

УДК 547'128 : 541,427

**ПРИМЕНЕНИЕ ТАФТОВСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ
ДЛЯ КОРРЕЛЯЦИЙ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ.
РОЛЬ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ**

В. П. Милешкевич, Н. Ф. Новикова

Впервые обобщены данные по корреляционным зависимостям свойств кремнийорганических соединений на базе тафтовских уравнений. Рассмотрены результаты для 140 зависимостей по реакционной способности, способности к комплексообразованию и спектроскопическим характеристикам. Обсуждена специфика влияния отдельных эффектов заместителей у кремния и трансмиссионная способность атома кремния и кремнийсодержащих атомных группировок.

Библиография — 149 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	85
II. Экспериментальные результаты	86
III. Специфика влияния эффектов заместителей у атома кремния	87
IV. Трансмиссионная способность атома кремния и кремнийсодержащих атомных группировок	105

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время единственным общим и практически доступным подходом к количественному описанию зависимостей свойств органических соединений от их строения является теория Гамметта — Тафта. Базовый постулат теории, основанный на термодинамическом принципе линейности свободных энергий (ЛСЭ), предполагает, что в первом приближении влияние отдельных эффектов заместителей (индуктивного, резонансного и др.) на изучаемое свойство молекулы аддитивно^{1—3}.

Поскольку принцип ЛСЭ имеет общий характер, аналогичные зависимости наблюдаются и для соединений, в которых индикаторным центром служит не углерод, а иные элементы. Среди них наиболее широко изучены органические производные фосфора и кремния. Весьма существенной особенностью электронного строения этих (как и других) элементов III периода, обусловливающей отличие их от углерода, является возможность p_{π} — d_{π} -взаимодействия за счет d -орбиталей, энергетически доступных для связывания с партнерами, которые обладают избыточной p - или π -электронной плотностью*. При этом квантовохимические расчеты p_{π} — d_{π} -взаимодействия предсказывают его усиление по мере роста положительного заряда на атоме III периода при σ -связывании с электроотрицательными заместителями⁶. Поэтому здесь можно было бы ожидать ярко выраженного парного взаимодействия индуктивного и резонансного эффектов заместителей. Тем не менее у органических произ-

* Следует отметить, что p_{π} — d_{π} -взаимодействие — наиболее общепринятая гипотеза для объяснения ряда аномалий в свойствах соединений элементов с вакантными d -орбиталями. Другие точки зрения изложены в 4, 5.

водных фосфора, для которых экспериментальные данные по зависимостям типа Гамметта — Тафта уже получили надежное обобщение, систематических отклонений от правила аддитивности не обнаружено⁷.

В данном обзоре предпринята первая попытка обобщения имеющихся в литературе результатов применения различных модификаций уравнения Тафта для кремнийорганических соединений алифатического ряда. По поводу корреляций «строение — свойство» для арильных производных кремния лишь отметим, что почти во всех случаях оказывается применимым уравнение Гамметта в его традиционном виде.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Имеющиеся данные о корреляциях «строение — свойство» кремнийорганических соединений приведены в табл. 1—3. Принята следующая нумерация уравнений:

$$A_i = A_0 + \rho^* \sum \sigma_i^*; \quad (1)$$

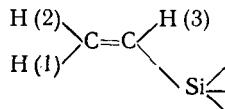
$$A_i = A_0 + \rho^* \sum \sigma_i^* + \delta \sum E_{s_i} \quad (2)$$

Здесь A_i — цифровые характеристики исследуемого свойства. σ_i^* — константы Тафта заместителей, E_{s_i} — стерические константы заместителей, ρ^* и δ — соответствующие угловые коэффициенты.

Встречающиеся отличия от этих уравнений отмечены отдельно. В табл. 1—3 приняты следующие обозначения: r или R — коэффициент парной или множественной корреляции соответственно; n — число соединений, значения A_i для которых использованы в корреляции (число точек); s — стандартная ошибка корреляции. Указано также, какие именно стерические константы (E_s , E_c , E_o) или отличные от констант Тафта индуктивные константы (σ_1 , $\sigma(Si)$) заместителей использованы в оригинальных работах. В тех случаях, когда для сходных реакционных серий по одному и тому же свойству имеется независимая и непротиворечивая обработка результатов, в табл. 1—3 приведены лишь данные, основанные на более обширном экспериментальном материале (соответствующие ссылки подчеркнуты). Некоторые зависимости (отмеченные звездочкой у ссылки) найдены нами по литературным данным либо впервые, либо по другому уравнению, нежели в оригинальной работе.

Кроме работ, приведенных в табл. 1—3, имеется также ряд публикаций, в которых зависимость изучаемого свойства от констант заместителей у кремния проиллюстрирована только графически. Таким способом описаны зависимости логарифмов констант скорости от констант Тафта для реакции кислотного сольволиза диметилорганилсиланов⁹³, расщепления связи Si—O в Me_3SiOR с помощью бутиллития⁹⁴, сольволиза бис(триалкилсилил)сульфидов⁹⁵, термического разложения триорганил(трет-бутилперокси)силанов⁹⁶, анионной полимеризации циклотетрасилоксанов $(Me_2SiO)_n[Me(CF_3CH_2CH_2)SiO]_{4-n}$, где $n=0-3$ ⁹⁷; зависимости от констант Тафта значений констант передачи цепи триорганилсиланами при радикальной полимеризации олефинов⁹⁸; величин от относительной кислотности алкил(триорганилсилил)аминов и гексаорганилдисилазанов, вычисленных на основе значений $\Delta\nu(NH)$ в ИК-спектрах смеси указанных соединений с лигандом (ТГФ, диоксан)⁹⁹; величин от относительной основности метил(триорганилсилил)аминов, определенных методом ПМР-спектроскопии по изменению химического сдвига $\Delta\delta$ протона хлороформа, находящегося в смеси с указанными соединениями¹⁰⁰; частот валентных колебаний связи Si—Cl в ИК-спектрах триорганилхлорсиланов¹⁰¹; частот валентных колебаний $\Delta\nu(OH)$ и соответ-

вующих величин $A^{0.5}$ в ИК-спектрах триорганилсиланолов¹⁰²; значений химических сдвигов τ (H₃C—Si) (но не τ (H—Si)) метилдиорганилсиланов MeRR'SiH, значений τ (—CH₂) (но не τ (—CH₃)) протонов этильной группы соединений EtRR'SiH¹⁰³, EtRR'SiVin¹⁰⁴ или Et_nSiX_{4-n} (X—галоген)¹⁰⁵, значений химических сдвигов протонов H(1) (но не H(3)) винильной группы



в соединениях R₃SiVin¹⁰⁴ в спектрах ПМР всех указанных соединений; частот $v_m^{77}(\text{Cl})$ в спектрах ЯКР соединений Me_nSiCl_{4-n} ($n=1-4$), (EtO)_{4-n}SiCl_n ($n=1-4$) и (MeO)_{4-n}SiCl_n ($n=1-3$)¹⁰⁶; величин дипольных моментов винилорганилдиметоксисиланов¹⁰⁷. Что касается дипольных моментов фенилтриалкоксисиланов, то их значения имеют некоторую связь ($r=0,91$) со значениями E_s^0 алкилов алcoxигрупп, но не со значениями σ^* этих заместителей ($r=0,55$)¹⁰⁸. В¹⁰⁹ графически показана зависимость логарифма константы скорости присоединения трихлорметильного радикала в хлорбензоле при 80° к триорганилвинилсиланам Me₂RSiVin ($R=n$ -изо-, трет-алкил) от стерических констант заместителей R .

Рассмотрим теперь основные особенности влияния заместителей, имеющие общее значение для зависимостей «строение — свойство» в кремнийорганических соединениях.

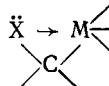
III. СПЕЦИФИКА ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У АТОМА КРЕМНИЯ

1. Влияние индуктивного эффекта

Подавляющее большинство зависимостей, приведенных в табл. 1—3, демонстрирует влияние исключительно индуктивного эффекта заместителей. В этом кремнийорганические соединения проявляют значительно большее сходство с обычными органическими соединениями, чем с органическими производными фосфора. Действительно, для ρ, σ -анализа фосфорорганических соединений использование индуктивных констант σ^* -Тафта неприемлемо из-за значительного резонансного влияния многих замещенных алкильных групп. В результате, в то время как значения константы σ^Φ -Кабачника незамещенных алкилов пропорциональны значениям их константы σ^* , для замещенных алкилов (и заместителей, способных к $p_\pi-d_\pi$ -сопряжению с фосфором) величина σ^Φ отражает как индуктивное (σ_I^Φ), так и резонансное (σ_R^Φ) влияние заместителя:

$$\sigma^\Phi = \sigma_I^\Phi + \sigma_R^\Phi$$

Возникновение резонансного эффекта замещенных алкилов в фосфорорганических соединениях (и в производных других элементов, имеющих для связывания доступные d -орбитали¹¹⁰) объясняют внутримолекулярным взаимодействием, например, следующего типа⁷:



Такое связывание возможно в принципе и в соединениях кремния; тем не менее его проявление в этом случае не характерно, что подтвержда-

Корреляции реакционной способности

ТАБЛИЦА 1

№ № п.п.	Схема реакции	Коррелируемая величина	Номер уравнения	A_0	ρ^*	δ	$r(R)$	n	Примечание	Ссылки
1	$R_3SiH + H_2O \xrightarrow{EtOH, HCl, 35^\circ} R_3SiOH + H_2$	$\lg k$	(1)	-2,72	0,77	-	0,96	14	$s=0,09$, $R=n$ - и замещенный алкил	8
2	То же	$\lg k+3$	(2) (E_s^0)	0,51	0,0	0,32	0,99	7	$R=n$ -, изо- и замещенный алкил	9
3	$R_2SiH_2 + 2H_2O \xrightarrow{EtOH, HCl, 35^\circ} R_2Si(OH)_2 + 2H_2$	$\lg k_1$	(1)	-1,77	0,77	-	0,97	4	$s=0,06$; $R=H$, n - и замещенный алкил	8
4	$R_3SiH + H_2O \xrightarrow{EtOH, KOH, 0^\circ} R_3SiOH + H_2$	$\lg k_{\text{отн}}$	(1)	-	4,42	-	0,99	14	$R=n$ - и замещенный алкил (но не $Ph(CH_2)_n$)	10
5	То же	$\lg k_{\text{отн}}$	(2) (E_s^0)	-	1,74	0,39	0,96	11	$R=n$ -алкил, $Ph(CH_2)_n$ ($n=1, 2, 3$)	9
6	$RSiH_3 + 3MeOH \xrightarrow[k_1, k_2, k_3]{DMFA, KOH, 20^\circ} RSi(OMe)_3 + 3H_2$	$\lg k_1$	(1)	-0,93	1,76	-	0,96	6	$R=n$ -, изо- и замещенный алкил, Ph	11
7	То же	$\lg k_2$	(1)	-0,21	1,40	-	0,92	4	$R=n$ -, изо- и замещенный алкил	11
8	"	$\lg k_3$	(1)	-0,94	1,76	-	0,98	5	$R=n$ - и замещенный алкил, Ph	11
9	$R_3SiH + O_3 \xrightarrow[O_2]{CCl_4, 20^\circ} R_3SiOH$	$\lg k$	(1)	1,7	-0,70	-	0,99	6	$R=n$ -алкил, бензил	12, 13
10	$R_3SiH + Br_2 \xrightarrow[BrH]{CCl_4, 20^\circ} R_3SiBr$	$\lg k$	(1)	4,5	-2,38	-	0,99	5	$s=0,22$; $R=n$ - и замещенный алкил	14*, 15
11	$R_3SiH + Cl_2 \xrightarrow[HCl]{CCl_4, 80^\circ, hv} R_3SiCl$	$\lg k_{\text{отн}}$	(1)	-	-0,41	-	0,99	5	$R=Me, Et, Ph, Cl$	16, 17
12	$Me_2RSiH + N_2CHCO_2Et \xrightarrow[N_2]{90^\circ, Cu} Me_2RSiCH_2CO_2Et$	$\lg k$	(2) (E_s^0)	-0,14	-1,25	0,11	0,99	6	$R=n$ - и изо-алкил	18
13	$R_3SiH + Me_3SiCOPh \xrightarrow{20^\circ} R_3SiCH(Ph)OSiMe_3$	$\lg k_{\text{отн}}$	(2) (E_s^0)	-	2,43	0,87	0,99	4	$R=H$, Ph , $PhCH_2$, цикло- C_6H_{11}	19
14	$R_3SiH + CH \equiv CC_4H_9 \xrightarrow[Ti\Phi, H_2PtCl_6, 20^\circ]{ } R_3SiC_6H_{11}$	$\lg k_{\text{отн}}$	(2) (E_s^0)	0,39	0,0	0,41	0,94	5	$s=0,12$; $R=n$ - и изо-алкил	20

