

УДК 541.65 + 541.67 + 543.422 + 547.1'3

## СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ И СВЕРХСОПРЯЖЕНИЕ

*Егорочкин А. Н.*

Рассмотрены общие и теоретические аспекты проблемы сверхсопряжения. Обсуждены факторы, определяющие величину эффекта и его большую роль в элементоорганических соединениях по сравнению с органическими. Рассмотрены различные типы сверхсопряжения ( $\sigma,\pi$ -,  $\sigma,\sigma$ - и  $\sigma,p$ -сопряжение) в основном электронном состоянии элементоорганических соединений IV группы.

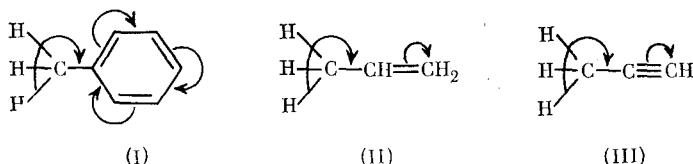
Библиография — 226 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	772
II. Теоретические представления о сверхсопряжении . . . . .	776
III. Экспериментальные исследования сверхсопряжения в элементоорганических соединениях . . . . .	779

### I. ВВЕДЕНИЕ

Представление о сверхсопряжении введено в органической химии при изучении реакционной способности ароматических соединений, влияние алкильных заместителей на которую не может быть описано только индуктивным эффектом [1, 2]. По аналогии с  $\pi,\pi$ - и  $p,\pi$ -сопряжением (взаимодействие  $\pi$ - или  $p$ -электронов с  $\pi$ -системой),  $\sigma,\pi$ -сопряжение (сверхсопряжение)  $\sigma$ -электронов связей C—H с  $\pi$ -системами в основном электронном состоянии можно представить [3, 4] схемами:



В системе уравнений Гамметта — Тафта возможность  $\sigma,\pi$ -сопряжения связывается с наличием у алкильных групп наряду с положительным индуктивным эффектом значительной резонансной составляющей того же знака. Например, для группы CH<sub>3</sub> индуктивная ( $\sigma_I$ ) и резонансная ( $\sigma_R$ ) константы равны соответственно —0,05 и —0,12 [3]. Для переходных состояний, в которых на реакционном центре (ароматическое кольцо, кратная связь или связанный с ними заместитель, находящийся в *пара*-положении к алкильной группе) возникает положительный заряд, донорные свойства алкильных групп возрастают, а эффект сверхсопряжения усиливается [3, 4].

Возрастание за счет положительного заряда донорных свойств отражается в переходе от  $\sigma_n$ -констант Гамметта ( $\sigma_n = \sigma_I + \sigma_R$ ) к  $\sigma_n^+$ -константам Брауна — Окамото (см., например, [5]). Для групп CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C значения констант  $\sigma_n$  и  $\sigma_n^+$  (приведены в скобках) равны соответственно: —0,17 (—0,31); —0,15 (—0,29); —0,15 (—0,28) и —0,20 (—0,26). [5].

Таким образом, влияние алкильных групп может быть двояким. Первый случай относится к основному состоянию и к переходным состояниям, в которых отсутствует непосредственное резонансное взаимодействие между алкильным заместителем и заряженным реакционным центром. При этом влияние заместителей описывается  $\sigma_n$ -константами Гамметта,

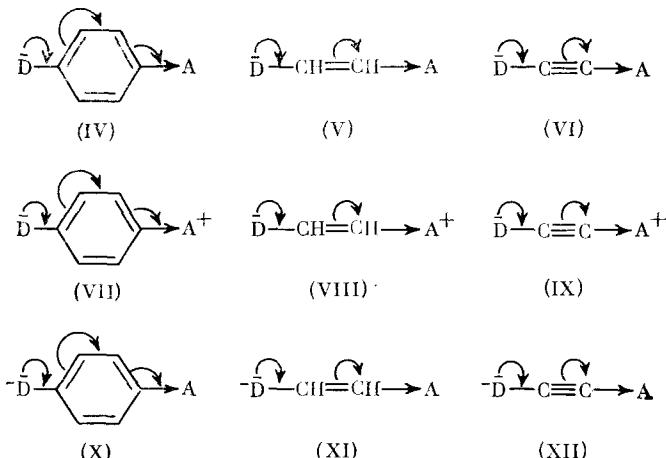
которые при последовательном переходе от  $\text{CH}_3$  к  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  изменяются нерегулярно, отражая совместное влияние индуктивного эффекта и сверхсопряжения. В такой ситуации получение информации о сверхсопряжении затруднено, и широко распространено мнение об отсутствии данного эффекта в основном состоянии [3, 6–8].

Второй случай относится к переходному состоянию с сильным резонансным взаимодействием между алкильным заместителем и положительно заряженным реакционным центром. В данном случае влияние заместителей описывается  $\sigma_{\pi}^+$ -константами, которые по абсолютной величине уменьшаются при переходе от  $\text{CH}_3$  к  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , т. е. изменяются прямо противоположно индуктивному эффекту этих групп. Данная ситуация реализуется в тех экспериментах, для объяснения результатов которых привлекалось представление о сверхсопряжении, например [1, 4, 7–9].

Малая величина эффекта  $\sigma, \pi$ -сопряжения в органических соединениях и сложность выделения его из совокупности других факторов, влияющих на реакционную способность, вызывает у некоторых авторов сомнения в реальности этого эффекта [3, 8]. Вместе с тем имеется много аргументов в пользу существования сверхсопряжения в органических соединениях [4, 6, 9]. Что касается сверхсопряжения в органических соединениях с участием  $\sigma$ -связей  $\text{C}-\text{C}$ , то материал по этому вопросу очень противоречив.

Суммируя рассмотренные данные [1–4], [6, 8, 9] с учетом работ [10, 11], можно вслед за Пальмом [7] сделать вывод, что сверхсопряжение является одной из разновидностей прямого полярного сопряжения. Такой вывод представляется весьма существенным для понимания особенностей и большой роли сверхсопряжения в элементоорганических соединениях.

Общие закономерности эффектов прямого полярного сопряжения в органических соединениях известны (см., например, [12, 13]). Прямое полярное, или сквозное сопряжение — это резонансное взаимодействие между *пара*-заместителями донорного ( $\text{D}$ ) и акцепторного ( $\text{A}$ ) типа в основном состоянии (или между *пара*-заместителем и заряженным реакционным центром в переходном состоянии) через  $\pi$ -электронную систему:

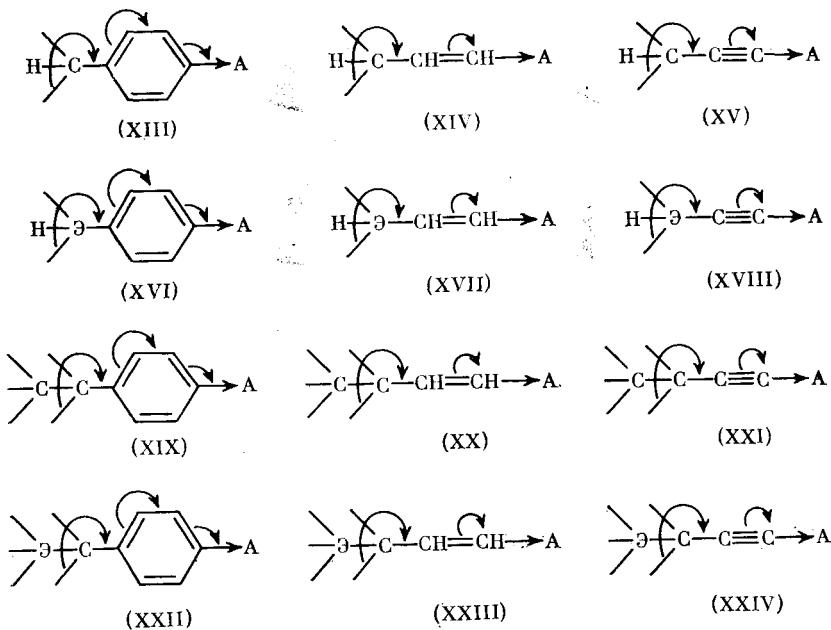


Величина эффекта сквозного сопряжения зависит от соотношения донорно-акцепторных свойств заместителей  $\text{D}$  и  $\text{A}$ , возрастаая при повышении донорных свойств  $\text{D}$  и акцепторных свойств  $\text{A}$ . Возникновение в переходном состоянии положительного заряда на  $\text{A}$  или отрицательного на  $\text{D}$  (переход от (IV) к (VII) и (X), от (V) к (VIII) и (XI), от (VI) к (IX) и (XII)) вызывает усиление рассматриваемого эффекта.

При неизменном заместителе  $\text{A}$  ( $\text{D}$ ) и варьируемом  $\text{D}$  ( $\text{A}$ ) величина эффекта прямого полярного сопряжения линейно зависит от констант  $\sigma_{\pi}^+$  донорных ( $\sigma_{\pi}^-$  акцепторных) заместителей [12, 13].

Важно также, что существенное значение для полярного сопряжения имеет поляризумость  $\pi$ -электронной системы, через которую осуществляется взаимодействие между фрагментами Д и А [13, 14]. Эти факторы, характеризующие прямое полярное сопряжение, а следовательно, и его разновидность — сверхсопряжение ( $\sigma,\pi$ -сопряжение), должны приобретать особенно важное значение для элементоорганических соединений по следующим причинам. Электроотрицательность всех центральных элементов в элементоорганических соединениях ниже электроотрицательности углерода [15]. Поэтому фрагменты типа ЭН<sub>3</sub> (где Э — элементы IV группы — кремний, германий, олово, свинец) и ЭН<sub>3</sub>СН<sub>2</sub>, изоструктурные соответственно метильной СН<sub>3</sub> и этильной СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub> группам, должны обладать большими электронодонорными свойствами, чем их углеродные аналоги, за счет индуктивного механизма. Это неоднократно подтверждалось экспериментально [5, 16]. По механизму сверхсопряжения элементоорганические фрагменты также проявляют более высокие донорные свойства по сравнению с изоструктурными углеродными группировками [17—19].

Это связано с влиянием ряда факторов, которые будут рассмотрены ниже, а главным образом с большей поляризуемостью связей в элементоорганических соединениях. Благодаря более высокой поляризуемости элементоорганических фрагментов по сравнению с аналогичными углеродными группировками повышается эффективность участия этих фрагментов в общей системе прямого полярного сопряжения. Таким образом, влияние индуктивного эффекта и поляризуемости приводит к усилению донорных свойств заместителей Д на схемах (IV)–(XII), т. е. к усилению сверхсопряжения в элементоорганических соединениях по сравнению с их углеродными аналогами.

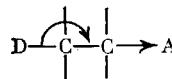


С учетом рассмотренных факторов влияние сверхсопряжения должно возрастать при переходе от соединений углерода типа (XIII), (XIV) и (XV) к соответствующим элементоорганическим аналогам (XVI), (XVII) и (XVIII), а также от (XIX), (XX) и (XXI) к (XXII), (XXIII) и (XXIV).

Отметим, что в соединениях (XVI)–(XVIII), содержащих элемент Э, непосредственно связанный с π-донорным центром, наряду со сверхсопряжением наблюдается эффект ( $p-d$ ) π-взаимодействия между π-электронами кратных связей и вакантными  $nd$ -орбиталами атомов Э [20]. Эти эффекты действуют в противоположных направлениях, при-

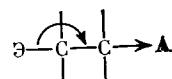
чем преобладающее влияние оказывает ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействие, как будет подробнее рассмотрено ниже.

Впервые идею о большей роли сверхсопряжения в элементоорганических соединениях по сравнению с органическими выдвинул и обосновал Несмиянов [21] при рассмотрении закономерностей реакционной способности металлорганических соединений. Между реакционной способностью классических сопряженных систем  $\pi,\pi$ -,  $p,\pi$ -типа и систем  $\sigma,\pi$ -,  $\sigma,\sigma$ -сопряженных (представление о которых ввел Несмиянов [21]) наблюдается глубокая аналогия. Представление о сверхсопряжении второго порядка —  $\sigma,\sigma$ -сопряжении неразрывно связано с высокой полярностью и поляризуемостью элементоорганических соединений. Поэтому эффект  $\sigma,\sigma$ -сопряжения, выражаемый схемой (XXV)



(XXV)

играет заметную роль лишь при существенном различии в электроотрицательности атомов Д (донор) и А (акцептор) и при высокой поляризуемости связи Д—С; это может быть в достаточной мере обеспечено лишь для металлорганических соединений (схема типа (XXVI)):



(XXVI)

где Э — элемент подгруппы кремния или какой-либо иной центральный атом металлорганического соединения.

