

УДК 541.67 : 547.245 : 547.258.11

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ π -АКЦЕПТОРНЫХ
ЭФФЕКТОВ В СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ**

A. H. Егорочкин, С. Я. Хоршев

Рассмотрено общее состояние и обобщены данные по изучению π -акцепторных свойств элементов подгруппы кремния Э спектроскопическими методами. Установлено понижение π -акцепторных свойств при увеличении атомного номера элемента Э; прослежена аналогия этих свойств с конъюгационными эффектами в ненасыщенных соединениях углерода. Дано обоснование широко распространенной интерпретации π -акцепторных свойств этих элементов как проявления эффекта $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия.

Библиография — 167 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1687
II. Закономерности проявления π -акцепторных эффектов	1689
III. О природе π -акцепторных эффектов в соединениях элементов подгруппы кремния	1699

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение природы химической связи в соединениях кремния и элементов его подгруппы (Э) представляет не только большой самостоятельный интерес, но имеет также несомненное значение для понимания особенностей химической связи в элементоорганических соединениях непереходных элементов в целом.

Несмотря на теоретическую и практическую значимость данной проблемы (многие из рассмотренных соединений применяются в народном хозяйстве), ряд ее аспектов до сих пор носит дискуссионный характер. К ним прежде всего относится вопрос о механизме π -акцепторного эффекта атомов Э, который наблюдается в фрагментах M—X, где X — атом с неподеленными электронными парами (n — донорный заместитель) или α, β -ненасыщенный углеводородный радикал (π -донорный заместитель), и является одной из причин резкого отличия между свойствами соединений углерода и соединений элементов Э¹⁻⁶. В последние годы интенсивно изучается внутримолекулярное взаимодействие между атомами Э и X, не связанными непосредственной химической связью⁷, которое, очевидно, также является следствием проявления акцепторных свойств атомов Э⁸.

Традиционной интерпретацией π -акцепторных свойств атомов Э является представление о $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействии в фрагментах Э—X, обусловленном наличием у атомов Э вакантных nd -орбиталей⁹. При этом связь Э—X приобретает частично двойной характер; степень двоесвязанности зависит от соотношения донорных свойств X и акцепторных свойств Э. Данные донорно-акцепторных свойств зависят от природы других заместителей, связанных с атомами Э и X^{3, 6}. Гипотеза вакантных nd -орбиталей, по крайней мере качественно, объясняет все свойства

соединений подгруппы кремния, существенно отличающие эти производные от соединений углерода.

Методом квантовой химии доказана принципиальная возможность осуществления $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывания¹⁰⁻¹², а также рассмотрены некоторые его стороны: зависимость интегралов перекрывания p_{π} - и d_{π} -орбиталей от геометрии молекулы^{3, 11}, усиление двоесвязанности при увеличении положительного заряда на центральном элементе Э¹¹. Размер d -орбиталей атома зависит от природы заместителей, связанных с ним¹³. Поэтому, во-первых, атомные d -орбитали могут значительно отличаться от молекулярных d -орбиталей¹⁴, и во-вторых, сложно сделать априорную оценку относительного вклада $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывания для соединений различного строения. Вместе с тем критический анализ данных, полученных с использованием различных квантовохимических методов расчета, показал, что для объяснения природы связи в соединениях непереходных элементов (в частности, в соединениях кремния) необходимо учитывать вклад $3d$ -атомных орбиталей этих элементов¹⁵. Отметим, однако, что существует и противоположная точка зрения¹⁶.

Указанные выше¹⁰⁻¹⁶ и приводимые в обзоре далее квантовохимические данные следует, по-видимому, рассматривать с двух сторон. С одной стороны, участие nd -орбиталей в образовании связей элементами Э вполне возможно. С другой стороны, реальная степень такого участия в ряде случаев столь невелика, что хотя вызываемые ею эффекты и наблюдаются экспериментально, но величина этих эффектов соизмерима с точностью расчетных методов. Поэтому применение методов современной квантовой химии в ряде случаев не дает для изучения подобных эффектов однозначного результата, по изложенным выше причинам представление о $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействии с начала своего возникновения носило отчасти характер рабочей гипотезы.

В последнее десятилетие для объяснения свойств соединений элементов подгруппы кремния наряду с nd -орбитальной гипотезой привлекались иные представления^{17, 18}. Давно известна более существенная роль эффектов сверхсопряжения в элементоорганических соединениях по сравнению с производными углерода¹⁹, что обусловлено большей поляризуемостью связей в элементоорганических соединениях. Однако попытка Питта¹⁷ выдвинуть эффект сверхсопряжения в качестве альтернативы гипотезе о решающей роли $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в кремнийорганических соединениях, поддержанная в некоторых работах (см., например,^{20, 21}), впоследствии фактически была отвергнута ее автором²², который пришел к выводу о важности обоих эффектов: сверхсопряжения и $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия.

В 1969 г. Машер для объяснения акцепторных свойств элементов V—VIII групп периодической системы в их высших валентных состояниях в соединениях с числом лигандов более четырех предложил модель гипервалентных связей¹⁸; на основании этой модели, в частности, было доказано наличие трансаннулярной связи между атомами кремния и азота в силатранах²³. За исключением работы²³, сведения о применении этой гипотезы для изучения соединений подгруппы кремния отсутствуют. Поэтому данную гипотезу также пока нельзя признать эффективной альтернативой представлению о $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействии^{24, 25}.

Таким образом, по вопросу о механизме π -акцепторных свойств атомов Э имеется несколько точек зрения. Не отрицая принципиальной возможности участия d -орбиталей атомов Э в образовании связи, квантовохимические методы в силу своей приближенности пока не дают однозначных выводов о величине d -орбитальных вкладов для конкретных соединений. Наряду с этим в литературе имеется большой материал по

экспериментальному изучению π -акцепторных эффектов атомов Э спектроскопическими методами. Критическое рассмотрение этого материала позволяет сформулировать основные закономерности проявления данных эффектов, которые, как будет показано ниже, не противоречат гипотезе об участии вакантных nd -орбиталей атомов Э в образовании связей $d_{\pi}-p_{\pi}$ -типа. В данном обзоре внимание уделено только тем работам из обширного литературного материала, в которых для изучения π -акцепторных свойств атомов Э применена корректная методика и которые имеют обобщающий характер, а также принципиальное значение для раскрытия темы обзора.

II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ π -АКЦЕПТОРНЫХ ЭФФЕКТОВ

Нам представляется наиболее целесообразным систематизировать литературные данные исходя из типа связей Э—Х. Для обозначения π -акцепторного эффекта элементов подгруппы кремния в обзоре принят термин $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие (аргументы, обосновывающие правомерность использования этого термина, приведены в третьей главе).

1. Связь Э — элемент VII группы

Межатомные расстояния Э—Х (Х — галоген) в галогенпроизводных элементов Э во многих случаях укорочены по сравнению с вычисленными из ковалентных радиусов атомов Э и Х с введением поправки на электроотрицательность этих атомов. Например, для соединений SiF_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 , GeF_4 и SnF_4 экспериментальные²⁶ и вычисленные (приведены ниже в скобках) значения равны соответственно 1,54(1,69); 2,01(2,05); 2,15(2,22); 2,43(2,44); 1,67(1,75) и 1,84(1,94) Å. Подобные факты послужили Броквею и Уолу²⁷, а также Полингу⁹ основой для введения понятия $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения между d -орбиталями кремния и неподеленными электронными парами галогенов. Наблюдаются тенденции к уменьшению расхождения между экспериментальными и вычисленными длинами связей Э—Х в рядах $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$ и $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$; следует, однако, отметить, что анализ величин расхождений осложняется недостаточной точностью экспериментальных и известной неопределенностью вычисленных значений расстояний Э—Х.

Более однозначно двоесвязанность в фрагментах Э—Х доказана спектроскопическими методами и экспериментами по изучению дипольных моментов. На наличие $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывания между атомами Э и Х указывает целый ряд фактов.

1. Высокие значения валентных силовых постоянных связей Si—Hal, свидетельствующие о частично двойном характере этих связей. Подробное рассмотрение зависимости силовых постоянных от электронных эффектов заместителей привело к выводу^{2, 28–32} о невозможности описания силовых постоянных связи Si—X только на основе индуктивного влияния X и других заместителей.

2. Более высокие значения энергии неподеленных электронных пар галогенов в соединениях кремния, чем в изоструктурных углеродных соединениях, и промежуточные значения — в производных германия^{33–36}. Так, вертикальные потенциалы ионизации pr -орбиталей галогенов, определенные методом фотоэлектронной спектроскопии, для CH_3Cl , SiH_3Cl и GeH_3Cl равны соответственно 11,28; 11,61 и 11,34 эВ, а для CH_3Br , SiH_3Br и GeH_3Br — соответственно 10,70; 11,03; 10,72 эВ³³. Можно было бы ожидать, что замещение атома углерода на менее электроотрицательный атом кремния или германия приведет к увеличению отрица-

тельного заряда на атомах Cl и Br и, следовательно, к понижению потенциалов ионизации галогенов. На опыте этого не наблюдается вследствие проявления атомом кремния (и в меньшей степени атомом германия) π-акцепторных свойств.

3. Низкая электронодонорная способность хлорсиланов при образовании водородной связи³⁷. В соответствии с рассмотренными выше данными по потенциалам ионизации, соединения $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{ECl}_2$ ($\text{E}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), которые являются донорами электронов при образовании водородной связи с фенолом, проявляют наиболее низкую электронодонорную способность при $\text{E}=\text{Si}$. Это также подтверждает частичную делокализацию неподеленных пар атомов хлора на вакантные 3d-орбитали атома кремния.

4. Противоположные знаки конъюгационных вкладов заместителей R_i в частоты ЯКР галогенов в производных углерода $(R_i)_3\text{CHal}$ и элементов подгруппы кремния $(R_i)_2\text{EHal}$, где $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ³⁸. Обнаружено, что частоты ЯКР (характеризующие состояние валентных электронов и тип химической связи, в которой участвуют галогены) в пределах каждой из указанных восьми серий соединений коррелируют с суммами индуктивных констант Тафта σ^* заместителей R_i . Однако более строгое рассмотрение приводит к выводу о необходимости учитывать не только индуктивное, но и конъюгационное влияние R_i на частоту ЯКР. Анализ данных корреляционного анализа указывает на повышенную кратность связей $\text{E}-\text{Hal}$ и на ее зависимость от $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в фрагментах $\text{E}-R_i$.

5. Пониженные значения частоты и повышенные значения интенсивности полос поглощения валентных колебаний связей $\text{E}-\text{H}$ ($\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$) в ИК-спектрах галогенсиланов и галогенгерманов по сравнению с ожидаемыми в предположении о чисто индуктивном влиянии галогенов³⁹⁻⁴². Перенос электронной плотности в фрагменте $\text{H}-\text{E}-\text{Hal}$ от атома галогена к атому E , с одной стороны, приводит к понижению акцепторных свойств Hal , уменьшению значений силовой постоянной связи $\text{E}-\text{H}$ и частоты валентного колебания этой связи; с другой стороны, этот перенос вызывает повышение отрицательного заряда на атоме водорода связи $\text{E}-\text{H}$, увеличивает полярность этой связи и интенсивность полосы валентного колебания связи $\text{E}-\text{H}$ в ИК-спектре.