15	$2\text{Me}_2\text{RSiH} + \text{MeP(O)(OH)}_2 \xrightarrow[\text{-2H}_2\text{O}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}, 65^\circ} \text{MeP(O)(OSiRMe}_2)_2$	$\lg k$	*	-1,73	5,49	0,27	0,99	8	$h=0,27, s=0,02, R=$ $=n\text{- или изо-алкил}$	21
16	$\text{RSi(OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, гидролиз (20°)	$\lg k$	(1)	-1,54	4,76	-	-	5	$R=H, \text{Vin } n\text{- и изо-алкил}$	22
17	$\text{ROSi(OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, гидролиз (20°)	$\lg k$	(1)	-4,81	2,60	-	-	5	$R=n\text{- и изо-алкил}$	22
18	То же ($\text{HCl}, 25^\circ$)	$\lg k$	(1)	**	-1,26	-	0,99	4	$s=0,005, R=n\text{- и изо-алкил}$	23
19	$\text{Me}_3\text{SiOR} + \text{MeOH} \xrightarrow[\text{-ROH}]{\text{EtNH}_2, 20^\circ} \text{Me}_3\text{SiOMe}$	$\lg k_{\text{отн}}$	(2) (E_s)	-0,07	4,64	0,62	0,96	7	$R=n\text{-, изо- и замещенный алкил}$	24
20	$\text{Me}_3\text{SiOCOR} + \text{HOCH}_2\text{Ph} \xrightleftharpoons{\text{CCl}_4, 20^\circ} \text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{Ph} + \text{RCOOH}$	$\lg K$	(1)	**	-0,57	-	0,99	13	$R=n\text{-, изо- и замещенный алкил, Ph}$	25
21	$n(\text{MeRSiO})_3 \xrightarrow[\text{полимеризация}]{\text{NaOH}, 100^\circ} (\text{MeRSiO})_{3n}$	$\lg k_{\text{отн}}$	(1)	-	0,21	-	0,99	4	$R=Ph\text{ замещенный арил}$	26
22	$(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{MeRSiO} \xrightarrow[\text{1}]{\text{KOH, DMCO}, 50^\circ} \text{полимеризация}$	$\lg k_{\text{отн}}$	(1)	-	0,43	-	0,93	5	$R=n\text{-алкил, Vin, Ph, хлорфенил}$	27, 28, 29
23	$\text{MeRSi}-\text{O}-\text{SiRMe} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]{\text{120}^\circ, \text{ KOH}} \text{полимеризация}$	$\lg k_{\text{отн}}$	(1)	-	0,06	-	-	4	$R=n\text{-алкил}$	30
24	$(\text{R}_2\text{SiO})_3 + \text{Bu}_4\text{NOH} \xrightarrow{\text{пиридин, 25}^\circ} \text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_3\text{NBu}_4$	$E^{0,5}, s$	(1)	-1,0	0,1	-	-	7	$R=Me\text{, замещенный алкил, Ph, Vin}$	31
25	$2\text{R}_2\text{Si(OH)}_2 \xrightarrow[\text{25}^\circ]{\text{MeOH, Et}_3\text{N}} \text{HO}(\text{R}_2\text{SiO})_2\text{SiOSi}(\text{R}_2\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	$\lg k_{\text{отн}}$	(1)	-	4,7	-	-	4	$R=Me\text{, замещенный алкил, Ph, Vin}$	32
26	То же ($\text{MeOH}, \text{ HCl}, 25^\circ$)	$\lg k_{\text{отн}}$	(2) (E_s^c)	-	-0,32	1,02	0,93	7	$s=0,20; R=n\text{- и замещенный алкил}$	33*
27	$\text{R}_3\text{SiCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{acetон, -45}^\circ} \text{R}_3\text{SiOH}$	$\lg k$	(2) (E_s^c)	***	0,62	0,61	0,99	5	$s=0,12; R=n\text{- и замещенный алкил}$	34
28	$\text{R}_3\text{SiCl} + \text{HO}(\text{Me}_2\text{SiCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH} + \text{Et}_3\text{N} \rightarrow \xrightarrow[\text{-Et}_3\text{N-HCl}]{\text{толуол, 20}^\circ} \text{R}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}}$	$\lg k$	(2) (E_s^c)	**	1,91	1,35	-	5	$R=H, n\text{- и замещенный алкил}$	35
29	$\text{R}_3\text{SiCl} + \text{Me}_2\text{NSiMe}_3 \xrightarrow[\text{25}^\circ]{\text{CCl}_4, 37^\circ} \text{R}_3\text{SiNMe}_3 + \text{ClSiMe}_3$	$\lg K_{\text{отн}}$	(1)	-	0,89	-	0,99	12	$R=n\text{-, изо- и замещенный алкил, Ph, Vin}$	36

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ № п. п.	Схема реакции	Коррелируемая величина	Номер уравнения	A_0	ρ^*	δ	$r(R)$	n	Примечание	Ссылки
30	$R_3SiCl + Me_3SiOEt \xrightleftharpoons[\text{гексаметиол}]{\text{толуол, } 20^\circ} R_3SiOEt + Me_3SiCl$	$\lg K_{\text{отн}}$	(2) (E_s^0)	—	1,02	0,82	0,98	6	$s=0,03; R=n\text{-и замещенный алкил}$	37
31	$R_3SiF + MeO^- \xrightarrow[\rightarrow R_3SiOMe + F^-]{\text{MeOH, } 20^\circ, \text{ MeONa}}$	$\lg k_{\text{отн}}$	(1)	—	1,44	—	0,99	5	$s=0,07, R=n\text{-алкил, Ph, бензил}$	38
32	$R_3SiF + Et_4NOH \xrightarrow[\rightarrow R_3SiOH + Et_4NF]{\text{пиридин, } 25^\circ}$	$(E_i^{0,5} - E_0^{0,5}) / 0,059 \text{ эв}$	(1)	—	1,61	—	0,99	5	$R=n\text{-алкил, бензил, Ph, Vin}$	39
33	$R_3SiNHMe + H_2SiPh_2 \xrightarrow[\rightarrow R_3SiN(Me)SiPh_2H]{\text{анисол, } -H_2, \text{ Me}_3SiONa, 30^\circ}$	$\lg k$	(1)	**	2,46	—	0,98	9	$R=n\text{-изо- и замещенный алкил, Vin}$	40
34	$R_3SiCB_{10}H_{10}CH + BuOH \xrightarrow[\rightarrow R_3SiOBu + HCB_{10}H_{10}CH]{Bu_2O, KOH, 60^\circ}$	$\lg k$	(1)	**	0,92	—	0,93	6	$R=n\text{-и замещенный алкил, алcoxил}$	41
35	$R_3SiCH=CH_2 + AcSH \xrightarrow{\text{этилбензол, } 40^\circ} R_3SiCH_2CH_2SAC$	$\lg k_{\text{отн}}$	(1)	—	-0,5	—	—	7	$R=Me, \text{ замещенный алкил}$	42
36	$R_3Si(CH_2)_n SCH=CH_2, \text{ гидролиз}$ (ДМФА, 20°)	$\lg k$	(1)	-3,89	-2,72	—	0,99	5	$s=0,03; R=Me, Et, n=1, 2, 3$	43

* Здесь использовано уравнение $\lg k_i = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s^0 + \Delta n_{II} h$.

** В оригинале данные не приведены.

ТАБЛИЦА 2

Корреляции способности к комплексообразованию (по уравнению (1))

№ № п.п.	Комплекс	Метод ис- следования	Коррелируемая величина	A_0	ρ^*	$r(R)$	n	Примечание	Ссылки
1	Фенол+R ₂ O (простой эфир)	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	263	-90	0,98	9	—	44
2	Фенол+R ₃ SiOEt	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	275	-61,3	0,98	12	$s=6$	45
3	Фенол+(R ₃ Si) ₂ O	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	162	-43	0,95	22	$s=11$	45
4	Фенол+RSi(OEt) ₃	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	237	-25	0,99	5	—	46
5	Фенол+R ₃ SiOMe ₃	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	226	-32	0,96	6	—	46
6	Фенол+Si(OCH ₂ C≡CH) _{4-n}	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	234	-44,5	0,97	6	$s=10$	47
7	Фенол+ROSi(Me) ₂ C≡CH	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	228	-76	0,95	7	$s=6,5$	48
8	Фенол+R(Me ₂ Si)OR'	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	272	-47	0,97	11	$s=5$	49
9	Фенол+Me ₃ SiOR	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	275	-73	—	16	$\rho^*=75$	50
10	Фенол+Me ₃ SiOR	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	263	-82	0,94	14	$s=12$	50*, 51
11	Фенол+Me ₂ ClSiOR	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	**	-88	—	7	—	51
12	Фенол+MeCl ₂ SiOR	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	**	-39,5	—	7	—	51
13	Фенол+R ₃ SiOSiPh ₃	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	190	-49	0,93	11	$s=5$	52*
14	Фенол+R ₃ SiOCMe ₃	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	198	-41	—	6	—	53
15	Фенол+R ₃ SiOOGepPh ₃	ИКС	Δν(OH) фенола, см ⁻¹	219	-33	0,89	7	$s=3$	52*
16	RSi(OEt) ₃ ·SmCl ₄	калори- метрия q, ккал/моль		7,85	-1,03	0,95	4	q — величина теплоты комплексообразова- ния	54
17	R ₂ Si(CH ₂) ₃ +тетрацианэтилен (ТЦЭ)	УФС	$E_{\text{П}3, \text{38}}$	3,56	2,38	0,99	8	$s=0,015$; $E_{\text{П}3}$ — энер- гия первых полос переноса заряда	55
18	То же	УФС	I_{38}	9,33	2,77	0,99	8	$s=0,02$; I — потенциал иониза- ции донора	55
19	RSiCH ₂ Si(OCH ₂ CH ₂) ₃ N+ТЦЭ	УФС	I_{38}	8,26	1,66	0,99	6	—	56
20	R ₃ SiCH ₂ NMe ₂	потенцио- метрия	pK_a	9,42	-1,76	0,98	7	—	56
21	R ₃ SiCH ₂ NEt ₂	потенцио- метрия	pK_a	8,60	-1,95	0,99	6	—	57
22	R ₃ SiOH+ДМСО	ГИМР	$\Delta\delta(\text{HO})$ ***	307,4	65,0	0,99	6	$s=6$	58*
23	R ₃ COH+ДМСО	ГИМР	$\Delta\delta(\text{HO})$ ***	242,1	73,1	0,96	7	$s=15$	58
24	Me ₃ SiOR+HCCl ₃	ГИМР	$\Delta\delta(\text{H})$ ***	0,55	-0,41	—	8	$\delta=0,26$ ***	59

* Использовано уравнение $\Delta\nu_i = \Delta\nu_0 + \rho^* \Sigma \sigma_j + \rho_1^* (\Sigma \sigma_j)^2$.