Первоначально представления об эффектах  $\sigma,\pi$ - и  $\sigma,\sigma$ -сопряжения развивались в целях выяснения закономерностей реакционной способности элементоорганических соединений, ее специфики по сравнению со свойствами органических соединений. Полученные при этом результаты относятся к переходному состоянию. Последующие исследования данных эффектов методами молекулярной спектроскопии и квантовой химии подтвердили реальность и значимость сверхсопряжения в основном и возбужденном электронных состояниях элементоорганических соединений, а также зависимость степени такого сопряжения от электронного состояния молекулы. В этих исследованиях были предприняты первые шаги к изучению роли сверхсопряжения при переходе от нереагирующей к реагирующей молекуле, что имеет важное значение для теоретической элементоорганической химии. Вследствие малой величины эффектов сверхсопряжения по сравнению с другими резонансными эффектами и сложного характера внутримолекулярных взаимодействий в элементоорганических соединениях, экспериментальные данные о сверхсопряжении не во всех случаях являются достоверными, а их интерпретация не всегда однозначна. Кроме того, данные по сверхсопряжению в элементоорганических соединениях отличаются фрагментарностью, и систематические исследования в этой области только начинаются.

Поэтому основная задача настоящего обзора — критическое рассмотрение данных о сверхсопряжении в органических соединениях ртути (как в модельных и хорошо изученных системах) и элементов подгруппы кремния, полученных методами молекулярной спектроскопии и квантовой химии.

Представляется целесообразным в общем виде охарактеризовать критерии, использующиеся в теоретических и экспериментальных работах для установления факта сверхсопряжения и оценки величины данного эффекта. В работах Малликена [2], Несмиянова [21], как рассмотрено выше, подчеркивалось отсутствие принципиальных различий между классическими эффектами сопряжения и сверхсопряжением; эффект сверхсопряжения имеет лишь меньшую величину. Но при переходе от органических соединений к элементоорганическим сверхсопряжение рез-

ко усиливается [21]. Влияние элементоорганических фрагментов молекул, участвующих в сверхсопряжении, соизмеримо с эффектами сильнейших органических доноров, как будет подробно рассмотрено ниже. Поэтому как задача физической-органической химии изучение сверхсопряжения состоит прежде всего в разделении эффектов заместителей на индуктивную и резонансную составляющие и, если вторая состоит из нескольких вкладов, в выделении вклада, связанного со сверхсопряжением. Применительно к конкретным методам молекулярной спектроскопии решение этой задачи предполагает выбор спектроскопических параметров, чувствительных к влиянию электронных эффектов (особенно эффектов сопряжения), корректное выделение вкладов, обусловленных сверхсопряжением, и установление взаимосвязи величины этих вкладов и особенностей строения изучаемых соединений.

Как задача квантовой химии изучение сверхсопряжения не сводится только к выбору корректных методов исследования и доказательству существования этого типа сопряжения, но состоит главным образом в более глубоком осмыслинии результатов экспериментальных исследований. Ниже будет показано, что такие установленные экспериментально особенности сверхсопряжения, как зависимость от донорно-акцепторных свойств сопрягающихся связей, от знака заряда на  $\pi$ -системе, природы центрального элемента в элементоорганических соединениях, стереоэлектронных факторов, получили теоретическое обоснование при квантовохимическом анализе полной энергии, порядка связей, геометрических характеристик и конформации молекул.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СВЕРХСОПРЯЖЕНИИ

Работы Иборна [22], Трейлора с сотр. [23], Бока [24], Питта [25], экспериментально доказывающие важную роль  $\sigma,\pi$ -сопряжения в системах с положительным зарядом на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)  $\pi$ -типа в производных бензола, явились развитием, классических представлений Несмиянова и стимулировали серию теоретических исследований эффекта сверхсопряжения в производных углерода и металлогорганических соединениях как неэмпирическими (*ab initio*), так и полуэмпирическими (различные варианты нулевого дифференциального перекрывания — ППДП, ЧПДП) методами квантовой химии.

Методами ЧПДП и ППДП/2 установлено сильное резонансное взаимодействие между замещенным циклопропановым кольцом и связанными с ним группами типа  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2^+$ . Для  $\text{CH}_2^+$  такое взаимодействие является наиболее сильным [26] и, по-видимому, за него частично ответственно сверхсопряжение, хотя разделение вкладов в данное взаимодействие на  $\sigma$ - и  $\pi$ -составляющие затруднительно [26]. (Вопросы разделения электронных эффектов, включая сверхсопряжение, на примере ненасыщенных циклических соединений рассмотрены в [27].) На возможность резонансных взаимодействий типа сверхсопряжения (промежуточных по величине между эффектами насыщенных и ненасыщенных заместителей) между циклопропильным (или циклобутильным) кольцом и двойной связью указывают расчеты *ab initio* [28]. Таким же методом изучена конформация и стабильность замещенных этильных, пропильтых и бутильных катионов [29].

Заместители в большей степени стабилизируют катионы по сравнению с соответствующими углеводородами [29] и радикалами [30]. Стабилизирующая способность заместителя зависит от сверхсопряжения и индуктивного эффекта. Эффект сверхсопряжения, определяющий предпочтительную конформацию катионов, зависит от способности к такому сопряжению связей у  $\beta$ -атома углерода. При этом связь  $\text{C}-\text{C}$ , по данным [29], обладает не меньшей способностью к сверхсопряжению, чем  $\text{C}-\text{H}$ -связь. Такой же вывод сделан при изучении норборнилбензолов, в которых участвующие в сверхсопряжении связи  $\text{C}-\text{C}$  имеют сильно выраженный *p*-характер [31]. Существование предпочтительных конформаций катионов  $\text{XCH}_2\text{CH}_2^+$  или анионов  $\text{XCH}_2\text{CH}_2^-$ , обусловливаемых

сверхсопряжением, следует из расчетов *ab initio* [32]. Сверхсопряжение определяет геометрии данных ионов, а степень сопряжения зависит от природы X [32–34].

В рамках теории МО стабилизация винильных изопропильных, бутильных ионов карбония и протонированного толуола за счет сверхсопряжения рассматривается как взаимодействие  $\sigma$ -орбиталей напряженных C—H или C—C-связей (имеющих более высокую энергию в ионах, чем в нейтральных соединениях) с подходящей  $p$ -орбиталью иона. Взаимодействие приводит к понижению энергии связывающих МО иона [35]. Выводы [35] могут быть распространены и на металлоганические системы, имеющие высокоэнергетические  $\sigma$ -орбитали связей Э—C.

Наиболее полно состояние проблемы взаимодействия метильной группы с  $\pi$ -электронными системами рассмотрено в работе [36]. Многочисленные квантовохимические данные, суммированные в [36], указывают на небольшой перенос электрона от группы CH<sub>3</sub> к двойной связи и ароматическому кольцу и на заметную поляризацию  $\pi$ -системы. Поляризация включает сверхсопряжение  $\sigma$ -орбитали метильной группы с  $\pi$ -системой двойной связи или ароматического кольца [36]. Некоторые аспекты сверхсопряжения рассмотрены в [37, 38]. Так, из расчетов сиади-спиро-гептана расширенным методом Хюккеля следует, что наряду с сопряжением за счет  $d$ -орбиталей атома кремния имеет место сверхсопряжение с участием акцепторных разрыхляющих орбиталей связи Si—H [38].

Проведен ряд теоретических оценок способности к сверхсопряжению связей Э—C, где Э — элемент, отличный от C и H. Так, установлена примерно одинаковая способность связей C—S и C—H к сверхсопряжению [39, 40]. По данным квантовой химии и фотоэлектронной спектроскопии, в бензилгалогенидах энергия ВЗМО  $\pi$ -типа зависит от индуктивного и резонансного (сверхсопряжение) эффектов. После разделения эффектов энергия сверхсопряжения с участием связей C—Hal оценена для Hal=F, Cl, Br и I соответственно в 0,16; 0,28; 0,33 и 0,40 эВ (сверхсопряжение связей C—H с бензольным кольцом составляет 0,12 эВ) [41]. Подобная оценка энергии сверхсопряжения между связями C—Hal и C=C дает для Hal=F, Cl и Br, I значения 0,22; 0,31; 0,45 и 0,63 эВ соответственно [42].

Расширенным методом Хюккеля изучалось сверхсопряжение в ртуть-органических соединениях [43, 44]. Расчеты показали, что бензилмеркурбромид в основном электронном состоянии наиболее стабилен в конформации, которая обеспечивает взаимодействие поляризуемой связи Hg—C с  $\pi$ -системой кольца (угол Hg—C—C равен 90°). Благодаря  $\sigma,\pi$ -сопряжению фрагмент BrHgCH<sub>2</sub> является типично электронодонорным в процессах протонного обмена [43, 45]. В соответствии с [21] из расчетов полной энергии и порядка связей [43] следует, что замена в BrHgCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> атома брома на донорную группу CH<sub>3</sub> приводит к увеличению  $\sigma,\pi$ -сопряжения, а на более акцепторный атом хлора — к ослаблению эффекта. Эффект  $\sigma,\pi$ -сопряжения в бензилмеркурбромиде значительно сильнее, чем в бромистом бензиле [43]. Связь Hg—C в аллилмеркурбромиде расположена перпендикулярно узловой плоскости олефиновой  $\pi$ -системы [44], а степень  $\sigma,\pi$ -сопряжения усиливается в переходном состоянии по сравнению с основным. Сверхсопряжение понижается при переходе от аллилмеркурбромида к катиону  $^+HgCH_2CH=CH_2$  [44], так как, по-видимому, в катионе повышены акцепторные свойства ртутьсодержащего фрагмента  $^+HgCH_2$ .

Сверхсопряжение в соединениях IV группы неоднократно подтверждалось расчетами *ab initio* и методом ППДП. Неэмпирические расчеты [46, 47] пропилиена и винилсилана хотя и не дали однозначного ответа о ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействии в винилсилане (как и расчеты по методу ППДП/2 [48]), но с определенностью указали на существование сверхсопряжения в этом соединении. Последнее подтверждается также расчетами методом ППДП/2, согласующимися для алилл- и винилтриметилсилана с данными фотоэлектронной спектроскопии [49, 50]. В аллил-

силане существенную роль играет  $\sigma,\pi$ -сопряжение, что недавно [51] показано также методом МЧПДП/3. В винилtrimетилсилане эффекты ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия и сверхсопряжения действуют в противоположных направлениях [49]. Эти выводы для кремнийсодержащих производных этилена согласуются с данными работ [52–54] и с расчетами расширенным методом Хюккеля соединений  $(\text{CH}_3)_3\text{ECH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  [55], в которых установлена существенная роль  $\sigma,\pi$ -сопряжения при переходе от  $\text{E}=\text{C}$  к элементам подгруппы кремния.

Повышение кратности связи кремния с этиильными группами, по-видимому, обеспечивается как  $\sigma,\pi$ -сопряжением  $\sigma$ -орбиталей атома кремния с  $\pi$ -орбиталями фрагмента  $\text{C}\equiv\text{C}$  [46], так и ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействием  $\pi$ -электронов кратной связи с вакантными  $3d$ -орбиталями атома кремния [56]. Показательно, что эксперимент и расчеты указывают на превышение индуктивного эффекта группы  $\text{CH}_3$  над сверхсопряжением в метилацетилене, но на большую роль сверхсопряжения по сравнению с индуктивным эффектом группы  $\text{SiH}_3$  в силилацетилене [57]. Из расчетов фенилсилина в приближении ППДП/2 [58] следует значимость трех эффектов — индуктивного, ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия и  $\sigma,\pi$ -сопряжения, что подтверждается расчетами по методу МЧПДП/3 [59] родственных систем — trimетилфенил- и trimетилбензилсилина. При этом установлена важность всех трех эффектов для первого соединения и значительная роль сверхсопряжения для второго [59], а также для бензильных производных германия и олова [54]. Повышенная роль сверхсопряжения в силилзамещенных анилинах по сравнению с углеродными аналогами показана при расчетах методом ППДП/2 [60]. Как и в соединениях углерода [29, 30, 32–34], сверхсопряжение существенно влияет на конформацию ионов типа  $\text{H}_3\text{ECH}_2\text{CH}_2^\pm (\text{E}=\text{Si}, \text{Ge})$  [61].

Не исключено, что сверхсопряжение имеет место и в тетраметилсилане [62].

Существенным развитием проблемы сверхсопряжения в элементоорганических соединениях явилась известная работа Питта [17], в которой для оценки роли  $\sigma,\pi$ -сопряжения анализ экспериментальных данных для соединений IV группы сочетается с применением теории возмущений молекулярных орбиталей и расчетов по методу ППДП/2. Автор, разив первоначальные представления, например [63], о доминирующей роли сверхсопряжения, подчеркивает важность не только сверхсопряжения, но также индуктивного эффекта и ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия для интерпретации свойств элементоорганических соединений. Энергия возмущения  $\delta E$ , возникающая в результате  $\delta,\pi$ -взаимодействия (сверхсопряжения), определяется выражением

$$\delta E = \pm \frac{a^2(\pi) \cdot a^2(\sigma) P^2}{\Delta E}$$

где  $\Delta E = E(\pi) - E(\sigma)$  — разность энергии невозмущенных  $\pi$ - и  $\sigma$ -орбиталей,  $a^2(\pi)$  и  $a^2(\sigma)$  — электронная плотность на  $p$ -орбиталях связывающих атомов в ВЗМО  $\pi$ - и  $\sigma$ -систем,  $P$  — интеграл возмущения, включающий перекрывание  $p$ -орбиталей, соединяющих  $\pi$ - и  $\sigma$ -системы.