6. Повышенные значения постоянных экранирования метильных и этильных групп в спектрах ПМР алкилгалогенсиланов и -германов $R_{3-n}\text{EHal}_n$ ($R=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{E}=\text{Si}, \text{Ge}; \text{Hal}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)⁴³. Расчет с учетом чисто индуктивного влияния заместителей на химические сдвиги протонов группы R методами корреляционного анализа и с введением поправок на магнитную анизотропию приводит к тому, что вычисленные химические сдвиги отличаются от измеренных экспериментально. Повышенное экранирование групп R является результатом снижения акцепторных свойств атомов Hal вследствие $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в фрагментах $\text{E}-\text{Hal}$.

7. Меньшая величина дипольных моментов галогенсиланов по сравнению с соответствующими галогенметанами³. На основании меньшей электроотрицательности кремния по сравнению с углеродом можно было бы ожидать большей полярности связей $\text{Si}-\text{Hal}$ по сравнению с $\text{C}-\text{Hal}$. Однако эксперимент не подтверждает этого. Полярность связей $\text{Si}-\text{Hal}$, как это видно на примере простейших производных силана³, а также полярность связей $\text{E}-\text{Hal}$ алкилгалогенпроизводных кремния, германия олова и свинца (см., например,⁴⁴) уменьшена из-за делокализации неподеленных электронных пар атомов Hal на nd-орбитали атомов E.

2. Связь Э — элемент VI группы

Из соединений, имеющих эту связь, наиболее подробно изучены важные в практическом отношении производные, содержащие силоксановую связь Si—O и дисилоксановые группировки Si—O—Si. Современные представления о природе силоксановой связи рассмотрены в монографии⁴⁵. Характерными результатами проявления сильного d_{π} — p_{π} -взаимодействия в связи Si—O являются⁴⁶: меньшая длина связи Si—O ($\sim 1,65 \text{ \AA}$) по сравнению с суммой ковалентных радиусов ($1,83 \text{ \AA}$) атомов кремния и кислорода; большая величина угла Si—O—Si ($105\text{--}180^\circ$); высокая энергия ($100\text{--}120 \text{ ккал/моль}$) и силовая постоянная⁴⁶, а также малая полярность (дипольный момент $1,2\text{--}1,6 \text{ Д}$) связи Si—O; слабые электронодонорные свойства атомов кислорода в алкоциланах, еще более пониженные в дисилоксанах по сравнению с соответствующими углеродными аналогами; значительно большая кислотность силанолов по сравнению с карбинолами.

Сильное в связи Si—O d_{π} — p_{π} -взаимодействие при переходе к фрагменту Ge—O заметно ослабляется. Поэтому в $(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{O}$ ожидаемая длина связи лишь на $0,06 \text{ \AA}$ меньше измеренной экспериментально, а величина угла Ge—O—Ge (126°) существенно меньше величины угла Si—O—Si в дисилиловом эфире (144°)⁴⁷. Значения углов Э—O—Э в молекулах $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ и $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{O}$, равные $\sim 141^\circ$, указывают на важную роль эффекта d_{π} — p_{π} -взаимодействия также и в образовании связи Sn—O⁴⁸.

Систематические исследования зависимости степени d_{π} — p_{π} -взаимодействия в фрагменте Э—X от природы элементов подгруппы кремния Э и элементов VI группы X выполнены методами ИК- и ПМР-спектроскопии^{40, 43, 46, 49, 50}. Использование методов корреляционного анализа позволило установить, что частота и интенсивность валентных колебаний связи Э—H в ИК-спектрах соединений с фрагментом H—Э—X (Э=Si, Ge, X=O, S, Se) определяются кроме индуктивного эффекта также конъюгационными взаимодействиями в группировках Э—X. Роль таких взаимодействий уменьшается при увеличении атомного номера элементов Э и X, т. е. в последовательностях $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$ и $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$. При этом вклад d_{π} — p_{π} -взаимодействия в связь Si—Te если и имеет место, то в весьма небольшой степени.

Убедительное подтверждение этих выводов получено тремя независимыми методами: при изучении относительной электронодонорной способности соединений с группировками Э—X—Э при образовании этими соединениями водородной связи⁴¹; при анализе химических сдвигов в спектрах ПМР протонов групп $\text{CH}_3\text{Э}$ соединений $(\text{CH}_3)_3\text{SiXCH}_3$ (X=O, S) и $(\text{CH}_3)_3\text{GeOCH}_3$ ⁴³; при изучении характера изменения частоты валентного колебания v (Э—C) под влиянием заместителей X в биэлементоорганических соединениях вида $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Э}]_n\text{X}$, где Э=Si, Ge, Sn, а X—элемент I—VII групп периодической системы⁵². С помощью этих трех различных методов установлены следующие особенности поведения спектроскопических параметров, не согласующиеся с предположением об их зависимости только от индуктивного влияния варьируемых заместителей: 1) изменение электронодонорной способности соединений с группировками Э—X—Э, где Э—элемент подгруппы кремния, при варьировании элементов VI группы X отличается от последовательности $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$, известной⁵³ для углеродных соединений. Различия уменьшаются при увеличении атомных номеров элементов Э и X. При этом снижению электронодонорной способности соединений с фрагментом Э—X—Э отвечает повышение подвижности водорода группы X—H в

структурно подобных соединениях с фрагментом Э—Х—Н^{54, 56}; 2) учет магнитно-анизотропных поправок и индуктивного эффекта показывает, что постоянные экранирования протонов группы CH₃Э в триметилметоксигермане и в еще большей степени в триметилметоксисилане имеют завышенные значения. Постоянная экранирования триметилтиосилана повышена меньше, чем постоянная триметилметоксисилана⁴³; 3) от линейной корреляционной зависимости, которая связывает частоты ν(Э—С) в соединениях [(C₂H₅)₃Э]_nX с электроотрицательностью элементов X (если X элемент I—III группы), отклоняются точки, отвечающие соединениям со связями Э—элемент VI группы; эти отклонения убывают в ряду: O>S>Se>Te⁵². Эти отклонения, однако, перестают быть «аномальными», если принять во внимание эффект d_π—p_π-взаимодействия. Этот эффект в фрагментах Э—Х и Э—Х—Э действует в направлении, противоположном индуктивному эффекту атома X, и поэтому приводит к возникновению рассмотренных отклонений, уменьшающихся с увеличением атомного номера Э и X.

В ряде работ рассмотрены частные аспекты проблемы d_π—p_π-взаимодействия, детализирующие обсужденные выше общие закономерности. Одним из наиболее существенных вопросов при этом является конкуренция между эффектами d_π—p_π-взаимодействия и p_π-сопряжения в соединениях, содержащих группировки типа C₆H₅—X—Si $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ и R—C(=O)O $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ^{49, 57}. В C₆H₅OSiH₃ обе неподеленные электронные пары атома кислорода участвуют в сопряжении — одна с фенильным кольцом, а другая с атомом кремния^{47, 58}. В противоположность кислороду, атом серы предоставляет для участия в сопряжении только одну электронную пару⁵⁹. Поэтому в C₆H₅SSiH₃ реализуется только энергетически более выгодное сопряжение с фенильной группой, а d_π—p_π-взаимодействие, в противоположность алкилтиосиланам, в фенилтиосиланах отсутствует⁴⁹. Понижение электронной плотности на атоме кислорода фрагмента Э—O—C бензоатов и ацетатов вследствие сопряжения R₃Э— $\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}=\text{O}$ обусловливает малую величину d_π—p_π-характера связи M—O в этих соединениях⁵⁷ по сравнению, например, с алcoxипроизводными элементов Э.

3. Связь Э — элемент V группы

Достаточно наглядные доказательства в пользу наличия эффекта d_π—p_π-взаимодействия в некоторых из связей Э — элемент V группы получены при структурных исследованиях; некоторые выборочные данные представлены в табл. 1.

Классическим примером влияния d_π—p_π-взаимодействия является плоскостное расположение тяжелых атомов в трисилиламине (скелет молекулы Si₃N) в отличие от пирамидального строения фрагмента C₃N в триметиламине. Делокализация неподеленной электронной пары атома азота на 3d-орбитали атомов кремния приводит к резкому понижению основности трисилиламина по сравнению с триметиламином³. На основании только меньшей электроотрицательности атома кремния по сравнению с углеродом следовало бы ожидать, напротив, повышения основности трисилиламина по сравнению с триметиламином. Конфигурация связей атомов азота становится близкой к плоской также в молекулах дисилилметиламина, силилдиметиламина, тригермиламина и в Sn[N(CH₃)₂]₄⁶⁵. Это указывает на вклад эффекта d_π—p_π-взаимодействия в энергию не только связи Si—N, но также Ge—N и Sn—N. Однако из-за

ТАБЛИЦА 1

Длины связей и валентные углы в производных элементах V группы

Соединение	Длина связи Э—Х, Å		Величина угла Э—Х—Э, °	Ссылки
	экспериментальная	вычисленная как сумма ковалентных радиусов Э и X ⁰⁰		
(H ₃ Si) ₃ N	1,734	1,87	119,7	61
(H ₃ Si) ₂ NCH ₃	1,726	1,87	125,4	61
H ₂ SiN(CH ₃) ₂	1,715	1,87	—	61
(H ₃ Si) ₃ P	2,246	2,27	96,8	62
(H ₃ Si) ₃ As	2,353	2,38	94,1	62
(H ₃ Si) ₃ Sb	2,555	2,58	89	62
(H ₃ Ge) ₃ N	—	1,92	116	63
H ₂ GeNCO	1,831	1,92	—	64
(H ₃ Ge) ₃ P	2,306	2,32	95,7	62
(H ₃ C) ₃ N	1,47	1,47	108	60
(H ₃ C) ₃ P	1,87	1,87	100	60
(H ₃ C) ₃ As	1,98	1,98	96	60

уменьшения вклада d_{π} — p_{π} -взаимодействия с увеличением атомного номера элементов Э тяжелые атомы в тригермиламине, в отличие от трисилиамина, не вполне копланарны⁶³. В противоположность производным со связями Э—N молекулы трисилилфосфина и тригермилфосфина имеют пирамидальную конфигурацию, а значения валентных углов Э—P—Э в них незначительно отличаются от угла C—P—C ($\sim 100^\circ$) в триметилфосфине. Некопланарны тяжелые атомы также в трисилиарсине и -стибине (табл. 1).

Межатомные расстояния Si—N и Ge—N, как следует из табл. 1, заметно отклоняются от суммы ковалентных радиусов атомов Э и N. В силазанах, как и в силоксанах, наблюдается уменьшение длины связи Si—N (рассчитанная на основании ковалентных радиусов после введения поправки на ионность связи по Шомакеру—Стивенсону⁶⁶, длина этой связи составляет 1,80 Å) и увеличение валентных углов при атоме азота. Эти факты согласуются с представлением о повышении порядка связи Si—N в силазанах за счет d_{π} — p_{π} -взаимодействия⁶⁷. Таким образом, структурные данные с определенностью указывают на повышение порядка связей Э—N (Э=Si, Ge, Sn). При этом степень двоесвязанности уменьшается с увеличением атомного номера Э.

