

УДК 541.67+547.245+547.246

 **$\alpha$ -ЭФФЕКТ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ  
IV б ГРУППЫ*****В. П. Фешин, Л. С. Романенко, М. Г. Воронков***

Критически рассмотрены и систематизированы результаты исследований  $\alpha$ -эффекта физическими и химическими методами. Обсуждены природа  $\alpha$ -эффекта, его особенности, влияние  $\alpha$ -эффекта на строение и свойства соответствующих органических соединений элементов IV б группы.

Библиография — 160 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	460
II. Химические проявления $\alpha$ -эффекта	461
III. Исследование $\alpha$ -эффекта физическими методами	466
IV. Природа $\alpha$ -эффекта	474

## I. ВВЕДЕНИЕ

Взаимное влияние атомов X и Э в органических молекулах, содержащих трехатомную группировку  $\text{X}-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}-\text{Э}$ , не соответствует их электроотрицательности и индукционному эффекту заместителей (эффект геминального взаимодействия)<sup>1-5</sup>. Такой эффект проявляется практически во всех соединениях, причем атомы Э и X могут иметь как неподеленные пары электронов, так и вакантные орбитали. Это неиндукционное взаимодействие обычно обнаруживается при сопоставлении свойств указанных выше соединений с изоструктурными, в которых Э=C, или с гомологами типа  $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{M}$ . Неиндукционное геминальное взаимодействие данного атома X с имеющим вакантные d-орбитали атомом Э в системе  $\text{X}-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}-\text{Э}$  мы называли<sup>5-8</sup>  $\alpha$ -эффектом\*. В настоящее время проблема  $\alpha$ -эффекта в органических соединениях элементов IV б группы привлекает к себе внимание многих исследователей<sup>9</sup>, и ей посвящено большое число публикаций. Тем не менее воззрения на природу  $\alpha$ -эффекта и на саму возможность его существования, основанные на исследованиях с применением самых различных физических и химических методов, весьма противоречивы. Используемые методы дают возможность обнаружить эффект геминального взаимодействия и изучить его закономерности, однако подавляющее большинство этих методов не позволяет установить механизм названного эффекта. Поэтому почти все существующие гипотезы о природе  $\alpha$ -эффекта не имеют серьезных обоснований.

Некоторые исследователи (см. ниже), базируясь на отдельных экспериментальных данных, которые согласуются с представлениями о пре-

\* Термин « $\alpha$ -эффект» имеет иногда и другой смысл. Так, например, он используется при интерпретации аномальной реакционной способности производных гидразина (см., например,<sup>10, 11</sup>).

имущественно индукционном взаимодействии атомов Э и X, вопрос о существовании внутримолекулярного неиндукционного взаимодействия этих геминальных атомов до сих пор считают дискуссионным. Существует также мнение, что  $\alpha$ -эффект проявляется не во всех соединениях, содержащих группировку  $X-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}}-\text{Э}$ , а только в некоторых молекулах этого типа.

Такое неопределенное состояние проблемы  $\alpha$ -эффекта и побудило нас к написанию предлагаемой обзорной статьи.

## II. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ $\alpha$ -ЭФФЕКТА

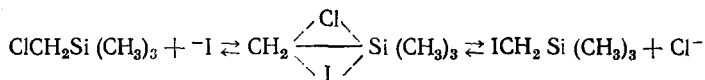
Аномальные (т. е. не соответствующие индукционному влиянию атома Э или включающего его заместителя) свойства соединений, содержащих группировку  $X-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}}-\text{Э}$ , обнаружены уже давно. Так, еще в 50-е го-

ды было замечено, что в реакциях нуклеофильного замещения триметил(хлорметил)силан значительно более активен, чем его углеродный аналог, тогда как по отношению к электрофильным реагентам он инертен (см., например, <sup>12, 13</sup>). Это объяснялось стерическими особенностями группы  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  и ее сравнительно высокими электроноакцепторными свойствами <sup>14</sup>. Определенная по методу Хараша электроотрицательность (ЭО) этой группы оказалась выше, чем у алкильных групп  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , но меньше, чем у фенильной. Неожиданно высокая ЭО этой группы приписана электронной ненасыщенности атома кремния <sup>14</sup>. Необычное влияние атома кремния в соединениях типа  $\text{XCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$ ) на их реакционную способность названо « $\alpha$ -кремниевым эффектом» <sup>14</sup>.

В отличие от  $\beta$ - и  $\gamma$ -хлоралкилхлорсиланов хлорметилхлорсиланы с трудом вступают в реакцию Фриделя—Крафтса <sup>15–21</sup>, что говорит о пониженной электронной плотности на атоме хлора в группе  $\text{ClCH}_2\text{Si}-$

Замена атома хлора, связанного с атомом кремния, на алкильную группу, как правило, повышает реакционную способность соединения. Например,  $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$  в этой реакции более активен, чем  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  <sup>21</sup>.

Относительно высокая реакционная способность  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  в реакции с  $\text{KI}$  (в 16 раз выше, чем у  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ , в 15 раз выше, чем у  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , и в 8 раз выше, чем у  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) объяснена стабилизацией переходного состояния за счет взаимодействия приближающегося иона иода с вакантными  $3d$ -орбиталями атома кремния и с атомом углерода <sup>22–24</sup>. Предполагается, что уходящий ион хлора таким же образом взаимодействует с атомами  $\text{Si}$  и  $\text{C}$  <sup>22, 25–27</sup>:



Аналогичный механизм постулируется для реакции триметил(хлорметил)силана с ионом  $\text{SCN}^-$  в ацетоне и с ионом  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  в этаноле <sup>22, 25, 28</sup>. Реакционная способность  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  по отношению к иону  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  несколько ниже, чем у  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ . Однако она была бы еще ниже, если бы не возможность координационного взаимодействия указанного выше

типа <sup>25, 29</sup>. Показано, что  $\text{ICH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  менее активен в реакции обмена с ионом  $\text{I}^-$  в этаноле, чем  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  <sup>14, 25</sup>. В случае отсутствия координационного взаимодействия следовало бы ожидать, что триметил(иодметил)силан будет обладать еще меньшей активностью <sup>25</sup>.

При реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения с  $\text{KI}$  и  $\text{KSCN}$  атом хлора в триметил(хлорметил)силане значительно более подвижен, чем в триметил( $\gamma$ -хлорпропил)силане <sup>12, 30</sup>. Это согласуется с электроноакцепторными свойствами триметилсилильной группы. В то же время при взаимодействии хлорметил- и  $\gamma$ -хлорпропилтрихлорсиланов со спиртовой щелочью, наоборот, значительно более подвижным оказывается атом хлора, находящийся в  $\gamma$ -положении к атому кремния <sup>31</sup>. Несоответствие этих результатов объяснено тем, что спиртовая щелочь не является реагентом, характеризующим активность атома хлора связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в реакциях кремнийорганических соединений, поскольку под действием щелочи на хлорметилтрихлорсилан реакция идет только по связи  $\text{Si}-\text{C}$ , а реакция ее с  $\gamma$ -хлорпропилтрихлорсиланом протекает как по связи  $\text{Si}-\text{C}$ , так и по связи  $\text{C}-\text{Cl}$  <sup>30</sup>.

Реакции обмена триметил(хлорметил)германа с  $\text{KSCN}$ ,  $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{KI}$  протекают быстрее, чем аналогичные реакции триметил(хлорметил)силана. Это свидетельствует о том, что группа  $\text{CH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$  более электроотрицательна, чем  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . С этим согласуется также меньшая константа основности  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$  по сравнению с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  <sup>32</sup>. Реакционная способность триметил(хлорметил)станнана (в реакциях  $\text{S}_\text{N}2$ -типа) по отношению к ионам  $\text{I}^-$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  еще выше, чем триметил(хлорметил)силана и -германа <sup>25</sup>. В то же время электронодонорные свойства групп  $-\text{Э}(\text{CH}_3)_3$  возрастают в зависимости от Э в следующем порядке:  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$  <sup>33, 34</sup>. Следовательно, наблюдаемый порядок изменения активности соединений ряда  $\text{ClCH}_2\text{Э}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{Э} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) не соответствует индукционному эффекту групп  $-\text{Э}(\text{CH}_3)_3$ . Это объяснено тем, что реакции нуклеофильного замещения этих соединений протекают по приведенному выше «мостиковому механизму», который наиболее ярко выражен в случае триметил(хлорметил)станнана. В соответствии с этим атом олова обладает большей, чем атомы  $\text{Si}$  и  $\text{Ge}$ , склонностью к расширению своего координационного числа с образованием пента- и гексакоординированных комплексов <sup>35</sup> и наименьшими стерическими препятствиями для нуклеофильной атаки из-за его большего атомного радиуса <sup>25</sup>.

Константы скорости реакции триметил(хлорметил)силана с натрием в газовой фазе выше, чем в случае неопентилхлорида и триметил( $\gamma$ -хлорпропил)силана, почти в 15 и в 5 раз соответственно. Это свидетельствует о том, что отрицательный заряд на атоме хлора в триметил(хлорметил)силане ниже, чем в сравниваемых соединениях <sup>36</sup>.

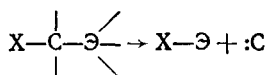
В реакции с 80%-ным водным этанолом триметил( $\alpha$ -галогенизопропил)силаны  $\text{X}(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) значительно менее активны, чем их углеродные аналоги  $\text{X}(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{XC}(\text{CH}_3)_3$ . Это объясняется <sup>37</sup> повышенными электронодонорными свойствами группировок  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  за счет способности их связей  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{C}$  участвовать в сверхсопряжении (а не пониженной электронодонорной способностью триметилсилильной группы). Также полагают <sup>37</sup>, что более низкая реакционная способность  $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$  по отношению к водному спирту сравнительно с  $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  обусловлена стерическими препятствиями для сольватации. Более высокий, чем у атома водорода, электроноакцепторный эффект группировки  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , который должен приводить к наблюдаемому соотношению скоростей сольволиза названных соединений, авторам <sup>37</sup> кажется маловероятным.

Константы скорости катализируемого кислотой гидролиза триорганосиланов  $\text{HSiR}_3$  коррелируют с суммой индукционных констант Тафта заместителей R. Однако от этой корреляции отклоняется константа скорости гидролиза диметил(хлорметил)силана, что объяснено в <sup>38</sup> взаимодействием неподеленной пары электронов атома хлора с вакантными *d*-орбиталями кремния, описываемым резонансной структурой  $\text{Cl}^+\text{CH}_2=\ddot{\text{Si}}\text{R}_3$ .

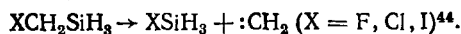
Вычисленные методом МО ЛКАО в приближении ППДП/2 (как с включением в расчет вакантных *d*-орбиталей атома кремния, так и без него) энтальпии реакций протонирования соединений  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{ЭН}_3$  ( $\text{Э}=\text{C}, \text{Si}$ ;  $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$ ) сильно зависят от конформации молекул при  $\text{Э}=\text{Si}$  и не чувствительны к конформационным изменениям при  $\text{Э}=\text{C}$ . Это свидетельствует о наличии в кремнийорганических соединениях, которые содержат группировку  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{Si}$ , внутримолекулярного взаимодействия, не присущего их органическим аналогам <sup>39</sup>.

Активность триметил(фторметил)силана в реакции с этилмагнийбромидом, как и в случае соответствующего хлорпроизводного, выше, чем триметил( $\gamma$ -фторпропил)силана. В обоих этих соединениях атом фтора более подвижен, чем в *n*-гептилфториде. Полагают <sup>40</sup>, что это обусловлено «положительным индукционным влиянием» триметилсилильной группы, наиболее сильно проявляющимся в триметил(фторметил)силане. Инертность атома фтора в неопентилфториде отнесена за счет стерического эффекта *трет*-бутильной группы <sup>40</sup>.