Для серии изоструктурных соединений с варьируемым центральным элементом  $\text{E}$ , например для  $(\text{CH}_3)_3\text{ECH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , величины  $a^2(\pi)$ ,  $E(\pi)$  и  $P$  остаются постоянными, а изменяются  $E(\sigma)$  и  $a^2(\sigma)$ , причем основной вклад вносит  $E(\sigma)$  [19, 64, 65]. Поскольку  $\Delta E$  уменьшается от  $\text{Si}$  к  $\text{Pb}$ , то степень  $\sigma,\pi$ -сопряжения с участием связей  $\text{E}-\text{C}$  (характеризуемая величиной энергии возмущения  $\delta E$ ) возрастает при изменении  $\text{E}$  в ряду:  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$  [19], что согласуется с традиционными представлениями и, как будет показано ниже, со всеми экспериментальными данными. Для элементоорганических соединений типа  $\text{R}_3\text{E}\text{E}'\text{R}_3$  и  $\text{R}_3\text{E}\text{E}\text{R}_2\text{X}$  возможны эффекты  $\sigma,\sigma$ - и  $\sigma,p$ -сопряжения за счет псевдо- $\pi$ -сопряжения формально локализованных  $\sigma(\text{ER})$  орбиталей, а в случае  $\sigma,p$ -сопряжения — также с участием орбиталей неподеленной пары атома  $\text{X}$  [17].

Эффекты  $\sigma,\sigma$ - и  $\sigma,p$ -сопряжения усиливает близость энергии MO, увеличение интеграла возмущения  $P$ , полярность связей, повышающая элек-

тронную плотность на  $p$ -орбиталях связывающих атомов. Расчеты Питта [17] подтверждают повышение стабилизации катионных центров за счет группировок  $R_3\text{ЭCH}_2$  при увеличении атомного номера Э, а также возможность проявления группой  $H_3\text{SiCH}_2$  акцепторных свойств по отношению к анионным центрам.

Идея о больших электронодонорных свойствах группы  $R_3\text{ЭCH}_2$  по сравнению с  $R_3\text{Э}$  (хотя на основании только индуктивного эффекта этих групп должно наблюдаться противоположное, например, см. [66]) широко распространена в обобщающих работах по свойствам элементов подгруппы кремния (Э) [20, 67–70]; обычно это связывается с эффектом  $\sigma,\pi$ -сопряжения между  $R_3\text{ЭCH}_2$  и  $\pi$ -системой.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХСОПРЯЖЕНИЯ В ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

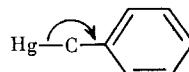
#### 1. Ртутьорганические соединения как модельные системы

Ртутьорганические соединения, широко применяющиеся в качестве модельных в органической и элементоорганической химии, выполнили эту функцию также и при изучении  $\sigma,\pi$ -сопряжения. Именно эти соединения были основными объектами, исследование реакционной способности которых привело Несмеянова и Луценко к заключению о важной роли  $\sigma,\pi$ -сопряжения в элементоорганических соединениях [21, 71].

У молекул, содержащих фрагменты Э—С—С=С или Э—С—С=О (Э — атом ртути или иной металла),  $\sigma,\pi$ -сопряжение  $\sigma$ -связи Э—С и  $\pi$ -связи групп С=С или С=О вызывает ряд специфических свойств. Значительное различие в электроотрицательности атомов ртути и углерода (1,9 и 2,5 соответственно) и большой атомный номер ртути, находящейся в VI периоде, обусловливают полярность связи  $\text{Hg}^{\delta+}\text{—C}^{\delta-}$  и ее высокую поляризуемость. Эти факторы благоприятствуют  $\sigma,\pi$ -сопряжению в фрагментах типа



Сопряжение приводит к лабильности связи ртуть — углерод и в ряде случаев к переносу реакционного центра в реакциях с электрофильтыми реагентами на карбонильную группу [71–73], а для соединений с фрагментами



на ароматическое кольцо [74].

Эффект  $\sigma,\pi$ -сопряжения приводит к стабилизации переходного состояния реакции кислотного распада аллилмеркургалогенидов [44]. Сверхсопряжение оказывает влияние на свойства ртутьорганических соединений не только в переходном, но и в основном электронном состоянии. Это было установлено в ряде экспериментов, предпринятых как для доказательства самого факта наличия  $\sigma,\pi$ -сопряжения, так и для изучения влияния молекулярного строения на величину данного эффекта. Физико-химические эксперименты подтвердили наличие переноса электронной плотности по сопряженной системе от атома ртути к акцепторным фрагментам молекулы (кратная связь, ароматическое кольцо, карбонильная группа) и доказали зависимость степени такого переноса от природы акцепторного фрагмента и определяющее влияние геометрии молекулы не только на величину, но и на саму возможность существования эффекта  $\sigma,\pi$ -сопряжения.

Весьма нагляден материал по зависимости энергии  $\sigma,\pi$ -сопряжения от геометрии молекулы. Наибольшая величина эффекта  $\sigma,\pi$ -сопряжения должна достигаться при максимальном перекрывании  $\sigma$ -орбитали связи  $\text{Hg—C}$  с  $\pi$ -орбиталью группы С=О ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Такое перекрывание обеспечивается при копланарном расположении связи  $\text{Hg—C}$  и оси  $\pi$ -

орбитали. При сильном отклонении от такого расположения взаимодействующих фрагментов молекулы  $\sigma,\pi$ -сопряжение должно отсутствовать или сильно ослабевать.

Эксперимент подтверждает это. Так, выше отмечалась близость угла  $Hg—C—C$  к  $90^\circ$  в соединениях с  $\sigma,\pi$ -сопряжением [43, 44]. Другим характерным примером являются данные КР-спектроскопии [75]. Интенсивность полос  $\nu(C=O)$  в КР-спектрах ациклических соединений, имеющих фрагмент  $Hg—C—C=O$ , а также в спектре  $\alpha$ -хлормеркурциклогексанона заметно выше интенсивности соответствующих полос в спектрах несопряженных кетонов. Частота полос  $\nu(C=O)$ , напротив, ниже в спектрах ртутьорганических соединений. Это является отражением донорных свойств ртутьсодержащей группировки молекулы по отношению к группе  $C=O$  по механизму  $\sigma,\pi$ -сопряжения, а также, по-видимому, повышения полярности связи  $C=O$  за счет сопряжения.

При жестком закреплении ртутьсодержащего и карбонильного фрагментов в пространстве, исключающем резонансное взаимодействие между ними, спектральные признаки  $\sigma,\pi$ -сопряжения пропадают. Так, судя по положению и интенсивности полос  $\nu(C=O)$  в КР-спектрах,  $\alpha$ -хлормеркуркамфенилон — это типичный несопряженный циклический кетон [75].

Алильные производные ртути, содержащие фрагмент  $Hg—C—C=C$ , подобно меркуркетонам, имеют повышенные значения интенсивности полос  $\nu(C=C)$  в КР-спектрах вследствие  $\sigma,\pi$ -сопряжения [76, 77]. Однако повышение интенсивности полос  $\nu(C=C)$  в алильных производных ртути примерно вдвое меньше, чем увеличение за счет  $\sigma,\pi$ -сопряжения интенсивности полос  $\nu(C=O)$  в меркуркетонах [76, 77]. Таким образом, при неизменных донорных свойствах ртутьсодержащего фрагмента  $\sigma,\pi$ -сопряжение усиливается с повышением акцепторных свойств кратной связи. Последние свойства сильнее выражены у группы  $C=O$  (по сравнению с  $C=C$  в основном из-за большей электроотрицательности атома кислорода). Примерно вдвое большая величина сверхсопряжения в меркуркетонах по сравнению с алилпроизводными [77] наглядно иллюстрирует классические представления А. Н. Несмеянова (см. гл. I) о повышении энергии сверхсопряжения при нарастании различия донорно-акцепторных свойств связей, вступающих в сопряжение.

Детальное изучение колебательных (ИК и КР) спектров ртутьорганических соединений показало, что молекулы аллил- и бензилмеркургалогенидов в растворах имеют неплоскую конфигурацию с расположением связи  $Hg—C$  в плоскости, перпендикулярной плоскости двойной связи или ароматического кольца [78, 79]. Это является еще одним доводом в пользу наличия  $\sigma,\pi$ -сопряжения. Дальнейшие исследования показали, что конфигурация, благоприятная для  $\sigma,\pi$ -сопряжения, у бензильных производных ртути реализуется не только в растворах [33, 78, 80], но также в кристаллическом [81] (на примере  $C_6H_5CH_2HgSC(C_6H_5)_3$ ) и газообразном состояниях [82] (бензилмеркурхлорид). Данные фотоэлектронной спектроскопии для бензилмеркурхлорида свидетельствуют оdestабилизации ВЗМО  $\pi$ -типа за счет  $\sigma,\pi$ -сопряжения и позволяют оценить величину интеграла взаимодействия между орбиталами  $\pi$ - и  $\sigma$ -( $Hg—C$ )-типа (0,99 эВ). Эта величина весьма близка к значению (0,98 эВ) для аллилмеркурхлорида, который, подобно бензильному аналогу, также в газообразной фазе [83] имеет конфигурацию, необходимую для  $\sigma,\pi$ -сопряжения.

Убедительные данные в пользу наличия  $\sigma,\pi$ -сопряжения в ртутьорганических соединениях, получены методом ЯМР-спектроскопии [76, 84—86]. Представляются наиболее информативными данные ЯМР  $^{199}Hg$ . Изучение бензилмеркурхлорида и его производных показало, что введение метильных групп в орто- (но не в мета- или пара-) положения ароматического кольца увеличивает долю конформеров, в которых связь  $Hg—C$  не находится в плоскости ароматического кольца, благоприятствует  $\sigma,\pi$ -сопряжению, приводит к увеличению положительного заряда на атоме ртути (за счет сопряжения) и дезакранирует ядра  $^{199}Hg$ .

Стереохимия  $\sigma,\pi$ -сопряжения отражается и на других параметрах спектров ЯМР  $^{199}\text{Hg}$  [86] и  $^{13}\text{C}$  [76, 84, 86]. В соответствии с химическими данными, например [87], из-за повышения лабильности связи  $\text{Hg}-\text{C}$  вследствие  $\sigma,\pi$ -сопряжения полярографическое восстановление с разрывом этой связи происходит при значительно меньших потенциалах для сопряженных систем по сравнению с несопряженными [75, 76]. Принципиальное значение имеют данные по электронным спектрам комплексов с переносом заряда (КПЗ) бензильных производных ртути с тетрацианэтапеном [80, 88]. Данный метод позволяет изучать  $\sigma,\pi$ -сопряжение в условиях, когда на  $\pi$ -орбитали ароматического кольца находится положительный заряд. В этой ситуации сверхсопряжение представляет собой очень сильный резонансный эффект с жесткими стереоэлектронными требованиями [25, 80, 88] — нарушение  $\sigma,\pi$ -сопряжения (при переходе к соединениям с расположением связи  $\text{Hg}-\text{C}$  в узловой плоскости  $\pi$ -системы) уменьшает скорость некоторых электрофильных реакций в 10<sup>8</sup> раз [88].

Для систем с катионным центром на  $\pi$ -системе (соединения  $\text{XHgCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  в условиях эксперимента по электронной спектроскопии КПЗ) установлено повышение степени  $\sigma,\pi$ -сопряжения при усилении донорных свойств заместителей X [80], что подтверждено в основном электронном состоянии методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  [89]. Это является убедительным подтверждением классических представлений А. Н. Несмеянова о существенном влиянии различия донорно-акцепторных свойств сопрягающихся связей на величину энергии сверхсопряжения [21]. В масс-спектрах отрицательных ионов  $\sigma,\pi$ -сопряженные системы имеют более низкую энергию резонансных максимумов (дестабилизация MO за счет сопряжения) по сравнению с несопряженными [76].

Таким образом, при комплексном исследовании модельных производных ртути полностью подтверждается [77] предположение А. Н. Несмеянова [21, 71] о существенной роли эффекта  $\sigma,\pi$ -сопряжения в элементоорганических соединениях.

Рассмотрим данные о сверхсопряжении в соединениях подгруппы кремния.

## 2. $\sigma,\pi$ -сопряжение в соединениях элементов подгруппы кремния

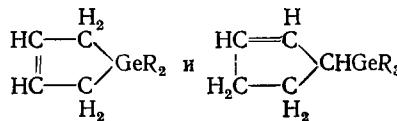
Эффект  $\sigma,\pi$ -сопряжения отчетливо проявляется при изучении соединений подгруппы кремния методами колебательной спектроскопии [90—93]. В спектрах КР соединений  $(\text{CH}_3)_3\tilde{\text{E}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (где  $\tilde{\text{E}}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) обнаружено возрастание с увеличением атомного номера Э интенсивности линий, отвечающих колебанию связи  $\text{C}=\text{C}$  и колебанию с преимущественным растяжением связи  $\tilde{\text{E}}-\text{C}_{\text{алл}}$ , а также повышение степени деполяризации этих линий. При переходе от кремния к олову усиливается экзальтация молекулярной рефракции в аллильной группе. В спектрах КР галогенпроизводных  $\text{Hal}_3\tilde{\text{E}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\tilde{\text{E}}=\text{Si}, \text{Ge}$ ) интенсивность линии  $\nu(\text{C}=\text{C})$  возрастает в ряду  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ , причем для фторпроизводных интенсивность линий ниже, чем для метилпроизводных. Это может быть интерпретировано как уменьшение степени  $\sigma,\pi$ -сопряжения при усилении акцепторных свойств заместителей R и фрагмента  $\text{R}_3\tilde{\text{E}}\text{CH}_2$  в целом.