В то же время экспериментальные значения длин связей Э—X (если Э=Si, Ge, а X=P, As, Sb) практически совпадают с суммой ковалентных радиусов атомов Э и X. Соединения, содержащие такие связи, как указано выше, имеют пирамидальное строение подобно их углеродным аналогам (т. е. при Э=C). Таким образом, структурные данные для производных, содержащих элементы подгруппы фосфора, не дают указаний на наличие заметного увеличения углов или сокращения межатомных расстояний, которые могли бы быть приписаны влиянию эффекта d_{π} — p_{π} -взаимодействия.

Эти факты, указывающие на существенное ослабление d_{π} — p_{π} -взаимодействия уже при переходе от связей Э—N к Э—P, в дальнейшем были убедительно подтверждены методом ИК-спектроскопии⁶⁸. Анализ частот валентных колебаний связи Si—H в ИК-спектрах соединений с фрагментом H—Si—N показал, что значения ν (Si—H) зависят не только от индуктивного влияния трех заместителей у атома кремния, но определяются также влиянием нескольких мезомерных эффектов, главными из которых являются d_{π} — p_{π} -взаимодействие и σ,p -сопряжение. В противоположность этому, частоты ν (Si—H) в ИК-спектрах соедине-

ний, имеющих фрагмент $H-Si-P$, зависят лишь от индуктивного влияния трех заместителей, связанных с атомом кремния⁶⁸.

Существенный $d_{\pi}-p_{\pi}$ -характер связи $Si-N$ и отсутствие двоесвязанности в группировке $Si-P$ можно объяснить, приняв, что процесс $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в связи $\mathcal{E}-X$ имеет глубокую аналогию с эффектами сопряжения в органической химии, например с эффектом p,p -сопряжения в производных бензола C_6H_5-X (где X — те же заместители, что и в элементоорганических соединениях со связью $\mathcal{E}-X$). Возможность проведения такой аналогии подробно обоснована в гл. III данного обзора.

Предложенный подход позволяет рассматривать $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие как процесс, зависящий от двух факторов: акцепторных свойств атома \mathcal{E} и донорных свойств заместителя X . Хорошо известно⁶⁹, что диалкиламиногруппа, как заместитель в ароматическом кольце, обладает исключительно высокой способностью к сопряжению. Это свойство диалкиламиногруппы определяет значительный $d_{\pi}-p_{\pi}$ -характер связи $Si-N$ в фрагментах типа $Si-N(CH_3)_2$ ⁶⁸. Группа $P(CH_3)_2$ обладает малой способностью к сопряжению типа p,p -⁷⁰, что обусловлено слабым p -характером орбиталей неподеленной электронной пары трехвалентного фосфора⁷¹. Этим обусловлено практическое отсутствие проявления $d_{\pi}-p_{\pi}$ -характера связи $Si-P$ ⁶⁸, что в соответствии со структурными данными в еще большей мере относится к другим связям вида $\mathcal{E}-P$, а также к связям $\mathcal{E}-X$, где X — элемент подгруппы фосфора⁵².

Важная информация о π -акцепторных свойствах элементов подгруппы кремния \mathcal{E} получена при систематическом изучении электронодонорной способности соединений, содержащих фрагменты $\mathcal{E}-N^{59, 72-80}$. Оценка электронодонорной способности проводилась на основании смещения частоты валентного колебания связи $C-D$ дейтерохлороформа или связи $N-H$ пиррола в ИК-спектре при образовании ими водородной связи с элементоорганическими соединениями. Электронодонорная способность кремний-, германий- и оловоорганических аминов, как и в случае обычных органических аминов, существенно зависит от природы заместителей, связанных с элементом IVB группы; в отсутствие значительных пространственных затруднений она закономерно понижается при увеличении акцепторных свойств заместителей. В изоструктурных рядах соединений с варьируемым элементом \mathcal{E} электронодонорная способность сильно зависит от природы атома \mathcal{E} ^{73-77, 79}.

Во всех случаях электронодонорная способность аминов, имеющих одну или несколько связей $Si-N$, значительно понижена по сравнению с таковой для соответствующих соединений углерода^{59, 72, 75}. Типичным примером является весьма низкая электронодонорная способность трисилиамина³, тогда как триметиламин представляет собой сильное основание. Электронодонорная способность германийсодержащих аминов также заметно ослаблена по сравнению с электронодонорной способностью аналогично построенных соединений углерода⁷⁵⁻⁷⁷. Относительная электронодонорная способность атома азота в изоструктурных соединениях при изменении ближайшего окружения атома азота понижается в ряду $C-N-C > C-N-Ge > Ge-N-Ge > C-N-Si > Si-N-Si$ ⁷⁵. Этот ряд является прямо противоположным ожидаемому на основании электроотрицательности элементов IV группы. Электроотрицательность изменяется в последовательности $C > Ge > Si$ ⁶, поэтому можно было ожидать, что углеродные амины будут иметь минимальную, а силильные — максимальную электронодонорную способность. Наблюдаемый на опыте обратной порядок электронодонорной способности свидетельствует о делокализации неподеленных пар атомов азота на вакантные nd -

орбитали атомов Э (т. е. имеется d_{π} — p_{π} -взаимодействие). Этот эффект усиливается при переходе от производных германия к силиламинам, а также при увеличении числа атомов кремния, связанных с атомом азота⁸¹.

Наличие π -акцепторных свойств у атомов Э, сопровождающееся переносом электронной плотности в фрагментах Э—N от атома азота к элементу подгруппы кремния, должно приводить к увеличению подвижности атома водорода в группировке Э—N—H по сравнению с ожидаемой на основании индуктивного влияния заместителей, связанных с атомом азота. Справедливость такого заключения продемонстрирована при сравнении относительной кислотности аминов и силиламинов. Методом ИК-спектроскопии показано, что при образовании водородной связи силиламины проявляют значительно более высокие электроноакцепторные свойства по сравнению с углеродными аналогами по отношению к электронодонорам — партнерам по водородной связи^{74, 75, 82, 83}. Эффект d_{π} — p_{π} -взаимодействия в связи Si—N приводит к возникновению акцепторных свойств у группы R₃Si, вследствие чего подвижность атома водорода в соединениях, содержащих фрагмент R₃Si—N—H, резко возрастает⁸³.

Весьма характерной особенностью соединений с фрагментом Э—N является существенная роль в них иных конъюгационных эффектов, действующих наряду с d_{π} — p_{π} -взаимодействием. Специфика проявления этих эффектов определяется в основном двумя факторами: во-первых, уже отмечавшейся исключительно высокой способностью диалкиламиногруппы к сопряжению и, во-вторых, наличием только одной электронной пары у атома азота и возникновением поэтому возможностей для конкуренции между различными конъюгационными эффектами, осуществляющимися с участием этой пары. При этом, если конъюгационные эффекты соизмеримы по силе, то они в заметной мере не ослабляют друг друга, действуя независимо. Если же один из эффектов является энергетически явно более выгодным, его действие становится преобладающим, а влияние других эффектов подавляется. Ситуация первого типа характерна для алкил(диалкиламино) силанов, а второго типа — для N- trimетилсилил-, гермил- и -станилпроизводных анилина.

Анализ факторов, влияющих на частоту и величину интегральной интенсивности валентного колебания связи Si—H в ИК-спектрах этил-(диэтиламино) силанов, показывает, что наряду с d_{π} — p_{π} -взаимодействием в связи Si—N в этих соединениях существенную роль играет второй мезомерный эффект — σ , p -сопряжение R₂N—Si—H⁸⁴. Проявлению σ , p -сопряжения способствует малый индуктивный эффект ($\sigma_I \sim 0,1$) и большая способность к сопряжению ($\sigma_R = -0,8$) диэтиламиногруппы. Введение второй и третьей диэтиламиногруппы в молекулу силана сопровождается увеличением суммарного —I-эффекта заместителей. Но влияние индуктивного эффекта полностью компенсируется донорными свойствами диэтиламиногруппы по механизмам d_{π} — p_{π} - и σ , p -сопряжения. Поэтому, в противоположность любым другим функционально замещенным силанам, частоты ν (Si—H) при увеличении числа диэтиламиногрупп не возрастают, а понижаются. Дипольный момент связи Si—H и отрицательный заряд на атоме водорода в этил(диэтиламино) силанах в результате совместного влияния эффектов d_{π} — p_{π} -взаимодействия и σ , p -сопряжения становятся выше, чем в триалкилсиланах⁸⁴.

Типичными системами, в которых конкуренция между эффектами d_{π} — p_{π} -взаимодействия и p , π -сопряжения вызывает практически полное подавление первого эффекта, являются N-замещенные анилина⁸⁵. При-

изучении этих соединений методами ИК- и ЯМР-спектроскопии не было найдено стереохимических доказательств наличия $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в связях Э—N. Причиной этого является более сильное p, π -сопряжение единственной неподеленной пары атома азота с ароматическим

кольцом в фрагменте $\text{Э}-\text{N} \begin{array}{c} \curvearrowright \\ | \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) по сравнению с

$d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействием в связях Э—N⁶⁸. Подобное явление наблюдается, как отмечалось выше, в фенилтиосиланах⁴⁹, в которых вовлечение

атома серы в p, π -сопряжение с ароматическим кольцом $\text{Si}-\text{S} \begin{array}{c} \curvearrowright \\ | \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$

приводит к «выключению» $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия этого атома с 3d-орбиталами кремния.

Таким образом, при прочих равных условиях $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие является энергетически менее выгодным по сравнению с μ, π -сопряжением.

4. Связь Э — ароматическое кольцо

О наличии π -акцепторных свойств элементов подгруппы кремния Э по отношению к связанному с этими элементами ароматическому кольцу свидетельствуют многочисленные спектроскопические данные. Основной материал относится к изучению производных бензола; работы, посвященные ароматическим гетероцикликам, исчисляются единицами.

На акцепторные свойства атомов Э, связанных с арильным заместителем, указывает ряд данных.

1. Более высокие значения энергии первой полосы в фотоэлектронном спектре фенилсилина по сравнению с толуолом, что свидетельствует о стабилизации наиболее высокоэнергетической орбитали в фенилсилине посредством $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывания⁸⁶. Это подтверждается данными по трифенилгалогенпроизводным элементов IV группы⁸⁷ и по *пара*-замещенным триметилфенилсилианам^{88, 89}, которые также указывают на заметный перенос электронной плотности от фенильного кольца к атому кремния.

2. Повышенные электроноакцепторные свойства заместителей ЭR₃ по сравнению с соответствующими углеродными заместителями (по данным ЯМР). Спектроскопия ЯМР на ядрах ¹H и, особенно, ¹⁹F производных бензола является хорошо разработанным методом оценки электронных эффектов заместителей, связанных с бензольным кольцом⁹⁰. На данных ЯМР основана, в частности, вторичная шкала констант Гамметта⁹⁰. Методом ЯМР изучены производные триметилфенилсилина, содержащие в *ortho*-, *мета*- и *пара*-положениях кольца различные заместители⁹¹; соединения ряда (C₆H₅)₂ЭХ (Э — элемент IVб группы, X — различные заместители)⁹²; фторзамещенные *m*- или *n*-F-C₆H₄Э⁹³; пентафторфенильные производные элементов IVб группы⁹⁴; оловоорганические соединения, содержащиеmonoфторфенильные заместители⁹⁵⁻⁹⁷. Эти исследования показали, что в случае всех элементоорганических заместителей, включая оловоорганические, одних представлений об электроотрицательности элементов подгруппы кремния недостаточно для описания закономерностей изменения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Электронные взаимодействия между элементоорганическими заместителями и ароматическим кольцом протекают по комбинированному механизму — индуктивному и резонансному ($d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие).