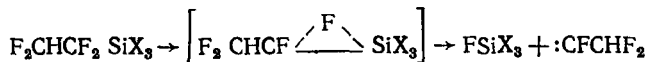
Внутримолекулярным взаимодействием между атомами Э и X в молекулах, которые содержат группировку  $\text{X}-\text{C}-\text{Э}$  ( $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ), объясняют многочисленные перегруппировки, протекающие с расщеплением связи  $\text{Э}-\text{C}$  и миграцией заместителя X от атома углерода к атому Э:



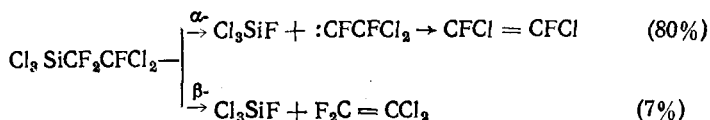
Реакции такого типа наблюдаются, например, при пиролизе кремнийорганических соединений, содержащих группировку  $\text{X}-\text{C}-\text{Si}$  ( $\text{X}=\text{галоген}$ ) <sup>41-43</sup>. Подобная перегруппировка с выделением карбена происходит в случае (галогенметил)силанов:



Расщепление связи  $\text{Si}-\text{C}$  с миграцией атома фтора от  $\alpha$ -атома углерода к атому кремния в соединении  $\text{F}_2\text{CHCF}_2\text{SiX}_3$  протекает в паровой фазе при  $130-210^\circ$  ( $\text{X}=\text{F}$ ) или при  $310-370^\circ$  ( $\text{X}=\text{CH}_3$ ) <sup>45</sup>

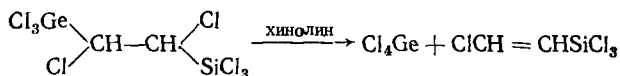


$\alpha$ -Распад пергалогензамещенных этилхлорсиланов при  $185^\circ$  протекает значительно легче, чем столь распространенное  $\beta$ -элиминирование <sup>46-48</sup>.

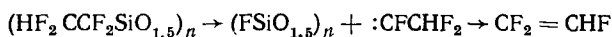


Аналогично протекает пиролиз перфторалкилтрифторсиланов<sup>49</sup>. Подобные реакции с выделением дихлоркарбена наблюдаются при пиролизе  $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$ <sup>24, 47, 50</sup> и  $\text{Cl}_3\text{CSiF}_3$ <sup>51</sup>.

При действии хинолина на 1-трихлорсилил-2-трихлоргермил-1,2-дихлорэтан отщепляется не  $\text{HCl}$ , а  $\text{GeCl}_4$ . Это объяснено тем, что соединения германия более склонны к  $\beta$ -распаду, чем их кремниевые аналоги<sup>45</sup>.



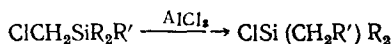
Процесс  $\alpha$ -элиминирования обуславливает термическую неустойчивость не только  $\alpha$ -фторалкилсиланов, но и  $\alpha$ -фторалкилсилоксанов. Так, например,  $(\text{HF}_2\text{CCF}_2\text{SiO}_{1,5})_n$  при  $180-200^\circ$  быстро превращается в полифторсесквиоксан<sup>52</sup>:



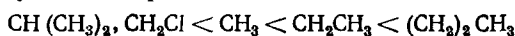
$\alpha$ -Распад наблюдается также при взаимодействии триалкил( $\alpha$ -хлоралкил)силанов с хинолином<sup>50</sup>:



В присутствии хлористого алюминия уже при комнатной температуре происходит внутримолекулярная перегруппировка триалкил(хлорметил)силанов<sup>53</sup>.

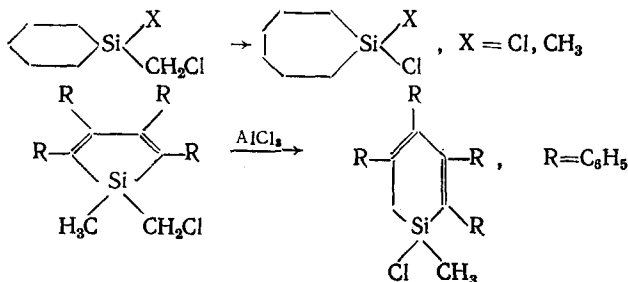


Относительная способность соединений этого типа к перегруппировке возрастает в следующем порядке изменения заместителя  $\text{R}'$ :

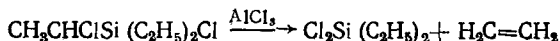


Перегруппировка протекает через переходное состояние, в котором оба заместителя  $\text{R}'$  и  $\text{Cl}$  координационно связаны с атомами кремния и углерода<sup>54</sup>.

Частным случаем перегруппировки такого типа является расширение силиацклоалканового кольца<sup>55</sup>, а также кольца силиацклопентадиена<sup>56</sup>:



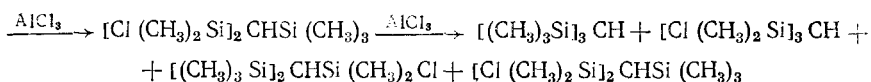
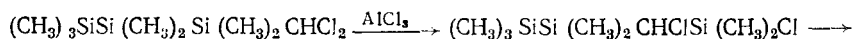
В случае  $\alpha$ -хлорэтилсиланов  $\text{CH}_3\text{CHClSiR}_3$  хлористый алюминий вызывает не перегруппировку, а  $\alpha$ -распад, например<sup>23, 57</sup>:



Перегруппировка триалкил(дихлорметил)силанов в присутствии  $\text{AlCl}_3$  протекает по схеме<sup>23, 57</sup>:

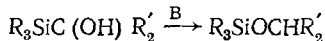


1- и 2-(Дихлорметил)гептаметилтрисиланы в присутствии  $\text{AlCl}_3$  также претерпевают перегруппировку с разрывом связи  $\text{Si}-\text{Si}$  и миграцией атомов хлора к атому кремния<sup>59</sup>.



Распад  $\text{F}_3\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$  с образованием дифторкарбена<sup>60-62</sup>, по-видимому, обусловлен координационным взаимодействием между атомами фтора и олова. Внутримолекулярной координацией между атомами  $\text{Sn}$  и  $\text{Cl}$  объяснена реакционная способность атома хлора в триалкил(хлорметил)станныах<sup>32, 60, 63, 64</sup>, более высокая, чем у углеродных, кремниевых и германиевых аналогов.

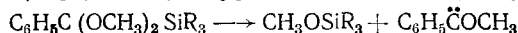
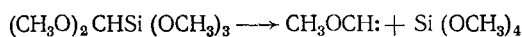
Триалкилсилилкарбинолы при действии оснований очень легко превращаются в изомерные эфиры<sup>65-69</sup>:



$\text{R}$  = алкил, арил;  $\text{R}'$  = алкил, арил,  $\text{H}$ ;  $\text{B}$  =  $\text{Na/K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{RLi}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

Предполагается, что эта перегруппировка осуществляется с образованием связи между атомами кремния и кислорода в переходном состоянии; при этом атом кремния становится  $sp^3d$ -гибридизованным. Электроноакцепторные заместители у атома кремния облегчают перегруппировку, так как способствуют делокализации отрицательного заряда в образующемся трехчленном переходном состоянии<sup>65</sup>. Для  $\beta$ - и  $\gamma$ -(триалкилсилил)алканолов  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_3$  ( $n=2,3$ ) такие перегруппировки не наблюдаются<sup>70</sup>. Подобным трехчленным циклическим переходным состоянием объясняется термическая перегруппировка алкиловых эфиров  $\alpha$ -(триалкилсилил)алканкарбоновых кислот, не имеющая аналогии в органической химии<sup>71</sup>.

При пиролизе соединений, содержащих группировку  $\text{O}-\text{C}-\text{Si}$ , кислородсодержащая группа мигрирует от атома углерода к кремнию, и выделяется карбен<sup>72, 73</sup>:



Аналогично распадается  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{SiR}_3$ <sup>73</sup>.

Реакционная способность кремний- и германийорганических соединений типа  $\text{XCH}_2\text{ER}_3$  ( $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{S}$ ;  $\text{E}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ) в основном соответствует индукционному влиянию группы  $\text{ER}_3$ . Так, триметилсилилметанол в реакции с электрофильным реагентом (фенилизоцианатом) в 6 раз активнее неопентилового спирта<sup>74, 75</sup>, более чем в 4 раза активнее бутанола<sup>76</sup> и в 2,5—3 раза активнее \* метанола<sup>74, 75, 77</sup>. При взаимодействии с кетеном триметилсилилметанол в 3 раза более реакционноспособен, чем бутанол<sup>76</sup>. Реакционная способность триметилгермилметанола в этих реакциях также существенно выше, чем у неопентилового спирта, метанола и бутанола<sup>78</sup>. Активность спиртов ряда  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{E}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{E}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $n=1-4$ ) в реакциях с фенилизоцианатом и кетеном падает при увеличении числа метиленовых групп ( $n$ ), и при  $n=3$  и 4 становится такой же, как у бутанола<sup>76, 78</sup>.

\* Высокая активность триметилсилилметанола в этой реакции объяснена также<sup>75</sup> электроноакцепторными свойствами  $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -группы.

При взаимодействии с фенилизотиоцианатом<sup>79</sup> реакционная способность триметилсилилметантиола выше, чем у остальных тиолов ряда  $\text{HS} \cdot (\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ( $n=1-4$ ) и у бутанола.

Все эти данные объясняются повышенным электронодонорным индукционным влиянием триметилсилильной (или -гермильной) группы, затухающим при увеличении числа  $n$ <sup>76, 78, 79</sup>. Электронодонорным влиянием триалкилсилильной группы объясняется также уменьшение нуклеофильности тиольной группы меркаптанов ряда  $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_3$  при возрастании числа  $n$  от 1 до 3, обнаруженное при изучении винилирования этих соединений и подтвержденное результатами потенциометрического титрования<sup>80</sup>.

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ $\alpha$ -ЭФФЕКТА ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Подавляющее большинство исследований соединений, содержащих группировку  $\text{X}-\overset{\textstyle |}{\text{C}}-\text{Э}$  ( $\text{Э}=\text{Si, Ge, Sn}$ ), различными физическими мето-

дами указывает на аномальность их свойств, связанную с неиндукционным взаимодействием заместителей X и Э. Тем не менее некоторые из физических свойств этих соединений находятся в соответствии с индукционным влиянием атома Э ( $\text{Э}=\text{Si, Ge, Sn}$ ) или, вернее, включающей его группировки  $\text{ЭR}_3$ , на атом X.

При понижении ЭО атома галогена в ряду  $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$  в молекулах вида  $\text{XCH}_2\text{SiH}_3$  следовало бы ожидать, что их дипольный момент будет понижаться, однако в действительности дипольные моменты всех молекул этого типа остаются практически постоянными. Авторы работы<sup>81</sup> объяснили это  $(p-d)_\sigma$ - или  $(p-d)$ -взаимодействием непосредственно не связанных атомов Si и X<sup>81</sup>. В молекулах типа  $\text{XCH}_2\text{ЭH}_3$  дипольный момент связи  $\text{C}-\text{X}$  при  $\text{Э}=\text{Si}$  значительно меньше, чем при  $\text{Э}=\text{C}$ . Разность этих дипольных моментов уменьшается при переходе от  $\text{X}=\text{Cl}$  к  $\text{X}=\text{Br}$  и  $\text{I}$ . Полагают<sup>81</sup>, что это соответствует уменьшению взаимодействия атомов кремния и галогена по мере понижения ЭО последнего. В соответствии с этим, если принять дипольный момент связи  $\text{C}-\text{X}$  в молекулах  $\text{XCH}_2\text{SiH}_3$  и  $\text{XCH}_2\text{CH}_3$  одинаковым, то вычисленное значение дипольного момента группы  $\text{SiH}_3$  окажется зависящим от характера атома галогена X<sup>81</sup>.

По данным ЯМР,<sup>29</sup> Si атом кремния в триметил(хлорметил)силане менее экранирован, чем в тетраметилсилане, что соответствует  $-I$ -эффекту группы  $\text{ClCH}_2$ <sup>82</sup>. Однако если с атомом кремния вместо метильных групп связаны электроноакцепторные заместители Y ( $\text{Y}=\text{F, Cl, OR, OCOR}$ ), то экранирование атома кремния в соединениях ряда  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{SiY}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$  оказывается выше, чем в соответствующих молекулах  $\text{Y}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}$ <sup>82, 83</sup>. Одним из возможных объяснений аномального влияния хлорметильной группы на экранирование атома кремния в этих соединениях является увеличение  $(p-d)_\pi$ -сопряжения его с гетероатомом заместителя Y под влиянием электроноакцепторной хлорметильной группы<sup>83</sup>.