** В оригинале данные не приведены.

*** Использовано уравнение (2).

**** По отношению к trimethylsilyl anionу; значение $\Delta\delta$ приведено в герцах.
По отношению к Me₃O.

ТАБЛИЦА 3

В. Г. Мишешкин, Н. Ф. Новикова

№№ п.п.	Соединение	Коррелируемая величина	Уравнения	A_0	ρ^*	$r(R)$	n	Примечание	Ссылки
Из ИК-спектров									
1	R ₃ SiH	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1)	2106	17,5	—	22	R — любой заместитель	60, 61
2	То же	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1)	2115	31,5	0,94	43	R=H, алкил, замещенный алкил; $s=8,7$	62, 63—65
3	»	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	*	2141	24,4	0,99	43	$a=-3,83; s=3,7$; R — те же	62
4	»	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	**	2110	24,5	0,99	43	$a=11,0; s=2,7$; R — те же	66
5	R ₃ SiOSi(Me ₂)H	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1)	2117	8,1	0,91	9	$s=1,3$; R=алкил, замещенный ал- кил, Ph	67
6	XR ₂ SiH, X=Cl	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1)	2089	25,8	0,95	8	$s=5$; R=H, алкил, замещенный ал- кил	68
7	То же, X=Ph	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1)	2094	41	0,99	7	$s=2,2$; R — те же	68
8	То же, X=Vin	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1)	2091	46	0,99	5	$s=3,6$; R — те же	68
9	X ₂ RSiH, X=Cl	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1)	2053	26,5	0,94	6	$s=5,3$; R — те же	68
10	То же, X=Ph	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1)	2074	42	0,99	3	R — те же	68
11	R _n X _{3-n} SiH ($n=0, 1, 2$), X=Cl	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1) $\sigma(\text{Si})$	2118	26,9	0,99	16	$s=4,6$; $\sigma(\text{Si})$ для Cl=1,69 $\sigma(\text{Si})=\sigma^*$ для «нормальных» заме- стителей	68
12	R _n X _{3-n} SiH ($n=0, 1, 2$), X=Ph	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1) $\sigma(\text{Si})$	2115	41	0,99	12	$s=1,6$; для Ph $\sigma(\text{Si})=0,09$	68
13	То же, X=Vin	$\nu(\text{SiH}), \text{см}^{-1}$	(1) $\sigma(\text{Si})$	2114	45,5	0,99	7	$s=2,8$; для Vin $\sigma(\text{Si})=0,15$	68
14	R ₃ SiH	$10^{-4} \cdot A^{0,5} (\text{SiH}_2),$ $\text{л/моль} \cdot \text{см}^2$	(1) $\sigma(\text{Si})$	1,35	-0,19	0,93	12	R — алкил, замещенный алкил; A — интегральная интенсивность	65, 69, 70—72,
15	R ₂ SiH ₂	$10^{-4} \cdot A^{0,5} (\text{SiH}),$ $\text{л/моль} \cdot \text{см}^2$	(1)	1,72	-0,12	0,92	7	R — алкил, замещенный алкил	73
16	R ₃ SiPh	$\nu(\text{C}-\text{Н фенила}), \text{см}^{-1}$	(1) (σ_1)	3071	5,57	—	12	$s=0,9$; R — любой заместитель	74
17	R ₃ SiF	$\nu(\text{Si}-\text{F}), \text{см}^{-1}$	(1)	889	147	0,96	8	R=алкил, бензил	40, 75
18	HC≡C(Me) ₂ SiOR	$\Delta\nu(\text{SiOC}), \text{см}^{-1}$	(1)	0,15	0,66	0,99	5	R=алкил	76
Из спектров ЯМР									
19	R ₃ SiH	$\tau(\text{H}-\text{Si}) \text{ м. д.}$	(1)	6,16	-0,29	0,99	16	R=H, алкил, замещенный алкил, Cl, Ph, $\mu\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	61
20	То же	$J(^{29}\text{SiH}), \text{гц}$	(1)	-203,4	19,76	0,97	63	$s=11$; R — любой заместитель	77, 78
21	»	$J(^{29}\text{SiH}), \text{гц}$	***	-181	-12,9	0,98	63	$\rho_1^*=-2,9$; $s=8,7$; R — любой	77

22	$R_3SiOSi(Me_2)H$	$J(^{29}SiH)$, Гц	(1)	-203,4	-2,9	0,97	8	$s=0,24$; R=алкил, замещенный алкил	67
23	R_nSiMe_{4-n}	$\tau(CH_3)$, м. д.	(1)	10,0	-0,14	0,94	26	R=H, алкил, замещенный алкил, Cl	61, 79, 80
24	R_nSiEt_{4-n}	$\tau(CH_2)$, м. д.	(1)	9,38	-0,085	0,96	6	R—те же	80
25	R_3SiOEt	$\tau(CH_3 \text{ в } OEt)$, м. д.	(1)	8,87	-0,077	0,92	6	R=алкил, замещенный алкил, Ph	81
26	$R_2Si(OEt)_2$	$\tau(CH_3 \text{ в } OEt)$, м. д.	(1)	8,88	-0,039	0,99	10	R—те же	81
27	$RSi(OEt)_3$	$\tau(CH_3 \text{ в } OEt)$, м. д.	(1)	8,92	-0,038	0,99	9	R—те же	81
28	R_3SiOEt	$\tau(CH_2 \text{ в } OEt)$, м. д.	(1)	6,41	-0,138	0,99	6	R—те же	81
29	$R_2Si(OEt)_2$	$\tau(CH_2 \text{ в } OEt)$, м. д.	(1)	6,42	-0,104	0,99	10	R—те же	81
30	$RSi(OEt)_3$	$\tau(CH_2 \text{ в } OEt)$, м. д.	(1)	6,53	-0,101	0,99	9	R—те же	81
31	$RSi(OCH_2CH_2)_3N$	$\tau(H_2CO)$, м. д.	(1)	6,23	-0,180	0,98	6	R=H, алкил	82
32	То же	$\tau(H_2C)$, м. д.	(1)	7,21	-0,177	0,97	6	R—те же	82
33	Me_3SiOR	$\delta(^{29}Si)$, м. д.	(1)	14,88	8,11	0,98	20	R=алкил, замещенный алкил	50
34	То же	$\delta(^{29}Si)$, м. д.	(1)	14,87	5,21	0,98	11	R=Ph, замещенный арил	83
35	$Me_3SiOCOR$	$\delta(^{29}Si)$, м. д.	(1)	15,14	4,73	0,99	10	$s=0,46$; R=алкил, замещенный алкил	83
36	$R_3Si^1OSi^2(Me_2)H$	$\delta(^{29}Si^2)$, м. д.	(1)	-7,83	4,83	0,99	8	$s=0,28$, R—те же	67
37	$R(Me)SiO(Me_2SiO)_2$	$\Delta\delta(^{29}Si)$, м. д.	(1)	—	1,64	0,94	6	$s=0,25$; R—те же	84
38	$YCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$	$\delta(^{29}Si)$, м. д.	(1)	-67,1	-11,3	0,99	8	$s=0,77$; Y—алкил, замещенный алкил	85
39	$YCH_2Si(OEt)_3$	$\delta(^{29}Si)$, м. д.	(1)	-45,3	-11,3	0,99	8	$s=1,28$; Y—те же	85
40	R_3SiF	$\tau(^{19}F)$, м. д.	(1)	44,0	-60	0,99	8	R=алкил	75
41	R_2SiF_2	$\tau(^{19}F)$, м. д.	(1)	63,4	-60	—	—	R=алкил	86
42	R_3SiNR_2' и NH_3	$\tau(^{14}N)$, м. д.	(1)	383,7	-36,7	0,98	7	R=алкил, аллоксил, R'=H, R_3Si	87
Из спектров ЯКР									
43	R_3SiCl	$\nu_m^{77}(^{35}Cl)$, Мгц	(1)	16,63	0,404	0,96	30	$s=0,11$; R=H, алкил, замещенный алкил, Ph, Vin	88, 89, 90
44	R_2SiCl_2	$\nu_m^{77}(^{35}Cl)$, Мгц	(1)	17,77	0,415	0,99	11	$s=0,08$; R—те же	88, 89
45	$RSiCl_3$	$\nu_m^{77}(^{35}Cl)$, Мгц	(1)	18,91	0,484	0,96	12	$s=0,09$; R—те же	88—90
46	R_3SiCH_2Cl	$\nu_m^{77}(^{35}Cl)$, Мгц	(1)	34,05	0,308	0,98	21	$s=0,18$; R—любой заместитель	91
47	$R_3SiCHCl_2$	$\nu_m^{77}(^{35}Cl)$, Мгц	(1)	35,28	0,279	0,99	5	$s=0,02$; R=Me, Cl, Ph	91
48	R_3SiCCl_3	$\nu_m^{77}(^{35}Cl)$, Мгц	(1)	37,59	0,166	0,95	5	$s=0,21$; R=Et, PhCH ₂ , Cl, OEt, Ph	91
49	R_3SiBr	$\nu_m(^{81}Br)$, Мгц	(1)	113,1	3,95	—	5	$s=0,81$; R=алкил, Ph, Cl, Br	92

Использованы уравнения соответственно: * $v_i = v_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + a\Sigma(n_H + 0,4n_C)$; ** $v_i = v_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + aq$, где $q = 0 \div 3$ — число кремнийгидридных связей у «индикаторной» связи Si—H; *** $J = J_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \rho_1(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_1\sigma_3)$.

ется многочисленными зависимостями, включающими лишь константы σ^* -тафта для самых разнообразных незамещенных и замещенных алкильных заместителей. Исключением являются данные по « α -эффекту», которые будут рассмотрены ниже.

Напротив, зависимости для соединений с заместителями, способными к $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействию, как правило, отклоняются от зависимостей, основанных на константах σ^* прочих заместителей (подробнее см. стр. 100). Вместе с тем в литературе описаны примеры (см. табл. 3, №№ 16, 20, 21) зависимости некоторых свойств только от индуктивного эффекта для соединений с любыми заместителями у кремния. Наиболее полно экспериментально подтверждены зависимости №№ 20 и 21 для констант спин-спинового взаимодействия $V(^{29}\text{SiH})$ в молекулах кремнийгидридов по данным спектроскопии ПМР. Эти данные соответствуют также теоретическим представлениям, согласно которым величина ближнего спин-спинового взаимодействия определяется главным образом s -долей соответствующей связи¹¹¹. Поэтому указанные зависимости пригодны для оценки величины индуктивной константы любых нетривиальных заместителей у кремния, для которых отсутствуют справочные значения константы Тафта^{77, 112}.

2. Влияние стерического эффекта

В случае реакций фосфорорганических соединений весьма редкое проявление стерического эффекта заместителей объясняется скорее всего тем, что для исследований в большинстве случаев использовались наиболее доступные производные, содержащие компактную фосфорильную группировку. Однако если в соединении имеются три органических заместителя у фосфора, их стерическое влияние на реакционную способность в некоторых случаях достаточно ощутимо⁷.

В отличие от фосфорорганических соединений, соединения с тремя или даже четырьмя органическими заместителями у кремния нередко синтезировать даже легче, чем их органические аналоги. Поэтому большинство реакций кремнийорганических соединений, изученных на уровне ρ, σ -анализа, проведено на производных с сильно экранированным атомом кремния. Влияние стерического эффекта заместителей у кремния на реакционную способность самых разнообразных кремнийорганических соединений на качественном уровне очень широко обсуждается в литературе. Определенные обобщения в этой области выполнены в монографии Соммера¹⁷.

Количественные данные, приведенные в табл. 1, показывают существенное проявление стерического влияния заместителей во многих реакциях соединений типа $R_3\text{SiX}$ и даже $R_2\text{SiX}_2$ (R — органический заместитель, X — функциональная группа). Не описано ни одного случая, чтобы для соединений с третичными заместителями у кремния коррелировали с зависимостями, не учитывающими стерический эффект. Имеются немногочисленные примеры, когда такие зависимости описывают соединения с заместителями изо-строениями (см. табл. 1, №№ 6, 7, 16, 29, 33). В то же время в случае некоторых реакций данные для соединений с заместителями нормального строения удалось успешно обработать только с помощью уравнения, учитывающего стерический эффект (табл. 1, №№ 5, 28, 26).

Роль стерического эффекта уменьшается при удалении объемных заместителей от реакционного центра. Так, значения логарифма константы равновесия реакции алкоголиза trimетилалоксисилианов Me_3SiOCOR , в которых заместитель R отделен от кремния группировкой

OC(O) , связаны линейной зависимостью с $\sigma_{R_i}^*$ при любом R, в том числе при R=трет-Ви (табл. 1, № 20). В остальных случаях для реакций функциональных триорганилсиланов наличие корреляций, не учитывающих стерического фактора, обусловлено скорее всего не малой величиной последнего, а тем, что для исследований использовались соединения с заместителями, слабо различающимися по стерическому эффекту. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что для большинства реакций, приведенных в табл. 1, характерно слабое проявление индуктивного эффекта заместителей (низкие значения реакционной константы ρ^* в уравнении Тафта), что обусловливает повышение значимости других эффектов, в том числе и стерического, которые учитываются любой множественной корреляционной зависимостью.

Как и для ряда органических соединений, реакции кремнийорганических производных, протекающие в присутствии кислого катализатора, характеризуются заметно более слабым влиянием индуктивного и более сильным влиянием стерического эффектов заместителей, чем аналогичные процессы, протекающие под действием основного катализатора. Так, хотя для катализируемой триэтиламином реакции конденсации диорганилсиландиолов в метаноле значения $\lg k_{\text{отн}}$ связаны со значениями

$\sum \sigma^*$ диорганильных групп однопараметрическим уравнением со значением реакционной константы $\rho^* = 4,7$ (табл. 1, № 25)³², однако такое же уравнение оказалось неприемлемым для аналогичной реакции, протекающей в присутствии HCl³³.