Данный вывод, а также заключение об усилении  $\sigma,\pi$ -сопряжения с ростом атомного номера элемента Э при переходе от Si к Ge и Sn с очевидностью следует из анализа высоких характеристических внеплоскостных колебаний группы  $=\text{CH}_2$  в ИК-спектрах аллильных производных [66, 94] и подтверждается изучением ПМР-спектров алкильных производных кремния и германия [94]. Изучение водородной связи типа  $\pi\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  с фенолом методом ИК-спектроскопии свидетельствует о более выраженных  $\pi$ -донорных свойствах аллильных производных кремния, германия и олова по сравнению с углеродными аналогами. Различия в электронодонорной способности не могут быть объяснены разницей в электроотрицательности центральных атомов Э. Повышение электрон-

ной плотности на двойной связи с увеличением атомного номера Э является следствием возрастающей роли  $\sigma,\pi$ -сопряжения [95].

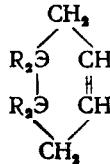
Информативным методом изучения электронных эффектов заместителей у  $\pi$ -донорных центров (производные этилена, бензола, ацетилена и т. п.) является электронная спектроскопия комплексов с переносом заряда, например комплексов  $\pi\pi$ -типа с  $\pi$ -акцептором — тетрацианэтиленом [96]. Главный спектральный параметр — частота полосы переноса заряда — несет информацию о влиянии заместителей не в основном электронном состоянии, а в состоянии с переносом заряда, когда на  $\pi$ -орбитали донора имеется положительный заряд. Наличие заряда может способствовать усилению сопряжения (в том числе и сверхсопряжения) типично электронодонорных заместителей  $+M$ -типа с  $\pi$ -донорным центром. Поэтому в состоянии с переносом заряда, моделирующем реакционные системы с ионным переходным состоянием (схемы типа (VII) — (IX)), эффект  $\sigma,\pi$ -сопряжения должен проявляться наиболее отчетливо [96]. Это неоднократно экспериментально подтверждалось для различных соединений, начиная с работ [23—25], и, в частности, для аллильных производных кремния [97].

В состоянии с переносом заряда наглядно проявляется, что электронные эффекты заместителей  $R_3\tilde{E}CH_2$  в  $R_3\tilde{E}CH_2CH=CH_2$  не исчерпываются индуктивным влиянием, а включают также более сильный эффект  $\sigma,\pi$ -сопряжения, возрастающий при переходе от  $\tilde{E}=Si$  к  $\tilde{E}=Ge$  [98]. Достаточно сильное  $\sigma,\pi$ -сопряжение может иметь место лишь при некoplanарном расположении связей  $\tilde{E}=C$  и  $C=C$ , так как при этом обеспечивается большее перекрывание электронных облаков взаимодействующих связей. Экспериментальные подтверждения этому для аллилсилина получены методами ИК [99] и микроволновой [100] спектроскопии. Из двух соединений с  $\beta$ -расположением атома германия по отношению к двойной связи  $C=C$



для первого (связь  $Ge-C$  и  $C=C$  находятся в одной плоскости) сверхсопряжение отсутствует, а для второго (связь  $Ge-C$  выходит из плоскости циклопентенового кольца) наблюдаются спектральные признаки  $\sigma,\pi$ -сопряжения [101—103]. Для родственных соединений кремния стереоспецифичность  $\sigma,\pi$ -сопряжения проявляется столь же наглядно [104].

В отличие от сила- и гермациклопентенов, имеющих плоскостное строение цикла, системы типа



( $\tilde{E}=Si, Ge$ ) являются неплоскими, и  $\sigma,\pi$ -сопряжение в них установлено методами колебательной и ЯМР-спектроскопии [105]. В электронных спектрах trimетилаллилпроизводных полоса поглощения около  $55000\text{ cm}^{-1}$  (при  $\tilde{E}=C$ ) испытывает батохромный сдвиг и увеличивается по интенсивности при последовательном переходе от соединений углерода к производным олова. По мнению авторов работ [106, 107], эти данные указывают на  $\sigma,\pi$ -сопряжение в соединениях подгруппы кремния, усиливающееся с увеличением атомного номера не только в IV группе, но и по периодической системе в целом. Причина данного явления, по-видимому, состоит в более легкой поляризуемости элемента по мере увеличения его атомного номера [107].

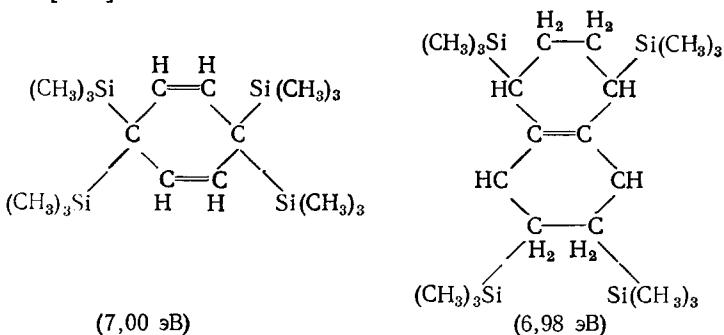
Важная информация о сверхсопряжении получена методом фотоэлектронной спектроскопии, который позволяет измерить вертикальные потенциалы ионизации [23], приближенно равные энергии соответствую-

щей молекулярной орбитали (с обратным знаком) [108]. В производных этилена, содержащих углеводородные заместители и их кремнийсодержащие аналоги, высшая занятая молекулярная орбиталь является орбитальной  $\pi$ -типа [49, 109]. Заместители  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  и  $\text{H}_3\text{SiCH}_2$  в существенно большей степени повышают энергию ВЗМО (потенциалы ионизации ВЗМО составляют 9,0 и 9,49 эВ) по сравнению с заместителями  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$  [49] и  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  [110] (9,6 и 9,72 эВ) вследствие сильного  $\sigma,\pi$ -сопряжения в производных кремния. Усиление  $\sigma,\pi$ -сопряжения с увеличением атомного номера элемента IV группы сопровождается дальнейшей дестабилизацией ВЗМО  $\pi$ -типа, что проявляется в понижении первого потенциала ионизации [111, 112] в триметилаллилгермане и -станнане соответственно до  $\sim 8,8$  и  $\sim 8,5$  эВ (8,7 эВ по данным [113]). Такие же выводы о влиянии  $\sigma,\pi$ -сопряжения на потенциалы ионизации ВЗМО получены методом масс-спектроскопии не только для триметилаллилсилина [114, 115], но и для дисилилпроизводных этилена [116].

Так, первые вертикальные потенциалы ионизации, отражающие влияние заместителей на энергию ВЗМО  $\pi$ -типа, в соединениях  $\text{транс-CHC=CHX}$  при варьировании X равны (эВ): H (10,54),  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  (9,32),  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  (8,99) и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  (7,95) [116]. Заместители X влияют на энергию ВЗМО по индуктивному и конъюгационному механизму. Если при переходе от X=H к  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  основное влияние оказывает сильный  $+I$ -эффект трет-бутильной группы, то при изменении X от  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  к  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  преобладающим является влияние на энергию ВЗМО ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия (частичное смещение  $\pi$ -электронов двойной связи на вакантные 3d-орбитали атома кремния). Это объясняется тем фактом, что более значительный  $+I$ -эффект триметилсилильной группы по сравнению с трет-бутильной (индуктивные константы этих групп равны соответственно  $-0,9$  и  $-0,3$  [16]) в отсутствие ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия должен был бы вызывать повышение потенциала ионизации в дисилильном производном по сравнению с его ди-трет-бутильным аналогом.

Судя по значениям потенциала ионизации, группа  $(CH_3)_3SiCH_2$  является самым сильным донором, хотя ее  $\sigma^*$ -константа ( $-0,3$  [66]) близка трет-бутильной и больше, чем  $\sigma^*$  для триметилсилильной группы. Аномально сильные донорные свойства заместителей  $(CH_3)_3SiCH_2$ , обусловлены  $\sigma,\pi$ -сопряжением. Этот эффект закономерно усиливается при увеличении количества заместителей  $(CH_3)_3SiCH_2$  у двойной связи [117]. Экспериментально это проявляется в понижении потенциалов ионизации ( $7,7$  эВ для  $CH_3[(CH_3)_3SiCH_2]C=C(CH_3)[CH_2Si(CH_3)_3]$  и  $7,15$  эВ для  $[(CH_3)_3SiCH_2]_2C=C[CH_2Si(CH_3)_3]_2$ ), а также в повышении энергии ВЗМО  $\pi$ -типа и усилении  $\pi$ -донорных свойств соединений [118]. Последнее соединение не образует комплексов обычного для олефинов типа с тетрацианэтиленом, взаимодействие проходит с образованием ион-радикальных солей.

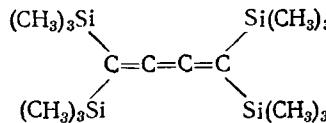
Рекордно низкие значения потенциалов ионизации имеют следующие соединения [119]:



Большие стерические эффекты заместителей у кратных связей делают предпочтительными такие конформации этих молекул, при которых связи Si—C располагаются перпендикулярно узловой плоскости олефиновой π-системы, чем обеспечиваются наиболее благоприятные условия

для  $\sigma,\pi$ -сопряжения. При одноэлектронном окислении соединения подобного типа образуют катион-радикалы, легко фиксируемые методом ЭПР и стабилизированные за счет  $\sigma,\pi$ -сопряжения [118—120] (см. также [121, 122]).

Показательным примером стабилизации ион-радикалов кремнийсодержащими заместителями являются производные бутатриена.



Нейтральный силилбутатриен неизвестен, но его катион- и анион-радикалы существуют [120]. Силилбутатриен формально содержит  $\pi$ -системы двух типов: центральную этиленовую связь и бутадиеновую систему. Заместитель  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  по отношению к бутадиеновой системе является  $\pi$ -акцептором по механизму ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия и поэтому способствует стабилизации анион-радикалов. Заместитель  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\diagup$  по отношению к этиленовой связи является донором по механизму  $\sigma,\pi$ -сопряжения и стабилизирует катион-радикал [120]. Стабилизация катион-радикала, достаточная для его наблюдения методом ЭПР при 220 К, еще раз подтверждает важную роль  $\sigma,\pi$ -сопряжения в системах с положительным зарядом на  $\pi$ -системе. Эффективная стабилизация катион-радикалов, образуемых при переносе электрона от аллилсиланов, за счет  $\sigma,\pi$ -сопряжения с участием связи Si—C является важным фактором в фотохимических реакциях аллилирования [123].

Рассмотрим  $\sigma,\pi$ -сопряжение в бензильных производных элементов подгруппы кремния. Известно [22], что  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  как заместитель (X) в кольце в реакциях электрофильного ароматического замещения производных кремния вида  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{X}$  проявляет аномально высокие электронодонорные свойства. Эти свойства невозможно объяснить индуктивным влиянием, и они связаны с донированием электронной плотности от  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  к кольцу по механизму  $\sigma,\pi$ -сопряжения. При увеличении количества триметилсilyльных групп ( $n$ ) в  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_n\cdot\text{CH}_{3-n}\text{Ar}$  (где Ar — арил) степень  $\sigma,\pi$ -сопряжения возрастает. На это указывают значения скорости расщепления связи Ar—Si в соединениях  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_n\text{CH}_{3-n}\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  и химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $n\cdot[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_n\text{CH}_{3-n}\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$  [124]. Для  $\sigma,\pi$ -сопряженных систем в переходном состоянии (и в его модели — состоянии с переносом заряда) имеет место сильное резонансное взаимодействие заместителей типа  $R_3\text{ESiH}_2$  с положительно заряженным реакционным центром. Константы  $\sigma^+$ , характеризующие влияние заместителей в такой ситуации, указывают на исключительно высокие донорные свойства  $R_3\text{ESiH}_2$ , усиливающиеся при увеличении атомного номера Э [23, 96, 125—128]. Точность определения констант  $\sigma^+$  для элементоорганических заместителей зависит от качества исходных корреляционных уравнений. Параметры этих уравнений несколько различаются при использовании данных для десятков соединений [125, 126] и для нескольких соединений [23, 127, 128]. Авторы [128] полагают, что точность исходных уравнений и констант  $\sigma^+$  повышается при использовании единичных соединений, а не их десятков. Хотя это мнение не является очевидным и требует специального рассмотрения, установленный в [23, 125—128] порядок величин  $\sigma^+$  позволяет поставить заместители  $R_3\text{ESiH}_2$  в один ряд с сильнейшими органическими донорами типа  $\text{OAlk}$  и  $\text{NAlk}_2$ .