3. Увеличение по данным микроволновой спектроскопии⁶⁸ потенциального барьера вращения сиильной группы в фенилсилиане по сравне-

нию с аналогичной величиной для метильной группы в толуоле вследствие $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывания между атомом кремния и ароматическим кольцом.

4. Понижение электронодонорной способности кремний- и германий- содержащих производных бензола по сравнению с их углеродными аналогами при образовании этими соединениями как π -донорами водородной связи с электроноакцепторами^{99, 100}. Причиной этого эффекта является понижение электронной плотности на бензольном кольце в элементоорганических соединениях вследствие $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в фрагментах Э—C₆H₅.

5. Более высокие значения частот полос переноса заряда $v_{\text{ппз}}$ в электронных спектрах поглощения комплексов с переносом заряда с тетрацианэтиленом фенилсиланов по сравнению с их углеродными аналогами и промежуточные значения $v_{\text{ппз}}$ в комплексах фенилгерманов^{100–103}. Комплексы с переносом заряда π, π -типа образуются между π -донорами (ароматические соединения) и π -акцепторами (например, тетрацианэтилен). Поглощение таким комплексом кванта света $h\nu_{\text{ппз}}$ вызывает переход комплекса из основного в возбужденное состояние. Энергия $h\nu_{\text{ппз}}$ связана линейными соотношениями с потенциалом ионизации π -донора и σ_n^+ -константами заместителей в ароматическом кольце¹⁰⁰. Анализ значений $v_{\text{ппз}}$ в спектрах^{100–103} и вычисленных σ_n^+ -констант Брауна — Окамото однозначно указывает на то, что суммарный электронный эффект заместителей ЭR₃ в кольце (Э — элемент подгруппы кремния) является суммой двух составляющих — индуктивной и резонансной (т. е. имеется $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие). В наибольшей степени $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие выражено в фенилсиланах.

6. Недостаточность одних индуктивных представлений для описания характера изменения частоты и интенсивности полос валентных колебаний связи Э—Н (Э=Si, Ge) в ИК-спектрах производных силана и германа, содержащих фенильные заместители^{40–42, 50, 105}. Причиной этого является эффект $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в фрагментах (Э—C₆H₅). Зависимость эффективности $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связывания от природы заместителей в ароматическом кольце специально рассматривается в гл. III данного обзора на примере арилсиланов¹⁰⁵.

7. Многочисленные данные по дипольным моментам фенильных производных элементов IV⁶ группы, которые достаточно подробно обсуждены в обзорах^{3, 5, 6} и в работах обобщающего характера^{106–110}, показывают, что фрагменты ЭR₃ (Э — элемент подгруппы кремния) наряду с положительным индуктивным эффектом проявляют отрицательный мезомерный эффект ($d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие), уменьшающийся при переходе от кремнийорганических соединений к производным германия и олова. Степень $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия зависит от природы заместителей у атома Э и в бензольном кольце. Наличие в *пара*-положении кольца типично электронодонорных заместителей приводит к возникновению эффекта прямого полярного сопряжения, при котором фрагмент ЭR₃ выступает как акцепторный центр.

Как отмечено выше, $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие между атомами Э и ароматическим кольцом изучалось преимущественно для производных бензола. Однако в работах^{111–114}, а также^{115–117} установлено, что существенное π -связывание характерно также для силилзамещенных нафталинов.

Электронная спектроскопия комплексов с переносом заряда была применима для изучения π -акцепторных эффектов элементоорганических заместителей в производных тиофена¹¹⁸ и фурана¹¹⁹. Анализ частот полос переноса заряда в спектрах комплексов с переносом заряда этих соединений (π -доноры) с тетрацианэтиленом (π -акцептор), а также

сопоставление этих частот с протонными химическими сдвигами в спектрах ЯМР убедительно свидетельствуют о менее электронодонорном характере триметилсилильной и -гермильной групп по сравнению с третибутильной группой, что обусловлено $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействием. На примере производных фурана установлено уменьшение $d_{\pi}-p_{\pi}$ -характера связи Э-фурил при изменении Э в последовательности $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}^{119}$, что подтверждается также данными ЯМР¹²⁰.

Таким образом, совокупность спектроскопических данных с определенностью указывает на $d_{\pi}-p_{\pi}$ -характер связей Э — ароматическое кольцо.

5. Системы Э — C=C и Э — C≡C

Многочисленные литературные данные подтверждают участие π -электронов α,β -ненасыщенного углеводородного заместителя, связанного с элементом подгруппы кремния (Э), в $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия с вакантными nd -орбиталами атома Э. Наиболее показательные из этих данных перечислены ниже.

1. Уменьшение величины валентной силовой постоянной связей C=C^{112, 121} и C≡C^{122—124} в элементоорганических производных по сравнению с их углеродными аналогами, которое особенно отчетливо выражено для производных кремния. Так, например, для соединения H₃ЭC≡CH при Э=C, Si, Ge порядок связи углерод — углерод равняется соответственно 2,65; 2,47 и 2,53¹²⁴. Максимальная степень делокализации π -электронов кратных связей на вакантные d -орбитали в соединениях кремния отвечает минимальному порядку кратной связи в этих соединениях.

2. Непосредственно связанное с уменьшением силовой постоянной понижение электронодонорной способности элементоорганических соединений (как π -оснований — при образовании водородной связи с электроноакцепторами^{122, 125, 126}, и как π -доноров — при образовании комплексов с переносом заряда π,π -типа^{127, 128}), а также увеличение подвижности ацетиленового атома водорода фрагмента Э—C=C—H (Э — элемент подгруппы кремния) по сравнению с углеродными аналогами^{129—132}. Все эти факты, обусловленные π -акцепторными свойствами элементов Э, наиболее сильно проявляются в соединениях кремния, а для производных свинца практически отсутствуют¹²⁹.

3. Недостаточность одних индуктивных представлений для описания изменения частоты высокохарактеристического¹³³ внеплоскостного деформационного колебания группы =CH₂ в ИК-спектрах производных этилена CH₂=CH—ЭR₃, содержащих элементоорганические заместители ЭR₃ (Э=Si, Ge, Sn)¹³⁴. Частота этого колебания определяется совместным влиянием индуктивного и мезомерного (π,π -; π,p -сопряжения, а также $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие для элементоорганических соединений) эффектов заместителей.

4. Наличие наряду с индуктивным эффектом резонансного взаимодействия между атомом кремния и фрагментами C=C и C≡C, что проявляется в ИК-спектрах производных силана, содержащих такие фрагменты¹³⁵. Влияние резонансного эффекта ($d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие) проявляется в отклонении частот валентных колебаний связи Si—H от значений, ожидаемых на основании учета чисто индуктивного влияния этих фрагментов.

5. Анализ параметров спектров ЯМР^{136—140} и значений дипольных моментов^{106, 109, 137} элементоорганических производных этилена и ацетилена также показывает необходимость учета π -акцепторных свойств элементов подгруппы кремния при интерпретации экспериментально полученных закономерностей.

Рассмотренные в данной главе экспериментальные данные однозначно указывают на наличие у элементов подгруппы кремния (\mathcal{E}) π -акцепторных свойств по отношению к связанным с ними заместителями n - или π -донорного типа ($d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие). В соединениях, имеющих одну связь $\mathcal{E}=X$ или фрагмент $\mathcal{E}-X-\mathcal{E}$, способность к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию понижается при увеличении атомных номеров атомов \mathcal{E} и X . Уменьшение способности к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию при неизменном \mathcal{E} и варьируемом X тем больше, чем меньше номер группы периодической системы, к которой принадлежит X . Другие особенности $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия рассмотрены в гл. III.

Результаты экспериментального изучения $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия подтверждаются квантовохимическими расчетами по методу молекулярных орбиталей с использованием различных приближений. Эти расчеты указывают на заметное участие вакантных d -орбиталей при образовании связей $\text{Si}-\text{O}^{144-148}$, $\text{Si}-\text{N}^{144-146}$; Si —галоген $^{146-148}$; Si —арил $^{143, 149-155}$; $\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_5^{152}$; $\text{Si}-\text{C}=\text{C}^{155, 156}$. Однако, как отмечалось во введении, выводы, полученные при таких расчетах, могут зависеть от точности использованной методики, что резко снижает их ценность по сравнению с экспериментом.

III. О ПРИРОДЕ π -АКЦЕПТОРНЫХ ЭФФЕКТОВ В СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ

Многочисленные литературные данные показывают, что методы спектроскопии позволяют изучать тонкие детали π -акцепторных свойств элементов подгруппы кремния. Не детализируя механизм π -акцепторных эффектов, мы, следуя большинству опубликованных работ, приняли для обозначения этих эффектов термин $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие (взаимодействие между атомом \mathcal{E} и заместителем X , являющимся n - или π -донором, в фрагменте $\mathcal{E}-X$) и $(p-d)\sigma$ -взаимодействие (взаимодействие через пространство между валентно не связанными атомами \mathcal{E} и X). Применение этих терминов может быть абсолютно корректным лишь в том случае, если будет однозначно доказана ответственность nd -орбиталей атомов \mathcal{E} за проявление последними π -акцепторных свойств. Прямые доказательства этого в настоящее время отсутствуют, однако не имеется и твердодоказанной альтернативы гипотезе вакантных nd -орбиталей.

Вместе с тем накоплен значительный экспериментальный материал по закономерностям, которым подчиняются π -акцепторные свойства элементов подгруппы кремния. В этих условиях представляется важным провести анализ того, насколько выводы этих экспериментальных работ соответствуют положениям nd -орбитальной гипотезы. В основополагающей работе Джраффе¹¹, а также в работах^{3, 10, 12-15} показано, что $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связи в фрагментах $\mathcal{E}-X$ образуются при выполнении трех необходимых и достаточных условий: 1) заместитель X должен обладать n - или π -донорными свойствами. Участие d -орбиталей должно приводить к эффектам, подобным возникающим при сопряжении π -связей; 2) на атоме \mathcal{E} должен иметься эффективный положительный заряд, при увеличении которого степень $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия усиливается; 3) эффект $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия возникает лишь при наличии значительных интегралов перекрывания p_{π} - и d_{π} -орбиталей взаимодействующих атомов X и \mathcal{E} .

Эти условия являются взаимосвязанными. Так, например, сжатие d -орбиталей атома \mathcal{E} , понижение их энергии и сродства к электрону при увеличении на атоме \mathcal{E} положительного заряда¹³ создают более благоприятные условия для взаимодействия с p_{π} -орбиталью атома X .

приятные условия для взаимодействия d_{π} -орбиталей атома Э с p_{π} -орбиталями атома X, т. е. повышает величину интегралов перекрывания взаимодействующих орбиталей атомов Э и X¹¹. При этом весьма существенно, что молекулярные d_{π} -орбитали имеют значительно меньшую диффузность и энергию по сравнению с соответствующими атомными орбиталями¹⁴, а поэтому более близки по энергии к p_{π} -орбиталям атома X. Кроме того, размер молекулярных d_{π} -орбиталей, их энергия и величина интегралов перекрывания их с p_{π} -орбиталями атома X зависят также от природы заместителей у атома Э¹³. Акцепторные заместители, связанные с Э, увеличивают положительный заряд на Э и благоприятствуют d_{π} — p_{π} -взаимодействию¹¹. Поэтому условия 2) и 3), приведенные выше, тесно связаны друг с другом.