Результат приведенной нами обработки данных работы³³ по уравнению, учитывающему величины как $\sum \sigma^*$, так и $\sum E_s^c$ (табл. 1, № 26), подтвердил предположение авторов работы³³ об определяющей роли стерического фактора в этой реакции. В работах⁸ и¹⁰ результаты изучения кинетики соответственно кислотного и щелочного сольволиза триорганилсиланов с *n*-алкильными, фторалкильными и цианалкильными заместителями рассчитаны по зависимости между $\lg k_i$ и $\sum \sigma_i^*$ (табл. 1, №№ 1 и 4). Значение величины ρ^* для реакции щелочного сольволиза (4, 42) оказалось значительно выше, чем для кислотного (0,77). Однако в обоих случаях имелись значительные отклонения для точек, соответствующих соединениям с более объемными радикалами. В⁹ экспериментальные данные для указанных реакций (без соответствующих результатов для соединений с фтор- и цианалкильными группами, не имеющими справочных значений стерической константы) были обработаны по уравнению (2), учитывающему как индуктивный, так и стерический эффект заместителей. В результате для реакции основного сольволиза эта двухпараметрическая корреляция позволила описать единой зависимостью ряд точек, заметно отличающихся от теоретических значений, полученных с учетом только индуктивного эффекта заместителей (табл. 1, № 5). Для аналогичной реакции кислотного сольволиза с помощью статистической обработки экспериментальных данных выяснилось, что скорость процесса почти целиком определяется стерическим эффектом заместителей (табл. 1, № 2)^{9*}.

Аналогичный вывод сделан в²⁰ для реакции гидросилирования гексина-1 триорганилсиланами (табл. 1, № 14). Однако и в этой работе взята очень узкая статистическая выборка (для расчета выбрано всего 6 точек), имеются необъяснимые с точки зрения предполагаемой зави-

* Позднее эту зависимость использовали для оценки стерического эффекта некоторых нетривиальных заместителей у кремния¹¹³.

симости отклонения точек для Et_3SiH , Pr_3SiH , $\text{Me}_2(\text{Me}_3\text{CCH}_2)\text{SiH}$. Поскольку в практике корреляционного анализа случаи зависимости скорости реакции исключительно от стерического эффекта заместителей весьма редки, указанные примеры заслуживают дополнительного изучения.

3. Влияние эффекта гиперконъюгации

По-видимому, из-за обилия у атома кремния различных заместителей, содержащих связи C—H, для кремнийорганических соединений получено гораздо больше, чем для производных фосфора данных, которые можно интерпретировать как проявление эффекта гиперконъюгации (в данном случае σ , d -сопряжения). В частности, считают, что именно благодаря смещению электронов связей C—H на d -орбитали атома кремния связь C—Si необычно мало поляризована и химически инертна¹¹⁴. Стабилизация связи C—Si за счет σ , d -гиперконъюгации подтверждается теоретическими расчетами^{115, 116}.

Количественный учет эффекта гиперконъюгации при определении реакционной способности кремнийорганических соединений выполнен только по кинетическим данным для реакций органилсиланов с метилфосфоновой кислотой (табл. 1, № 15). Для установления корреляции использованы точки для восьми соединений с общей формулой RMe_2SiH с *n*-, *изо*- и *втор*-заместителями, а также с R-циклогексил. Выпадение точки для *трет*-бутильного производного авторы объяснили «насыщением гиперконъюгации», т. е. уменьшением чувствительности скорости реакции к изменению числа связей α -C—H с ростом этого числа²¹.

Авторы²¹ (см. табл. 1, № 9) нашли, что на корреляционной диаграмме в координатах $(\lg k_i) - (\sum \sigma_i^*)$ точки для соединений R_3SiH ($\text{R} = \text{PhCH}_2$ *n*-алкил, но не Me) и MeR_2SiH образуют две параллельные линии. Их взаимное расположение позволило предположить повышенное влияние эффекта гиперконъюгации в случае метильных производных. Весомыми аргументами в пользу наличия гиперконъюгации являются существенно большая электроположительность группы Me_2SiCH_2 ($\sigma^0 = -0,20$) по сравнению с группой Me_2Si ($\sigma^0 = 0,04$)¹¹⁷, а также меньшая, нежели у группы Me_2SiCH_2 , электроположительность группы Et_3SiCH_2 ($\sigma^* = -0,26$ и $-0,13$ соответственно)¹¹⁸.

Интерпретация некоторых спектроскопических свойств кремнийорганических соединений также свидетельствует в пользу эффекта гиперконъюгации. Особенно характерны данные по ИК-спектрам органилкремнийгидридов. Значения $\nu_i(\text{SiH})$ для соединений рядов R_3SiH , R_2SiH_2 и RSiH_3 (R =алкил, замещенный алкил) образуют на корреляционной диаграмме со значениями $\sum \sigma^*(\text{R})$ три параллельные линии^{63, 64}. Авторы объяснили этот факт различным вкладом эффекта гиперконъюгации в зависимости от числа алкильных заместителей у кремния. Разницей в гиперконъюгационной составляющей объясняется, по-видимому, и наличие индивидуальных корреляционных зависимостей для рядов соединений с *n*- или *изо*-радикалами⁶⁵. В⁶² (см. табл. 3, № 3) показано, что данные для всех указанных выше органилкремнийгидридов могут быть описаны общей зависимостью, учитывающей эффект гиперконъюгации. Следует, однако, отметить, что в случае, когда у кремния содержатся заместители, способные к $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействию ($\text{R}_{n-1}\text{X}_3\text{SiH}$, $\text{R}=\text{H}$, алкил, замещенный алкил, $\text{X}=\text{Cl}$, Ph, Vin, $n=1, 2$), эффект гиперконъюгации не проявляется (табл. 3, № 6—10). Этот факт объяснен конкуренцией между заместителями R и X за обладание d -орбиталями у ато-

ма кремния, в результате чего более сильное p_{π} — d_{π} -сопряжение оказывается преобладающим⁶⁸.

Некоторые различия в параметрах корреляций с константами Тафта имеют также значения интегральной интенсивности полосы поглощения связи Si—H для рядов соединений, отличающихся строением алкильных заместителей у атома кремния⁶⁵ или числом связей Si—H в молекуле⁶⁹ (табл. 3, №№ 14, 15). В координатах $(\Delta A_i^{0,5}) - (\sum \sigma_p)$ для органилкремнийгидридов $R_nX_{3-n}SiH$ (R =алкил, $X=Cl, Ph, XC_6H_5$, $n=0, 1, 2$) имеются три линии с одинаковым наклоном для рядов соединений, различающихся значением n . Авторы⁶⁵ считают, что расстояния между линией ряда X_3SiH и линиями для RX_2SiH или R_2XSiH характеризуют величину эффекта σ, d -сопряжения одной или соответственно двух алкильных групп с атомом кремния⁷¹.

4. Влияние α -эффекта

Рассмотрим появившиеся в последнее время сведения о наличии α -эффекта у некоторых α -замещенных алкилсиланов, в основном хлорметильных производных.

В большинстве корреляционных зависимостей для свойств кремнийорганических соединений влияния заместителей вида CH_3Cl_{3-n} , как и для других замещенных алкилов, успешно учитывают обычной константой σ^* . Это относится к данным по реакционной способности^{30, 32–37, 42}, ПМР-спектроскопии органилэтоксисиленов⁸¹ и органилметилсиленов⁷⁹, относительной основности гексаорганилдисилоксанов, триорганилэтоксисиленов⁴⁵, органилтриэтокси- и органилтриметоксисиленов⁴⁶, ИК-спектрам (положение⁶² и интенсивность⁶⁹ полосы поглощения связи Si—H) органилгидридов кремния, спектрам ЯКР многих органилхлорсиленов^{88, 91}.

Кроме того, для ряда имеющихся примеров кажущаяся «аномальность» свойств соединений с α -хлоралкильными заместителями, которую приписывали обычно влиянию α -эффекта, либо недостаточно строго доказана, либо может иметь альтернативное объяснение. Так, при изучении кислотного гидролиза органилкремнийгидридов слишком малая с точки зрения зависимости № 1 (табл. 1) реакционная способность хлорметилдиметилсиленана в⁸ объяснена наличием резонансной структуры $+ClCH_2-Si-\overset{\longleftrightarrow}{C}H_3$. Однако позднее выяснилось⁹, что точка для этого соединения не отклоняется от общей зависимости, учитывающей стericеские константы заместителей (табл. 1, № 2).

Предложенные в¹³ и¹⁵ для реакций соответственно озонирования и бромирования триорганилсиленов зависимости $\lg k_i$ от $\sum \sigma_i^*$ описывают не большее число точек, чем число точек, которые от них заметно отклоняются (среди последних — точки для соединений с α -хлоралкильными заместителями). Поэтому использование этих зависимостей при построении математических моделей соответствующих процессов проблематично. Следовательно, и выводы авторов^{13, 15} о проявлении в этом случае α -эффекта не имеют достаточных оснований.

При измерении ИК-спектров органилгидридов кремния с хлорметильной группой полоса поглощения связи Si—H нередко проявляется в виде неразрешенного дублета. Среднее значение $\nu(SiH)$ без отклонений входит в имеющиеся зависимости (табл. 3, №№ 2—4). Наличие дублета объясняют^{119, 120} равновесием внутрикомплексной (α -эффект) и

обычной формы в молекулах указанных соединений. Однако в работе¹²¹ эта точка зрения подвергается критике, а отмеченное явление связывается с наличием конформационных изомеров.

Наиболее обширные данные по свойствам хлорметильных производных кремния, отнесенным к влиянию α -эффекта, получены с помощью спектроскопии ЯКР. Как уже отмечалось выше, точки для соединений с такими заместителями входят без отклонений в корреляции, связывающие значения v_m^{77} со значениями $\sum \sigma^*$ в рядах соединений $RR'R''SiCl$, где R — органический заместитель, R', R'' — органический заместитель, или Cl (табл. 3, №№ 43—45), а также для соединений $RR'R''SiCH_nCl_{3-n}$.

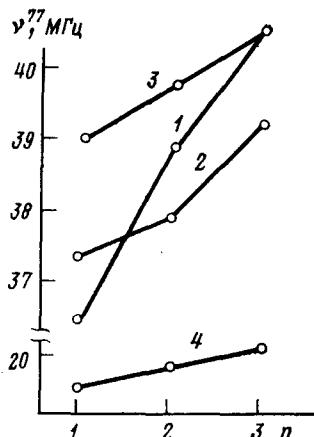


Рис. 1. Зависимость между частотами ЯКР ^{35}Cl (v^{77}) для молекул ряда $\tilde{\Theta}Cl_3CCl_nH_{3-n}$ ($\tilde{\Theta} = C, Si$) и числом атомов хлора (n): 1 — в группе CCl_nH_{3-n} при $\tilde{\Theta} = C$, 2 — то же при $\tilde{\Theta} = Si$, 3 — в группе CCl_3 , 4 — в группе $SiCl_3^{123}$

где R, R', R'' — органический заместитель, галоген, аллокси- или силоксигруппа, $n=0, 1, 2$ (табл. 3, № 46—48). К проявлениям α -эффекта отнесены следующие факты. Несмотря на меньшую, чем у атома углерода, электроотрицательность атома кремния, что предполагает меньшие значения константы Тафта для заместителей в соединениях с участием последнего, в рядах $R_s\tilde{\Theta}CH_nCl_{3-n}$, где $\tilde{\Theta}=Si$ или C , в случае $\tilde{\Theta}=Si$ для соединений с невысокими значениями $\sum \sigma^*(R_s)$ величина v_m^{77} больше, чем при $\tilde{\Theta}=C^{91, 122-124}$. В соответствии с этим, если исходить из зависимости, связывающей значения v_m^{77} и σ^* для ряда RCl ($v_0=33.2$; $\rho^*=2.7^{125}$), то оказывается, что экспериментальным значениям v_m^{77} для соединений R_sSiCH_2Cl соответствуют необычайно большие значения константы σ^* для групп R_sSiCH_2 . Например, для группы Me_3SiCH_2 вычислено значение $\sigma^*=0.4$ в отличие от справочного значения $\sigma^*=-0.26$. Это явление характерно именно для α -производных, поскольку в ряду $R_s\tilde{\Theta}(CH_2)_nCl$ значения v_m^{77} оказываются выше при $\tilde{\Theta}=Si$ только в случае $n=1$, но не $n=0, 2, 3^{122}$.

Специфика проявления ядерного квадрупольного резонанса хлора в группировке $Si-C-Cl$ наглядно выступает при сравнении частот v_m^{77} для соединений рядов $CCl_3CCl_nH_{3-n}$ и $Cl_3SiCCl_nH_{3-n}$ (рис. 1). Если частоты для атомов хлора при Si в группировке $SiCl_3$ существенно ниже, чем соответствующие частоты $v_m^{77}(CCl_3)$ в ряду $CCl_3CCl_nH_{3-n}$ (как и можно ожидать, исходя из влияния электроположительного кремния), то в случае группировок $\tilde{\Theta}CCl_nH_{3-n}$ частоты при $\tilde{\Theta}=Si$ или C различаются гораздо меньше, что указывает на наличие α -эффекта в кремний-содержащем фрагменте¹²³. Авторы¹²³ видят также проявление α -эффекта в том, что значение углового коэффициента ρ^* в уравнении Тафта для

соединений ряда R_3CCl , не содержащих кремния (1,02), существенно выше, чем для кремнийорганического ряда $RR'(X_3Si)CCl$ (0,42). Однако этой точке зрения можно противопоставить тот факт, что найденные по аналогичной зависимости значения ρ^* для органических производных больше, чем для кремнийорганических, также и в рядах $R_3\tilde{E}Cl$ ($\tilde{E}=C$ или Si), где условий для проявления α -эффекта нет.

