513.
114. О. Е. Раевская, Р. А. Черкасов, Г. А. Кутырев, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 44, 746 (1974).
115. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якишин, Л. А. Федорова, Н. А. Любосветова, ДАН СССР, 219, 1123 (1974).
116. Л. В. Аввакумова, Р. Р. Шагидуллин, И. А. Ламанова, В. С. Гамаюрова, З. Г. Дайнеко, Ж. прикл. спектр., 23, 177 (1975).
117. T. Gramstad, Spectrochim. Acta, 19, 829 (1963).
118. Р. Р. Шагидуллин, И. П. Липатова, Л. И. Вачугова, С. А. Самарцева, ДАН СССР, 202, 617 (1972).
119. Р. Р. Шагидуллин, С. В. Изосимова, И. А. Ламанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2778.
120. P. J. Krueger, H. D. Mettee, Canad. J. Chem., 42, 288, 326, 340 (1964).
121. D. A. K. Jones, J. G. Watkinson, J. Chem. Soc., 1964, 2366.
122. M. Jakoubkova, Z. Papouskova, J. Pola, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 42, 2798 (1977).
123. Г. Г. Перкампус, в кн. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969, стр. 257.
124. M. Tamres, J. Am. Chem. Soc., 74, 3375 (1952).
125. M. R. Basila, J. Chem. Phys., 35, 1151 (1961).
126. M. R. Basila, E. L. Saier, L. R. Consins, J. Am. Chem. Soc., 87, 1665 (1965).
127. D. Cook, J. Chem. Phys., 25, 788 (1956).
128. G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, J. Am. Chem. Soc., 83, 4581 (1961).
129. R. S. Drago, N. O. Bryan, G. C. Vogel, Там же, 92, 3924 (1970).
130. K. Szczepaniak, M. Falk, Spectrochim. Acta, 26A, 883 (1970).
131. R. West, J. Am. Chem. Soc., 81, 1614 (1959).
132. Z. Yoshida, E. Osawa, Там же, 87, 1467 (1965).
133. Z. Yoshida, E. Osawa, Там же, 88, 4019 (1966).
134. Z. Yoshida, N. Ishibe, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3254, 3259, 3263 (1969).
135. L. P. Kuhn, R. E. Bowman, Spectrochim. Acta, 23A, 189 (1967).
136. Э. Стрейтаузер, в сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 9.
137. В. И. Веденев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, М., 1962.
138. Z. Yoshida, N. Ishibe, H. Kuzumoto, J. Am. Chem. Soc., 91, 2279 (1969).
139. R. West, C. S. Kraihanzel, Там же, 83, 765 (1961).
140. R. West, R. H. Baney, D. L. Powell, Там же, 82, 6269 (1960).
141. B. Castagna, M. Gomel, Bull. soc. chim. France, 1969, 2691.
142. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, Н. А. Притула, Е. А. Чернышев, Ж. общ. химии, 42, 904 (1972).
143. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, Е. А. Чернышев, В. И. Савушкина, О. В. Кузьмин, Химия гетероцикл. соед., 1972, 1057.
144. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Ж. общ. химии, 42, 643 (1972).
145. R. E. Kagarise, Spectrochim. Acta, 19, 629 (1963).
146. И. М. Арефьев, В. И. Малышев, Оптика и спектр., 13, 206 (1962).
147. В. Е. Борисенко, Д. Н. Щепкин, Там же, 29, 46 (1970).
148. Г. С. Денисов, Оптика и спектр., 11, 428 (1961).
149. K. C. James, P. R. Noyce, Spectrochim. Acta, 27A, 691 (1971).
150. J. C. Lasseques, J. C. Corunt, P. V. Huong, Y. Grenie, Там же, 27A, 73 (1971).
151. A. Allerhand, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 85, 1715 (1963).
152. D. Cook, J. Am. Chem. Soc., 80, 49 (1958).
153. J. C. D. Brand, G. Eglinton, J. F. Morton, J. Chem. Soc., 1960, 2526.
154. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров, Оптика и спектр., 16, 46 (1964).
155. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Т. И. Ермолаева, Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1565.