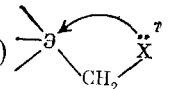
Вместе с тем условие 3) имеет самостоятельную важность, особенно в том случае, когда с тетраэдрическим атомом Э связан не один, а несколько атомов X, участвующих в d_{π} — p_{π} -взаимодействии с Э. При этом из-за различия между валентными углами ($\sim 109,5^\circ$) и углами между векторами максимальной интенсивности d_{π} -орбиталей (90°) взаимодействие Э с несколькими X происходит при такой ориентации d_{π} -орбиталей, которая не приводит к возникновению максимального интеграла перекрывания ни в одной из связей Э—X¹¹. Ввиду этого суммарный эффект d_{π} — p_{π} -взаимодействия в молекуле сильно и неаддитивно зависит от числа атомов X, связанных с Э^{11, 14}.

Основная задача данного раздела обзора — рассмотреть, насколько соответствуют результаты экспериментального изучения d_{π} — p_{π} -взаимодействия приведенным выше трем условиям образования d_{π} — p_{π} -связей и вытекающим из них выводам.

1. Аналогия между π -акцепторными эффектами элементов Э и конъюгационными эффектами в соединениях углерода

Систематические исследования π -акцепторных свойств элементов подгруппы кремния Э, выполненные на примере кремний- и германий-органических соединений методами ИК- и ПМР-спектроскопии^{29–40, 49, 50; 157, 158}, однозначно показывают, что элементы Э проявляют π -акцепторные свойства только в том случае, когда они в фрагменте Э—X связаны непосредственной химической связью с группировкой X, в качестве которой может выступать атом с неподеленными электронными парами (n -донор) или α,β -ненасыщенный углеводородный радикал (π -донор). Если же Э и X разделены фрагментом типа $(CH_2)_n$, то карбофункциональный заместитель $(CH_2)_nX$ в группировке Э $(CH_2)_nX$ оказывает только индуктивное влияние.

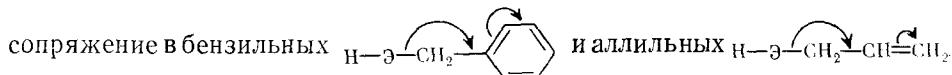
Вообще говоря, утверждение о том, что взаимное влияние между атомами Э и X в фрагменте Э $(CH_2)_nX$ осуществляется только по индуктивному механизму, является не вполне строгим. В действительности между этими атомами могут осуществляться взаимодействия по крайней мере двух типов. Первый из них — внутримолекулярная координация,

или так называемый α -эффект (при $n=1$)  . Данные ряда

исследований указывают^{6, 8, 160}, что этот тип взаимодействия осуществляется через пространство, однако механизм взаимодействия продолжает оживленно обсуждаться¹⁵⁹.

Подробное рассмотрение этого типа взаимодействия представляет самостоятельный интерес и не входит в задачу данного обзора. Отметим лишь, что большая часть спектроскопических особенностей проявления внутримолекулярной координации в фрагменте $\text{Э}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ получает не-противоречивое объяснение, если принять следующую точку зрения на механизм эффекта⁶. Внутримолекулярная координация осуществляется между атомами Э и X. Атом X выступает в роли n -донора благодаря наличию неподеленных пар электронов; атом Э является акцептором за счет использования вакантных nd -орбиталей для образования с атомом X новой слабой связи ($p-d$) σ -типа. Основным отличием образовавшейся связи от σ -связи между Э и D в соединениях типа $\text{ЭX}_4\text{D}$ и $\text{ЭX}_4\text{D}_2$ является ее значительно меньшая энергия. Так, энталпия образования ($p-d$) σ -связи в диметилхлорметилсилане составляет ~ 1 ккал/моль¹⁶⁰. Малая энергия связей ($p-d$) σ -типа, по-видимому, главным образом обусловлена невозможностью сближения атомов Э и X в фрагменте $\text{ЭCH}_2\text{X}$ на расстояние, близкое к сумме ковалентных радиусов. Такое сближение потребовало бы существенного изменения геометрии фрагмента $\text{ЭCH}_2\text{X}$, что связано с большой затратой энергии. Внутримолекулярная координация практически не оказывает влияния на химические сдвиги протонов группы R фрагментов R—Э (R=CH₃, C₂H₅; Э=Si, Ge) в спектрах ЯМР соединений с группировками $\text{Э}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ⁴³, а ее влияние на частоту и интенсивность валентного колебания связи Э—H в ИК-спектрах соединений с фрагментами H—Э(CH₂)_nX отчетливо проявляется лишь при $n=1$ ¹⁶⁰ и может быть учтено методом корреляционного анализа¹⁶⁰.

Вторым типом резонансного взаимодействия в группировках $\text{Э}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ является эффект σ,π -сопряжения, проявляющийся при $n=1$. Детальное изучение частоты и интенсивности колебания $\nu(\text{Э—H})$ в ИК-спектрах соединений с группировками H—Э(CH₂)_nX показало, что σ,π -



производных практически не влияет на указанные спектроескопические параметры^{39–43, 49, 50, 158}, хотя этот эффект оказывает влияние на изменение электронной плотности на ароматическом кольце и на двойной связи^{99, 125, 161, 162}. Причиной этого, вероятно, является сравнительно небольшая величина эффекта σ,π -сопряжения в основном электронном состоянии, который заметно усиливается лишь при наличии положительного заряда на бензольном кольце или на двойной связи, как это следует из теоретических соображений^{163, 164} и из данных по электронным спектрам комплексов с переносом заряда бензильных и аллильных производных элементов подгруппы кремния^{100, 128}.

С учетом сказанного выше можно сформулировать требования, которым должен удовлетворять корректный эмпирический метод оценки π -акцепторных свойств атомов кремния и германия (Э) в фрагментах Э—X⁶. Прежде всего необходимо располагать достаточно представительной серией соединений, для которых некоторые спектроскопические параметры зависят исключительно от электронных эффектов заместителей (индуктивный и конъюгационный эффекты) и достаточно чувствительны к влиянию заместителей. Кроме этого весьма важно, чтобы применяемый метод исследования позволял разделять суммарное влияние электронных эффектов заместителей на составляющие, обусловленные влиянием индуктивного и конъюгационных эффектов. Индуktивный и конъюгационные эффекты могут быть разделены методами корреля-

ционного анализа, хорошо разработанными для изучения подобных проблем в ненасыщенных соединениях углерода⁹⁰. Применение данного подхода открывает возможность количественного исследования закономерностей проявления π-акцепторных свойств элементов Э.

Всем перечисленным выше требованиям удовлетворяют производные силана и германа. Важная информация получена при анализе частоты и интегральной интенсивности полос валентных колебаний Si—H и Ge—H в ИК-спектрах этих производных^{39–43, 49, 50, 157, 158}. Валентные колебания связи Э—H (Э=Si, Ge) осуществляются практически только вдоль связи Э—H. Масса заместителей, связанных с атомом Э, не оказывает влияния на эти колебания. Механические взаимодействия данного колебания с другими колебаниями в молекуле очень слабы; поэтому валентные колебания связи Э—H являются высокочарактеристическими по форме. Вместе с тем при варьировании других заместителей у атома Э частота и интенсивность полос колебаний ν(Э—H) изменяется в широком диапазоне, причиной чего являются электронные эффекты заместителей, изменяющие силовую постоянную и полярность связи Э—H.

Первоначально были изучены частоты ν(Si—H) в ИК-спектрах соединений, содержащих фрагменты Si(CH₂)_nX, в которых исключены резонансные взаимодействия между атомами Si и X^{39, 43, 49, 132}; заместители в этих соединениях обладают только индуктивным эффектом. Поэтому частоты ν(Si—H) в ИК-спектрах данных соединений связаны с суммами индуктивных констант Таfta $\sum \sigma^*$ линейными уравнениями. Для три-, ди- и монопроизводных силана наблюдаются отдельные корреляционные прямые, параллельные друг другу *:

$$\nu_{\text{инд}} = 23 \sum \sigma^* + 2112 (\text{R}_3\text{SiH}), \quad (1)$$

$$\nu_{\text{инд}} = 23 \sum \sigma^* + 2121 (\text{R}_2\text{SiH}_2), \quad (2)$$

$$\nu_{\text{инд}} = 23 \sum \sigma^* + 2132 (\text{RSiH}_3). \quad (3)$$

Существование трех корреляционных прямых объяснено наличием эффекта гиперконъюгации (σ, σ -сопряжение)¹³². Если в молекуле содержится хотя бы один *n*- или π-донорный атом или фрагмент X, связанный с атомом кремния, то экспериментальное значение частоты валентного колебания связи Si—H ($\nu_{\text{эксп}}$) в ИК-спектре такого соединения становится меньше вычисленного по соответствующему уравнению (1)–(3). Разности $\Delta\nu = \nu_{\text{инд}} - \nu_{\text{эксп}}$ во всех случаях являются положительными величинами^{39, 43, 49}. Возникновение величин $\Delta\nu$ обусловлено проявлением атомом кремния π-акцепторных свойств. Индуктивный —I-эффект заместителя X и π-акцепторный эффект атома кремния по отношению к заместителю X действуют в противоположных направлениях. Поэтому результирующий электронный эффект можно интерпретировать как уменьшение индуктивного влияния заместителя X, что вызывает уменьшение значений $\nu_{\text{эксп}}$ по сравнению с $\nu_{\text{инд}}$.

Значения $\Delta\nu$ обнаруживают сильную зависимость от природы заместителей X. Уже качественное рассмотрение¹⁵⁷ показывает, что ряд увеличения значений $\Delta\nu$ повторяет последовательность повышения способности заместителей X к сопряжению с бензольным кольцом, если последнюю охарактеризовать величинами σ_R ($\sigma_R = \sigma_n - \sigma_I$, где σ_I —индуктивная составляющая константы *p*-заместителя σ_n по Гаммету в

* Здесь и далее частоты ν, Δν и т. д. измерены в см^{−1}, а интенсивность ($A \cdot 10^{-4}$) в моль^{−1} · см^{−2}.

бензольном кольце). Далее было показано¹⁵⁷, что величины Δv и σ_R связаны линейной зависимостью:

$$\Delta v = -66 \sigma_R + 3. \quad (4)$$

Рассмотренные данные показывают, что, во-первых, атом кремния проявляет акцепторный эффект лишь в том случае, когда связанный с ним заместитель является *n*- или *p*-донором, и, во-вторых, π -акцепторный эффект кремния проявляет те же закономерности, которые наблюдаются при сопряжении в ненасыщенных углеродных соединениях.

Как было отмечено в начале данной главы, наличие этих закономерностей является одним из тех условий, выполнение которых подтверждает ответственность *nd*-орбиталей за проявление атомами Э акцепторных свойств. Учитывая данные¹³⁴ по сопряжению в производных этилена, можно прийти к выводу, что механизм $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия подобен сопряжению с ароматическим кольцом и винильной группой. Таким образом, хорошо известная¹⁹ аналогия в поведении π, π -; π, p -; π, σ - и σ, σ -сопряженных систем распространяется также на $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие. При наличии в молекуле нескольких групп X, способных к резонансным взаимодействиям с Э, степень $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия, как будет подробно рассмотрено в следующей главе, зависит от величины положительного заряда на атоме Э, а также от величины группового интеграла перекрывания d_{π} - и p_{π} -орбиталей атома Э и заместителей X в фрагменте ЭХ.