Таким образом, рассмотрение всех данных по «особым» свойствам соединений с группировкой $Si—C—Cl$ показывает, что наиболее убедительно доказательство получено с помощью спектроскопии ЯКР — в виде повышенных значений частоты ЯКР кремнийорганических соединений по сравнению с их углеродными аналогами. Однако интерпретация фактов как проявления внутримолекулярной координации и в этом случае встретила возражения у авторов работы¹²⁶, хотя альтернативы ими предложено не было. Авторы¹²⁶ считают, что внутрикомплексное взаимодействие в группировке $Si—C—Cl$ может проявиться только при наличии у атома кремния других сильно электроотрицательных заместителей, в то время как по данным ЯКР наибольшая аномалия проявляется как раз для области низких значений σ^* .

При исследовании корреляционных зависимостей для других карбофункциональных кремнийорганических соединений, имеющих группировку $Si—C—X$, где X — атом, обладающий неподеленной электронной парой, случаи появления отклонений за счет внутримолекулярной координации еще более редки. Так, первоначально отнесенное за счет влияния α -эффекта «необычно» большое значение $\Delta\nu(OH)=318 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре смеси фенола с $(Me_3SiCH_2)_2O$ ¹²⁷, как выяснилось позже¹²⁸, удовлетворительно объясняется зависимостью $\Delta\nu_i=263-90 \sum \sigma_i^*$ для простых эфиров⁴⁴ с использованием справочного значения $\sigma^*(Me_3SiCH_2)=-0,26$.

В²⁴ наличием внутримолекулярного взаимодействия между атомами Si и O в группировке $Si—C—O$ объяснена повышенная по сравнению с $Me_3CC_2OSiMe_3$, ($k_{отн}=0,049$) реакционная способность $Me_3SiCH_2OSiMe_3$, ($k_{отн}=0,15$) в процессе катализируемого этиламином метанолиза соединений ряда $R(CH_2)_nOSiMe_3$. Для аналогичных соединений с $n=2, 3, 4$ скорости реакций примерно одинаковы. Однако, поскольку на скорость этой реакции заметное влияние оказывает стерический эффект заместителей R (в табл. 1, № 19), окончательный вывод о причинах отмеченной выше особенности можно сделать только после учета пространственных затруднений, создаваемых группой Me_3SiCH_2 , стерическая константа для которой пока не определена.

Авторы⁵⁰ зависимость значений величин $\Delta\nu(OH)$ в ИК-спектрах комплексов фенола с триметилаллоксисиланами от индуктивных констант описали с помощью квадратичного уравнения (табл. 2, № 9). От этой зависимости отклоняются точки для соединений с объемными заместителями (Me_3C, Me_3CCH_2), а также с CH_2Cl . Кажущаяся с точки зрения этой зависимости необычайно малой электроотрицательность хлорметильной группы объясняна «специфическим» перераспределением электронной плотности в группировке $Si—O—C—Cl$. Однако, если исходить из обычной линейной зависимости (табл. 2, № 10), которая статистически вполне достоверна ($r=0,94$ без учета точки для соединения со стерически емкой группой CH_2CCl_3), то результат для Me_3SiOCH_2Cl уже не выглядит аномальным.

Рассмотрим, наконец, данные об особенностях свойств соединений с группировкой $Si—C—N$. Определены константы основности N-замещенных циклических аминов общей формулы $R\overset{\text{N}}{\underset{|}{\text{N}}}(\text{CH}_2)_{m-2}\text{CH}_2$, где $m=$

$=6^{129, 130}$, $m=5, 7^{118}$, R — органический заместитель или $R_3'Si(CH_2)_n$ ($n=1, 2, 3$; R' — алкил). По данным для органических производных (кроме выпадающего значения при $R=Me_3SiCH_2$) найдены индивидуальные для каждого гетероцикла корреляционные зависимости (pK_a)_i = $= (pK_a)_0 + \rho^* \sigma_i^*$. Вычисленные из этих зависимостей значения $\sigma^*(Me_3SiCH_2) = -0,17 \div (-0,18)$ заметно отличаются от справочного значения $\sigma^* = -0,26$. Разницу (которая однако существенно меньше, чем определяемая из данных по спектроскопии ЯКР для хлорметильного заместителя, см. выше), авторы¹³⁰ объясняют проявлением α -эффекта в группировке Si—C—N. Эта разница не связана со стерическим эффектом группы Me_3SiCH_2 , поскольку она не зависит от размера гетероцикла амина, в то время как аналогичная разница для неопентильной группы увеличивается с увеличением m и, следовательно, с ростом пространственных затруднений в молекуле.

В отличие от этих данных, основность $Me_3SiCH_2NR_2$ (R — органический радикал) практически не отличается от вычисленной по зависимости для органических аминов R_3N (pK_a)_i = $7,86 + 2,7 \sum \sigma^*$ при использовании обычного значения $\sigma^*(Me_3SiCH_2) = -0,26^{57}$.

Из рассмотренного материала видно, что для соединений с группировкой Si—C—X достоверные с точки зрения ρ, σ -анализа случаи аномалий, которые можно отнести за счет α -эффекта, обнаружены лишь для очень небольшого числа объектов, в связи с чем представляют интерес дальнейшие исследования в данной области. Кроме того, ждет ответа вопрос о том, почему резонансное взаимодействие в ряду замещенных алкилов кремния проявляется значительно слабее и реже, чем для соответствующих производных фосфора.

5. Влияние $p_{\pi}-d_{\pi}$ -эффекта

Хотя проблема $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействия в кремнийорганических соединениях активно обсуждается уже в течение нескольких десятилетий^{114, 131-133}, никакого общего решения для количественного учета этого эффекта до сих пор не предложено.

В случае фосфорорганических соединений эффект $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействия для широкого круга заместителей удается учесть с помощью резонансных констант σ_R^{Φ} ⁷. Метод, используемый в⁷ при нахождении этих констант, является общим для оценки резонансных вкладов¹⁻³ и состоит в том, что определяют разницу между реальным значением измеряемой величины и вычисленным в предположении, что имеет место только индуктивный эффект заместителя. Такой подход содержит ряд допущений. В частности, принимают, что резонансный эффект подчиняется аддитивной схеме, и пренебрегают влиянием других эффектов заместителей (стерического, гиперконъюгационного и т. д.). Соответствующее корреляционное уравнение с использованием констант Тафта и резонансных констант σ_R имеет вид

$$A = A_0 + \rho^* \sigma^* + \rho_R \sigma_R, \quad (3)$$

где ρ_R — коэффициент пропорциональности, учитывающий чувствительность данного свойства к влиянию резонансного эффекта заместителей; для стандартной серии принимают $\rho_R = 1$.

Следует отметить, что и в случае кремнийорганических соединений неоднократно предпринимались попытки выделить аналогичным образом вклад резонансного (за счет $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействия) эффекта отдельных заместителей^{13, 36, 41, 134-136}, однако полученные при этом результаты не привели к появлению универсальных кремнийорганических резонансных

констант. Критический анализ этих попыток приведен ниже: пока рассмотрим вопрос о том, насколько применим традиционный подход при оценке резонансного эффекта заместителей у атома кремния.

Прежде всего попытаемся проверить выполнение правила аддитивности. Для этого в принципе достаточно анализа данных по свойствам серий соединений с меняющимся числом некоторых одинаковых заместителей, способных к $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействию, например серии типа $\text{Me}_{3-n}\text{X}_n\text{SiY}$, где X — некоторый заместитель, Y — функциональная группа, $n=0-3$. Для такой серии зависимость свойства от числа n заместителей X выразится уравнением:

$$A_n = n\rho_n (\sigma^* + \sigma_R^{Si}), \quad (4)$$

где σ_R^{Si} — резонансные константы заместителей для кремнийорганических соединений. Здесь значения σ_R^{Si} взяты без поправки на угловой коэффициент ρ_R , поскольку каждая из этих микросерий может рассматриваться как стандартная. При условии, что на изучаемое свойство не оказывают влияния те эффекты заместителя X и CH_3 -группы, которые не учтены в уравнении (4), линейная зависимость A_n от n означает сохранение постоянного значения величины σ_R^{Si} , независимо от числа заместителей X в молекуле.

Такие линейные зависимости получены для соединений $\text{Me}_{3-n}\text{X}_n\text{SiH}$ ($n=0-3$), X=Ph, Cl, Br, NMe_2 , $\text{C}\equiv\text{CH}$ ¹³⁷, ViN ^{137, 138} — из величин $\nu(\text{SiH})$ по данным ИК; для $\text{Et}_{3-n}\text{X}_n\text{SiH}$ ($n=0-3$) при X=Ph (из относительных констант скорости озонолиза¹² или при X=ViN — из констант скорости сольволиза (95% EtOH)¹³⁸; для $\text{Me}_{3-n}\text{Cl}_n\text{SiOR}$ ($n=0-3$, R=Et, изо-Pr)⁵¹ и $\text{Me}_{4-n}\text{Si(OR)}_n$ ($n=1-4$, R=Me, Et, Pr, изо-Pr)¹³⁹ — из величин $\Delta\nu(\text{OH})$ в ИК-спектрах комплексов этих соединений с фенолом; для $\text{Me}_{3-n}\text{Cl}_n\text{SiViN}$ ($n=0-3$) — из относительных констант скорости присоединения радикала $\text{Cl}_3\text{C}^{\cdot}$ ¹⁰⁹; для $\text{Me}_{3-n}\text{Cl}_n\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ($n=0-3$) — из относительных констант скорости хлорирования¹¹⁰; для $\text{Et}_{4-n}\text{X}_n\text{Si}$ ($n=0-3$) при X=Cl^{80, 105}, X=Br¹⁰⁵ или для $\text{Me}_{3-n}\text{Cl}_n\text{SiOEt}$ ($n=0-3$)⁸¹ — из величин $\tau(\text{CH}_2)$ в спектрах ПМР; для $\text{Me}_{3-n}\text{X}_n\text{SiViN}$, где $n=0-3$ при X=Cl, MeO, Me_3SiO , $n=0, 1, 2$ при X=Ph и $n=0, 2, 3$ при X=OEt, — из относительных констант скорости их реакций с тиоксусной кислотой⁴².

В то же время найдено, что линейная зависимость отсутствует для соединений серии $\text{Me}_{4-n}\text{Si(OPh)}_n$ ($n=1-4$) из значений $\Delta\nu(\text{OH})$ в ИК-спектрах их комплексов с фенолом¹⁴¹; для $\text{Me}_{4-n}\text{Si(OEt)}_n$ ($n=1-4$) — из величин $\tau(\text{CH}_2)$ и $\tau(\text{CH}_3)$ в спектрах ПМР⁸¹; для $\text{Me}_{3-n}\text{F}_n\text{SiCH}_2\text{Ph}$ ($n=0-3$) — из относительных констант скорости их хлорирования¹⁴²; для $\text{Et}_{3-n}\text{Cl}_n\text{SiH}$ ($n=0-3$) и $\text{Pr}_{3-n}(\text{OEt})_n\text{SiH}$ ($n=0-3$) — из констант скорости их присоединения к гексену-1¹⁴³; для $\text{Me}_{3-n}(\text{Me}_3\text{SiO})_n\text{SiH}$ ($n=0-3$) и $\text{Pr}_{3-n}(\text{EtO})_n\text{SiH}$ ($n=0-3$) — из констант скорости их сольволиза (95% EtOH)¹⁴⁴; для $\text{Me}_{3-n}\text{X}_n\text{SiH}$ (X=F, MeO, EtO), $\text{Ph}_{3-n}\text{F}_n\text{SiH}$, $\text{F}_n\text{SiH}_{4-n}$ ¹³⁷, $\text{Pr}_{3-n}(\text{EtO})_n\text{SiH}$ ^{113, 144} (везде $n=0-3$) — из величин $\nu(\text{SiH})$ по данным ИК-спектроскопии.