По данным ПМР<sup>84</sup>, заместители  $\text{SiX}_3$  в молекулах ряда  $\text{ClCH}_2\text{SiX}_3$  влияют на атомы водорода группировки  $\text{ClCH}_2$  только по индукционному механизму. Такое заключение сделано на основании соотношения величин  $(\rho/\rho'=2,7)$  в корреляционных уравнениях  $\delta(\text{CH}_2\text{Cl})=\delta_0+\rho\sigma^* \cdot (\text{SiX}_3)$  для молекул ряда  $\text{ClCH}_2\text{SiX}_3$  (четыре соединения) и  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{SiX}_3$  (два соединения), которое равно коэффициенту затухания индукционного влияния заместителей через метиленовую группу. Однако со-

вершено очевидно, что малочисленность экспериментальных данных делает эти выводы неправомерными.

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  указывают на то, что электронная плотность атома фтора в соединениях  $\text{FCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  выше, чем в изоструктурных молекулах  $\text{FCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  и членах ряда  $\text{F}(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_3$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Cl}$ ;  $n>1$ ). Эти данные не согласуются с существованием  $\alpha$ -эффекта в молекуле триметил(фторметил)силана и находятся в соответствии лишь с проявлением сильного  $+I$ -эффекта группы  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>85</sup>. В то же время порядок изменения химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  в соединениях ряда  $\text{Cl}_n\text{CH}_{3-n}\text{SiF}_3$  при варьировании  $n$  противоположен ожидаемому на основании индукционного эффекта атомов хлора, что объяснено  $+M$ -эффектом последнего<sup>86</sup>.

Наличие двух частот валентного колебания связи  $\text{Si}-\text{H}$  в ИК-спектрах соединений  $\text{ClCH}_2\text{SiHRR}'$  (в гептане) объяснено присутствием в растворе как молекул с внутримолекулярной координацией между неподделенной парой электронов атома хлора и вакантными  $d$ -орбиталями атома кремния (им принадлежит низкочастотная полоса  $\nu_{(\text{Si}-\text{H})}$ ), так и молекул без такой координации<sup>87</sup>. Судя по величине расщепления линий  $\nu_{(\text{Si}-\text{H})}$  в ИК-спектрах соединений типа  $\text{ClCH}_2\text{SiR}_3$ ,  $\alpha$ -эффект ослабевает при увеличении электроноакцепторных свойств заместителей  $\text{R}$ <sup>87</sup>. Некоторое воздействие на величину  $\alpha$ -эффекта оказывает стерическое влияние заместителей  $\text{R}$ . Агрегатное состояние и природа растворителя также существенно влияют на  $\alpha$ -эффект. Он имеет наибольшую величину в случае газообразного состояния вещества и меньшую — в случае жидкого из-за конкуренции его с межмолекулярным взаимодействием, в котором участвуют вакантные  $3d$ -орбитали атома кремния<sup>87</sup>.

Две полосы наблюдаются в ИК-спектрах газообразных  $\text{ClCH}_2\text{SiH} \cdot (\text{CH}_3)_2$  и  $\text{BrCH}_2\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ , а также их растворов в полярных и неполярных растворителях<sup>88</sup>. Однако в этом случае наличие двух частот  $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$  объяснено существованием двух вращательных изомеров (образованных при вращении группы  $\text{ClCH}_2$  вокруг связи  $\text{Si}-\text{C}$ ), в которых диполь-дипольные и стерические взаимодействия несколько различаются<sup>88</sup>.

В работе<sup>89</sup> проанализированы полученные авторами и имеющиеся в литературе данные по ИК-, ЯМР-спектрам и дипольным моментам соединений рядов  $\text{X}_3\text{SiCH}_2\text{Y}$  ( $\text{Y}$  — галоген). Сделан вывод, что эти данные согласуются с существованием внутримолекулярного взаимодействия между атомами галогена и кремния ( $\alpha$ -эффект) в галогенметилсиланах.

Показано<sup>90</sup>, что относительная основность атома кислорода в молекулах  $\text{XX}'\text{X}''\text{SiOC}_2\text{H}_5$ , определенная по величине сдвига частоты валентных колебаний  $\Delta\nu_{(\text{OH})}$  фенола при его взаимодействии с этими соединениями, коррелирует с суммой индукционных констант Тафта заместителей  $\text{X}$ ,  $\text{X}'$  и  $\text{X}''$ . Однако соединения, в которых одним из заместителей является хлорметильная группа, вследствие проявления  $\alpha$ -эффекта отклоняются от этой корреляции. Вычисленная по величине  $\Delta\nu_{(\text{OH})}$  из корреляционного уравнения константа  $\sigma^*$  группировки  $\text{ClCH}_2$  (0,54—0,57) значительно ниже стандартного значения ( $\sigma^*_{(\text{CH}_2\text{Cl})}=1,05$ )<sup>84</sup>. Таким образом, величину  $\alpha$ -эффекта в молекулах этого типа можно оценить в  $-0,5$  единиц шкалы индукционных констант  $\sigma^*$ .

Отношение интенсивностей двух линий в спектре ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединения  $\text{ClCH}_2\text{SnCl}_3$ , принадлежащих атомам хлора в группе  $\text{SnCl}_3$ , составляет 1:2, а их расщепление ( $\sim 6\%$ ) значительно превышает предельное кристаллическое (1,5—2%)<sup>91</sup>. Такое большое расщепление авторы<sup>91</sup>

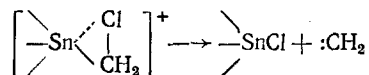


пытались объяснить координационным взаимодействием  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Sn}$  ,

приводящим к асимметризации атома олова, что в свою очередь вызывает неэквивалентность связей  $\text{Sn}-\text{Cl}$ . Не исключалась также возможность межмолекулярного взаимодействия, обуславливающего эту неэквивалентность<sup>91</sup>. Позднее<sup>92</sup> последнему объяснению отдано предпочтение. Однако криоскопическое распределение молекулярного веса  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{SnCl}_3$  в бензоле указывает на то, что это соединение не ассоциировано<sup>93</sup>.

Полагают, что внутримолекулярное координационное взаимодействие атомов X и Sn в молекулах  $\text{XCH}_2\text{SnRR}'\text{R}''$  проявляется в тех случаях, когда атом олова связан с электроотрицательными заместителями R, «способными возбудить вакантные орбитали олова»<sup>94, 95</sup>. Это взаимодействие ослабляется конкурентным  $\pi$ -комплексобразованием с участием атома олова<sup>94</sup>. Так, по мере увеличения числа электроотрицательных заместителей ( $n$ ) у атома олова в соединениях  $(\text{ClCH}_2)_n \cdot \text{SnCl}_3$  ( $n=0-4$ ) и  $(\text{ClCH}_2)_n\text{Sn}(\text{CH}_3)_{4-n}$  ( $n=1, 2$ ) наблюдается сдвиг сигнала протона группы  $\text{ClCH}_2$  в слабое поле. Величина этого сдвига в бензоле меньше, чем в  $\text{CCl}_4$ , что объяснено в<sup>94</sup> образованием  $\pi$ -комплексов типа  $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{SnR}_4$ <sup>94</sup>.

В масс-спектрах соединений ряда  $\text{ClCH}_2\text{SnRR}'\text{R}''$  обнаружены перегруппировочные фрагменты, образующиеся по схеме<sup>94</sup>:



Некоторое уширение линий в спектре ЯГР соединения  $\text{ClCH}_2\text{Sn} \cdot (\text{CH}_3)_3$  может быть обусловлено неразрешенным квадрупольным расщеплением<sup>95</sup>, что согласуется с существованием в этой молекуле внутримолекулярного взаимодействия между атомами хлора и олова.

Внутримолекулярное взаимодействие непосредственно не связанных атомов сильнее проявляется в твердом состоянии вещества, когда тепловые колебания молекул значительно ослабевают<sup>93</sup>. В соответствии с этим, по данным газовой электронографии и спектров ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  (при 77 K), взаимное влияние атомов в группировке  $\text{ClCH}_2$  молекулы  $\text{ClCH}_2\text{SnCl}_3$  в газообразном и твердом состояниях неодинаково. Так, в газовой фазе все связи  $\text{Sn}-\text{Cl}$  равноценны, тогда как спектр ЯКР твердого  $\text{ClCH}_2\text{SnCl}_3$  указывает на их существенную неэквивалентность (см. выше).

Частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений ряда  $\text{ClCH}_2\text{ERR}'\text{R}''$  и  $\text{C}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  выше, чем для соответствующих органических аналогов ( $\text{C}=\text{C}$ )<sup>1-8, 96-99</sup> (рис. 1). Точки, соответствующие элементоорганическим соединениям  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , находятся значительно выше корреляционных прямых  $\nu^{77} = f(\sum \sigma_R^*)$ , построенных для соединений рядов  $\text{ClR}$  и  $\text{ClCH}_2\text{R}$ <sup>8, 100</sup>. Учитывая значительно более высокую ЭО атома углерода по сравнению с атомами Si, Ge, Sn, следовало бы ожидать обратного соотношения частот ЯКР соответствующих органических и элементоорганических соединений. В спектрах ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений ряда  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{ERR}'\text{R}''$  ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $n=0, 2$  и  $3$ , но не  $n=1$ ) частота ЯКР, как и следует ожидать, оказывается выше, чем в случае соответствующих соединений при  $\text{C}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ . То же самое относится и к частотам ЯКР соединений ряда  $\text{ClC}\equiv\text{C}\cdot(\text{CH}_3)_3$ .

Аномально высокие частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений ряда  $\text{ClCH}_2\text{MRR}'\text{R}''$  ( $\text{C}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) по сравнению с органическими аналогами ( $\text{C}=\text{C}$ )

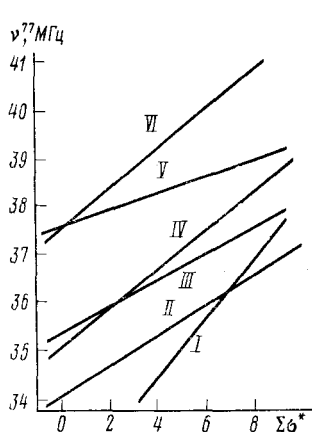


Рис. 1

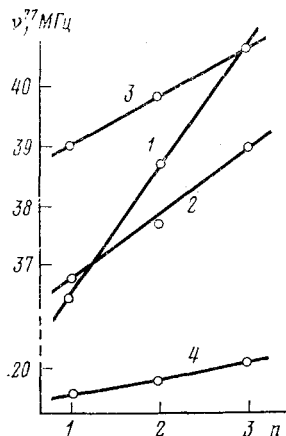


Рис. 2

Рис. 1. Корреляция частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  ( $\nu^{77}$ ) соединений рядов  $\text{ClCH}_2\text{CRR}'\text{R}''$  (I),  $\text{ClCH}_2\text{SiRR}'\text{R}''$  (II),  $\text{Cl}_2\text{CHSiRR}'\text{R}''$  (III),  $\text{Cl}_2\text{CHCRR}'\text{R}''$  (IV),  $\text{Cl}_3\text{CSi}\cdot\text{RR}'\text{R}''$  (V) и  $\text{Cl}_3\text{CCRR}'\text{R}''$  (VI) с суммой индукционных констант Тафта ( $\Sigma\sigma^*$ ) заместителей R, R' и R''

Рис. 2. Зависимость между частотами ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  ( $\nu^{77}$ ) соединений ряда  $\text{Cl}_3\text{CCl}_n\text{H}_{3-n}$  ( $\Theta=\text{C}, \text{Si}$ ) и числом атомов хлора ( $n$ ); 1 — для атомов хлора в группе  $\text{CCl}_n\text{H}_{3-n}$  при  $\Theta=\text{C}$ ; 2 — для атомов хлора в той же группе при  $\Theta=\text{Si}$ ; 3 — для атомов хлора в группе  $\text{Cl}_3\text{C}$ ; 4 — для атомов хлора в группе  $\text{Cl}_3\text{Si}$

обусловлены внутримолекулярным взаимодействием между атомами Cl и  $\Theta$ , которые мы называли  $\alpha$ -эффектом<sup>1-8, 96-99</sup>. Возможность взаимодействия между атомами хлора, участвующими в связи C—Cl, и атомом кремния подтверждается также сопоставлением зависимостей между частотой ЯКР этих атомов хлора и их числом  $n$  в молекулах рядов  $\text{Cl}_3\text{CCl}_n\text{H}_{3-n}$  и  $\text{Cl}_3\text{SiCl}_n\text{H}_{3-n}$  (рис. 2). Очевидно, вследствие такого взаимодействия повышение частот ЯКР с увеличением числа  $n$  в спектрах кремнийорганических соединений значительно меньше, чем в случае их углеродных аналогов (угол наклона корреляционной прямой II на рис. 2 меньше, чем прямой I). Замена группы  $\text{CCl}_3$  в молекулах  $\text{Cl}_3\text{CCl}_n\text{H}_{3-n}$  на  $\text{SiCl}_3$  приводит к существенному изменению взаимного влияния атомов в группе  $\text{Cl}_n\text{CH}_{3-n}$ . Каждый из атомов хлора при накоплении их в этой группе становится менее электроноакцепторным при  $\Theta=\text{Si}$ , чем в соответствующих органических молекулах ( $\Theta=\text{C}$ )<sup>101</sup>.