Закономерности, подобные наблюдающимся для производных силана, характерны также для производных германа. Для три- и дизамещенных германа, содержащих заместители, которые не образуют $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связей с атомом германия, наблюдаются параллельные корреляционные прямые^{40, 158}:

$$v_{\text{инд}} = 23 \sum \sigma^* + 2015 (\text{R}_3\text{GeH}), \quad (5)$$

$$v_{\text{инд}} = 23 \sum \sigma^* + 2029 (\text{R}_2\text{GeH}). \quad (6)$$

Введение в молекулу заместителя, способного к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию с атомом германия, приводит, как и для производных силана^{39, 43}, к понижению экспериментально измеряемого значения частоты валентного колебания связи Ge—H ($v_{\text{аксп}}$) по сравнению с вычисленным по соответствующему уравнению ((5) или (6)) на основании индуктивного эффекта ($v_{\text{инд}}$). Разности $\Delta v = v_{\text{инд}} - v_{\text{аксп}}$, являющиеся количественной мерой эффекта $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия, для соединений R_2XGeH и RXGeH_2 линейно коррелируют с константами σ_R заместителей X¹⁵⁸:

$$\Delta v = -53 \sigma_R + 4. \quad (7)$$

Сравнение параметров линейных уравнений (4) и (7) свидетельствует о меньшей способности к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию атома германия по сравнению с атомом кремния. Последнее характерно не только для производных силана и германа, содержащих единственный заместитель в молекуле, способный к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию с атомом кремния и германия, а является общим свойством элементоорганических соединений IVб группы. Подробнее данный вопрос будет рассмотрен в следующей главе; здесь отметим лишь, что значения Δv в ИК-спектрах кремний- и германийорганических соединений (Δv_{Si} и Δv_{Ge}), включающих от одного до трех заместителей, способных к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию, связаны линейной зависимостью⁴⁰:

$$\Delta v_{\text{Si}} = 1,17 \Delta v_{\text{Ge}} - 4. \quad (8)$$

Из соотношения (8) следует, что а) основные закономерности $d_{\pi}-p_{\pi}$ -

взаимодействия в кремнийорганических и германийорганических соединениях идентичны, б) атом германия обладает меньшей способностью к $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействию по сравнению с атомом кремния.

Результаты, полученные при анализе частот валентных колебаний связи Э—Н в ИК-спектрах производных силана и германа, подтверждаются данными по интенсивности этих полос поглощения (материал по интенсивности рассмотрен ниже).

Таким образом, механизм π -акцепторного эффекта атомов Э (Э=Si, Ge) в соединениях с фрагментами Э—Х имеет глубокую аналогию с эффектами сопряжения заместителя X с ароматическим кольцом или с винильной группой. Этот вывод в соответствии с работой Джраффе¹¹ является первым аргументом в пользу участия вакантных nd -орбиталей атомов Э при проявлении этими атомами π -акцепторных свойств.

Ниже рассмотрены экспериментальные данные, находящиеся в соответствии с теоретическими положениями 2) и 3) nd -орбитальной гипотезы.

2. Зависимость π -акцепторных эффектов от величины заряда на атомах Э

Как уже отмечалось в начале данной главы, прочность $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связей Э—Х повышается при увеличении положительного заряда на центральном элементе Э¹¹. Рост положительного заряда на Э (например, за счет присоединения к атому Э акцепторных заместителей Y) при сохранении заместителя X в молекуле XЭY, неизменным вызывает понижение энергии d_{π} -орбиталей атома Э, так что они приближаются по энергии к p_{π} -орбиталям атома X¹³. При этом увеличиваются интегралы перекрывания p_{π} - и d_{π} -орбиталей атомов X и Э и повышается прочность $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связи Э—Х.

Рассмотрим, насколько эти теоретические положения 2) и 3) nd -орбитальной гипотезы (см. также стр. 00) согласуются с результатами спектроскопического изучения закономерностей π -акцепторных эффектов атомов кремния и германия в элементоорганических соединениях. Удобными объектами для изучения зависимости π -акцепторных свойств элемента Э (Si, Ge) от величины заряда на Э являются производные силана и германа. Как показано выше, количественной мерой акцепторных свойств атомов Э являются разности $\Delta v = v_{\text{инд}} - v_{\text{эксп}}$ между частотами валентных колебаний связи Э—Н (Э=Si, Ge) в ИК-спектрах, вычисленными по уравнениям (1)–(3), (5) и (6), и экспериментальными значениями $v_{\text{эксп}}$.

При изучении зависимости π -акцепторных свойств атомов Э от величины положительного заряда на этих атомах имеется ряд сложностей. Они связаны с тем, что повышение положительного заряда на Э обычно достигается присоединением к Э заместителей X, обладающих отрицательным индуктивным $-I$ -эффектом. Однако такие заместители X, как правило, являются n - или π -донорами и вступают в резонансные взаимодействия с атомом Э, что приводит к повышению электронной плотности на атоме Э. Поэтому величина и знак результирующего заряда на атоме Э (особенно при наличии нескольких заместителей X рассматриваемого типа) определяются соотношением акцепторных и донорных свойств заместителей, т. е. зависят от относительной роли индуктивного и мезомерного эффектов этих заместителей¹³⁵.

По изложенным причинам зависимость π -акцепторных свойств атомов Э от величины эффективного заряда удобно изучать, рассматривая значения Δv в рядах соединений с возрастающим числом заместителей. При этом простейшим случаем являются соединения с единственным

ТАБЛИЦА 2
Значения $\Delta\nu$ в ИК-спектрах соединений $(C_2H_5)_2XSiH$

X	$\Delta\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{адд}}, \text{см}^{-1}$	$\delta(\Delta\nu), \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{выч}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta(\Delta\nu), \text{см}^{-1}$	σ_R
C_6H_5	18	18	0	10	8	0,01
$CH_2=CH$	17	28	-11	16	1	-0,01
F	28	50	-22	29	-1	0,06
Cl	38	44	-6	25	13	0,22
Br	42	32	10	18	24	0,23
CH_3O	15	76	-61	44	-29	-0,27
CH_3S	26	44	18	25	1	-0,05

заместителем X вида $R_2X\bar{E}H$, или (более конкретно) вида $(C_2H_5)_2X\bar{E}H^{157}$. Эти соединения можно рассматривать как продукты замещения одной этильной группы триэтилсилана или -германа заместителем X. Так как атомы кремния или германия в триэтилсилане и -германе имеют вполне определенные эффективные заряды, π -акцепторный эффект этих атомов определяется преимущественно способностью заместителя X передавать свои неподеленные электронные пары к атому Э ($d_\pi-p_\pi$ -взаимодействие). Поэтому естественно сопоставить величину $\Delta\nu_1$, характеризующую π -акцепторный эффект, с параметром, характеризующим способность неподеленных пар заместителя X принимать участие в явлениях сопряжения. Таким параметром, как показано выше, являются константы σ_R . Теперь становится вполне понятным факт линейной корреляции между величинами $\Delta\nu_1$ и σ_R в соединениях с одним заместителем X (см. уравнения (4) и (7)).

Рассмотрим соединения $RX_2\bar{E}H$, содержащие два заместителя X^{135, 158}. Значения $\Delta\nu_2$ для этих соединений, представляющие собой разности $\nu_{\text{выч}}-\nu_{\text{эксп}}$ и вычисленные по уже рассмотренной методике, отличаются от значений $\Delta\nu_{\text{адд}}$, которые являются удвоенными величинами $\Delta\nu_1$ для соответствующих соединений $R_2X\bar{E}H$ (табл. 2). Соединения $RX_2\bar{E}H$ можно рассматривать как продукты замещения алкильной группы R в $R_2X\bar{E}H$ заместителем X. Эффективный заряд атома Э в $R_2X\bar{E}H$ зависит как от индуктивного —I-эффекта X, так и от противоположно направленного π -акцепторного эффекта Э по отношению к X (или, иначе говоря, π -донорного эффекта X по отношению к Э). Величиной и знаком этого эффективного заряда будет определяться прочность второй $d_\pi-p_\pi$ -связи между Э и X, а значит и суммарный π -акцепторный эффект атома Э в $X_2\bar{E}H^{135, 158}$. Это является первой причиной расхождения между величинами $\Delta\nu_2$ и $\Delta\nu_{\text{адд}}$ для $RX_2\bar{E}H$ (см. табл. 2).

Заряд на атоме Э, индуцированный заместителем X, можно учесть суммой двух констант $\sigma_I+\sigma_R$, где σ_I характеризует индуктивный эффект X, а σ_R , как показано выше, характеризует π -донорный эффект X по отношению к Э. Сумма констант $\sigma_I+\sigma_R$ представляет собой σ_n -константу Гамметта заместителя X. Константа Гамметта, как известно⁹⁰, пропорциональна зарядам, которые заместитель индуцирует на реакционном центре. Поэтому σ_n -константа заместителя X является простейшим параметром, пропорциональным величине эффективного заряда на Э. При повышении электроноакцепторных свойств X значение σ_n -константы заместителя X увеличивается, а положительный заряд на атоме Э возрастает.

В соответствии с теоретическими представлениями^{11, 12}, второй причиной расхождения между величинами $\Delta\nu_2$ и $\Delta\nu_{\text{адд}}$ (т. е. возникновения разностей $\delta(\Delta\nu)=\Delta\nu_2-\Delta\nu_{\text{адд}}$, см. табл. 2) является сложная, а не адди-

тивная, зависимость между двухцентровыми и групповыми интегралами перекрывания S . Групповые интегралы перекрывания $\bar{S}X_2$ связаны с двухцентровыми интегралами (s) связей $\bar{\sigma}$ — X соотношением $S = \sqrt{4/3}s^{14}$. Однако значения Δv_2 для $RX_2\bar{\sigma}H$ отличаются от значений $\Delta v_{\text{выч}}$, вычисленных по формуле $\Delta v_{\text{выч}} = \sqrt{4/3}\Delta v_1$, где Δv_1 — соответствующие величины для соединений $R_2\bar{\sigma}H$.

Возникновение разностей $\Delta(\Delta v) = \Delta v_2 - \Delta v_{\text{выч}}$ обусловлено единственной причиной — изменением эффективного заряда на $\bar{\sigma}$ при варьировании заместителей X . Поэтому величины $\Delta(\Delta v)$ должны изменяться симметрично с σ_n -константами Гамметта заместителей X ; эксперимент подтверждает это. Из соотношений

$$\Delta(\Delta v) = 92 \sigma_n (RX_2SiH), \quad (9)$$

$$\Delta(\Delta v) = 67 \sigma_n (RX_2GeH) \quad (10)$$

следует, что увеличение положительного заряда на атоме $\bar{\sigma}$ (т. е. увеличение значений σ_n) приводит к возрастанию $\Delta(\Delta v)$, а, следовательно, и к увеличению Δv_2 , т. е. к повышению π -акцепторных свойств атомов $\bar{\sigma}$. Повышение этих свойств сильнее выражено для соединений кремния^{155, 158}.