Дальнейшее изучение влияния  $\sigma,\pi$ -сопряжения в переходном состоянии [64, 129, 130] и сопоставление данных по реакционной способности бензильных производных элементов подгруппы кремния со спектроскопическими параметрами комплексов с переносом заряда этих соединений стимулировали изучение эффектов элементоорганических заместителей в основном электронном состоянии  $\sigma,\pi$ -сопряженных систем. Так, значения констант  $\sigma_R^0$  (которые характеризуют сопряжение заместителя

с бензольным кольцом) заместителей  $R_3SiCH_2$  [131],  $R_3GeCH_2$  [126],  $R_3SnCH_2$  [131], вычисленные методом ИК-спектроскопии, указывают на сильные электронодонорные свойства этих заместителей в основном электронном состоянии, обусловленные  $\sigma,\pi$ -сопряжением.

В колебательных спектрах бензилпроизводных типа  $R_3SiCH_2C_6H_5$  так же как и в аллилсилах, наблюдается аномально высокая интенсивность линий, соответствующих колебанию кратной связи батохромный сдвиг полос в УФ-спектре, экзальтация молекулярной рефракции [90]. Таким образом, бензилсиланы обнаруживают характерные свойства  $\sigma,\pi$ -сопряженных систем. Данный вывод с очевидностью следует также из анализа потенциалов ионизации широких рядов производных бензола с кремнийсодержащими заместителями. Значение потенциалов ионизации и приближенные значения энергии ВЗМО получены методом масс-спектрометрии [114, 115, 132], из частот полос переноса заряда в электронных спектрах поглощения комплексов с тетрацианэтиленом [17, 24, 25, 80, 115, 133–136] и (наиболее точные значения) из фотоэлектронных спектров [48, 59, 112, 122, 137, 138].

Введение группы  $(CH_3)_3SiCH_2$  в молекулу бензола вызывает резкое понижение первого потенциала ионизации (т. е. дестабилизацию ВЗМО  $\pi$ -типа) от 9,24 до 8,35 эВ. В ди- и тетразамещенных (положения 1, 3 и 1, 2, 4, 5) происходит дальнейшее уменьшение потенциала ионизации до 7,75 и 7,10 эВ [137]. В углеродных аналогах потенциалы ионизации существенно выше. Например, для  $n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4CH_2C(CH_3)_3$  и  $n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4CH_2Si(CH_3)_3$  они равны 8,25 и 7,75 эВ [122]. Таким образом, большой донорный эффект триметилсилилметильной группы усиливается при накоплении этих групп в молекуле, а следовательно, общий эффект  $\sigma,\pi$ -сопряжения в молекуле возрастает. Это возрастание происходит, однако, не вполне аддитивно, так как наличие в молекуле нескольких достаточно объемных групп  $(CH_3)_3SiCH_2$  препятствует обеспечению для каждой из них максимально благоприятной для  $\sigma,\pi$ -сопряжения конформации. Особенно это сказывается при орто-расположении заместителей, а также для полизамещенных бензола. Так, переход от тетра- к гексапроизводному сопровождается не понижением, а даже возрастанием потенциала ионизации от 7,10 до 7,40 эВ. [137]. Сильные электронодонорные свойства триметилсилилметильных групп, соизмеримые по влиянию с эффектами метокси- или амино-заместителей и повышающиеся при наличии положительного заряда на  $\pi$ -системе, способствуют стабилизации катион-радикалов.

Для производных бензола (содержащих заместители типа  $[(CH_3)_3\cdot Si]_nCH_3-n$  с потенциалами ионизации ниже 7,8 эВ катион-радикалы, образующиеся при воздействии одноэлектронных окислителей, легко детектируются методом ЭПР [122, 137–139]. Анализ параметров спектров ЭПР свидетельствует (как и потенциалы ионизации исходных соединений) о делокализации спиновой плотности на замещающую группу и о существовании предпочтительной конформации катион-радикалов, обусловленной стерическими факторами и степенью  $\sigma,\pi$ -сопряжения [137–139].

Из фотоэлектронных спектров триметилбензильных производных кремния, германия и олова следует, что потенциалы ионизации закономерно понижаются, а эффект  $\sigma,\pi$ -сопряжения усиливается с повышением атомного номера элемента подгруппы кремния [59, 112]. Хотя трудно количественно оценить соотношение вкладов  $\sigma,\pi$ -сопряжения и  $I$ -эффекта в общий электронный эффект группировок  $(CH_3)_3\dot{S}iCH_2$ , несомненно, что (по крайней мере, в системах с положительным зарядом на  $\pi$ -орбитали)  $\sigma,\pi$ -сопряжение доминирует [140], оказывая очень большое влияние на скорость химических реакций и эффективно стабилизируя карбониевые ионы.

Наглядное доказательство усиления эффекта  $\sigma,\pi$ -сопряжения в бензильных производных получено при сопоставлении  $\pi$ -донорных свойств этих соединений в основном электронном состоянии и в состоянии с переносом заряда, т. е. при наличии положительного заряда на ароматиче-

ском кольце [125, 140—143]. Для изучения  $\pi$ -донорных свойств в основном состоянии применяется ИК-спектроскопия водородной связи  $\pi\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -типа бензильных производных с фенолом [144]. Параметром, характеризующим  $\pi$ -донорные свойства, служит величина сдвига частоты валентного колебания связи фенола в ИК-спектре ( $\Delta\nu$ ) при образовании Н-связи. Как и в случае аллильных производных элементов подгруппы кремния, для бензильных аналогов наблюдается закономерное усиление  $\pi$ -донорных свойств при увеличении атомного номера Э, которое невозможно объяснить вариацией электроотрицательности Э и которое является отражением усиления  $\sigma,\pi$ -сопряжения при переходе от кремния к олову [125, 144].

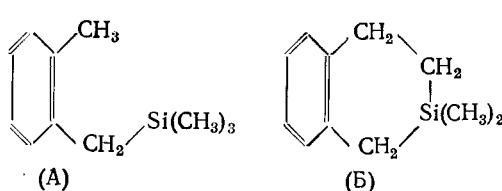
Такой же вывод получен и при изучении электронных спектров поглощения комплексов с переносом заряда бензильных производных с тетрацианэтиленом [125, 126, 141, 142] или иодом [143]. Частота переноса заряда ( $v_{\text{пз}}$ ) характеризует  $\pi$ -донорные свойства данных производных в состоянии с переносом заряда, т. е. когда в условиях эксперимента по электронной спектроскопии электрон с ВЗМО, локализованной преимущественно на ароматическом кольце, почти полностью перенесен на вакантную орбиталь тетрацианэтилена или иода, а на ВЗМО  $\pi$ -типа образовался положительный заряд. Анализ вида зависимости между  $\Delta\nu$  и  $v_{\text{пз}}$  [125, 141] показывает, что наличие положительного заряда на кольце приводит к увеличению эффектов  $\pi,\pi$ -,  $p,\pi$ -, а также  $\sigma,\pi$ -сопряжения заместителей с кольцом.

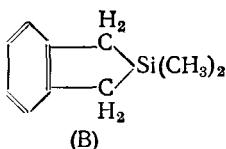
При переходе в состоянии с переносом заряда для бензильных производных германия наблюдается большее усиление  $\sigma,\pi$ -сопряжения, чем для бензилсиланов [125, 141].

Систематические исследования спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  соединений, имеющих фрагменты  $(\text{CH}_3)_3\text{ЭCH}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{ЭCH}_2$  (где Э=Si, Ge, Sn, Pb), связанные с бензольным, нафтиловым кольцом и дифенильной группировкой, показали [19, 145—147], что в основном электронном состоянии эти фрагменты обладают электронодонорными свойствами и влияют на  $\pi$ -систему преимущественно по механизму  $\sigma,\pi$ -сопряжения. Сопряжение усиливается при увеличении атомного номера Э в ряду  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$ . (Эффект  $\sigma,\pi$ -сопряжения в бензилпроизводных  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  установлен также методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  [148].)

При совместном применении методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  и квантовой химии получено еще одно подтверждение важной роли сверхсопряжения в металлогорганических соединениях [147]. Для производных с фрагментами  $(\text{CH}_3)_3\text{ЭCH}_2$  (Э=C, Sn) установлена корреляционная зависимость между разностью химических сдвигов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений олова и углерода, с одной стороны, и вычисленной методами квантовой химии величиной изменения  $\pi$ -электронной плотности при переходе от нейтральных к заряженным соединениям, моделирующим сильное сопряжение заместителя с  $\pi$ -системой, с другой стороны. Такая корреляция является подтверждением сильного  $\sigma,\pi$ -сопряжения группировки  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2$  с бензольным, нафтиловым кольцом и дифенильной группой.

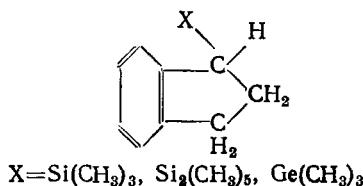
Выше при рассмотрении данных фотоэлектронной спектроскопии бензильных производных [137] отмечалась зависимость степени сопряжения от стереоэлектронных факторов. Наглядно влияние этих факторов видно также из КР- и ЯМР-спектров. Характерные признаки  $\sigma,\pi$ -сопряжения (высокая интенсивность линии, соответствующей колебанию кратной связи в КР-спектрах, экзальтация молекулярной рефракции) обнаружены [149] для соединений (А) и (Б), но отсутствуют для соединения (В).



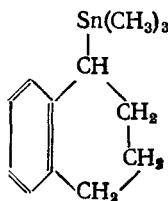


Для тех же самых соединений, но содержащих в кольце один индикаторный атом фтора (вместо водорода), данный вывод был подтвержден методами ЯМР  $^{13}\text{C}$  [150] и  $^{19}\text{F}$  [151]. Сильное  $\sigma,\pi$ -сопряжение в соединении (A) при переходе к бициклическому 2-силаиндану плоского строения (B) нарушается из-за расположения связи Si—C в узловой плоскости  $\pi$ -системы. В конформационно нежестком силатетралине (B) при некоторых конформациях  $\sigma,\pi$ -сопряжение становится возможным, однако этот эффект ослаблен по сравнению с соединением (A).

Такие же выводы получены при анализе потенциалов ионизации этих соединений, а также ряда элементоорганических производных индана [25]

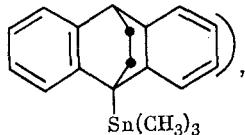


и индена [152]. В этих соединениях угол между  $\sigma$ -связью Э—С и  $\pi$ -системой составляет  $\sim 30^\circ$ . Поэтому потенциал ионизации  $\pi$ -системы при увеличении атомного номера Э [152] закономерно понижается из-за  $\sigma,\pi$ -сопряжения. При  $X=\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , а также для другого конформационно лабильного соединения



по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  [89], предпочтительной является та конформация, в которой реализуется максимальное  $\sigma,\pi$ -сопряжение.

Если закрепить связь Sn—C в узловой плоскости  $\pi$ -системы (модельное соединение



то  $\sigma,\pi$ -сопряжение отсутствует [89], как в ртутьорганическом соединении родственного строения [88].

Не исключено, что в производных бензола, нафтилина, антрацена, содержащих заместители типа ЭR<sub>3</sub>, непосредственно связанные с  $\pi$ -системой, имеет место сверхсопряжение в системе заместитель — ароматическое кольцо. Принципиальная возможность сверхсопряжения следует как из общих соображений, изложенных во введении, так и из теоретического рассмотрения проблемы (например, Питтом [17]).

При экспериментальном изучении сверхсопряжения этого типа встречаются большие трудности. При Э=С данный эффект, по-видимому, весьма мал, а возможно, и отсутствует в основном электронном состоянии [3, 6—8]. Для соединений кремния сверхсопряжение рассматриваемого типа (состоящее в переносе электронной плотности от R<sub>3</sub>Si к ароматическому кольцу) маскируется влиянием противоположно направлен-

ного и более сильного эффекта ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия [20, 67–70], традиционное объяснение механизма которого заключается в представлении о переносе  $\pi$ -электронной плотности от ароматического кольца на вакантные  $3d$ -орбитали атома кремния.

При последовательном переходе от  $\text{Э}=\text{Si}$  к  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{Pb}$  ослабевает ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействие [20], а сверхсопряжение по всем имеющимся в литературе данным должно усиливаться. Однако даже при максимально благоприятных условиях для изучения сверхсопряжения в системах типа  $\text{R}_3\text{Э}-\text{Ag}$  (т. е. при  $\text{Э}=\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ) не получено однозначных экспериментальных данных в пользу наличия сверхсопряжения. Так, детальный анализ параметров спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  привел авторов [153] к заключению лишь о вероятной возможности сверхсопряжения в соединениях  $\text{R}_3\text{Э}-\text{Ag}$  при  $\text{Э}=\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ . Вывод о том, что из двух факторов — сверхсопряжение и ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействие — в фенилсилане и триметилфенилсилане доминирует первый, а в трифторменилсилане — второй, полученный при анализе фотоэлектронных спектров и квантовохимических расчетах [154], также представляется неоднозначным. Более того, многочисленные литературные данные, в том числе рассмотренные выше, а также данные работ [20, 67–70] указывают на акцепторные свойства связанных с ароматическим кольцом фрагментов  $\text{SiR}_3$  по сравнению с группировками  $\text{CR}_3$ , причиной чему традиционно считается ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействие.