Частоты ЯКР связанных с кремнием атомов хлора в соединениях ряда  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_n\text{H}_{3-n}$  хорошо соответствуют общей зависимости между частотами ЯКР соединений ряда  $\text{Cl}_2\text{SiRR}'$  и суммой констант  $\sigma^*$  заместителей R. Предполагаемое взаимодействие между атомами Si и атомами Cl группы  $\text{CCl}_n\text{H}_{3-n}$  в молекулах  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_n\text{H}_{3-n}$  проявляется только в уменьшении чувствительности атомов хлора группы  $\text{Cl}_3\text{Si}$  к изменению числа  $n$  по сравнению с органическими аналогами  $\text{Cl}_3\text{CCl}_n\text{H}_{3-n}$  (угол наклона прямой IV на рис. 2 меньше, чем прямой III)<sup>101</sup>.

Анализ частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений рядов  $\text{Cl}_n\text{CH}_{3-n}\text{SiRR}'\text{R}''$  и  $\text{Cl}_n\text{CR}_{3-n}\text{SiRR}'\text{R}''$ , а также  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  привел авторов<sup>102</sup> к выводу, что  $\alpha$ -эффект возможен только в молекулах, в которых атомы Cl и Si разделены группами  $\text{CH}_2$  или  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , поскольку только в этих случаях частоты ЯКР кремнийорганических соединений выше, чем соответствующих органических. В действительности же этот вывод неправилен.

Дальнейшее изучение спектров ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений ряда  $\text{ClCH}_2\text{Si}\cdot\text{RR}'\text{R}''$ , а также  $\text{Cl}_2\text{CHSiRR}'\text{R}''$  и  $\text{Cl}_3\text{CSiRR}'\text{R}''$  показало<sup>5, 98, 99</sup>, что соотношение частот ЯКР в спектрах органических и кремнийорганических соединений этого типа не всегда аномально. Так, например, частота  $\text{ClCH}_2\text{SiF}_3$  значительно ниже, чем  $\text{ClCH}_2\text{CF}_3$ , как и следовало ожидать из соотношения электроотрицательностей атомов С и Si. Частоты ЯКР соединений этих рядов удовлетворительно коррелируют с суммой констант  $\sigma^*$  заместителей R, R' и R'' (рис. 1). При  $\Sigma\sigma^* < 7,04$  частоты ЯКР кремнийорганических соединений  $\text{ClCH}_2\text{SiRR}'\text{R}''$  выше, чем для соответствующих органических аналогов  $\text{ClCH}_2\text{CRR}'\text{R}''$ , т. е. наблюдается аномальное соотношение их частот ЯКР. При  $\Sigma\sigma^* > 7,04$ , наоборот, частоты ЯКР кремнийорганических соединений ниже, чем органических. Это соответствует соотношению ЭО атомов Si и С и индукционному эффекту включающих их заместителей. Значение  $\Sigma\sigma^*$ , при котором соотношение частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  органических и кремнийорганических соединений  $\text{Cl}_n\text{CH}_{3-n}\text{SiRR}'\text{R}''$  меняется на обратное, резко уменьшается при увеличении числа электроноакцепторных атомов хлора в молекулах данного ряда (7,04, 1,67 и 0,25 при  $n=1, 2$  и 3 соответственно).

Однако неодинаковое по характеру соотношение частот ЯКР этих соединений не означает, что в молекулах  $\text{Cl}_n\text{CH}_{3-n}\text{SiRR}'\text{R}''$  при одних значениях  $\Sigma\sigma^*$   $\alpha$ -эффект отсутствует, а при других — существует. Механизм взаимодействия атомов в этих рядах соединений должен быть одинаковым при всех R, поскольку между их частотами ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  и суммой индукционных констант заместителей  $\sigma^*$  существует удовлетворительная линейная корреляция. Эти данные свидетельствуют о том, что  $\alpha$ -эффект

существует во всех молекулах, содержащих группировку  $\text{Cl}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Э}$  (или

$\text{X}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Э}$ ). Однако его проявление зависит от характера заместителей,

связанных с атомами Э и С, а также от соотношения между проводимостью их электронного влияния в органических и элементоорганических молекулах. Так, неодинаковое проявление  $\alpha$ -эффекта в кремнийорганических соединениях  $\text{Cl}_n\text{CH}_{3-n}\text{SiRR}'\text{R}''$  при различных значениях  $n$ , R, R' и R'' обусловлено значительно более низкой проводимостью в них электронного влияния заместителей на атом хлора по сравнению с органическими аналогами. Частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений ряда  $\text{ClCH}_2\cdot\text{RR}'\text{R}''$  ( $\text{Э}=\text{Ge}$  и  $\text{Sn}$ ) выше, чем для соответствующих органических ( $\text{Э}=\text{C}$ ), поскольку проводимости электронного влияния заместителей на атом хлора в таких соединениях ( $\text{Э}=\text{C}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) близки по величине (коэффициенты  $\rho$  в корреляционных уравнениях  $\nu^{77}=\nu_0+\rho\Sigma\sigma^*$  равны 0,58; 0,43 и 0,46 при  $\text{Э}=\text{C}, \text{Ge}$  и  $\text{Sn}$  соответственно<sup>5, 99</sup>).

Данные о существовании внутримолекулярного неиндукционного взаимодействия в молекулах, содержащих группировку  $\text{X}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Э}$  ( $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{X}=\text{N}, \text{O}, \text{S}$ ), полученные методом ИК-спектроскопии,

весьма противоречивы. Характер изменения основности атома кислорода в молекулах рядов  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>103</sup> и  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{CH}_3)_3$  при изменении числа  $n$  одинаков — основность уменьшается с возрастанием  $n$ <sup>103</sup>. Повышенная основность атома кислорода в органических и кремнийорганических соединениях с  $n=2$  объяснена эффектом сверхсопряжения. Для соединений вида  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  увеличение основности, наблюдающееся при переходе от  $n=0$  к  $n=1$  и 3, соответ-

ствует индукционному влиянию триметилсилильной группы. Основность атома кислорода в молекулах  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$ ) оказывается наименьшей при  $n=1$ , что объяснено взаимодействием атомов кислорода и кремния<sup>103, 104</sup>. Таким же образом объяснена<sup>105</sup> и меньшая основность атома кислорода в  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  по сравнению с углеродным аналогом. Такое взаимодействие проявляется наиболее эффективно, когда у атома кремния находятся электроноакцепторные атомы хлора<sup>103</sup>.

Экспериментально найденная основность атома кислорода в молекуле  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_2\text{O}$  оказывается ниже, чем следовало бы ожидать, исходя из электронодонорных свойств триметилсилильной группы; это вызвано наложением  $\alpha$ -эффекта. Сопоставление основности атома кислорода указывает, что  $\alpha$ -эффект в  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  проявляется сильнее, чем в  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_2\text{O}$ <sup>106</sup>.

Более низкая частота валентных колебаний  $\nu_{\text{C-O}}$  в ИК-спектрах соединений  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_3$  с  $n=1$  по сравнению с гомологами ( $n=2, 3$ ), а также с органическими аналогами  $\text{HOCH}_2\text{CR}_3$  ( $\text{X}=\text{H}$ , алкил,  $\text{COCH}_3$ ) обусловлена, очевидно, внутримолекулярным взаимодействием между атомами кислорода и кремния<sup>107</sup>.

При переходе от  $n=1$  к  $n=2$  и 3 основность атома кислорода в соединениях ряда  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  понижается. При  $n=2$  и 3 она практически одинакова и близка к основности в  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_n-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ , а при  $n=1$  — несколько ниже, чем можно было бы ожидать, исходя из электронодонорных свойств триметилсилильной группы.

Последнее объясняется<sup>108</sup> взаимодействием типа  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Si}-$ . По другим данным<sup>109</sup>, основность атома кислорода в  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{OSi} \cdot (\text{CH}_3)_3$  соответствует индукционному влиянию группировки  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{SiCH}_2-$  ( $\sigma^*=-0,26$ ).

Пониженная электронодонорная способность групп  $\text{R}=\text{X}_3\text{SiCH}_2-$ , обусловленная  $\alpha$ -эффектом, констатировалась при интерпретации ИК-спектров соединений ряда  $\text{ROCOCH}_3$  и их температурной зависимости. Этот эффект приводит к отклонению значений  $\nu_{\text{C=O}}$  и  $\nu_{\text{C-O-C}}$  для  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{OCOCCH}_3$  от линейной корреляции этих величин с индукционными константами  $\sigma^*$  заместителей R в соединениях ряда  $\text{ROCOCH}_3$  и к уменьшению частот  $\nu_{\text{C-O-C}}$  для соединений  $\text{H}_3\text{COCOCH}_2\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{R}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$ ) по сравнению с  $\text{H}_3\text{COCO}(\text{CH}_2)_n\text{E}(\text{CH}_3)_3$  при  $n>1$  или с  $\text{H}_3\text{COCO}(\text{CH}_2)_n\text{R}$  ( $\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{C}, \text{CH}_3$ ;  $n=1-4$ )<sup>110</sup>. Ацетокси-группа в соединениях ряда  $\text{H}_3\text{COCOCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{R}_n$  ( $\text{R}=\text{OC}_2\text{H}_5, \text{OSOCCH}_3$ ) увеличивает экранирование атома кремния по сравнению с соединениями  $\text{R}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}$ . В то же время, согласно ее индукционному эффекту, следовало бы ожидать дезэкранирования атома кремния<sup>111</sup>.

Основность атома кислорода в молекулах  $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{E}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$ ) ниже, чем в углеродном аналоге ( $\text{E}=\text{C}$ ). Это не согласуется с электронодонорными свойствами групп  $\text{E}(\text{CH}_3)_3$  при  $\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}$  и объяснено<sup>112, 113</sup>  $(p-d)_\pi$ -взаимодействием между атомами O и M=Si, Ge, разделенными группой  $\text{CH}_2$ .

Частоты  $\nu_{\text{C-O-R}}$  и  $\nu_{\text{OH}}$  в ИК-спектрах соединений  $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $n=1-4$ ) при  $n=1$  ниже, чем при  $n=2-4$ , а также ниже, чем в углеродных аналогах  $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Это объяснено лабильностью связи  $\text{C}-\text{O}$ , обусловленной  $\alpha$ -эффектом. Относительная основность атома кислорода в молекулах ряда  $(\text{CH}_3)_3\text{E}(\text{CH}_2)_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{E}=\text{C}, \text{Ge}$ ,  $n=1-4$ ) соответствует электронодонорным свойствам групп  $(\text{CH}_2)_n\text{Ge} \cdot (\text{CH}_3)_3$ . При  $n=1$  и 2 основность выше, чем при  $n=3$  и 4<sup>114</sup>.

Относительная основность спиртов HOR, определенная по величине сдвига частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{OH}}$  фенола, коррелирует с индукционными константами  $\sigma^*$  заместителей R. Этой корреляции подчиняется и основность соединений  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  при  $n=1$  и 2. Относительная кислотность последних также подчиняется линейной корреляции между кислотностью спиртов HOR (определенной по сдвигу  $\nu_{\text{OH}}$  в ИК-спектрах их смесей с тетрагидрофураном) и константами  $\sigma^*$  заместителей R. Эти данные не согласуются с существованием взаимодействия между атомами кремния и кислорода в кремнийорганических соединениях, содержащих группировку  $\text{—O—C—Si—}$  <sup>115</sup>.

Химические сдвиги ЯМР  $^{29}\text{Si}$  соединений ряда  $\text{ROSi}(\text{CH}_3)_3$  коррелируют с индукционными константами  $\sigma^*$  заместителей R. Этой корреляции не подчиняются соединения с  $\text{R}=\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Данные ЯМР  $^{29}\text{Si}$  указывают на то, что группировка  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  обладает слабым электроноакцепторным действием, когда она связана с атомом кислорода. Константа  $\sigma^*[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ , вычисленная в <sup>109</sup> из корреляционного уравнения по экспериментально измеренной величине  $\delta(\text{Si})$  в спектре  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ , равна  $0,15 \pm 0,05$ .