Из приведенного перечня видно, что почти все заместители способны влиять на свойства соответствующих соединений аддитивно. Что касается случаев неаддитивного влияния, то следует иметь в виду, что данные по реакционной способности не учитывают стericкого влияния заместителей, которое может исказить линейную зависимость. В остальных случаях отсутствие линейной зависимости вызвано, по-видимому, неаддитивным влиянием электронных эффектов соответствующих заместителей (F, RO) при накоплении последних в молекуле.

Казалось бы, из этих данных можно сделать вывод о применимости уравнения (3), по крайней мере для соединений с заместителями, которые обычно влияют аддитивно (Ph , Vin , Cl , Br). Однако обнаруживается неожиданное препятствие, фактически не имеющее аналогий для соединений других элементов: в многочисленных случаях происходит изменение значения величины ρ^* в аналогичных корреляционных зависимостях при переходе от серий $R_3\text{SiY}$ к $R_{3-n}X_n\text{SiY}$ (X — заместители, способные к p_n-d_n -сопряжению, R — прочие заместители). Эти случаи приведены в табл. 2, 3 (см. №№ 2—4, 10—12, 13—15 в табл. 2; 6—13, 25—30 в табл. 3). Учитывая принципиальную важность этого вопроса, рассмотрим более подробно наиболее характерные результаты.

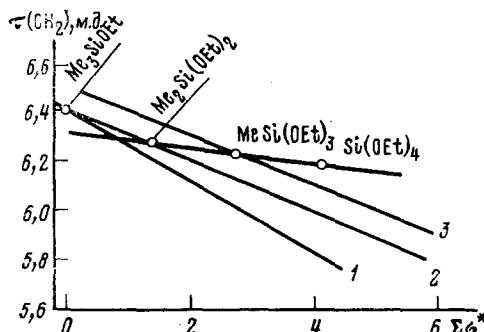


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов метиленовых протонов этоксигруппы от $\Sigma \sigma^*$ трех остальных заместителей у кремния в молекулах $R_{4-n}\cdot\text{Si}(\text{OEt})_n$: 1 — $n=1$, 2 — $n=2$, 3 — $n=3$

На рис. 2 приведены зависимости химических сдвигов метиленовых протонов этоксигруппы от значений $\sum \sigma^*$ трех остальных заместителей у атома кремния в молекулах органилэтоксисилианов $R_{4-n}\text{Si}(\text{OEt})_n$ (табл. 3, №№ 28—30); отдельно указаны точки для серии $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OEt})_n$. Видно, что линейная зависимость (4) для этой серии включает лишь точки при $n=2, 3, 4$, но не при $n=1$. Также видно, что из-за различия в наклоне линий для серии $R_{4-n}\text{Si}(\text{OEt})_n$ с $n=1$, с одной стороны, и для серий с $n=2$ и 3 — с другой, расстояния между ними не постоянны. Поэтому, с точки зрения зависимости для ряда соединений с $n=1$ (табл. 3, № 28), вторая и третья этоксигруппы влияют на химический сдвиг с помощью индуктивного эффекта, формально уменьшающегося по мере перехода в область больших значений $\sum \sigma^*$. Например, вычисленное в шкале σ^* по указанной зависимости отклонение, вызываемое влиянием лишней этоксигруппы, для $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ ($\sum \sigma^*=1,37$) равно $-0,43$, а для $(\text{Cl}, \text{C})_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ ($\sum \sigma^*=6,67$) равно $-1,81$. Видно, что разница между этими значениями, каждое из которых с точки зрения уравнения (3) отвечает резонансному эффекту этоксигруппы, весьма значительна.

В работе ⁶⁸ на примере зависимостей частот валентных колебаний кремнийгидридной связи от $\sum \sigma^*$ заместителей у кремния показана индивидуальность наклона прямых, отвечающих корреляциям для серий соединений $R_{3-n}X_n\text{SiH}$ (табл. 3, №№ 6—13), которые различаются типом заместителя: $X=\text{Cl}$, Ph или Vin . Пример таких зависимостей для случая $X=\text{Cl}$ и их положение на графике по отношению к линии регрессии для серии $R_3\text{SiH}$ (табл. 3, № 2) приведен на рис. 3. На рис. 3 демонстрируется также выполнение зависимости (4) для микросерии $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiH}$ (в случае $X=\text{Ph}$ или Vin эта зависимость также соблюдается). Здесь, как и в рассмотренном выше случае, из-за разницы в на-

клонах линий, отвечающих зависимостям для R_3SiH и R_2XSiH , расстояния между ними, обусловленные влиянием заместителя X, не одинаковы для всего диапазона значений $\sum \sigma^*$.

Поскольку работа⁶⁸ является пока единственным примером, когда по единой методике изучены серии соединений с различными заместителями X, особенно интересно проанализировать характер изменения углового коэффициента зависимости ρ^* от σ^* в зависимости от природы заместителя X. Из данных табл. 3 видно, что в случае X=Ph и Vin значение ρ^* больше, а в случае X=Cl — меньше, чем в корреляции для се-

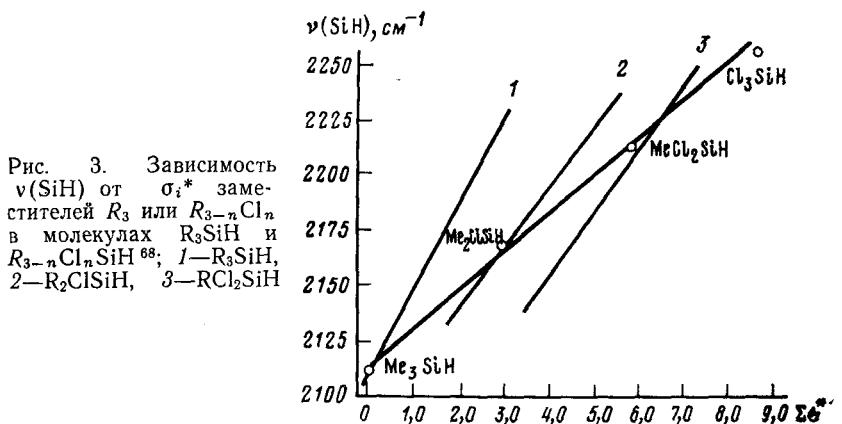


Рис. 3. Зависимость $\nu(SiH)$ от σ_i^* заместителей R_3 или $R_{3-n}Cl_n$ в молекулах R_3SiH и $R_{3-n}Cl_nSiH$ ⁶⁸, 1— R_3SiH , 2— R_2ClSiH , 3— RCl_2SiH

рии R_3SiH . Это формально соответствует тому, что по мере увеличения значений $\sum \sigma^*(R_2X)$ резонансное влияние заместителей при X=Ph и Vin на величину $\nu(SiH)$ уменьшается (т. е. экспериментальные значения ν_i приближаются к вычисленным по зависимости для R_3SiH), а резонансное влияние хлора увеличивается. Поэтому, даже если предположить, что изменение значений величины ρ^* вызвано взаимным влиянием индуктивного и резонансного эффектов заместителей в молекулах R_2XSiH , оно не может быть учтено путем добавления к правой части уравнения (3) какого-либо дополнительного слагаемого. Это тем более верно, что при дальнейшем увеличении числа заместителей X в молекуле значения углового коэффициента больше не меняются. Таким образом, пока можно только констатировать, что величина коэффициента ρ^* является специфичной для каждого заместителя X; для формализации этого явления в виде общей корреляционной зависимости данных пока недостаточно.

Из рассмотренных результатов вытекает вывод о том, что в общем случае вычисление значений константы σ_R^{Si} с помощью уравнения (3) является ошибочным, поскольку вычисляемые величины не постоянны для конкретного заместителя X и, по-видимому, не отражают действительного резонансного вклада последнего. Поэтому сравнительная оценка для различных заместителей X случайных значений отклонений, соответствующих величине $\rho_R\sigma_R$ в уравнении (3)^{44, 63, 73, 134—136, 145—148}, не представляется достаточно плодотворной.

В⁶⁸ на основании того, что значения ρ^* для рядов соединений $R_{3-n}X_nSiH$ при $n=1, 2$ и неизменном X практически одинаковы, с целью оценки значений σ_R^{Si} в качестве базовых использованы зависимости для рядов R_2XSiH , а отклонения $\Delta\nu_i$ от этих зависимостей для соединений рядов RX_2SiH отнесли за счет резонансного влияния второго замести-

ТАБЛИЦА 4

Относительные значения величины σ_R^{Si} ,
вычисленные с помощью уравнения (3) (при $\rho_R=1$)

Соединение и исследуемое свойство	R			Ссылки
	Ph	Cl	OEt	
$R_{3-n}X_nSiH$ ИКС, $\nu(SiH)$	0,32	1,0	0,41**	68,134*
$R_2SiVin + AcSH$, $k_{отн}$	0,13	1,0	0,51	42
$R_{3-n}X_nSiOEt$, $\tau(CH_2$ в OEt)	0,00	1,0	0,50	81*
$R_{3-n}X_nSiOEt$ + фенол, ИКС, $\Delta\nu(OH)$	0,17	1,0	0,64	(45,51,149)*

* Вычислено по данным указанных работ.

** Здесь R=OMe.

теля X:

$$(\sigma_R^{Si}) = \Delta\nu/\rho_i^*$$

Найденные значения резонансной константы σ_R^{Si} для заместителей X=Cl, Ph, Vin составили соответственно -1,23, -0,51, -0,50. С помощью равенства $\sigma(Si) = \sigma^* + \sigma_R^{Si}$ вычислены также значения констант $\sigma(Si)$, которые характеризуют суммарное (эффективное) индуктивное влияние заместителей. С использованием найденных значений $\sigma(Si)$ (для заместителей R, не проявляющих резонансного эффекта, $\sigma(Si) = \sigma^*$) вычислены параметры корреляций для серии соединений $R_{3-n}X_nSiH$ с $n=1, 2, 3$ (табл. 3, №№ 11—13). Высокая точность корреляций подтвердила аддитивность резонансного вклада заместителей X независимо от их количества в молекуле. Аналогично из рассмотренных выше данных по спектроскопии ПМР для серии $R_2Si(OEt)_2$ и $RSi(OEt)_3$ можно найти $\sigma_R^{Si}(OEt) = -1,06$; из данных¹¹ по метанолизу соединений $RSiH_2(OMe)$ и $RSiH(OMe)_2$ найдено $\sigma_R^{Si}(OMe) = -0,59 \pm 0,07$. Других результатов, пригодных для подобной оценки, в литературе пока не имеется.

Из предыдущего рассмотрения видно, что достаточно строгий учет $p_\pi - d_\pi$ -эффекта заместителей у кремния требует использования значительного по объему экспериментального материала и, следовательно, мало доступен. Поэтому целесообразно все же исследовать возможность использования уравнения (3), игнорируя возможность различия в значениях ρ^* для рядов R_3SiY и $R_{3-n}X_nSiY$, хотя бы для ориентировочной сравнительной оценки величины $p_\pi - d_\pi$ -эффекта различных заместителей. Единственным условием, обеспечивающим возможность применения шкалы полученных таким путем приближенных значений σ_R^{Si} , является взаимная пропорциональность влияния $p_\pi - d_\pi$ -эффекта на любое изучаемое свойство. Выполнение этого условия позволит оперировать угловым коэффициентом ρ_R^* в уравнении (3).

Для проверки этого утверждения рассмотрим полученные приближения для относительных значений σ_R^{Si} (приняв $\sigma_R^{Si}(Cl)=1$) в случае заместителей Ph, Cl, OEt, по которым имеется наибольшее количество фактического материала (табл. 4). Из табл. 4 видно, что разные методы исследований проявляют как бы выборочную чувствительность к влиянию отдельных заместителей, в результате чего взаимная пропорциональность изменения резонансного вклада отсутствует. Следовательно, предложенный выше упрощенный подход к установлению общей зависимости оказывается неприемлемым. Отсюда становится ясно, почему неоднократно вычисленные таким образом значения σ_R^{Si} (или аналогичные величины) не получили распространения.

Таким образом, хотя сам факт отклонения от зависимости для ряда R_3SiY , которое вносится при введении заместителя X в $R_{3-n}X_nSiY$, может служить индикатором проявления $p_\pi-d_\pi$ -эффекта указанного заместителя, величина отклонения является весьма условной характеристикой величины этого эффекта. К тому же эта характеристика не имеет постоянного значения из-за отсутствия пропорциональности в шкалах отклонений, полученных разными методами и на разных моделях. Причины столь существенного различия в проявлениях резонансного эффекта заместителей для соединений кремния и фосфора остаются пока неясными.