Таким образом, в соединениях типа  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{Ag}$  группировка  $\text{R}_3\text{SiCH}_2$  (где  $\text{R}$  — алкильная группа) является типичным электродонором по механизму  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения, а также по индуктивному влиянию. В соединениях  $\text{R}_3\text{SiAr}$  фрагмент  $\text{R}_3\text{Si}$  — это сильный донор по индуктивному эффекту и, вероятно, донор по механизму сверхсопряжения с кольцом, а по механизму ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия эта группа является акцептором.

Суммарный электронный эффект фрагмента  $\text{R}_3\text{Si}$  таков, что по сравнению с изоструктурной углеродной группой  $\text{R}_3\text{C}$  сильный фрагмент является акцептором по отношению к  $\pi$ -системе. Своебразное сочетание свойств фрагментов  $\text{R}_3\text{SiCH}_2$  и  $\text{R}_3\text{Si}$  наблюдается у группировки  $\text{R}_3\text{SiSiR}_2$ , связанной с ароматическим кольцом [143]. Можно ожидать, во-первых, что эта группировка будет не менее сильным донором, чем  $\text{R}_3\text{Si}$ , по индуктивному эффекту. Во-первых, эта группировка, как и  $\text{R}_3\text{Si}$ , должна проявлять акцепторные свойства по отношению к  $\pi$ -системе ароматического кольца по механизму ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия. В-третьих, группировка  $\text{R}_3\text{SiSiR}_2$ , участвуя в  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжении с  $\pi$ -системой, должна проявлять донорные свойства, причем эти свойства должны быть сильнее, чем у группировки  $\text{R}_3\text{SiCH}_2$ , вследствие более высокой поляризуемости связи  $\text{Si}-\text{Si}$  по сравнению с  $\text{Si}-\text{C}$ . Суммарный электронный эффект группировки  $\text{R}_3\text{SiSiR}_2$  складывается из перечисленных вкладов. Поэтому трудно *a priori* оценить результирующие электронные эффекты группировок  $\text{R}_3\text{SiSiR}_2$  и  $\text{R}_3\text{SiCH}_2$  по отношению к  $\pi$ -системам.

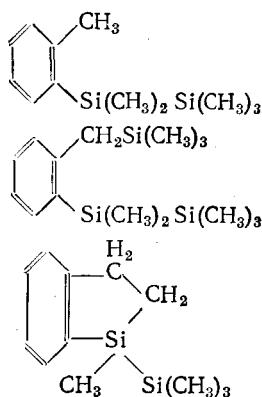
Рассмотрим экспериментальные данные, относящиеся к системам типа  $\text{R}_3\text{SiSiR}_2-\text{Ag}$ . Фенилпентаметилдисиан, его производные и родственные соединения, как и комплексы этих соединений с тетрацианэтином, систематически изучались методом электронной спектроскопии (см. обзор [155]). При этом установлено, что связь  $\text{Si}-\text{Si}$  вступает в сопряжение с бензольным кольцом и кратной связью [155–161]. Если в первоначальных работах механизм сопряжения связывался с участием вакантных  $3d$ -орбиталей атома кремния [159], то в дальнейшем была установлена важная роль  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения  $\sigma$ -орбиталей связи  $\text{Si}-\text{Si}$  с  $\pi$ -электронной системой [155, 162, 163].

По отношению к бензольному кольцу группировка  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  выступает по суммарному электронному эффекту как донор, хотя ее донорные свойства ниже, чем у фрагмента  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  [155]. Этот вывод, полученный при анализе УФ-спектров, подтверждается значениями констант  $\sigma^+$  и  $\sigma^-$  группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , определенных мето-

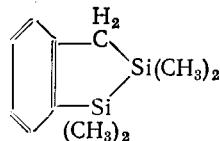
дами ИК- и ЯМР-спектроскопии [164, 165]. Эти константы указывают на типично донорный характер группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  по сравнению с  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -группой за счет  $\sigma, \pi$ -сопряжения с участием связи  $\text{Si}-\text{Si}$ , хотя численные значения констант требуют уточнения. Увеличение числа trimetilsilyльных групп в ряду  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3 < <\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 < [\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]]_3$ , сопровождается повышением донорных свойств группировки, характеризуемых константами  $\sigma^+$  [165]. В то же время как trimetilsilyльная, так и пентаметилдисилильная группа проявляют в основном электронном состоянии близкие акцепторные свойства по отношению к колычу [164].

Двойственные функции группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  (донорные вследствие  $\sigma, \pi$ -сопряжения и акцепторные за счет ( $p-d$ ) $\pi$ -взаимодействия) позволяют понять [143] закономерности в электронных спектрах поглощения комплексов с переносом заряда  $\pi$ -доноров, содержащих эту и подобные ей группы [24, 162, 163, 166–169], а также ход изменения потенциалов ионизации  $\pi$ -систем, содержащих дисилильные заместители [48, 162, 163, 166]. При этом меньшие донорные свойства фрагмента  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  по сравнению с  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  являются не результатом уменьшения эффекта  $\sigma, \pi$ -сопряжения с участием связи  $\text{Si}-\text{Si}$  (как считалось, например, в [163]), а результатом конкуренции двух противоположно направленных эффектов сопряжения ( $\sigma, \pi$ - и ( $p-d$ ) $\pi$ -типа) в дисилилпроизводных. Если бы действовал только эффект  $\sigma, \pi$ -сопряжения, то из-за большей поляризуемости связи  $\text{Si}-\text{Si}$  по сравнению с  $\text{Si}-\text{C}$  дисилильный фрагмент проявлял бы более донорные свойства, чем фрагмент  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ .

Проверка выполнения стереоэлектронных условий осуществления  $\sigma, \pi$ -сопряжения методом УФ-спектроскопии показала [169, 170], что соединения



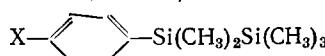
и ряд их аналогов [169] имеют УФ-спектры, характерные для систем с  $\sigma, \pi$ -сопряжением. В то же время для соединения вида



сопряжение ослаблено [169], а по данным [170] отсутствует вовсе.

Важную информацию об особенностях  $\sigma, \pi$ -сопряжения дает анализ характера ВЗМО фенилпентаметилдисилана. Потенциал ионизации  $\sigma$ -электронов связи  $\text{Si}-\text{Si}$  (8,69 эВ) в гексаметилдисилане [171] ниже потенциала ионизации  $\pi$ -электронов бензола (9,24 эВ). Поэтому ВЗМО фенилпентаметилдисилана, представляющая собой линейную комбинацию симметричной ВЗМО бензола и МО  $\sigma$ -связи  $\text{Si}-\text{Si}$ , содержит преобладающий вклад орбитали  $\sigma$  ( $\text{Si}-\text{Si}$ ) (72% по квантовохимическим расчетам [166]). Вследствие этого длинноволновые полосы поглощения в электронных спектрах комплексов с переносом заряда фенилдисила-

нов [155, 162, 163, 166] и винилдисилиланов [98] с тетрацианэтиленом относят к межмолекулярному переносу заряда с орбитали типа  $\sigma$  ( $\text{Si}-\text{Si}$ ) подобно полосам в спектрах комплексов метилполисилиланов [172, 173]. Величина вклада орбитали  $\sigma$  ( $\text{Si}-\text{Si}$ ) в ВЗМО соединений



зависит от природы X и возрастает при увеличении акцепторных свойств X [166]. С позиций классических представлений о сверхсопряжении это можно интерпретировать как усиление прямого полярного сопряжения между заместителями  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_5$  и X (или усиление  $\sigma, \pi$ -сопряжения связи  $\text{Si}-\text{Si}$  с  $\pi$ -системой) при повышении акцепторных свойств X (схемы (IV), (VII), (X)).

Таким образом, эффект  $\sigma, \pi$ -сопряжения изучен достаточно подробно для производных бензола и этилена. Литературный материал по этому эффекту с участием других  $\pi$ -донорных центров ограничен, однако находится в соответствии с данными для производных бензола и этилена.

Так, фрагменты  $\text{Si}-\text{Si}$  проявляют донорные свойства по механизму  $\sigma, \pi$ -сопряжения не только по отношению к бензольному кольцу или двойной связи, а также по отношению к цикlopентадиенильному кольцу, как следует из спектров ЭПР свободных радикалов цикlopентадиенила и его силилзамещенных [174].

Эффект  $\sigma, \pi$ -сопряжения в  $h^1$ -цикlopентадиенильных производных  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ER}_3$  приводит к уменьшению величины потенциалов ионизации с повышением атомного номера Э при переходе от кремния к олову [175], может оказывать влияние на величину углов между связями Э—С и средними плоскостями колец [176, 177] (хотя структура соединений этого типа продолжает обсуждаться [178]), а также проявляется в ряде других физико-химических свойств [175].

Изучение производных нафтилина методами ЯМР-спектроскопии [19, 145, 147], УФ-спектроскопии [162], УФ-спектроскопии комплексов с переносом заряда с тетрацианэтиленом [160, 162, 163], полярографии [162] показало, что заместитель  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$  вступает в  $\sigma, \pi$ -сопряжение с кольцом [19, 145, 147, 160, 162, 163], а суммарный электронный эффект группировки  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  является менее донорным, чем влияние триметилсилиметильной группы [162, 163]. Показано [162, 163], что ВЗМО нафтилпентаметилдисилиана является линейной комбинацией ВЗМО  $\pi$ -типа нафтилина и МО  $\sigma$ -связи  $\text{Si}-\text{Si}$ . Однако в отличие от соответствующего дисилильного производного бензола [166] ВЗМО в производном нафтилине имеет преимущественный  $\pi$ -характер [162, 163], так как потенциал ионизации  $\pi$ -электронов нафтилина (8,11 эВ [179]) ниже, чем  $\pi$ -электронов бензола (9,24 эВ) и  $\sigma$ -электронов связи  $\text{Si}-\text{Si}$  (8,69 эВ [171]). Увеличение атомного номера Э при переходе от Si к Pb вызывает усиление  $\sigma, \pi$ -сопряжения фрагмента  $\text{R}_3\text{ESCH}_2$  с нафтилиновым кольцом [19, 145]. Фрагмент  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ , связанный с фурановым кольцом, по данным электронной спектроскопии комплексов с тетрацианэтиленом [180], за счет  $\sigma, \pi$ -сопряжения также обнаруживает аномально высокие донорные свойства, которые невозможно объяснить индуктивным эффектом.

Анализ положения и интенсивности полос поглощения в электронных спектрах 2-замещенных пиридина [181] свидетельствует об увеличении  $\sigma, \pi$ -сопряжения при повышении атомного номера элемента Э во фрагменте  $(\text{CH}_3)_3\text{ESCH}_2$ , а также при переходе от заместителей типа  $(\text{CH}_3)_3\text{ESCH}_2$  к  $[(\text{CH}_3)_3\text{E}]_2\text{CH}$ . Напротив, уменьшение донорных свойств трех заместителей у атома Э, например при переходе от  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  к силатранильному производному  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  [182], сопровождается ослаблением  $\sigma, \pi$ -сопряжения.

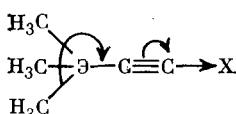
В литературе отмечалась существенная роль эффектов типа  $\pi, \pi$ -,  $\rho, \pi$ -сопряжения [14] в производных ацетилена. Сверхсопряжение как один из конъюгационных эффектов по оценкам, приведенным в [9], при

сопряжении с тройной связью (схемы (III), (VI), (IX), (XII), (XV), (XVIII), (XXI), (XXIV)) должно быть вдвое больше, чем при сопряжении с двойной связью (схемы (II), (V), (VIII), (XI), (XIV), (XVII), (XX), (XXIII)). Это сильное влияние сверхсопряжения на свойства ацетиленов отчетливо проявляется для элементоорганических производных. Из всех изученных  $\pi$ -доноров (производные бензола [115], нафталина [162, 163], фурана [180], тиофена [183], пиридина [181], этилена [98, 115], дивинила [115]) только для производных ацетиленов наблюдаются аномалии в характере влияния заместителей типа  $(CH_3)_3C$ ,  $(CH_3)_3Si$  и  $(CH_3)_3SiCH_2$  [115, 184].

Обычно по донорным свойствам по отношению к  $\pi$ -системе заместители располагаются в ряд  $(CH_3)_3Si < (CH_3)_3C < (CH_3)_3SiCH_2$ . В этом ряду понижение донорных свойств группы  $(CH_3)_3Si$  по сравнению с  $(CH_3)_3C$  традиционно связывается с влиянием акцепторного (по отношению к  $\pi$ -системе) эффекта ( $p-d$ ) $\pi$ -взаимодействия, а усиление донорных свойств группы  $(CH_3)_3SiCH_2$  по сравнению с  $(CH_3)_3C$  происходит из-за  $\sigma, \pi$ -сопряжения. Если обеспечить для заместителя  $(CH_3)_3Si$  возможность эффективного сверхсопряжения с  $\pi$ -донорным центром (что, по-видимому, для ароматических соединений и производных этилена никогда не достигается, как было рассмотрено выше), то места заместителей  $(CH_3)_3Si$  и  $(CH_3)_3C$  в ряду донорных свойств могут измениться.