Эти выводы подтверждены при теоретической оценке величины интегралов перекрывания связей $Si—X$ ($X=O, S, Cl$) в фрагментах SiX_n ($n=1—4$) и зависимости интегралов перекрывания от эффективного заряда на атоме кремния¹⁵⁵. Зависимость π -акцепторных эффектов от величины заряда на атомах $\bar{\sigma}$ наглядно проявляется при изучении частот валентных колебаний $Si—H$ в ИК-спектрах арилсиланов¹⁶⁵ и интенсивности полос $\nu(\bar{\sigma}—H)$ в производных силана и германа^{41, 42, 50, 165, 166}.

Электроноакцепторный характер группировок XC_6H_4 в арилсилинах $Alk_{3-n}(XC_6H_4)_nSiH$ существенно возрастает при повышении акцепторных свойств мета- или пара-заместителей X . При этом увеличивается положительный заряд на атоме кремния. Значения Δv (подробно рассмотренные выше), которые характеризуют π -акцепторный эффект атома кремния по отношению к арильному заместителю, возрастают с увеличением электроноакцепторных свойств арильных заместителей, т. е. при увеличении положительного заряда на атоме кремния. При этом выполняется линейная зависимость¹⁰⁵

$$\Delta v = 12 \sum \sigma^* + 4, \quad (11)$$

так как на основании¹⁶⁷ индуктивные константы σ^* арильных заместителей линейно связаны с их σ_n -константами.

Систематические исследования интегральной интенсивности полос высокохарактеристических колебаний связей $Si—H$ ^{41, 50} и $Ge—H$ ^{42, 165, 166} в ИК-спектрах производных силана и германа явились еще одним источником информации о зависимости π -акцепторных свойств атомов $\bar{\sigma}$ от величины заряда на этих атомах. Если анализ частот высокочарактеристических колебаний $M—H$ (т. е. анализ силовых постоянных) дает сведения об энергии связей $\bar{\sigma}—H$, то изучение интенсивности позволяет исследовать полярность (дипольный момент) связей $\bar{\sigma}—H$ и, в частности, влияние на полярность π -акцепторных эффектов с участием $\bar{\sigma}$.

Значения квадратного корня из интенсивности $A^{1/2}$ полос поглощения $\nu(\bar{\sigma}—H)$ в ИК-спектрах связаны с суммами индуктивных констант Тафта $\sum \sigma^*$ заместителей, обладающих только индуктивным влиянием, в трехзамещенных производных силана и германа¹⁶⁶, линейными уравнениями:

$$A_{\text{инд}}^{1/2} = 1,20 - 0,21 \sum \sigma^* (\text{R}_3\text{SiH}), \quad (12)$$

$$A_{\text{инд}}^{1/2} = 1,30 - 0,20 \sum \sigma^* (\text{R}_3\text{GeH}). \quad (13)$$

Интенсивность полос ν ($\text{Э}-\text{H}$) в соединениях с заместителями n - или π -донорного типа (X), связанными с Э, ($A_{\text{эксп}}^{1/2}$) имеет более высокое значение, чем вычисленная по уравнениям (12) и (13). Разности $\Delta A_{\text{эксп}}^{1/2} = A_{\text{инд}}^{1/2}$ характеризует π -акцепторный эффект атома Э и другие эффекты сопряжения. Для соединений со связями $\text{Э}-X$, в которых π -акцепторный эффект атома Э является преобладающим конъюгационным эффектом, выполняются линейные уравнения^{41, 168}:

$$\Delta A^{1/2} = 1,47 \Sigma \sigma_n + 0,12 \quad (\text{производные силана}), \quad (14)$$

$$\Delta A^{1/2} = 1,09 \Sigma \sigma_n + 0,36 \quad (\text{производные германа}). \quad (15)$$

Таким образом, из данных по интенсивности полос в ИК-спектрах также следует, что π -акцепторные свойства атомов Э (характеризуемые величинами $\Delta A^{1/2}$ и наиболее выраженные для соединений кремния) возрастают при увеличении положительного эффективного заряда на Э (характеризуемого величинами $\sum \sigma_n$ констант Гаммета заместителей, связанных с Э).

Резюмируя материал третьей главы обзора, отметим, что три условия, считающиеся в^{3, 10-15} необходимыми и достаточными для образования $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связей и перечисленные в начале главы, подтверждаются экспериментально.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные по спектроскопическому изучению π -акцепторных эффектов элементов подгруппы кремния не требуют для своего истолкования иных представлений, кроме $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия, и служат косвенным подтверждением широкого распространенного взгляда на π -акцепторные свойства как на проявление эффекта $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. G. A. Stone, D. Seyfert, J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 112 (1955).
2. H. Burger, Forstschr. chem. Forsch., 79, 934 (1967).
3. E. A. V. Ebsworth, in Organometallic Compounds of the Group IV Elements. The Bond to Carbon, ed. A. G. MacDiarmid, v. 1, M. Dekker, N. Y., 1968, p. 1.
4. K. A. R. Mitchel, Chem. Rev., 69, 157 (1969).
5. C. J. Attridge, Organometal. Chem., Rev., A, 5, 323 (1970).
6. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Успехи химии, 41, 828 (1972).
7. A. W. P. Sarvie, Organometal. Chem. Rev., A, 6, 153 (1970).
8. J. M. Bellama, A. G. MacDiarmid, J. Organometal. Chem., 24, 91 (1970).
9. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1948.
10. W. Moffitt, Proc. Roy. Soc., A 200, 409 (1950).
11. H. H. Jaffe, J. Phys. Chem., 58, 185 (1954).
12. D. P. Craig, A. MacColl, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1954, 332.
13. C. A. Coulson, Nature, 221, 1106 (1969).
14. Г. Хефлингер, Успехи химии, 43, 1794 (1974).
15. М. Е. Дяткина, Основы теории молекулярных орбиталей, «Наука», М., 1975, стр. 148.
16. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Л. М. Эпштейн, Успехи химии, 45, 1316 (1976).
17. C. G. Pitt, Chem. Commun., 1971, 816.
18. J. I. Musher, Angew. Chem., Int. Ed., 8, 54 (1969).
19. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. Моск. ун-та, 1950, вып. 132, 5.
20. R. Ponec, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3845 (1973).
21. R. Ponec, V. Chvalovsky, Там же, 39, 1185 (1974).
22. C. G. Pitt, J. Organometal. Chem., 61, 49 (1973).
23. В. Ф. Сидоркин, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 235, 1363 (1977).
24. В. И. Нефедов, Валентные уровни химических соединений, т. 3, Изд. ВИНИТИ, М., 1975.

25. А. П. Садовский, Г. Н. Доленко, Л. Н. Мазалов, В. Д. Юматов, Е. С. Глускин, Ю. И. Никоноров, Э. А. Гальцова, Изв. АН СССР, сер. физ., 1974, 606.
26. К. С. Краснов, В. С. Тимошинин, Т. Г. Данилова, С. В. Хандожко, Молекулярные постоянные неорганических соединений, «Химия», Л., 1968.
27. L. O. Brockway, F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., 56, 2373 (1934).
28. H. Burger, Spectrochim. Acta, 24A, 1863 (1968).
29. H. Burger, A. Ruoff, Там же, 24A, 2015 (1968).
30. H. Burger, W. Kilian, K. Burszyk, J. Organometal. Chem., 21, 291 (1970).
31. H. Burger, U. Goetze, W. Sawodny, Spectrochim. Acta, 26A, 685 (1970).
32. F. Hofler, W. Sawodny, E. Hengge, Там же, 26A, 819 (1970).
33. S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, Chem. Commun., 1971, 57.
34. P. J. Bassett, D. R. Lloyd, J. Chem. Soc., A, 1971, 641.
35. S. Cradock, R. A. Whiteford, Trans. Faraday Soc., 67, 3425 (1971).
36. S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, R. A. Whiteford, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 22, 2401 (1973).
37. M. Jakoubkova, Z. Paouuskova, J. Pola, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 42, 2798 (1977).
38. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, «Химия», Л., 1972, гл. 6.
39. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Т. И. Чернышева, О. В. Кузьмин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1651.
40. А. Н. Егорочкин, S. Ya. Khorshev, N. S. Ostasheva, J. Satge, P. Riviere, J. Barrau, M. Massol, J. Organometal. Chem., 76, 29 (1974).
41. А. Н. Егорочкин, S. Ya. Khorshev, N. S. Ostasheva, M. G. Voronkov, N. S. Vyazankin, T. V. Kashik, O. V. Kuz'min, N. S. Nametkin, N. A. Pritula, Там же, 99, 47 (1975).
42. А. Н. Егорочкин, S. Ya. Khorshev, N. S. Ostasheva, E. I. Sevast'yanova, J. Satge, P. Riviere, J. Barrau, Там же, 105, 311 (1976).
43. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, А. И. Буров, С. Я. Хоршев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1279.
44. S. Sorriso, A. Ricci, R. Danielli, J. Organometal. Chem., 87, 61 (1975).
45. М. Г. Воронков, В. П. Милешевич, Ю. А. Южелевский, Силоксановая связь, «Наука», Новосибирск, 1976, гл. 1.
46. И. Ф. Ковалев, Докт. дисс., Саратовский ун-т, 1974.
47. C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley, S. Cradock, J. Chem. Soc., A, 1970, 315.
48. Л. В. Вилков, Н. А. Тарасенко, Ж. структ. химии, 10, 1102 (1969).
49. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2394.
50. А. Н. Егорочкин, N. S. Vyazankin, N. S. Ostasheva, O. V. Kuz'min, N. S. Namestkin, I. F. Kovalev, M. G. Voronkov, J. Organometal. Chem., 59, 117 (1973).
51. А. Н. Егорочкин, М. Н. Бочкарев, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скobelева, С. Я. Хоршев, ДАН СССР, 198, 96 (1971).
52. А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, Там же, 185, 353 (1969).
53. Э. М. Арнетт, в кн. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 195.
54. R. West, R. H. Baney, D. L. Powell, J. Am. Chem. Soc., 82, 6269 (1960).
55. R. West, H. Ronald, R. H. Baney, Там же, 81, 6145 (1959).
56. R. M. Salinger, R. West, J. Organometal. Chem., 11, 631 (1968).
57. 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.
58. C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley, J. M. Freeman, Trans. Faraday Soc., 65, 2621 (1969).
59. E. W. Abel, D. A. Armitage, B. D. Brady, Там же, 62, 3459 (1966).
60. Справочник химика, «Химия», Л., 1966, т. 1.
61. B. Beagley, A. R. Conrad, Trans. Faraday Soc., 66, 2740 (1970).
62. B. Beagley, A. R. Medwid, J. Molec. Struct., 38, 239 (1977).
63. D. W. H. Rankin, J. Chem. Soc., A, 1969, 1926.
64. J. D. Murdoch, D. W. H. Rankin, B. Beagley, J. Molec. Struct., 31, 291 (1976).
65. Н. А. Тарасенко, Автореф. канд. дисс., МГУ, М., 1970.
66. V. Schomaker, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 63, 37 (1941).
67. Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 9, 722 (1968).
68. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2609.
69. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973.
70. J. W. Rakhsy, R. W. Taft, W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., 90, 5236 (1968).
71. Е. Н. Цветков, Д. А. Бочвар, М. И. Кабачник, Теорет. и эксперим. химия, 3, 3 (1967).
72. E. W. Abel, D. A. Armitage, G. R. Willey, Trans. Faraday Soc., 60, 1257 (1964).