IV. ТРАНСМИССИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АТОМА КРЕМНИЯ И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АТОМНЫХ ГРУППИРОВОК

Как известно¹⁻³, трансмиссионным коэффициентом z_N какой-либо структурной единицы N называется степень уменьшения индуктивного влияния заместителей R при удалении их от индикаторного центра Y за счет введения этой структурной единицы. Значения z_N определяют из отношения соответствующих угловых коэффициентов или констант Тафта:

$$z_N = \rho_{R-N-Y}^* / \rho_{R-Y}^* = \sigma_{R-N}^* / \sigma_R^*$$

Немногочисленные литературные значения, а также вычисленные нами из литературных данных (с помощью $\rho^*-\rho^*$ -метода) значения трансмиссионного коэффициента кремнийорганических структурных единиц приведены в табл. 5. Видно, что трансмиссионная способность

ТАБЛИЦА 5

Значения трансмиссионного коэффициента атома кремния и кремнийсодержащих структурных единиц

№ п. п.	Серия R—Y и R—N—Y	Метод исследования и изучаемый параметр	ρ^* (RY)	ρ^* (RNY)	N	z_N	Ссылки
1	ROR' и R_3SiOEt	ИКС, $\Delta v(OH)$ фенола	-90	-61	Si	0,68	44,45*
2	R—Cl и R_3SiCl	ЯКР, $v_m^{77}(^{35}Cl)$	2,7	0,4	Si	0,15**	88,125*
3	R_2NH и $R_3SiNHMe$	кинетика реакции с Ph_2SiH_2 k_i	—	—	Si	0,22	40
4	R_3N и $R_3SiCH_2NMe_2$	потенциометрия pK_a	-2,7	-1,8	$SiCH_2$	0,68	57
5	R_3SiH и $R_3SiOSi(Me_2)H$	ПМР, $J(^{29}SiH)$	19,8	2,9	$OSiMe_2$	0,15	67
6	Го же	ИКС, $v(SiH)$	31,5	8,1	$OSiMe_2$	0,26	67

* Вычислено из данных указанных работ.

** Из данных для серий RCl и R_3CCl ($\rho^*=1,02$) найдено $z_C=0,37$, что соответствует справочному значению $z_{CH_2}=0,36^{128}$.

атома кремния (см. табл. 5, №№ 1—3) в отличие от трансмиссионной способности органических структурных единиц не остается постоянной для разных соединений. Это свидетельствует о существовании различий в механизме передачи индуктивного влияния заместителей через атом кремния. Можно предположить, что причиной этого является разная величина $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия в разных сериях. Необычно высокое значение трансмиссионного коэффициента группировки $SiCH_2$ (табл. 5, № 4) авторы⁵⁷ приписывают дополнительному (помимо σ -связи) взаимодействию атомов кремния и азота. Величина $z_{OSi(Me_2)}=0,15-0,26$ (табл. 5, №№ 5, 6) вполне сопоставима с величиной коэффициента проводимости связи C—O ($z_{C-O}=0,26-0,34$ ¹); таким образом, способность

ТАБЛИЦА 6

Значения изоструктурного трансмиссионного коэффициента z' для атома кремния

№ № п. п.	Изоструктурные серии *	Метод исследования и изучаемый параметр	$\rho^{**} (M)$	$\rho^{**} (Si)$	z'	Ссылки
1	R ₃ MCl	ЯКР, ν_m^{77} (³⁵ Cl)	1,019	0,404	0,39	123
2	R ₂ MCl ₂	То же	0,959	0,415	0,43	123
3	RMCl ₃	»	0,933	0,484	0,52	123
4	R ₃ MCH ₂ Cl	»	0,594	0,308	0,52	123
5	R ₃ MCHCl ₂	»	0,409	0,279	0,68	91
6	R ₃ MCCl ₃	»	0,408	0,166	0,41	91
7	R ₃ MOH·ДМСО	ПМР, хим. сдвиг Н в HO (гц)	73	65	0,89	58
8	C ₆ H ₅ MR ₃	ИКС, $\nu(CH)$ в C ₆ H ₅	8,28	5,57	0,67	74*
9	R(Me) ₂ MOR'·PhOH	ИКС, $\Delta\nu(OH)$ фенола	-54	-47	0,87	49
10	Rh ₃ SiOOMR ₃ ·PhOH	То же	-33	-19,4	0,59	52

* В № № 1—9 M=C, в № 10 M=Ge.

** При вычислении $\rho^*(M, Si)$ в ⁷⁴ использованы константы б1.

связей Si—O и C—O к передаче индуктивного эффекта заместителей примерно одинакова.

Представляет интерес оценка трансмиссионной способности атома кремния по сравнению с другими элементами в изоструктурных соединениях. Если использовать ρ^*/ρ^* -метод для такого случая, то можно получить количественное выражение указанной оценки в виде «изоструктурного» трансмиссионного коэффициента, который мы обозначим как z' :

$$z' = \rho^*(Si)/\rho^*(\mathcal{E}),$$

где $\rho^*(Si)$ — угловой коэффициент для кремнийорганической серии, $\rho^*(\mathcal{E})$ — то же для изоструктурной серии, в которой кремний замещен на элемент Э. Вычисленные по литературным данным значения z' приведены в табл. 6.

Поскольку атом кремния менее электроотрицателен, чем атом углерода, его изоструктурные заместители должны обладать меньшим индуктивным эффектом, что и находит отражение в значениях z' для пары кремний — углерод, которые всегда меньше единицы. Однако универсального значения z' , как и в случае рассмотренных выше значений коэффициента $z(Si)$, также не обнаруживается. По-видимому, непостоянство значений z' для соединений, в которых кремний связан с заместителем, способным к $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействию (табл. 6, № № 1—3, 7—9), отражает различную степень проявления резонансного эффекта, а для серий № № 4—6 — различное влияние α -эффекта. Интересно, что значение $z' < 1$ получено и для пары Si/Ge (№ 10), в которой атом германия хотя еще менее электроотрицателен, чем атом кремния, но, однако, менее способен к $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связыванию.

Отметим, наконец, уже частично рассмотренные на стр. 105 примеры изменения трансмиссионной способности атома кремния при переходе от соединений R₃SiY к соединениям R_{3-n}X_nSiY. При этом, как отмечалось выше, величина углового коэффициента ρ^* , характеризующего относительную способность атома кремния передавать индуктивный эффект заместителей на индикаторный центр, может как уменьшаться, так и увеличиваться при введении разных заместителей. Однако в случае сильно электроотрицательных заместителей (RO, Cl), способных к эффективному $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжению с атомом кремния, значения ρ^* для соединений R_{3-n}X_nSiY, как правило, меньше, чем для R₃SiX и имеют тенденцию к дальнейшему уменьшению с ростом n (см. № № 2—4, 13—

15 в табл. 2; 2, 6, 9, 25—30 в табл. 3). Авторы работы⁴⁵ предполагают, что уменьшение чувствительности индикаторного центра к влиянию индуктивного эффекта заместителей с ростом числа заместителей X в молекуле вызвано увеличением степени p_{π} — d_{π} -связывания при этом.

* * *

Таким образом, результаты применения тафтовских зависимостей для установления корреляции свойств кремнийорганических соединений с их строением показывают применимость обычных индуктивных (для алкилов и замещенных алкилов) и стерических констант заместителей. В отличие от фосфороганических соединений замещенные алкильные заместители у кремния не проявляют резонансного эффекта, за исключением отдельных случаев для α -замещенных производных. Роль эффекта гиперконъюгации в соединениях кремния изучена слабо. Наиболее специфическим качеством кремнийорганических соединений является p_{π} — d_{π} -сопряжение, величину которого в общем случае не удается оценить с помощью обычных для вычисления резонансных вкладов приемов. Предварительная оценка трансмиссионного коэффициента атома кремния и кремнийсодержащих группировок показала их пониженную по сравнению с углеродом (и германием) способность к передаче индуктивного эффекта заместителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1977.
2. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972.
3. Р. В. Тафт, в кн. Пространственные эффекты в органической химии. ИЛ, М., 1960, стр. 562.
4. C. G. Pitt, J. Organomet. Chem., 23, c35 (1970).
5. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Л. М. Эпштейн, Успехи химии, 45, 1316 (1976).
6. D. P. Craig, E. A. Magnusson, J. Chem. Soc., 1956, 4895.
7. Т. А. Мастрюкова, М. И. Кабачник, Успехи химии, 38, 1751 (1969).
8. O. W. Steward, O. R. Pierce, J. Am. Chem. Soc., 83, 4932 (1961).
9. В. П. Милешкевич, Г. А. Николаев, В. Ф. Евдокимов, А. В. Карлин, Кремнийорганические материалы, Труды совещания, «Наука», Л., 1971, стр. 70.
10. O. W. Steward, O. R. Pierce, J. Am. Chem. Soc., 83, 1916 (1961).
11. В. П. Милешкевич, Н. Ф. Новикова, Ж. общ. химии, 48, 1121 (1978).
12. Ю. А. Александров, Б. И. Тарунин, ДАН СССР, 212, 869 (1973).
13. L. Spialter, L. Pazdernik, S. Bernstein, W. Swansiger, G. Buell, M. Freeburger, J. Am. Chem. Soc., 93, 5682 (1971).
14. G. Schott, H. Werner, Z. anorg. allgem. Chem., 329, 229 (1964).
15. J. Hetfleis, F. Mares, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 37, 1713 (1972).
16. Y. Nagai, H. Matsumoto, M. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3113 (1971).
17. Л. Соммер, Стереохимия и механизмы кремнийорганических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 127.
18. О. В. Дорохова, Автореферат канд. дис., ЛГУ им. А. А. Жданова, Л., 1978.
19. H. Watanabe, T. Kogure, Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 43, 285 (1972).
20. М. Г. Воронков, В. Б. Пухнаревич, Л. И. Копылова, В. А. Пестунович, Е. О. Цетлина, Б. А. Трофимов, И. Поля, В. Хваловски, ДАН СССР, 227, 91 (1976).
21. Г. Л. Коричев, И. Т. Гуменюк, Реакц. спос. орг. соед., 7, 67 (1970).
22. М. Г. Воронков, Г. И. Зелchan, Химия гетероциклических соединений, 1969, 450.
23. М. Г. Воронков, И. С. Емельянов, Г. И. Зелchan, В. М. Дьяков, И. Г. Кузнецов, Там же, 1975, 35.
24. J. Pola, J. M. Bellama, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 3705 (1974).
25. J. Pola, A. Elattar, V. Chvalovsky, Там же, 41, 1772 (1976).
26. Ю. А. Ларионова, А. И. Пономарев, Ю. А. Южелевский, А. Л. Клебанский, Высокомол. соед., 16Б, 298 (1974).
27. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Н. Н. Терентьева, Там же, 10А, 1721 (1968).
28. К. А. Андрианов, И. М. Петрова, С. Е. Якушкина, Там же, 12А, 1683 (1970).
29. К. А. Андрианов, Там же, 11А, 1362 (1969).