Кислотность спиртов ряда  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  увеличивается при переходе от  $n=1$  к  $n=2$ , но значительно возрастает при  $n=0$ . Кислотность изоструктурных германийорганических спиртов  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{—Ge} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3$  увеличивается при переходе от  $n=2$  к  $n=1$  и далее к  $n=0$ . Такой порядок изменения кислотности элементоорганических спиртов не соответствует электронодонорному индукционному эффекту трифенилсилильной и трифенилгермилльной группировок и объясняется  $p_\pi\text{—}d_\pi$ -взаимодействием между атомом кислорода и атомом кремния или германия через метиленовую группу. Полагают, что таким взаимодействием обусловлено и уменьшение кислотности при переходе от  $\text{Э}=\text{Ge}$  к  $\text{Э}=\text{Si}$  и далее к  $\text{Э}=\text{C}$  в молекулах ряда  $\text{HOCH}_2\text{Э}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  <sup>116</sup>.

Основность атома азота в триметилсилилметиламине выше, чем в его углеродном аналоге (в 5,69 раза) или в  $\gamma$ -триметилсилилпропиламине (в 1,5 раза) <sup>117</sup>, что согласуется с электронодонорным эффектом триметилсилильной группы.

Основность соединений ряда  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_m(\text{CH}_3)_{3-m}$  ( $m=0\text{—}3$ ), определенная спектроскопическим методом, при  $n=1$  значительно ниже, чем при  $n=2\text{—}4$ . Это объяснено эффектом гиперконъюгации, который при  $n=1$  превышает величину противоположно направленного индукционного эффекта силильной группы <sup>118</sup>.

Соединения ряда  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_m(\text{CH}_3)_{3-m}$  изучены также методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{13}\text{C}$  <sup>119</sup>. Наблюдаемое увеличение экранирования атома кремния в этих соединениях при  $n=1$  и 2 по сравнению с соединениями ряда  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_m(\text{CH}_3)_{3-m}$  объяснено увеличением ( $p\text{—}d$ )-взаимодействия между атомами кремния и кислорода (в этокси-группе) под влиянием электроотрицательной группы  $\text{NH}_2$ . Это индукционное влияние затухает при  $n \geq 3$ . Полагают, что большее экранирование атома азота в аминотильных производных (которое практически не зависит от числа  $m$ ) по сравнению с другими членами этого ряда ( $n \geq 2$ ) не согласуется с наличием взаимодействия между атомами кремния и азота в этих молекулах <sup>119</sup>. Однако на основании данных ЯМР вряд ли можно судить о таком взаимодействии, поскольку химические сдвиги ЯМР  $^{14}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и др. не являются непосредственной характеристикой электронной плотности индикаторного атома. Это видно и по спектрам ЯМР  $^{14}\text{N}$  изученных соединений вида  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_m\text{—}$

·(CH<sub>3</sub>)<sub>3-m</sub>. Так, например, изменение числа *m* при *n*=1 не сказывается на величине δ<sub>N</sub>, химический сдвиг сигнала ЯМР <sup>14</sup>N в спектре аминотриэтоксисилана всего на 1 м. д. отличается от величины δ метиламина и т. д.

Основность аминов  $\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_3$  (*m*=3–5) при *n*=1 ниже, чем при *n*=2<sup>120–122</sup>, что обусловлено α-эффектом в молекулах с *n*=1. Определение относительной кислотности атома водорода, связанного с атомом азота, в соединениях, содержащих группировку RNHCH<sub>2</sub>·Si, методом ИК-спектроскопии<sup>123</sup> показало, что в них проявляется α-эффект. Величина этого эффекта зависит от характера заместителя R, связанного с атомом азота, и является максимальной, когда R—алкильная группа. При R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> α-эффект уменьшается из-за конкуренции с *p*, π-сопряжением, в котором участвует ароматическое ядро. При R=CH<sub>3</sub>OC(O) α-эффект отсутствует<sup>123</sup>.

Для молекул ряда R<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>Э(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> основность атома азота при Э=Ge несколько ниже<sup>32</sup>, а при Э=Sn на 4 порядка меньше, чем при Э=C<sup>124</sup>. Значительно пониженные основные свойства атома азота в триалкиламинотриметилстаннанах объяснены повышением координационного числа атома олова за счет образования внутримолекулярной координационной связи с атомом азота, т. е. некоторым переносом неподеленной пары электронов атома азота на вакантную орбиталь атома олова с частичным *sp*<sup>3</sup>*d*-характером<sup>124</sup>. По снижению основности из соотношений  $k_1/k_2 = \exp(-\Delta\Delta E/RT)$  и  $\Delta\Delta F = \Delta\Delta H - T\Delta\Delta S^\circ$ , пренебрегая изменением энтропийного члена, удалось оценить верхний предел прочности внутримолекулярной координационной связи N→Sn ( $\Delta\Delta H \approx 5,5$  ккал/моль)<sup>124</sup>. Позднее<sup>125</sup> авторы признали эти данные и основанное на них предположение о внутримолекулярной координации атомов олова и азота ошибочными. Они нашли, что основность аминов, содержащих груп-

пировку  $\text{>N}-\text{C}-\text{Э}$ , возрастает в следующем порядке изменения Э: C>Ge>Sn>Si.

На наличие внутримолекулярного координационного взаимодействия между атомами азота и олова указывает замедление инверсии азота в триалкил(N-азиридинометил)станнанах; для изменения конфигурации этих соединений, кроме преодоления инверсионного барьера, необходим разрыв связи N→Sn<sup>124</sup>.

В УФ-спектрах триалкил(аминометил)станнанов, в отличие от тетраалкилстаннанов, наблюдается небольшой bathochromic сдвиг и значительное повышение коэффициента экстинкции<sup>124</sup>, что соответствует наличию координации N→Sn. Отсутствие межмолекулярного взаимодействия в этом случае подтверждается, например, криоскопическим и электротермическим исследованием соединения  $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ <sup>124, 126</sup>.

Отсутствие квадрупольного расщепления и малые изменения химических сдвигов в спектрах ЯГР соединений ряда XCH<sub>2</sub>SnR<sub>3</sub> (X=H<sub>2</sub>N, R<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, RO, F, Cl)<sup>95, 127</sup> не согласуются с существованием внутримолекулярной координации в этих молекулах<sup>95, 128</sup>. Возможно, это обусловлено недостаточной чувствительностью метода<sup>124</sup>.

Некоторые примеры аномального влияния групп ЭR<sub>3</sub> (Э=Si, Ge, Sn), которое не соответствует их индукционному эффекту, на атом X в

молекулах, содержащих фрагмент  $\text{X}-\text{C}-\text{ЭR}_3$ , приведены также в обзо-

рах <sup>125-131</sup>. Это аномальное влияние обычно объясняется взаимодействием между неподеленной парой электронов атома X и вакантными *d*-орбиталями атома Э <sup>129, 131</sup>.

Таким образом, приведенный выше материал показывает, что в настоящее время данные о существовании  $\alpha$ -эффекта в молекулах, содержащих группировку X—C—Э (Э=Si, Ge, Sn), являются противоречивыми.

Однако необходимо иметь в виду, что многие теоретические заключения недостаточно обоснованы. Данные некоторых методов исследования, на основании которых признается или отрицается  $\alpha$ -эффект, не позволяют судить о характере распределения электронной плотности атомов Э и X, поскольку эти данные определяются вкладами нескольких неконтролируемых факторов. Прежде всего это относится к спектрам ЯМР <sup>14</sup>N, <sup>29</sup>Si и др. Кроме того, противоречивость выводов о существовании  $\alpha$ -эффекта обусловлена тем, что характер его проявления в молекулах, содержащих группировку X—C—Э, зависит от электроноакцепторных свойств заместителей, связанных с атомами C и Э, а также от соотношения проводимостей индукционного влияния заместителей на атом X в органических (Э=C) и элементоорганических (Э=Si, Ge, Sn) соединениях. Обычно эти особенности проявления  $\alpha$ -эффекта не учитывались. Поэтому выводы об отсутствии  $\alpha$ -эффекта, сделанные из сопоставления результатов исследования отдельных пар органических и элементоорганических соединений, нельзя считать надежными.

Подавляющее большинство имеющихся экспериментальных данных указывает на существование неиндукционного взаимодействия между атомами X и Э в молекулах, содержащих группировку X—C—Э. Систематическое исследование спектров ЯКР <sup>35</sup>Cl соединений, содержащих такую группировку (Э=C, Si, Ge, Sn), говорит о том, что  $\alpha$ -эффект существует во всех таких молекулах, но проявляется неодинаково. По аналогии с этими данными, а также учитывая данные других методов исследования, можно полагать, что  $\alpha$ -эффект существует во всех молекулах, содержащих группировку X—C—Э.

#### IV. ПРИРОДА $\alpha$ -ЭФФЕКТА

Мнения о природе  $\alpha$ -эффекта в молекулах, содержащих группировку X—C—Э, противоречивы, причем подавляющее большинство из них не имеет убедительного обоснования. Они базируются на анализе данных, полученных при исследовании соответствующих соединений такими физическими методами, которые не пригодны для изучения механизма взаимного влияния атомов в молекулах. Выполненные для выяснения природы  $\alpha$ -эффекта квантовомеханические расчеты некоторых молекул также не разрешили вопроса о механизме этого взаимодействия. Чаще всего аномальные (не соответствующие индукционному эффекту геминального заместителя) физические и химические свойства соединений,

содержащих группировку  $\text{X}-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}-\text{Э}$ , объясняют координационным взаимодействием между атомами X и Э с переносом электронной плотности с атома X на атом Э. Наиболее распространенным механизмом такого переноса является  $p_x-d_x$ -сопряжение неподеленной пары электронов атома X с вакантными  $d$ -орбиталями атома Э через пространство<sup>81, 112, 113, 116</sup>. Основные аргументы в пользу такого взаимодействия — аномальность свойств этих соединений и принципиальная возможность участия неподеленных пар электронов и вакантных  $d$ -орбиталей соответствующих атомов в образовании химических связей — являются лишь умозрительными.

Если внутримолекулярное координационное взаимодействие в группировке  $\text{X}-\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}-\text{Э}$  действительно существует, то следовало бы ожидать, что угол  $\text{ЭСХ}$  должен быть меньше тетраэдрического, невалентное расстояние  $\text{Э} \dots \text{X}$  — приближаться к сумме ковалентных радиусов этих атомов, а длины связей  $\text{Э}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{X}$  — иметь аномальные величины. Однако экспериментально установленная геометрия молекулы  $\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$ <sup>132</sup> не подтверждает этого предположения. Угол  $\text{ClCSi}$  в этой молекуле равен  $109,3^\circ$ , длины связей  $\text{Si}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{Cl}$  имеют «нормальные» значения (1,88 и 1,788 Å соответственно), а расстояние между атомами Si и Cl равно 3,0 Å, т. е. заметно больше суммы их ковалентных радиусов.

По данным газовой электронографии<sup>93</sup>, молекула  $\text{ClCH}_2\text{SnCl}_3$  представляет собой несколько искаженный тетраэдр. Все связи  $\text{Sn}-\text{Cl}$  имеют одинаковую «нормальную» длину (2,34 Å), которая меньше суммы ковалентных радиусов (2,39 Å). Длина связи  $\text{Sn}-\text{C}$  (2,23 Å) несколько больше суммы ковалентных радиусов атомов олова и углерода (2,17 Å) и длины связей  $\text{Sn}-\text{C}$  в других органических производных олова. Связь  $\text{C}-\text{Cl}$  (1,74 Å) короче, чем в насыщенных органических соединениях, и ее длина близка к длине связи  $\text{C}-\text{Cl}$ , смежной с двойной связью, например в  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  (1,72 Å). Угол  $\text{ClCSn}$  ( $113^\circ$ ) несколько больше тетраэдрического, а невалентное расстояние  $\text{Sn} \dots \text{Cl}$  (3,31 Å) больше суммы ковалентных (2,39), но меньше суммы ван-дер-ваальсовых (3,95 Å) радиусов атомов олова и хлора. Хотя это расстояние достаточно для осуществления координационного взаимодействия между атомами Sn и Cl, тем не менее прямых доказательств такой координации нет.