73. J. Mack, C. H. Yoder, Inorg. Chem., 8, 278 (1969).
74. M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 3062 (1968).
75. Z. Pacl, J. Jakoubkova, V. Chvalovsky, V. Bazant, Там же, 36, 1682 (1971).
76. Z. Pacl, M. Jakoubkova, R. Rericha, V. Chvalovsky, Там же, 36, 2181 (1971).
77. J. Reijhou, J. Hetflejs, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Там же, 37, 3054 (1972).
78. D. Seyferth, A. W. Dow, H. Menzel, T. C. Flood, J. Am. Chem. Soc., 90, 1080 (1968).
79. Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Е. Е. Шестаков, А. Е. Пестунович, Ж. общей химии, 41, 2218 (1971).
80. E. Popowski, G. Zinder, H. Kelling, Z. Chem., 14, 289 (1974).
81. J. R. During, P. J. Cooper, J. Phys. Chem., 81, 637 (1977).
82. J. Plazanet, F. Metras, A. Marchand, J. Valade, Bull. soc. chim. France, 1967, 1920.
83. 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.
84. С. Я. Хоршев, А. Н. Егорочкин, Е. И. Севастьянова, С. П. Корнева, Ж. общей химии, 47, 1795 (1977).
85. E. W. Randall, J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc., 90, 3167 (1968).
86. R. A. N. McLean, Canad. J. Chem., 51, 2089 (1973).
87. G. Distefano, S. Pignataro, L. Szepes, J. Borossay, J. Organometal. Chem., 104, 173 (1976).
88. Y. Limouzin, J. C. Maire, J. Organometal. Chem., 92, 169 (1975).
89. Y. Limouzin, J. C. Maire, Там же, 105, 179 (1976).
90. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского ун-та, 1966, раздел VII.
91. M. E. Freeburger, L. Spitalter, J. Am. Chem. Soc., 93, 1894 (1971).
92. P. N. Preston, L. H. Sutcliffe, B. Taylor, Spectrochim. Acta, 28A, 197 (1972).
93. A. J. Smith, W. Adcock, W. Kitching, J. Am. Chem. Soc., 92, 6140 (1970).
94. J. P. Bremonde, M. Donnier, Y. Limouzin, J. Organometal. Chem., 90, 279 (1975).
95. J. M. Angeletti, M. A. Delmas, J. C. Maire, J. P. Zahra, Там же, 128, 313 (1977).
96. J. M. Angeletti, M. A. Delmas, J. C. Maire, J. P. Zahra, Там же, 128, 325 (1977).
97. J. M. Angeletti, M. A. Delmas, J. C. Maire, Там же, 131, 225 (1977).
98. W. Caminati, G. Cazzoli, A. M. Mirri, Chem. Phys. Letters, 35, 475 (1975).
99. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, Н. А. Притула, Е. А. Чернышев, Ж. общей химии, 42, 904 (1972).
100. В. А. Кузнецова, А. Н. Егорочкин, С. Е. Скобелева, Г. А. Разуваев, Н. А. Притула, Г. Я. Зуева, Там же, 45, 2439 (1975).
101. H. Bock, T. Alt, J. Am. Chem. Soc., 92, 1569 (1970).
102. В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин, Г. А. Разуваев, С. Е. Скобелева, Н. А. Притула, ДАН СССР, 216, 812 (1974).
103. В. Ф. Травень, Б. А. Королев, Т. В. Пяткина, Б. И. Степанов, Ж. общей химии, 45, 954 (1975).
104. C. J. Attardge, J. Organometal. Chem., 13, 259 (1968).
105. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Н. А. Притула, Т. И. Чернишева, Г. К. Спирidonова, ДАН СССР, 199, 352 (1971).
106. V. Vaisarova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 33, 859 (1968).
107. H. H. Huang, K. M. Hui, J. Organometal. Chem., 11, 515 (1968).
108. V. Vaisarova, J. Hetflejs, V. Chvalovsky, Там же, 22, 395 (1970).
109. J. Nagy, J. Reffy, Там же, 22, 565 (1970).
110. И. П. Гольдштейн, В. Ф. Травень, В. И. Козлов, Т. В. Пяткина, Е. Н. Гурьянова, Б. И. Степанов, Ж. общей химии, 46, 2540 (1976).
111. H. Bock, H. Alt, F. Gerson, J. Heinzer, Angew. Chem., 79, 932 (1967).
112. H. Bock, H. Seidl, J. Organometal. Chem., 13, 87 (1968).
113. H. Bock, H. Seidl, M. Focheer, Chem. Ber., 101, 2815 (1968).
114. F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Seidl, Helv. Chim. Acta, 51, 707 (1968).
115. A. L. Allred, L. W. Bush, J. Am. Chem. Soc., 90, 3352 (1968).
116. В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин, С. Ю. Ховряков, Д. В. Муслин, Ж. общей химии, 44, 1958 (1974).
117. A. G. Evans, B. Jerome, N. H. Ress, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 447.
118. В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин, А. И. Буров, Е. А. Чернышев, В. И. Савушкина, В. З. Анисимова, О. В. Кузьмин, ДАН СССР, 216, 1062 (1974).
119. В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин, В. А. Савин, Э. Я. Лукевич, Н. П. Ерчак, ДАН СССР, 221, 107 (1975).
120. M. Magi, E. Lippmaa, N. P. Ercak, Org. Magn. Reson., 9, 297 (1977).
121. H. Bock, H. Seidl, J. Am. Chem. Soc., 90, 5694 (1968).
122. R. West, C. S. Kraihanzel, Inorg. Chem., 1, 967 (1962).
123. О. А. Новиков, В. П. Кузнецов, К. А. Корнев, Ж. общей химии, 38, 178 (1968).
124. J. Porker, J. A. Ladd, Trans. Faraday Soc., 66, 1907 (1970).
125. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, С. Я. Хоршев, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Ж. общей химии, 42, 643 (1972).

126. М. Г. Воронков, Н. И. Шергина, Л. В. Шерстяникова, Р. Г. Мирсков, Н. П. Иванова, А. Л. Кузнецов, ДАН СССР, 233, 613 (1977).
127. M. Bock, H. Alt. Chem. Ber., 103, 1784 (1970).
128. В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин, Г. А. Разуваев, В. Ф. Миронов, В. Д. Щелудяков, В. В. Щербакин, ДАН СССР, 220, 376 (1975).
129. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Т. И. Ермолаева, Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1565.
130. Е. А. Гастолович, К. В. Жукова, Д. Н. Шигорин, О. Г. Ярош, И. С. Акнурина, Оптика и спектр., 29, 41 (1970).
131. Р. А. Богаткин, О. В. Свердлова, В. А. Гиндин, Ж. общей химии, 41, 2220 (1971).
132. А. А. Петров, И. В. Елсаков, В. С. Завгородний, Б. В. Лебедев, Теор. и экспер. химия, 1, 697 (1965).
133. Л. А. Лейтес, И. Д. Павлова, Ю. П. Егоров, Там же, 1, 311 (1965).
134. А. Н. Егорочкин, Ю. Д. Семчиков, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 152.
135. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Там же, 1972, 342.
136. G. Guillerm, M. Lequon, M. P. Simonin, Bull. soc. chim. France, 1973, 1649.
137. В. С. Завгородний, Е. Т. Богородовский, В. Л. Максимов, В. Б. Лебедев, Б. И. Рогозев, А. А. Петров, Ж. общей химии, 45, 2466 (1975).
138. M. T. W. Hearn, J. Magn. Reson., 22, 521 (1976).
139. J. Schraml, V. Chvalovsky, M. Magi, E. Lippmaa, Coll. Czech., Chem. Communis, 42, 306 (1977).
140. Е. В. Аршавская, Н. А. Васнева, А. М. Сладков, ДАН СССР, 234, 833 (1977).
141. Н. В. Bock, H. Alt, J. Organometal. Chem., 13, 103 (1968).
142. J. Nagy, P. Hencsei, Там же, 24, 285 (1970).
143. Е. Д. Лаврененко-Омечинская, В. В. Пеньковский, Т. Л. Краснова, Е. А. Чернышев, Теор. и экспер. химия, 10, 756 (1974).
144. А. П. Садименко, Ю. В. Колодяжный, Л. П. Гудкова, Н. И. Сизова, Г. С. Гольдин, М. М. Моргунов, Л. С. Батурина, О. А. Осипов, Тезисы докл. IV Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений, т. 1, М., 1975, стр. 52.
145. P. Hencsei, E. Zimonyi-Hegedus, J. Nagy, Там же, стр. 88.
146. Ю. В. Колодяжный, Н. И. Сизова, А. П. Садименко, Л. Г. Лой, Э. В. Серебренникова, Н. В. Комаров, О. А. Осипов, Там же, стр. 155.
147. D. R. Armstrong, J. Jamieson, P. G. Perkins, Theoret. Chim. Acta, 25, 396 (1972).
148. В. И. Данилова, В. П. Щербина, Л. В. Горчаков, Деп. в ВИНИТИ, № 1191-75 Деп. (1975).
149. P. G. Perkins, Chem. Communis, 1967, 268.
150. P. G. Perkins, Theoret. Chim. Acta, 12, 427 (1968).
151. J. Nagy, J. Reffy, J. Organometal. Chem., 23, 71 (1970).
152. M. I. Drews, P. R. Jones, Там же, 82, 57 (1974).
153. Е. Д. Лаврененко-Омечинская, В. В. Пеньковский, В. В. Стрелко, Теор. и экспер. химия, 11, 535 (1975).
154. М. Т. Вандорфи, Т. Н. Марченко, А. Е. Луцкий, Там же, 11, 530 (1975).
155. J. Reffy, T. Veszpremi, J. Nagy, Тезисы докл. IV Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений, т. 1, М., 1975, стр. 58.
156. J. Kroner, H. Bock, Theoret. Chim. Acta, 12, 214 (1968).
157. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, 193, 590 (1970).
158. A. N. Egorochkin, S. Ya. Khorshev, J. Satge, P. Riviere, J. Barrau, J. Organometal. Chem., 99, 239 (1975).
159. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 236, 1166 (1977).
160. С. Я. Хоршев, А. Н. Егорочкин, Е. И. Севастьянов, О. В. Кузьмин, Ж. общей химии, 48, 1348 (1978).
161. W. Adcock, B. D. Gupta, W. Kitching, D. Doddrell, J. Organometal. Chem., 102, 297 (1975).
162. W. Adcock, D. P. Cox, W. Kitching, Там же, 133, 393 (1977).
163. R. D. Bach, P. A. Scherr, Tetrahedron Letters, 1973, 1099.
164. U. Weidner, A. Schmeig, Angew. Chem., Int. Ed., 11, 146 (1972).
165. A. N. Egorochkin, S. Ya. Khorshev, E. I. Sevast'yanova, S. Kh. Ratushnaya, J. Satge, P. Riviere, J. Barrau, S. Richelme, J. Organometal. Chem., 155, 175 (1978).
166. A. N. Egorochkin, E. I. Sevast'yanova, S. Ya. Khorshev, S. Kh. Ratushnaya, J. Satge, P. Riviere, J. Barrau, S. Richelme, J. Organometal. Chem., 162, 25 (1978).
167. L. Fisera, J. Sura, J. Kovac, M. Lucky, Coll. Czech. Chem. Communis, 39, 1711 (1974).