30. К. А. Андрианов, Н. В. Делезари, Л. М. Волкова, О. К. Богданова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1716.
31. R. H. Baney, F. S. Atkari, J. Organomet. Chem., 9, 183 (1967).
32. J. Choinowski, S. Chrzcnowicz, Bull. Acad. polon. Sci, ser. sci. chim., 14, 17 (1966).
33. B. Dejak, Z. Lasocki, W. Mogilnicki, Там же, 17, 571 (1969).
34. В. П. Милешкевич, Г. А. Николаев, В. Ф. Евдокимов, А. В. Карлин, Ж. общ. химии, 43, 634 (1971).
35. В. В. Королько, В. П. Милешкевич, В. И. Вечерская, Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений, Тезисы симпозиума, ИРИОХ СО АН СССР, Иркутск, 1977, стр. 176.
36. R. H. Baney, R. J. Shindorf, J. Organomet. Chem., 6, 660 (1966).
37. Г. А. Николаев, В. П. Милешкевич, П. М. Вайнштейн, Исследования в области физики и химии каучуков и резин, Изв. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1975, стр. 116.
38. В. А. Дроздов, А. П. Крецков, А. Д. Романова, Ж. общ. химии, 40, 104 (1970).
39. В. А. Дроздов, А. П. Крецков, В. Н. Князев, Там же, 41, 881 (1971).
40. К. А. Андрианов, Ж. С. Сырцова, В. М. Копылов, Г. И. Дозорцева, Там же, 42, 1345 (1972).
41. В. В. Королько, В. И. Вечерская, В. П. Милешкевич, Н. Д. Ильина, Там же, 48, 596 (1978).
42. G. A. Gornowicz, J. W. Ryan, J. L. Speier, J. Org. Chem., 33, 2918 (1968).
43. Н. Н. Власова, Ф. П. Львова, И. С. Емельянов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1955.
44. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Е. Скобелева, Ж. общ. химии, 44, 1062 (1974).
45. В. П. Милешкевич, Г. А. Николаев, А. В. Карлин, Л. Г. Паршина, Реакц. спос. орг. соед., 9, 805 (1972).
46. N. J. Sergina, M. G. Voronkov, M. Jakoubkova, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 1740 (1974).
47. Н. И. Шергина, Н. В. Страшникова, Э. И. Дубинская, М. Г. Воронков, Ж. общ. химии, 46, 306 (1976).
48. Н. В. Страшникова, Н. И. Шергина, О. Г. Ярош, М. Г. Воронков, Там же, 46, 1786 (1976).
49. Н. И. Шергина, Б. А. Трофимов, Н. В. Страшникова, Н. А. Недоля, В. В. Кейко, М. Г. Воронков, Там же, 48, 2245 (1978).
50. J. Pola, J. Papořškouá, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., 41, 239 (1976).
51. J. Pola, V. Chvalovský, Там же, 42, 484 (1977).
52. 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).
53. С. Я. Хоршев, А. Н. Егорочкин, С. Е. Скобелева, Н. П. Случаевская, А. В. Ганюшкин, В. А. Яблоков, Там же, 48, 1353 (1978).
54. Ю. В. Колодяжный, А. С. Грищенко, К. С. Пушкарева, О. А. Осипов, Там же, 42, 1351 (1972).
55. В. Ф. Донягина, В. Ф. Травень, Э. Д. Бабич, Б. И. Степанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1038.
56. М. Г. Воронков, М. С. Сорокин, В. Ф. Травень, М. И. Герман, Б. И. Степанов, ДАН СССР, 243, 926 (1978).
57. К. А. Андрианов, В. М. Копылов, А. Н. Чернышев, С. В. Андреева, И. С. Шрагин, Ж. общ. химии, 45, 351 (1975).
58. A. G. Brook, K. H. Pannell, J. Organomet. Chem., 8, 179 (1967).
59. К. А. Андрианов, А. Д. Дамаева, И. М. Костылев, В. М. Костылев, Л. М. Хананашвили, Э. А. Кириченко, П. Л. Приходько, Ж. общ. химии, 48, 1116 (1978).
60. H. W. Thompson, Spectrochim. Acta, 16, 238 (1960).
61. И. В. Ромашкин, Г. В. Одабашян, В. Ф. Андронов, В. А. Дроздов, Ж. общ. химии, 42, 1060 (1972).
62. В. П. Милешкевич, Н. Ф. Новикова, Реакц. спос. орг. соед., 8, 1093 (1971).
63. Г. А. Разуваев, А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, 185, 100 (1969).
64. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Т. И. Чернышева, О. В. Кузьмин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1194.
65. М. Г. Воронков, И. Ф. Ковалев, И. В. Шевченко, Ю. И. Худобин, Там же, 1973, 2479.
66. В. О. Рейхсфельд, Г. Л. Коричев, Реакц. спос. орг. соед., 10, 769 (1973).
67. В. П. Милешкевич, В. О. Рейхсфельд, А. И. Супруненко, В. А. Пестунович, М. Ф. Ларин, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 231, 1134 (1976).
68. В. П. Милешкевич, Реакц. спос. орг. соед., 9, 315 (1972).
N. S. Nametkin, M. G. Voronkov, J. Organomet. Chem., 59, 117 (1973).
69. A. N. Egorochkin, N. S. Vyazankin, N. S. Ostasheva, O. V. Kuz'min, I. F. Kovalev,
70. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Н. С. Осташева, О. В. Кузьмин, И. Ф. Ковалев, Н. С. Наметкин, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 210, 1094 (1973).

71. A. H. Egorochkin, 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, J. Organomet. Chem., 99, 47 (1975).
72. G. Kessler, H. Kriegsmann, Z. anorg. allgem. Chem., 342, 53 (1966).
73. A. H. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Осташева, О. В. Кузьмин, Н. С. Наметкин, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 211, 337 (1973).
74. J. Knížek, V. Chvalovsky, M. Horak, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 2935 (1964).
75. A. П. Крешков, В. Ф. Андронов, В. А. Дроздов, Ж. физ. химии, 46, 977 (1972).
76. М. Г. Воронков, Н. И. Шергина, Г. А. Гаврилова, О. Г. Ярош, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 952.
77. В. П. Милешкевич, Н. Ф. Новикова, ДАН СССР, 223, 916 (1975).
78. Y. Nagai, H. Ohtsuki, T. Nakano, H. Watanabe, J. Organomet. Chem., 35, 81 (1972).
79. A. H. Егорочкин, В. Ф. Миронов, М. Г. Воронков, Ж. структ. химии, 7, 450 (1966).
80. A. H. Егорочкин, А. И. Буров, В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, 180, 861 (1968).
81. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, Г. В. Моцарев, Л. А. Жагата, А. Е. Пестунович, Теор. и экспер. химия, 4, 668 (1968).
82. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевич, Л. И. Либерт, А. Н. Егорочкин, в сб. Химия гетероциклических соединений, «Зиннатне», Рига, 1970, стр. 339.
83. В. А. Пестунович, М. Ф. Ларин, Э. И. Дубинская, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 233, 378 (1977).
84. В. А. Пестунович, М. Ф. Ларин, М. Г. Воронков, Г. Энгельгардт, Г. Янке, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, Ж. структ. химии, 18, 578 (1977).
85. В. А. Пестунович, С. Н. Тандура, М. Г. Воронков, Г. Энгельгардт, Э. Липпмаа, Т. Пехт, В. Ф. Сидоркин, Г. И. Зелчан, В. П. Барышок, ДАН СССР, 240, 914 (1978).
86. В. А. Пестунович, А. Н. Егорочкин, М. Г. Воронков, В. Ф. Миронов, Ю. И. Скорик, Ж. структ. химии, 6, 915 (1965).
87. К. А. Андрианов, В. Ф. Андронов, В. А. Дроздов, Д. Я. Жинкин, А. П. Крешков, М. М. Моргунова, ДАН СССР, 202, 583 (1972).
88. И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, И. А. Сафин, Instrn. Symp. on Organosilicon Chemistry, Prague, 1965, р. 204.
89. И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, И. А. Сафин, ДАН СССР, 165, 857 (1965).
90. И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, И. А. Сафин, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1965, 706.
91. M. G. Voronkov, V. P. Feshin, L. S. Romanenko, J. Pola, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 41, 2718 (1976).
92. И. П. Бирюков, Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, И. А. Сафин, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1967, 754.
93. G. Schott, H. Werner, Z. anorg. allgem. Chem., 331, 59 (1964).
94. Ю. Н. Барышников, Н. Н. Каюшина, Г. И. Весновская, Ж. общ. химии, 49, 134 (1979).
95. В. А. Бабурина, Е. П. Лебедев, Там же, 48, 125 (1978).
96. Н. П. Случевская, Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, Там же, 48, 1136 (1978).
97. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Э. В. Каган, А. Л. Клебанский, Н. Н. Никифорова, Высокомолек. соед., 11А, 1539 (1969).
98. Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, А. Н. Егорочкин, Л. И. Камышенкова, В. Т. Бычков, Т. Е. Сухова, ДАН СССР, 234, 343 (1977).
99. К. А. Андрианов, В. М. Копылов, К. И. Петров, Ж. С. Сырцова, М. А. Ратомская, А. Я. Нукин, Ж. общ. химии, 43, 1057 (1973).
100. К. А. Андрианов, А. М. Копылов, В. В. Ястребов, А. И. Чернышев, Ж. С. Сырцова, А. Я. Нукин, Там же, 43, 2445 (1973).
101. A. L. Smith, Spectrochim. Acta, 19, 849 (1963).
102. H. Kriegsmann, G. Engelhardt, G. Dube, K. Light, C. AiDieu, O. Nillins, Pure Appl. Chem., 19, 417 (1969).
103. А. Н. Егорочкин, М. Л. Хидекель, В. А. Пономаренко, М. А. Задорожный, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1868.
104. Г. А. Разуваев, А. Н. Егорочкин, М. Л. Хидекель, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 928.
105. К. М. Максау, Ann E. Watt, R. Watt, J. Organomet. Chem., 12, 49 (1968).
106. И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, И. А. Сафин, Теорет. и эксперим. химия, 6, 566 (1970).
107. К. А. Андрианов, З. Паноушкова, В. Хваловский, Н. А. Емелькина, Н. В. Делазари, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 91.
108. И. Я. Штраус, Л. А. Май, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1969, 172.
109. H. Sakurai, A. Hosomi, M. Kumada, J. Org. Chem., 34, 1765 (1969).
110. А. К. Прокофьев, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 39, 412 (1970).

111. H. A. Bent, Chem. Rev., 61, 275 (1961).
112. В. П. Милешкевич, Н. Ф. Новикова, Л. С. Бреслер, Н. Б. Зайцев, В. В. Королько, Г. А. Николаев, Ж. общ. химии, 47, 2564 (1977).
113. В. П. Милешкевич, Н. Ф. Новикова, Там же, 48, 1125 (1978).
114. E. A. Ebsworth, Volatile Silicon Compound, Pergamon Press, N. Y., 1963.
115. Ph. D. Mollere, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 97, 3680 (1975).
116. I. Nagy, J. Organomet. Chem., 7, 393 (1967).
117. N. C. Cutress, A. K. Katritzky, C. Eaborn, D. R. M. Walton, R. D. Tompson, J. Organomet. Chem., 43, 131 (1972).
118. М. Г. Воронков, Т. В. Кашик, Е. С. Дериглазова, Э. Я. Лукевич, А. Е. Пестунович, Р. Я. Стуркович, Ж. общ. химии, 46, 1522 (1976).
119. А. Н. Егорочкин, Е. И. Севастьянова, Н. С. Осташева, О. В. Кузьмин, Там же, 46, 1801 (1976).
120. С. Я. Хоршев, А. Н. Егорочкин, Е. И. Севастьянова, О. В. Кузьмин, Там же, 48, 1348 (1978).
121. J. Pola, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., 42, 2914 (1977).
122. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, В. Ф. Миронов, С. А. Михайлянц, Т. К. Гар, Ж. общ. химии, 41, 2211 (1971).
123. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, В. О. Рейхсфельд, Л. С. Романенко, Там же, 44, 126 (1974).
124. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 209, 400 (1973).
125. И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 830 (1965).
126. Т. Я. Мельникова, Ю. В. Колодяжный, А. К. Прокофьев, О. А. Осинов, Ж. общ. химии, 48, 1812 (1976).
127. J. Pola, J. Schraml, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3158 (1973).
128. 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, 1975 (1976).
129. М. Г. Воронков, Т. В. Кашик, Э. Я. Лукевич, Е. С. Дериглазова, А. Е. Пестунович, Р. Я. Москович, Ж. общ. химии, 44, 778 (1974).
130. М. Г. Воронков, Т. В. Кашик, Э. Я. Лукевич, Е. С. Дериглазова, А. Е. Пестунович, Там же, 45, 2200 (1975).
131. C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths, London, 1960.
132. C. J. Attridge, Organomet. Chem. Rev., A5, 323 (1970).
133. H. Kwart, K. King, d-Orbitals in the Chemistry of Silicon Phosphorus and Sulfur, Springer Verlag, Berlin — Heidelberg — N. Y., 1977.
134. C. J. Attridge, J. Organomet. Chem., 13, 259 (1968).
135. Т. А. Закомодина, Автореферат канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1970.
136. Т. А. Закомодина, В. О. Рейхсфельд, Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных элементов, Тезисы докл., Рига, 1971, стр. 91.
137. М. Г. Воронков, Т. В. Кашик, Н. И. Шергина, ДАН СССР, 232, 817 (1977).
138. J. Hetflejš, F. Mares, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 1643 (1965).
139. М. Г. Воронков, Н. И. Шергина, О. Г. Ярош, Н. В. Страшникова, З. Г. Иванова, Ж. общ. химии, 45, 2194 (1975).
140. J. Včelák, V. Bažant, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., 35, 136 (1970).
141. М. Г. Воронков, Н. И. Шергина, Н. В. Страшникова, О. Г. Янош, Э. И. Коцицына, Ж. общ. химии, 45, 558 (1975).
142. J. Včelák, V. Chvalovský, J. Organomet. Chem., 23, 47 (1970).
143. M. Čapka, P. Svoboda, V. Bažant, V. Chvalovský, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 2785 (1971).
144. J. Hetflejš, F. Mareš, V. Chvalovský, Там же, 31, 586 (1966).
145. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1228.
146. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, 196, 345 (1971).
147. А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, Т. И. Чернышева, О. В. Кузьмина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 776.
148. А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, Т. И. Чернышева, О. В. Кузьмин, Там же 1971, 544.
149. R. West, L. S. Whatley, K. G. Jake, J. Am. Chem. Soc., 83, 761 (1961).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева, Ленинград