Полагают, что особенности изменения основности атома кислорода в молекулах ряда  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n]_2\text{O}$  ( $n=1-4$ )<sup>106</sup> и низкие частоты валентных колебаний  $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$  и  $\nu_{(\text{HO})}$ <sup>107</sup> в соединениях  $\text{HOCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  по сравнению с органическими аналогами и другими членами ряда  $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_n \text{Si}-(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) обусловлены взаимодействием  $(p-d)_\sigma$ ,  $\sigma_{\text{OC}} \rightarrow d$  или  $\sigma_{\text{OH}} \rightarrow d$ <sup>106, 107</sup>. Последнее взаимодействие предполагается также в молекуле  $\text{HOCH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ <sup>107</sup>.  $\alpha$ -Эффект в молекулах ацетоксисиланов  $\text{H}_3\text{COCOCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}$  интерпретирован, как взаимодействие  $\sigma_{\text{C}(\text{O})-\text{O}} \rightarrow d$ ,  $\sigma_{\text{C}(\text{O})-\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{(\text{O})\text{C}-\text{Si}}$ , либо  $\sigma_{\text{C}(\text{Si})-\text{O}} \rightarrow d$ <sup>110</sup>. Частичным переносом  $\sigma$ -электронов связи  $\text{CH}_2-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{OCH}_3$ ) на вакантные  $5d$ -орбитали атома олова ( $\sigma-d$ -сопряжение) объяснено экранирование

протонов метиленовой группы  $\text{XCH}_2\text{Sn}-$  в молекулах  $\text{XCH}_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , которое ниже ожидаемого на основании электроотрицательности атома олова<sup>133</sup>.

Анализ орбитальных взаимодействий  $\alpha$ -карбофункциональных сила-



нов  $\text{XCH}_2\text{SiH}_3$  ( $\text{X}=\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{F}$ ) и соответствующих углеродных аналогов, сделанный на основании расчета волновых функций в приближении ППДП/2 и маллиkenовского анализа населенностей орбиталей, привел к выводу, что существует два механизма электроноакцепторного влияния атома кремния на геминальный гетероатом (два механизма  $\alpha$ -эффекта)<sup>134, 135</sup>: 1) взаимодействие через пространство верхних занятых МО с низко расположенными антисвязывающими орбиталями ( $n-\sigma^++\sigma^*$ ), которое отражается резонансной структурой  $^+\text{X}=\text{CH}_2 \text{ H}-\text{SiH}_2$ ; это взаимодействие уменьшается в следующем порядке изменения  $\text{X}:\text{H}_2\text{N}>\text{OH}>\text{F}$ ; 2) взаимодействие, осуществляемое по связям, которое наиболее ярко выражено при  $\text{X}=\text{F}$ .

Порядок изменения рассчитанной (в приближении ППДП/2, без учета  $d$ -орбиталей атома кремния) энтальпии кислотно-основного равновесия  $\Delta H$  для соединений  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{ЭH}_3$  ( $\text{Э}=\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ;  $\text{X}=\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{N}$ ;  $n=0-3$ ) согласуется с порядком изменения экспериментально определенной в газовой фазе основности или кислотности этих соединений. Энтальпия рассчитывалась как разность полных энергий  $E$ :  $\Delta H = E_{(\text{RON})} - E_{(\text{RO}^-)}$  для реакции  $\text{RO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{RON}$  и  $\Delta H = E_{(\text{RNH}_3^+)} - E_{(\text{RNH}_2)}$  для реакции  $\text{RNH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{RNH}_3^+$ .

Основность амина  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ниже, чем других членов ряда  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . В то же время основность спиртов  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  при увеличении числа  $n$  последовательно уменьшается. На основании анализа орбитальных взаимодействий неодинаковое влияние группы  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  на основность  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{HOCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  объяснено более сильным взаимодействием со связью  $\text{Si}-\text{C}$  неподеленной пары электронов атомов азота по сравнению с атомом кислорода, которое приводит к понижению энергии  $n-\sigma$ -орбитали при взаимодействии ее с антисвязывающими орбиталями  $\sigma_{\text{Si}-\text{C}}^*$  или  $\sigma_{\text{Si}-\text{H}}^*$ <sup>135</sup>. Полагают<sup>134</sup>, что  $\alpha$ -эффект является следствием высокой поляризуемости атома кремния, которая обуславливает существование низкорасположенных антисвязывающих орбиталей.

Включение вакантных  $d$ -орбиталей атома кремния в расчет молекул  $\text{XCH}_2\text{SiH}_3$  несколько понижает полную энергию этих молекул и энергии отдельных орбиталей. Однако это качественно не изменяет тенденцию распределения зарядов на атоме кремния и, особенно на гетероатомах заместителей  $\text{X}$  при их варьировании<sup>134</sup>. Аналогичный вывод сделан ранее<sup>136</sup> на основании неэмпирических расчетов *ab initio* со сжатым гауссовым базисом. Кроме того, вклад антисвязывающей орбитали  $\sigma_{\text{Si}-\text{H}}^*$  в энергию низко расположенной вакантной МО значительно больше, чем вклад  $d$ -орбиталей<sup>134</sup>.

Проблема участия вакантных  $d$ -орбиталей атомов непереходных элементов в образовании химических связей уже давно привлекает к себе внимание многих исследователей. Для ее решения выполнено большое число квантовомеханических расчетов, в том числе и неэмпирических. В настоящее время все шире распространяется мнение (основанное на этих расчетах), что наличие вакантных  $d$ -орбиталей в валентной оболочке атомов непереходных элементов практически не влияет на свойства включающих их соединений, так как эти орбитали настолько энергетически невыгодны и так диффузны, что не способны к сколько-нибудь заметному взаимодействию с другими валентными орбиталями (см., например,<sup>137, 138</sup>). В связи с этим очевидно, что  $\alpha$ -эффект также может быть объяснен без учета вклада вакантных  $d$ -орбиталей атома  $\text{Э}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ .

$\alpha$ -Эффект в соединениях, содержащих группировку  $\text{X}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{Э}$ , обус-

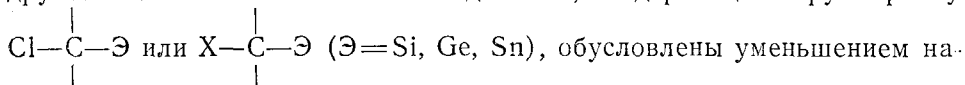
ловлен взаимодействием совершенно определенных орбиталей атомов Э и X (см. выше). Установить факт наличия этого неиндукционного взаимодействия атомов и его природу можно только с помощью физических методов, позволяющих контролировать населенность именно этих орбиталей. Одним из таких немногих методов является ядерный квадрупольный резонанс, дающий сведения о пространственном распределении электронной плотности индикаторного атома. Другие физические методы, использованные для изучения α-эффекта (см. выше), таких сведений не дают. Результаты квантовомеханических расчетов также не позволяют выяснить природу α-эффекта.

По данным спектроскопии ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений ряда  $\text{ClCH}_2\text{ЭRR}'\text{R}''$  ( $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ), во взаимодействии с атомом Э этих молекул принимают участие  $p_\sigma$ -электроны атома хлора, т. е. электроны связи  $\text{C}-\text{Cl}$ <sup>1-8, 97, 139</sup>. Это следует из более высоких частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  элементоорганических соединений ( $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) по сравнению с органическими аналогами ( $\text{Э}=\text{C}$ ) (см. предыдущий раздел).

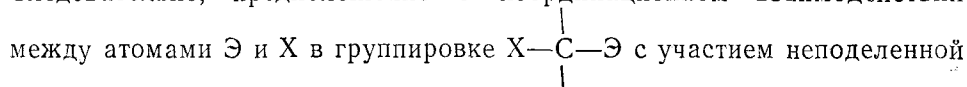
Частота ЯКР ( $\nu$ ) или константа квадрупольного взаимодействия молекулы ( $e^2Qq$ ) связаны с числом несбалансированных электронов атома хлора  $V_p$  следующим соотношением (см., например,<sup>92, 140-142</sup>):

$$e^2Qq_{\text{mol}} = e^2Qq_0 \cdot V_p = e^2Qq_0 \left( \frac{N_x + N_y}{2} - N_z \right),$$

где  $e^2Qq_0$  — атомная константа квадрупольного взаимодействия,  $N_x, N_y, N_z$  — населенности  $p_x, p_y, p_z$ -орбиталей атома хлора. Отсюда видно, что величина  $e^2Qq$  может возрастать или при уменьшении населенности  $p_\sigma$ -орбитали ( $p_z$ -орбитали) атома хлора, участвующей в образовании связи  $\text{C}-\text{Cl}$ , или при увеличении населенности орбиталей его неподеленных пар электронов ( $p_x$ - или  $p_y$ -орбиталей). Предположение об увеличении населенности  $3p_x$ - и  $3p_y$ -орбиталей атома хлора в элементоорганических молекулах по сравнению с изоструктурными органическими, где населенность  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей практически равна 2, нереально. Поэтому повышение частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений ряда  $\text{ClCH}_2\text{ЭRR}'\text{R}''$  с  $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  по сравнению с органическими аналогами ( $\text{Э}=\text{C}$ ), а также другие аномальные свойства соединений, содержащих группировку



селенности  $p_\sigma$ -орбитали атома хлора (или X), т. е. участием во взаимодействии с атомом Э электронов связи  $\text{C}-\text{Cl}$  ( $\text{C}-\text{X}$ )<sup>1-8, 97, 139</sup>. Это является экспериментально установленным фактом. Участие в этом взаимодействии  $p_\sigma$ -электронов атома хлора подтверждается и сравнительно низким параметром асимметрии градиента электрического поля в месте расположения ядра атома хлора ( $\eta$ ) для хлорметилсилана  $\text{ClCH}_2\text{SiH}_3$  ( $\eta=0,048$ ), близким к параметру асимметрии для  $\text{ClCH}_2\text{CH}_3$  ( $\eta=0,035$ ). Следовательно, предположение о координационном взаимодействии



между атомами Э и X в группировке  $\text{X}-\text{C}-\text{Э}$  с участием неподеленной пары электронов атома X не подтверждается экспериментально.

Каким именно образом в этом взаимодействии участвует атом Э, можно лишь предполагать. Согласно общепринятой точке зрения, атомы  $\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  обладают электроноакцепторными свойствами благодаря наличию у них вакантных  $d$ -орбиталей (см., например,<sup>23, 131, 143, 144</sup>). Исходя из этого, можно полагать, что  $p_\sigma$ -электроны связи  $\text{C}-\text{Cl}$  ( $\text{C}-\text{X}$ ) пере-

ходят на вакантные  $d$ -орбитали атома Э и, следовательно, между атомами Э, С и Cl образуется электронодефицитная трехцентровая связь<sup>1-3</sup>. На возможность образования трехцентральной связи за счет обобществления одной пары электронов тремя атомными ядрами указывал еще Лонгге-Хиггинс<sup>145</sup>. Наличие подобных гипервалентных связей предполагалось в диборане<sup>145-148</sup>, карборанах<sup>149</sup> и т. д. (см., например, <sup>147, 148, 150</sup>). Однако существование таких связей в настоящее время не подтверждено экспериментально.

В молекулах, содержащих группировку  $\text{X}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{Э}$ , связь С—Х может также поляризоваться под действием атома Э, что должно приводить к понижению  $p_\sigma$ -электронной плотности атома Х<sup>3</sup>. Такая модель внутримолекулярного взаимодействия не противоречит пространственной структуре молекул ряда  $\text{XCH}_2\text{ЭR}_3$ , установленной методами газовой электронографии<sup>93</sup> и микроволновой спектроскопии<sup>132</sup>, так как не требует уменьшения угла ХСЭ по сравнению с тетраэдрическим<sup>2, 3</sup>.

Анализ экспериментальных данных позволил установить единую для всех соединений, содержащих группировку  $\text{Cl}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{Э}$ , аномальную зависимость их частот ЯКР <sup>35</sup>Cl от заряда (или, в первом приближении, от электроотрицательности) атома Э<sup>1-5</sup>: при увеличении электроотрицательности (отрицательного заряда) атома Э частота ЯКР таких соединений понижается (повышается  $p_\sigma$ -электронная плотность атома хлора) и, наоборот, при уменьшении электроотрицательности атома Э частота ЯКР повышается (понижается  $p_\sigma$ -электронная плотность на атоме хлора). Этой зависимости подчиняются соединения с атомом Э, обладающим неподеленными парами электронов (Э=N, O, F и др.), вакантными  $d$ -орбиталями (Э=Si, Ge, Sn и др.), а также не имеющим ни того, ни другого (Э=H, C). Эта зависимость подтверждается корреляционным анализом частот ЯКР <sup>35</sup>Cl, например, для соединений ряда  $\text{ClCH}_2\text{Э}^n\text{R}_{n-1}$  ( $n$  — валентность атома Э)<sup>4</sup>. Частоты ЯКР соединений ряда  $\text{ClCH}_2\text{CR}_3$  коррелируют с индукционными константами  $\sigma^*$  заместителей  $\text{CR}_3$ . При Э≠С такая корреляция не соблюдается. Отклонения частот ЯКР ( $\Delta\nu$ ) соединений с Э≠С от этой корреляции в свою очередь удовлетворительно коррелируют с электроотрицательностью атома Э (по Полингу). Этой последней корреляции подчиняются отклонения  $\Delta\nu$  как для соединений с атомом Э, обладающим неподеленными парами электронов или вакантными  $d$ -орбиталями, так и для соединений с Э=H, а также средняя величина  $\Delta\nu$  ( $\Delta\nu_{\text{ср}}=0$ ) для соединений с Э<sup>n</sup>R<sub>n-1</sub>=CR<sub>3</sub>.