Как экспериментальный факт, обращение обычно наблюдающегося ряда донорных свойств было установлено в работах [115, 184] на примере ацетиленов  $HC\equiv CR$ , электронодонорные свойства заместителей  $R$  в которых изменяются в последовательности  $(CH_3)_3C < (CH_3)_3Si < < (CH_3)_3SiCH_2$ . В то же время для фенилацетиленов  $C_6H_5C\equiv CR$ , судя по частотам переноса заряда в электронных спектрах комплексов с тетрацианэтиленом [185], наблюдается обычный ряд донорных свойств заместителей. В дизамещенных производных  $R-C\equiv C-R$  и  $R-C\equiv C-C\equiv C-R$  также донорные свойства  $R$  повторяют обычный ряд  $(CH_3)_3Si < (CH_3)_3C < (CH_3)_3SiCH_2$  [184], а метильная группа у тройной связи является более сильным донором, чем силильная [186].

Изучение широкого круга кремний-, германий-, оловосодержащих ацетиленов и их углеродных аналогов позволило установить важную роль сверхсопряжения в элементоорганических производных не только в состоянии с переносом заряда (положительный заряд на  $\pi$ -донорном центре, электронная спектроскопия комплексов с иодом), но и в основном состоянии (ИК-спектроскопия водородной связи с фенолом) [187]. Сверхсопряжение



усиливается при увеличении атомного номера Э в ряду  $Si < Ge < Sn$  и при увеличении акцепторных свойств заместителей X. При выравнивании донорно-акцепторных свойств заместителей  $(CH_3)_3\mathcal{E}$  и X сверхсопряжение резко уменьшается, но для соединений типа  $(CH_3)_3\mathcal{E}-C\equiv C-\mathcal{E}'(CH_3)_3$ , т. е. при  $X=\mathcal{E}'(CH_3)_3$  остается еще достаточно эффективным. Несмотря на близкие донорно-акцепторные свойства заместителей  $(CH_3)_3\mathcal{E}$  и  $(CH_3)_3\mathcal{E}'$ , высокая поляризуемость атомов Э и Э' (кремний, германий, олово) и тройной связи, а также большая чувствительность ацетиленовой  $\pi$ -системы к влиянию электронных эффектов заместителей благоприятствуют сверхсопряжению в производных ацетиленов, содержащих два элемента подгруппы кремния у тройной связи [187].

Таким образом, в соединениях с фрагментами  $\begin{array}{c} | \\ \mathcal{E}-C-X \end{array}$  или  $\begin{array}{c} | \\ \mathcal{E}-\mathcal{E}-X \end{array}$

(Э — элемент подгруппы кремния, а X — хроматическое кольцо, кратная связь) взаимодействие между связями Э—С, Э—Э и группой X осуществляется по механизму  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения. Эффект действует в направлении от элемента Э к группе X. Если заместитель X — это атом с неподеленными электронными парами, то механизм взаимодействия между Э и X принципиально изменяется [69] и включает перенос электронной плотности в направлении от X к Э (см. обзоры [188, 189]). Традиционной трактовкой взаимодействия между X и Э в этом случае является представление о внутримолекулярной координации с участием неподеленных пар X и вакантных  $nd$ -орбиталей атома Э [190], но имеются и альтернативные подходы [191].

По-видимому, в некоторых системах могут реализоваться оба типа взаимодействия. Вероятно, это нельзя исключать для силикетонов, наличие кратной связи С=О и неподеленной пары электронов у атома кислорода в которых обусловливает сложный характер внутримолекулярных взаимодействий и неоднозначность выводов о сверхсопряжении [160, 192, 193]. Как внутримолекулярная координация, так и сверхсопряжение, видимо, имеют место в циклических силил- и гермилкетонах [194].

### 3. $\sigma$ , $\sigma$ - и $\sigma$ , $p$ -сопряжение в соединениях элементов подгруппы кремния

Эффект  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения в еще большей степени, чем  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжение, является специфической особенностью металлоганических соединений. Систематические исследования эффекта  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения в литературе отсутствуют, а немногочисленный материал по данному вопросу может быть непротиворечиво интерпретирован главным образом для тех случаев, когда  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжение оказывает влияние в переходном состоянии на реакционную способность металлоганических соединений. Ряд наглядных примеров такого влияния имеется в работах Несмеянова [21, 71], где установлена, в частности, достаточно глубокая аналогия свойств сопряженных систем ( $\pi$ ,  $\pi$ -,  $p\pi$ ,  $\sigma$ ,  $p$ -,  $\sigma$ ,  $\pi$ , а также и  $\sigma$ ,  $\sigma$ ), что позволяет рассматривать их с одной общей точки зрения [9]. Из последнего заключения следует, что косвенным подтверждением корректности получаемых выводов при изучении  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения в основном электронном состоянии может служить отсутствие принципиальных расхождений с закономерностями, установленными для других сопряженных систем.

Олрод и Рохов [15] на основании значений химических сдвигов сигналов протонов метильных групп в спектрах ПМР тетраметилпроизводных ( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub>Э предложили шкалу электроотрицательности элементов IV группы: С (2,60) > Pb (2,45) > Ge (2,00) > Sn (1,93) > Si (1,90). При этом допускалась возможность наличия эффекта сверхсопряжения в тетраметилпроизводных  $\text{—Э}^-=\text{CH}_2\text{H}^+$ , однако авторы считали, что этот эффект должен быть в одинаковой степени важным для всех соединений подгруппы кремния. (В гл. II отмечалось, что наличие сверхсопряжения в тетраметилсилане следует из квантовохимических расчетов [62]). Поэтому, по мнению авторов работы [15], сверхсопряжение должно вносить некоторый постоянный вклад в величины электроотрицательностей.

Критика шкалы электроотрицательности Олреда — Рохова со стороны Егорова [195] основана на том, что данная шкала является мерой не только индуктивного эффекта, а включает также так называемый C-эффект и сверхсопряжение. Однако, по нашему мнению, C-эффект и сверхсопряжение — это синонимы. Действительно, при анализе колебательных спектров установлено, что атомам Э присущ электроноакцепторный C-эффект, который монотонно возрастает при переходе от кремния к германию и олову [195]. Достаточно строго наличие этого эффекта показано лишь для метилпроизводных, а природа C-эффекта

не вскрыта. Если иметь в виду, что сверхсопряжение в метильных производных (подобно  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжению в бензильных производных) является не постоянным вкладом, а возрастает в ряду  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$  с увеличением поляризуемости элементов Э, то становится очевидным вывод, что терминами «С-эффект» и «сверхсопряжение» описывается один и тот же электронный эффект  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения.

Представление о сверхсопряжении использовалось при интерпретации ИК- и ПМР-спектров производных силана [196] и станнана [197]. В отсутствие экстремально высоких стерических эффектов заместителей [198] частота ( $\nu$ ) высокохарактеристичного валентного колебания связи  $\text{Si}-\text{H}$  в колебательных спектрах  $R_3\text{SiH}$  зависит практически исключительно от электронных эффектов заместителей R [199]. Если резонансные эффекты отсутствуют, то зависит только от индуктивного влияния R. Однако уравнение, связывающее  $\nu$  и индуктивные константы  $\sigma^*$  заместителей R, имеет недостаточно высокий коэффициент корреляции. Частота  $\nu$  уменьшается при изменении R в ряду:  $\text{CH}_3 > \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9 > \text{H-C}_3\text{H}_7 \approx \text{n-C}_4\text{H}_9 \approx \text{C}_2\text{H}_5 > \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$ ; этот ряд имеет отклонения от шкалы констант  $\sigma^*$ , причиной чего, видимо, является  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжение [196]. Экранирование атома водорода группы  $\text{Si}-\text{H}$  в спектрах ПМР возрастает в ряду:  $\text{CH}_3 \approx \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9 < \text{n-C}_4\text{H}_9 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$ . Объяснение [196] несовпадения этого ряда с ходом изменения констант  $\sigma^*$  влиянием  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ -сопряжения в данном случае не столь однозначно (как в случае частот  $\nu$ ), так как экранирование в спектрах ПМР может содержать вклады магнитной анизотропии, маскирующие донорно-акцепторные эффекты заместителей.

В спектрах ПМР производных станнана  $R_3\text{SnH}$ ,  $R_2\text{SnH}_2$  и  $\text{RSnH}_3$  экранирование атома водорода группы  $\text{Sn}-\text{H}$  возрастает в ряду:  $\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7 < \text{n-C}_4\text{H}_9 \approx \text{H-C}_3\text{H}_7 \approx \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}_3$ , а частоты валентных колебаний связи  $\text{Sn}-\text{H}$  в ИК-спектрах метилпроизводных имеют аномально высокие значения, близкие к таковым для фенилпроизводных. Это также свидетельствует о сверхсопряжении, особенно выраженным для метилпроизводных [197]. Аномально высока по сравнению с другими триалкилгерманами частота  $\nu(\text{Ge}-\text{H})$  и в ИК-спектре триметилгермана [200]. Большая роль  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения в германийорганических соединениях по сравнению с кремнийорганическими, видимо, является главной причиной большей интенсивности полос  $\nu(\text{Ge}-\text{H})$  по сравнению с  $\nu(\text{Si}-\text{H})$  в ИК-спектрах соединений аналогичного строения типа  $R_3\text{EH}$  (где Э=Si, Ge) [201].

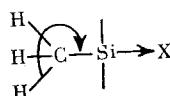
Полуколичественная оценка эффектов  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения проведена для метильных производных кремния. Как отмечено выше, частоты  $\nu(\text{Si}-\text{H})$  в ИК-спектрах соединений  $R_3\text{SiH}$  зависят главным образом от индуктивного эффекта заместителей R. Если R не вступает в сильное сопряжение с атомом кремния (типа  $(p-d)\pi$ -взаимодействия), то выполняется уравнение  $\nu_{\text{вид}} = 23,1 \sum \sigma^* + 2112$  [199]. Хотя частота  $\nu$  и подвержена влиянию  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения, но преобладающий вклад в  $\nu$  вносит индуктивный эффект. Небольшая величина вкладов  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения связана с тем, что заместители R, обладающие только индуктивным влиянием, имеют, как правило, небольшие значения индуктивных констант, а поэтому для соединений с такими R разница донорно-акцепторных свойств сопрягающихся связей является небольшим и сверхсопряжение также мало:



Тем не менее дипольный момент связи  $\text{Si}-\text{C}$  в метилсилиане имеет направление  $\text{H}_3\text{C} \rightarrow \text{SiH}_3$  [202].

Введение в молекулу заместителей X, образующих  $(p-d)\pi$ -связи с атомом кремния (и обладающих сильным индуктивным  $-I$ -эффектом),

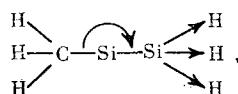
вызывает понижение экспериментальных значений  $\nu_{\text{эксп}}$  по сравнению с  $\nu_{\text{инд}}$ . Разность  $\Delta\nu = \nu_{\text{инд}} - \nu_{\text{эксп}}$  характеризует эффекты сопряжения и для метильных производных имеет меньшие значения, чем для этильных. Эффект  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения



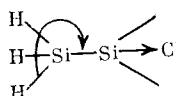
действует в направлении, противоположном ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействию, и понижение  $\Delta\nu$  в метильных производных является результатом более сильного  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения, чем в этильных производных [203—207].

В спектрах ПМР сверхсопряжение вызывает уменьшение экранирования протонов метильной группы по сравнению с  $\text{CH}_2$ -протонами этильной группы, как показывает внимательный анализ с учетом магнитной анизотропии химических связей [203]. Высокая поляризуемость и низкий потенциал ионизации связи кремний—кремний приводят к весьма специфичным свойствам полисиланов [208], что, в частности, уже отмечено при рассмотрении  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения с участием пентаметилдисилильной группы [143]. Заметно проявляется в полисиранах и  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжение [209].

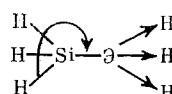
В зависимости от природы R в  $R_3\text{SiSiH}_3$  индуктивные константы  $\sigma^*$  групп  $\text{SiH}_3$ , вычисленные в предположении, что в дисилянах действует только индуктивный эффект, принимают нереальные значения, находящиеся в диапазоне от +1,5 до -1,5. Как партнер по  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжению, заместитель  $R_3\text{Si}$  регулирует донорно-акцепторные свойства сильной группы, которая, участвуя в сверхсопряжении, может выступать и как акцептор



и как донор [209].