156. Р. А. Богаткин, О. В. Свердлова, В. А. Гиндин, Ж. общ. химии, 41, 2220 (1971).

157. Е. А. Гаспилович, К. В. Жукова, Д. Н. Шигорин, О. Г. Ярош, И. С. Акнурин, Оптика и спектр., 29, 41 (1970).
158. Е. Л. Жукова, И. И. Шманько, Там же, 25, 500 (1968).
159. E. A. Cutmore, H. F. Hallam, Trans. Faraday Soc., 58, 1 (1962).
160. K. B. Whetsel, W. E. Robertson, M. W. Krell, Analyt. Chem., 32, 1281 (1960).
161. V. C. Farmer, R. H. Thomson, Spectrochim. Acta, 16, 559 (1960).
162. С. Е. Скобелева, А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Д. Я. Жинкин, Г. Н. Мальнова, М. М. Моргунова, Ж. В. Гориславская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 644.
163. А. Н. Егорочкин, С. Е. Скобелева, Е. И. Севастьянова, И. Г. Косолапова, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, А. Д. Кирилин, Ж. общ. химии, 46, 1795 (1976).
164. E. D. Becker, Spectrochim. Acta, 17, 436 (1961).
165. J. E. Gordon, J. Org. Chem., 36, 738 (1961).
166. Л. Сингурел, Л. А. Игнатъева, Оптика и спектр., 24, 535 (1968).
167. Е. А. Луцкий, Я. А. Шустер, В. А. Гранжан, П. М. Зайцев, Ж. прикл. спектр., 16, 673 (1972).
168. А. К. Хайретдинова, И. С. Перельгин, Оптика и спектр., 24, 926 (1968).
169. И. С. Перельгин, М. А. Климчук, Там же, 29, 37 (1970).
170. С. М. Петров, В. С. Пилюгин, Ж. прикл. спектр., 15, 3 (1971); 16, 552 (1972).
171. Н. Ф. Педченко, Н. С. Пивненко, Н. Д. Трусович, В. Ф. Лаврушкин, Ж. общ. химии, 44, 2545 (1974).
172. P. Adamek, P. Endrle, Z. Ksandr, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 3539 (1971).
173. И. М. Боховкин, Б. К. Семенов, Ж. общ. химии, 44, 859 (1974).
174. L. J. Bellamy, G. Eglinton, J. F. Morman, J. Chem. Soc., 1961, 4762.
175. L. J. Bellamy, K. J. Morgan, R. J. Pace, Spectrochim. Acta, 22, 535 (1966).
176. М. А. Абрамович, И. М. Гинзбург, Оптика и спектр., 32, 76 (1972).
177. Е. И. Матросов, Е. Н. Цветков, Р. А. Малеванная, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 42, 1695 (1972).
178. A. Theorët, Spectrochim. Acta, 27A, 11 (1971).
179. G. Geiseler, H. Seidel, J. Fruwert, Там же, 29A, 1385 (1973).
180. R. Bicca de Alencastro, C. Sandorfy, Canad. J. Chem., 50, 3594 (1972).
181. И. М. Гинзбург, Л. А. Логинова, ДАН СССР, 156, 1382 (1964).
182. И. М. Гинзбург, Л. А. Логинова, Оптика и спектр., 20, 241 (1966).
183. R. West, R. H. Baney, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 297 (1958).
184. R. West, H. Ronald, R. H. Baney, J. Am. Chem. Soc., 81, 6145 (1959).
185. R. West, R. H. Baney, J. Phys. Chem., 64, 822 (1960).
186. R. M. Salinger, R. West, J. Organomet. Chem., 11, 631 (1968).
187. G. J. Peddle, B. J. Wornow, S. G. McGeachin, Там же, 17, 331 (1969).
188. J. Pola, Z. Papouskova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 1522 (1973).
189. A. Blaschette, B. Bussel, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 4, 175 (1968).
190. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, С. Е. Скобелева, В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, ДАН СССР, 194, 1326 (1970).
191. С. С. Бацапов, Успехи химии, 37, 778 (1968).

Институт химии при Горьковском государственном университете