Аналогичная аномальная зависимость проявляется и в случае других физических, а также химических методов исследования соединений, содержащих группировку  $\text{X}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{Э}$ . Аномальные свойства всех этих соединений (при любых Э) обусловлены взаимодействием атома Э с электронным облаком связи С—Х (С—Cl), что следует из их спектров ЯКР <sup>35</sup>Cl. Учитывая это, а также общую аномальную зависимость распределения электронной плотности атома Х в группировке  $\text{X}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{Э}$  от характера атома Э, можно полагать, что эта аномальная зависимость обусловлена одним и тем же механизмом взаимодействия атомов Х и Э при любых значениях Э. Таким общим механизмом может быть электро-

статическое взаимодействие заряда атома Э непосредственно через поле с электронным облаком связи C—Cl (C—X), поскольку это взаимодействие практически не зависит от наличия у атома Э неподеленных пар электронов или вакантных *d*-орбиталей<sup>2, 4, 5, 139, 153</sup>. Кроме того, на электростатический механизм геминального взаимодействия указывает то, что практически все взаимодействия в молекулах фактически имеют электростатическую природу, атомы Э влияют на все находящиеся в геминальном положении к нему связи C—X данной молекулы практически в одинаковой степени и т. д.<sup>5, 153</sup>. Взаимодействие атомов Э и Cl в этих молекулах непосредственно через поле подтверждается спектрами ЯКР <sup>35</sup>Cl соединений ряда Cl<sub>n</sub>CH<sub>3-n</sub>CHClOR<sup>154, 155</sup>, в которых резонансная частота β-атома хлора соответствует индукционному влиянию на него группировки OR, а частота α-атома — аномально низка. В случае взаимодействия α- и β-атомов хлора с атомом кислорода вдоль химических связей характер изменения их частот ЯКР был бы одинаковым. В линейных молекулах Cl—C≡Э внутримолекулярное взаимодействие геминальных атомов Cl и Э осуществляется только вдоль химических связей. Поэтому атомы Э влияют на частоту ЯКР (или константу квадрупольного взаимодействия) таких соединений в соответствии с индукционным эффектом атомов Э или включающих их заместителей<sup>4, 5, 139, 153</sup>.

Рассчитанный вклад ( $\Delta\nu$ ) в частоту ЯКР <sup>35</sup>Cl взаимодействия заряда атома Э с электронным облаком связи C—Cl непосредственно через поле для некоторых молекул ряда ClCH<sub>2</sub>Э хорошо согласуется с экспериментальными данными и квантовохимическим расчетом зарядов на атомах Э в этих молекулах<sup>156–158</sup>. Так, например, рассчитанная для хлорметилового эфира ClCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> величина  $\Delta\nu = 4,2–6,3$  МГц (при различных величинах ионности связи C—Cl, зарядах на атоме кислорода, рассчитанных при различной параметризации в приближении ППДП с учетом ошибки экспериментального определения величины штарковского сдвига, используемого в расчете, и т. д.) удовлетворительно согласуется с отклонением экспериментальной частоты ЯКР этого эфира от линейной корреляции между частотами ЯКР <sup>35</sup>Cl соединений ряда ClCH<sub>2</sub>CR<sub>3</sub> и индукционными константами  $\sigma^*$  заместителей CR<sub>3</sub> ( $\Delta\nu_0 = 4,9$  МГц). Для ClCH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> величины  $\Delta\nu$  и  $\Delta\nu_0$  равны соответственно 3,72 и 3,56 или 2,50 МГц и т. д.<sup>157</sup>.

Такой же аномальной зависимости, как для соединений, содержащих группировку Cl—C—Э, подчиняются и частоты ЯКР <sup>35</sup>Cl соединений, со-

держащих группировку Cl—Z—Э и Cl—Z=Э (Z=C, Si, Ge, P и др.)<sup>2, 4, 5, 98, 139, 153, 159, 160</sup>. Величина вклада геминального взаимодействия  $\Delta\nu$  между атомами Cl и Э в молекулах ClZ(OR)XX' (Z=C, Si, Ge) находится в обратной зависимости от объема центрального атома Z, т. е. от расстояния между атомом Э=O и центром электронного облака связи Z—Cl<sup>159</sup>. Аналогичная зависимость наблюдается и для соединений ряда ClZ(OR)X при Z=P, As<sup>159</sup>. Эти данные также находятся в хорошем согласии с электростатическим механизмом взаимодействия атомов Cl и

Э в молекулах, содержащих группировку Cl—C—Э (X—C—Э) и, следовательно, с электростатическим механизмом  $\alpha$ -эффекта, который является частным случаем (при Э=Si, Ge, Sn и т. д.) общего электростатического эффекта геминального взаимодействия.

Приведенные выше данные изучения физическими и химическими методами соединений элементов IV б группы, содержащих фрагмент

$\text{X}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{Э}$  ( $\text{Э}=\text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{X}=\text{галоген, O, N, S}$ ), показывают, что атомы Э

в подавляющем большинстве случаев влияют на заместитель X не в соответствии с электроотрицательностью атома Э и индукционным эффектом включающей его группировки. Это неиндукционное взаимодействие атомов X и Э названо  $\alpha$ -эффектом. Относительно существования  $\alpha$ -эффекта и его природы имеются самые противоречивые мнения. Однако систематические исследования спектров ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  кремнийоргани-

ческих соединений, содержащих группировку  $\text{Cl}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{Si}$ , показывают,

что  $\alpha$ -эффект существует во всех молекулах этого типа, а противоречивость выводов о его существовании обусловлена тем, что обычно они основываются на сопоставлении данных, полученных при изучении каким-либо методом отдельных пар изоструктурных элементоорганических и органических соединений или узких рядов соединений.

В то же время характер проявления  $\alpha$ -эффекта существенно зависит от электроноакцепторных свойств заместителей, связанных с атомами C и Э, от проводимости индукционного влияния заместителей на индикаторный атом Э в органических и элементоорганических соединениях и от используемого метода исследования, который может не отражать адекватно характер распределения электронной плотности атомов Э и X. О природе  $\alpha$ -эффекта обычно судят, исходя лишь из предположения о принципиальной возможности определенных орбиталей атомов Э и X участвовать в образовании химических связей, не имея никаких экспериментальных подтверждений выдвигаемой гипотезы. Квантовомеханические расчеты также не могут дать убедительного объяснения  $\alpha$ -эффекта.

Спектры ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений, содержащих группировку  $\text{Cl}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{Э}$

( $\text{Э}=\text{C, Si, Ge, Sn}$ ), однозначно указывают на участие  $p_{\sigma}$ -электронов атома хлора (электронов связи C—Cl) во взаимодействии с атомом Э. Систематическое исследование спектров ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений такого типа, в которых атом Э имеет неподеленные пары электронов, вакантные  $d$ -орбитали или не имеет ни тех, ни других, показывает, что их аномальные свойства обусловлены не координационным взаимодействием между атомами Э и Cl (или X), предполагающим перенос электронной плотности с атома X на атом Э, а электростатическим взаимодействием непосредственно через поле заряда атома Э с электронным облаком связи C—Cl (C—X), т. е. поляризацией связи C—Cl (C—X) под действием электрического поля, созданного зарядом атома Э.  $\alpha$ -Эффект является лишь частным случаем такого взаимодействия. Вполне естественно, что заряд атома X таким же образом взаимодействует с электронным облаком связи C—Э.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. G. Voronkov, V. P. Feshin, P. A. Nikitin, N. I. Berestennikov, Abstracts. II Internat. Symp. on NQR Spectroscopy, CNR, Italy, 1973, p. 61.
2. M. G. Voronkov, V. P. Feshin, P. A. Nikitin, N. I. Berestennikov, Proc. II Internat. Symp. on NQR Spectroscopy A. Vallerini Publ., Pisa, Italy, 1973, p. 207.
3. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, ДАН СССР, 209, 400 (1973).
4. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, Там же, 229, 398 (1976).
5. M. G. Voronkov, V. P. Feshin, Org. Magn. Res., 9, 665 (1977).

6. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, В. Ф. Миронов, С. А. Михайляниц, Т. К. Гар, Ж. общ. химии, 41, 2211 (1971).
7. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, V Междунар. конгресс по металлоорганической химии, Тез. докл., т. I, М., 1971, стр. 13.
8. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, Тез. докл. совещания «Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных элементов», «Зинатне», Рига, 1971, стр. 87.
9. Э. Я. Лукевиц, Р. Я. Стуркович, Изв. АН ЛатвССР, 1977, № 9, 29.
10. J. Edwards, R. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 84, 16 (1962).
11. А. П. Греков, В. Ф. Веселов, Ж. орг. химии, 13, 571 (1977).
12. P. D. George, M. Prober, J. R. Elliott, Chem. Rev., 56, 1065 (1956).
13. К. А. Андрианов, А. И. Петрашко, Успехи химии, 38, 408 (1969).
14. F. G. Whitmore, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., 68, 481 (1946).
15. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, А. В. Савицкий, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, 101, 495 (1955).
16. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Ж. общ. химии, 25, 2469 (1955).
17. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Там же, 27, 48 (1957).
18. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Ю. П. Егоров, Там же, 27, 2676 (1957).
19. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Ю. П. Егоров, Л. В. Семенов, А. Д. Петров, Там же, 28, 613 (1958).
20. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Ю. П. Егоров, Там же, 28, 2829 (1958).
21. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Там же, 29, 1850 (1959).
22. G. D. Cooper, M. Prober, J. Am. Chem. Soc., 76, 3943 (1954).
23. C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworth, London, 1960.
24. R. N. Haszeldine, W. I. Bewan, Пат. США, 3 233 000 (1966); С. А., 64, 15 770 (1966).
25. R. W. Bott, C. Eaborn, T. W. Swaddle, J. Organomet. Chem., 5, 233 (1966).
26. C. A. Bunton, Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom, Elsevier, Amsterdam, 1963.
27. R. W. Bott, C. Eaborn, B. M. Rushton, J. Organomet. Chem., 3, 455 (1964).
28. C. Eaborn, J. C. Jeffrey, J. Chem. Soc., 1954, 4266.
29. C. Eaborn, J. C. Jeffrey, Там же, 1957, 137.
30. В. Ф. Миронов, ДАН СССР, 108, 266 (1956).
31. L. H. Sommer, E. Doreman, G. M. Goldberg, F. G. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 488 (1946).
32. В. Ф. Миронов, А. П. Кравченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1563.
33. R. W. Bott, C. Eaborn, H. C. Pande, T. W. Swaddle, J. Chem. Soc., 1962, 1217.
34. R. W. Bott, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Organomet. Chem., 2, 154 (1964).
35. I. R. Beattie, Quart. Rev., 17, 382 (1963).
36. D. C. Boak, B. G. Govenlock, J. Organomet. Chem., 29, 385 (1971).
37. M. A. Cook, C. Eaborn, D. R. M. Walton, Там же, 29, 389 (1971).
38. O. W. Steward, O. R. Piers, J. Am. Chem. Soc., 83, 4932 (1961).
39. R. Ponek, L. Deimek, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 42, 1859 (1977).
40. I. Vcelak, L. Roman, V. Chvalovsky, Там же, 41, 2708 (1976).
41. C. Eaborn, R. W. Bott, Organometallic Compounds of the Group IV Elements, ed. A. G. MacDiarmid, v. 1, part 1, M. Dekker, N. Y., 1968, p. 105.
42. R. W. Bott, Organomet. Chem. Rev., B7, 1 (1971).
43. M. S. Newlands, Там же, B7, 175 (1971).
44. J. M. Bellama, A. G. MacDiarmid, J. Organomet. Chem., 18, 275 (1969).
45. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, Органические соединения германия, «Наука», М., 1967.
46. R. N. Haszeldine, J. C. Young, J. Chem. Soc., 1960, 4503.
47. N. I. Bewan, R. N. Haszeldine, J. C. Young, Chem. Ind., 1961, 789.
48. R. N. Haszeldine, J. C. Young, Proc. Chem. Soc., 1959, 334.
49. K. G. Sharp, T. D. Coyle, Inorg. Chem., 11, 1259 (1972).
50. Г. В. Моцарев, В. К. Розенберг, Ж. прикл. химии, 37, 747 (1964).
51. J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, D. N. Roberts, Chem. Commun., 1967, 287.
52. T. N. Bell, R. N. Haszeldine, N. J. Newlands, J. B. Plumb, J. Chem. Soc., 1965, 2107.
53. R. J. Fessenden, J. S. Fessenden, J. Org. Chem., 28, 3490 (1963).
54. O. W. Steward, W. J. Uhl, B. W. Sands, J. Organomet. Chem., 15, 329 (1968).
55. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, К. С. Пуцеева, А. Н. Егорочкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2530.
56. V. Hagen, K. Puhlman, Z. Chem., 9, 309 (1969).
57. L. H. Sommer, D. L. Bailey, J. R. Gould, F. G. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 76, 801 (1954).
58. F. J. Harigton, D. H. O'Brien, J. Organomet. Chem., 23, C 41 (1970).
59. H. Sakurai, H. Yamatori, M. Kumada, J. Org. Chem., 33, 1527 (1968).
60. Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, ДАН СССР, 164, 1054 (1965).
61. D. Seyferth, J. Lick-Pui Mui, J. Am. Chem. Soc., 87, 681 (1965).
62. Н. К. Кларк, в кн. Успехи химии фтора, т. 3—4, «Химия», Л., 1970, стр. 35.

63. Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 175.
64. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Н. А. Погонкина, Там же, 1955, 768.
65. A. G. Brook, C. E. LeGrow, D. M. MacRae, Canad. J. Chem., 45, 239 (1967).
66. G. J. Peddle, I. E. H. Ward, J. Organomet. Chem., 13, 269 (1968).
67. A. G. Brook, C. M. Warner, M. E. McGriskin, J. Am. Chem. Soc., 81, 981 (1959).
68. L. H. Sommer, Stereochemistry, mechanism and Silicon, McGraw-Hill, N. Y., 1965.
69. A. G. Brook, Pure Appl. Chem., 13, 215 (1966).
70. A. G. Brook, J. B. Pierce, Canad. J. Chem., 42, 298 (1964).
71. A. G. Brook, R. J. Mauris, J. Am. Chem. Soc., 79, 971 (1957).
72. W. H. Atwell, D. R. Weynberg, J. G. Uhlman, Там же, 91, 2025 (1969).
73. A. G. Brook, P. F. Jones, J. Chem. Soc., D, 1969, 1524.
74. J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, J. Am. Chem. Soc., 70, 1117 (1948).
75. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шухиев, Успехи химии, 26, 1087 (1957).
76. J. Pola, V. Bazant, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 37, 3885 (1972).
77. В. Ф. Миронов, Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, 1998.
78. M. Krumpole, V. Bazant, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 711 (1973).
79. J. Hetflejš, L. Svoboda, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Там же, 38, 717 (1973).
80. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Н. Н. Власова, Ж. общ. химии, 37, 1151 (1967).
81. J. M. Bellama, A. G. MacDermid, J. Organomet. Chem., 24, 91 (1970).
82. E. Lippmaa, M. Magi, G. Engelhardt, H. Janke, V. Chvalovsky, J. Schraml, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 1041 (1970).
83. J. Schraml, J. Vcelak, V. Chvalovsky, Там же, 39, 267 (1971).
84. J. Pola, V. Chvalovsky, Там же, 42, 3581 (1977).
85. J. Vcelak, V. Chvalovsky, M. G. Voronkov, V. B. Pukhnarevich, V. A. Pestunovich, Там же, 41, 386 (1976).
86. J. Duer, J. Lee, Spectrochim. Acta, 26A, 1045 (1970).
87. С. Я. Хоршев, А. Н. Егорочкин, Е. И. Севастьянова, Н. С. Осташева, О. В. Кузьмин, Ж. общ. химии, 46, 1801 (1976).
88. J. Pola, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 42, 2914 (1977).
89. J. Pola, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 43, 3192 (1978).
90. В. П. Милешкевич, Г. А. Николаев, А. Ю. Карлин, Л. Е. Паршина, Реакц. способн. орг. соед., 9, 805 (1972).
91. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, А. К. Прокофьев, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1401.
92. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ЯКР в химии, «Химия», Л., 1972.
93. И. А. Ронова, Н. А. Сеницина, Ю. Т. Стручков, О. Ю. Охлобыстин, А. К. Прокофьев, Ж. структ. химии, 13, 15 (1972).
94. Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 275.
95. В. Храпов, В. И. Гольдманский, А. К. Прокофьев, В. Я. Рочев, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1261.
96. M. G. Voronkov, V. P. Feshin, Internat. Symp. on Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, London, 1972, p. A1.
97. M. G. Voronkov, V. P. Feshin, в кн. Determination of Organic Structure by Physical Methods, Ed. F. C. Nachad, J. J. Zuckerman, Acad. Press, N. Y.—London, 1973, v. 5, p. 169, 323.
98. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, И. Пола, Л. С. Романенко, Н. И. Берестенников, В. Х. Хваловский, IV Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докл., НИИТЭХИМ, М., 1975, стр. 5.
99. M. G. Voronkov, V. P. Feshin, L. S. Romanenko, J. Pola, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 41, 2718 (1976).
100. I. P. Birjukov, M. G. Voronkov, Там же, 32, 830 (1967).
101. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, В. О. Рейхсфельд, Л. С. Романенко, Ж. общ. химии, 44, 126 (1974).
102. G. Wulfsberg, III Internat. Symp. on NQR Spectroscopy, Tampa, Florida, 1975, p. 77.
103. J. M. Bellama, J. B. Davidson, Inorg. Chem., 14, 3119 (1975).
104. J. M. Bellama, L. L. Gerckman, Там же, 14, 1618 (1975).
105. E. W. Abel, D. A. Armitage, S. P. Typfield, J. Chem. Soc., A, 1967, 554.
106. J. Pola, J. Schraml, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3158 (1973).
107. J. Pola, Z. Papouškova, V. Chvalovsky, Там же, 38, 3163 (1973).
108. J. Pola, V. Chvalovsky, Там же, 38, 1674 (1973).
109. J. Pola, L. Papouškova, V. Chvalovsky, Там же, 41, 239 (1976).
110. J. Pola, L. Papouškova, V. Chvalovsky, Там же, 40, 2487 (1975).
111. J. Schraml, J. Pola, V. Chvalovsky, M. Magi, E. Lippmaa, J. Organomet. Chem., 49, C 19 (1973).
112. G. A. Gibbon, J. T. Wang, C. H. VanDyke, Inorg. Chem., 6, 1989 (1967).

113. J. T. Wang, C. H. VanDyke, Там же, 6, 1741 (1967).
114. J. Pola, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 2651 (1974).
115. J. Pola, M. Jakoubkova, V. Chvalovsky, Там же, 40, 2063 (1975).
116. G. I. Peddle, R. I. Woznov, S. C. McGeachin, J. Organomet. Chem., 17, 331 (1969).
117. L. H. Sommer, J. Rockett, J. Am. Chem. Soc., 73, 5130 (1951).
118. V. Fialova, V. Bazant, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3837 (1973).
119. J. Schraml, Nguen-Duc-Chuu, V. Chvalovsky, M. Magi, E. Lippmaa, Org. Magn. Res., 7, 379 (1975).
120. Е. Лукевиц, М. Г. Воронков, Е. Е. Шестаков, А. Е. Пестунович, Ж. общ. химии, 41, 2218 (1971).
121. М. Г. Воронков, Т. В. Кашик, Е. Дериглазова, Э. Я. Лукевиц, А. Е. Пестунович, Р. Я. Стуркович, Там же, 46, 1522 (1976).
122. М. Г. Воронков, Т. В. Кашик, Э. Я. Лукевиц, Е. С. Дериглазова, А. Е. Пестунович, Р. Я. Москвич, Там же, 46, 778 (1976).
123. А. Н. Егорочкин, С. Е. Скобелева, Е. И. Севастьянова, И. Г. Косолапова, В. Д. Шелудяков, Е. С. Родионов, А. Д. Кириллин, Там же, 46, 1795 (1976).
124. Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, ДАН СССР, 164, 1054 (1965).
125. А. К. Прокофьев, Успехи химии, 45, 1028 (1976).
126. J. J. Neumaier, Anal. Chim. Acta, 20, 519 (1959).
127. В. В. Храпов, Докт. дисс., Институт химической физики АН СССР, М., 1965.
128. А. К. Прокофьев, В. П. Нечипоренко, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 794.
129. W. P. Jarvie, Organometal. Chem. Rev., A6, 153 (1970).
130. А. К. Прокофьев, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 39, 412 (1970).
131. А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин, С. Я. Хоршев, Там же, 41, 828 (1972).
132. R. H. Schwendeman, G. D. Jacobs, J. Chem. Phys., 36, 1251 (1962).
133. В. Г. Чернова, Е. О. Цетлина, В. А. Пестунович, Ж. общ. химии, 44, 2169 (1974).
134. R. Ponek, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 2309 (1975).
135. R. Ponek, V. Chvalovsky, Там же, 40, 2480 (1975).
136. D. L. Wilthie, L. Spialter, J. Am. Chem. Soc., 95, 2100 (1973).
137. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Л. М. Эпштейн, Успехи химии, 45, 1316 (1976).
138. Д. В. Корольков, в сб. Развитие учения о валентности, «Химия», М., 1977, стр. 194.
139. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, в сб. Фундаментальные исследования (химические науки), Изд. СО АН СССР, «Наука», Новосибирск, 1977, стр. 179.
140. E. A. C. Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Acad. Press, London — N. Y., 1969.
141. C. H. Townes, B. P. Dailey, J. Chem. Phys., 17, 782 (1949).
142. В. С. Грецишкин, Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах, «Наука», М., 1973.
143. E. A. V. Ebsworth, в кн. Organometallic Compounds of the Group IV Elements, ed. A. G. MacDiarmid, v. 1, pt. 1, M. Dekker, N. Y., 1968, p. 1.
144. И. Б. Репинская, в сб. Современные проблемы органической химии. Изд. ЛГУ, Л., 1969, стр. 66.
145. H. C. Longuet-Higgins, J. Chim. Phys., 46, 268 (1949).
146. W. H. Eberhardt, B. Growford, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 22, 989 (1954).
147. М. Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, «Мир», М., 1972.
148. М. Дьюар, Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии, «Мир», М., 1977.
149. Е. М. Шусторович, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 243 (1972).
150. M. I. Dewar, D. B. Patterson, W. I. Simpson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 2381.
151. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, Е. А. Чернышев, В. И. Савушкина, П. А. Никитин, В. А. Котилов, ДАН СССР, 212, 395 (1973).
152. В. В. Макаровский, М. Г. Воронков, В. П. Фешин, Н. И. Берестенников, Е. Ф. Шибанова, Л. И. Волкова, Там же, 220, 101 (1975).
153. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, Там же, 236, 1166 (1977).
154. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, А. Н. Волков, А. Н. Худякова, Н. И. Берестенников, П. А. Никитин, Теор. эксп. химия, 10, 538 (1974).
155. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, П. А. Никитин, М. А. Васильева, А. Х. Филиппова, Т. И. Бычкова, А. В. Калабина, ДАН СССР, 239, 1381 (1978).
156. В. П. Фешин, П. А. Никитин, М. Г. Воронков, Там же, 238, 1404 (1978).
157. В. П. Фешин, П. А. Никитин, М. Г. Воронков, В. Б. Кобычев, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1979, 159.



158. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, П. А. Никитин, Г. М. Гаврилова, В. Б. Кобычев, Ж. общ. химии, *49*, 2496 (1979).  
159. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, Г. Я. Зуева, Л. С. Романенко, Г. В. Лунатова, ДАН СССР, *232*, 1370 (1977).  
160. I. Pola, V. P. Fechin, M. G. Voronkov, L. S. Romanenko, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., *41*, 3771 (1976).

Институт органической химии СО АН СССР, Иркутск

---