Таким образом, как и в случае производных ацетилена, содержащих два элементоорганических заместителя [187], не сохраняющиеся неизменными вклады  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения накладывают принципиальные ограничения на возможность вычисления индуктивных констант элементоорганических заместителей из данных по ИК-спектрам полисиланов. В равной степени это относится и к соединениям типа

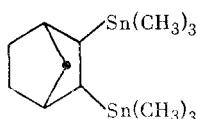


в которых  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжение усиливается при переходе от  $\text{Э}=\text{Ge}$  к  $\text{Э}=\text{Sn}$  [209].

При изучении потенциалов ионизации циклопропилкарбенилтриметилстаниана, аллилтриметилстаниана и ряда родственных соединений методом фотоэлектронной спектроскопии установлены [113] низкие значения потенциалов в первом соединении из-за  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения связи  $\text{C}-\text{Sn}$  с циклопропановым кольцом, а во втором — вследствие  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения. Близкие значения энергии  $\sigma$ ,  $\sigma$  (1,6 эВ) и  $\sigma$ ,  $\pi$ -взаимодействия (2,2 эВ) находятся в соответствии с результатами изучения кремнийсодержащих производных бензола, этилена и циклопропана методом электронной спектроскопии комплексов с иодом [210], которое было проверено с целью сопоставления закономерностей  $\sigma$ ,  $\pi$ - и  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения.

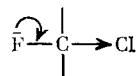
Наличие положительного заряда на циклопропановом, бензольном кольце, а также двойной связи в состоянии с переносом заряда приводит к качественной неразличимости закономерностей сопряжения во всех трех системах [210]. Отметим, что в малых напряженных циклических системах типа *бис*-бициклобутана сверхсопряжение играет заметную роль и в отсутствие элементоорганических заместителей [211].

Теоретическое рассмотрение [17] и эксперименты по фотоэлектронной спектроскопии [212] указывают на взаимодействие  $\sigma$ -связей Э—С по механизму  $\sigma, \sigma$ -сопряжения в соединениях типа  $(\text{CH}_3)_3\text{ESCH}_2\text{CH}_2\text{E}$ . •  $(\text{CH}_3)_3$ , где Э=Si, Sn. Потенциалы ионизации этих соединений заметно ниже, чем родственных, в которых сверхсопряжение отсутствует, а пример соединения



с жестко закрепленными связями С—Sn подчеркивает важность стереоэлектронных факторов не только для  $\sigma, \pi$ -, но и для  $\sigma, \sigma$ -сопряжения [212].

Систематических исследований эффекта  $\sigma, p$ -сопряжения не проводилось, а большая часть имеющегося материала получена методом ЯКР, хлорпроизводных углерода и элементов подгруппы кремния. Известно, например, [213], что частоты в спектрах ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  для соединений типа Cl—X возрастают при увеличении электроотрицательности X. Поэтому частота возрастает при увеличении  $n$  в соединениях вида  $\text{CCl}_n\text{H}_{4-n}$ . Вследствие большей электроотрицательности фтора по сравнению с хлором увеличение  $n$  в  $\text{CF}_n\text{Cl}_{4-n}$  должно было бы также вызывать повышение частоты сигнала ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ , однако частота, напротив, слегка понижается [213]. Для объяснения этой аномалии, которую невозможно интерпретировать на основе индуктивного влияния (электроотрицательности), автор [214] привлек представление о  $\sigma, p$ -сопряжении

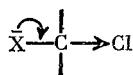


В результате сопряжения акцепторные свойства атома фтора понижаются, и частота сигнала ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  уменьшается по сравнению с тем значением, которое следовало бы ожидать, если бы действовал только индуктивный эффект атома фтора. В дальнейшем было установлено [215], что сверхсопряжение усиливается при накоплении атомов фтора в молекуле. Более подробно эти вопросы рассмотрены в [213].

Существенное развитие и обобщение первоначальных данных о  $\sigma, p$ -сопряжении получено при анализе спектров ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в соединениях  $\text{R}'\text{R}''\text{R}''' \text{CCl}$  [213, 216—218]. Соединения были объединены в две группы. В первую группу входили соединения, заместители R в которых не содержали неподеленных электронных пар. Частоты ЯКР для этих производных связаны с суммами индуктивных констант трех заместителей R линейной зависимостью:  $v = 33,9 + 10,64 \sum \sigma_r$ . Соединения второй группы имеют R с неподеленными электронными парами (F, Cl, Br, I, O), частоты ЯКР для этих производных отклоняются в сторону малых значений от линейной зависимости. Величина отклонения ( $\Delta$ ) связана зависимостью  $\Delta = 13,32 \sum \sigma_r$  с суммой констант  $\sigma_r$ , характеризующих способность R к сопряжению.

Двухпараметровое уравнение  $v = 33,9 + 10,64 \sum \sigma_r + 13,32 \sum \sigma_r$  свиде-

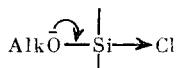
тельствует о важной роли эффектов  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения



в соединениях углерода [213, 219, 220]. В соответствии с классическими представлениями о сверхсопряжении, при неизменных акцепторных свойствах атома хлора  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжение (величина  $\Delta$ ) усиливается с повышением донорных свойств (констант  $\sigma_R$ ) атома с неподеленными электронными парами.

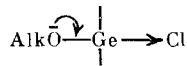
Систематическое изучение зависимости частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  от электронных эффектов заместителей в хлорсилах [217] и хлоргерманах [220] показало, что индуктивный эффект заместителей не является единственной причиной изменения частот [213, 218, 221, 222]. Статистическая обработка литературного материала по частотам сигнала  $^{35}\text{Cl}$  в спектрах  $(\text{R}_1)_3\text{E}-\text{Cl}$  [223] позволила установить значимость резонансных эффектов.

Вместе с тем интерпретация резонансных эффектов в рамках  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения оказалась не столь очевидной, как для соединений углерода. Так, в случае кремнийорганических соединений степень  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения

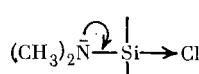
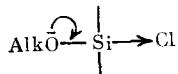


и, вероятно, даже направление этого эффекта [221] сильно зависит от природы двух других заместителей у атома кремния. Эффект  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения наблюдается для соединений, в которых заместители оказывают экстремально сильное влияние на центральный атом кремния по механизмам ( $p-d$ ) $\pi$ -сопряжения и индуктивному. По-видимому, существенное изменение величины положительного заряда на атоме кремния и полярности связей оказывает сильное влияние на величину  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения, но этот вопрос пока не изучен. Представляется, что проведение таких исследований позволит глубже понять соотношение вкладов  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения и выдвигаемого иногда в качестве его альтернативы [222] электростатического взаимодействия.

Значения частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в спектрах алcoxихлоргерманов ниже [222], чем можно было ожидать на основании только индуктивного эффекта [213]. Причиной этого, как и в случае алcoxихлорсилах и соответствующих производных углерода, по нашему мнению, является  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжение

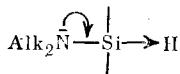


При ИК-спектроскопическом изучении соединений, в которых можно предположить наличие  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения [204, 224—226], установлена невозможность интерпретации экспериментальных данных в рамках только индуктивного влияния и ( $p-d$ ) $\pi$ -взаимодействия. Такой вывод получен при анализе характера зависимости частоты и интенсивности высокохарактеристических валентных колебаний связей Si—H и Ge—H в ИК-спектрах от электронных эффектов трех заместителей у атомов Э. Данные по частотам  $\nu$  (Si—H) подтвердили наличие  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения в алcoxихлорсилах [204] и диметиламинохлорсилах

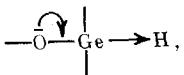


[224], а также в силанах типа  $\text{Alk}_2\text{NSiH}_3$ ,  $(\text{Alk}_2\text{N})\text{Alk}_2\text{SiH}$  [224]. Эф-

Фект  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения в соединениях последнего типа



возможен ввиду исключительно высокой способности диалкиламино-групп к сопряжению, в том числе и к сверхсопряжению. Благодаря  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжению повышается полярность связи Si—H в диалкиламиносиланах, что находит отчетливое проявление в интенсивности полос Si—H в ИК-спектрах [225]. Аномальное повышение интенсивности полос валентных колебаний связи Ge—H в результате  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения в соединениях, имеющих фрагменты



установлено в [226].

Таким образом, в области изучения сверхсопряжения в органических соединениях элементов подгруппы кремния методами спектроскопии накоплен довольно значительный экспериментальный материал, относящийся преимущественно к исследованию  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения. Главные закономерности  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения, подтвержденные методами квантовой химии (резкое усиление эффекта при переходе от соединений углерода к производным кремния и дальнейшее усиление при увеличении атомного номера элемента подгруппы кремния; зависимость от стереоэлектронных факторов, которыми в предельных случаях определяется сама возможность сверхсопряжения; существенная зависимость величины эффекта от различия донорно-акцепторных свойств сопрягающихся связей и возможность регулирования этих свойств путем варьирования заместителей у донорного и акцепторного фрагментов молекулы; усиление эффекта при наличии положительного заряда на  $\pi$ -системе) являются не только признаками основного электронного состояния, но также и важнейшими факторами, определяющими реакционную способность  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряженных соединений.

Эффекты  $\sigma$ ,  $\sigma$ - и  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения изучены пока недостаточно. Но принципиально важным является то, что в  $\sigma$ ,  $\sigma$ - и  $\sigma$ ,  $p$ -сопряженных системах обнаруживаются те же особенности, которые характерны для  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряженных соединений. Тем самым полностью подтверждается высказанное 35 лет назад [21, 71] предположение о большой роли сверхсопряжения в элементоорганических соединениях и о глубокой аналогии между эффектами сопряжения вообще.

При дальнейших исследованиях сверхсопряжения в элементоорганических соединениях производные элементов IV группы и ртути, по-видимому, выполнят роль модельных систем. Закономерности сверхсопряжения в этих модельных системах представляются важными как для решения общей проблемы взаимосвязи строения и реакционной способности элементоорганических соединений, так и для исследования ряда частных вопросов, например относительной роли  $\sigma$ ,  $p$ -сопряжения и других резонансных эффектов в элементоорганических соединениях, особенностей влияния  $\sigma$ ,  $\sigma$ -сопряжения в основном и возбужденных электронных состояниях, роли сверхсопряжения в соединениях с цепочками из атомов металлов и высокополяризуемыми химическими связями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Baker J. W., Natham W. S. J. Chem. Soc., 1935, p. 1844.
2. Mulliken R. S. J. Chem. Phys., 1939, v. 7, p. 339.
3. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977, гл. 2.
4. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, гл. 2.
5. Exner O. In: Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances/Ed. by B. Chapman, J. Shorter, New York.: Plenum Press, 1978, p. 455.

6. Дьюар М. Сверхсопряжение. М.: Мир, 1965.
7. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, гл. 5.
8. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979, гл. 2.
9. Мюллер Е. Новые воззрения в органической химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, раздел Б. VI.
10. Kreewooy M. M., Taft R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 305.
11. Kreewooy M. M. Ibid., 1959, v. 81, p. 1609.
12. Джонсон К. Уравнение Гамметта. М.: Мир, 1977, гл. 2.
13. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968, гл. 5.
14. Charton M. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 552.
15. Allred A. L., Rochow E. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 5, p. 269.
16. Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я., Вязанкин Н. С., Гладышев Е. Н. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1969, с. 1863.
17. Pitt C. G. J. Organometal. Chem., 1973, v. 61, p. 49.
18. Kira M., Sakurai H. J. Japan. Chem., 1975, v. 29, p. 121.
19. Adcock W., Cox D. P., Kitching W. J. Organometal. Chem., 1977, v. 133, p. 393.
20. Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1687.
21. Несмиянов А. Н. Уч. зап. Моск. ун-та, 1950, вып. 132, с. 5.
22. Eaborn C. J. Chem. Soc., 1956, p. 4858.
23. Hanstein W., Berwin H. J., Traylor T. G. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 829.
24. Bock H., Alt H. Ibid., 1970, v. 92, p. 1569.
25. Pitt C. G. J. Organometal. Chem., 1970, v. 23, p. C35.
26. Kispert L. D., Engleman C., Dyas C., Pittman C. U. (Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6948.
27. Müller C., Schweig A., Vermeer H. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 275.
28. Hehre W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6592.
29. Radom L., Pople J. A., Schleyer P. von R. Ibid., 1972, v. 94, p. 5935.
30. Radom L., Paviot J., Pople J. A., Schleyer P. von R. Chem. Commun., 1974, p. 58.
31. Jensen F. R., Smart B. E. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5686.
32. Hoffmann R., Radom L., Pople J. A., Schleyer P. von R., Hehre W. J., Salem L. Ibid., 1972, v. 94, p. 6221.
33. Traylor T. G., Hanstein W., Berwin H. J., Clinton N. A., Brown R. S. Ibid., 1971, v. 93, p. 5715.
34. Eaton D. F., Traylor T. G. Ibid., 1974, v. 96, p. 1226.
35. Streitwieser A. Jr., Alexandrator S. Ibid., 1978, v. 100, p. 1979.
36. Libit L., Hoffmann R. Ibid., 1974, v. 96, p. 1370.
37. Dewar M. J. S. Bull. Soc. Chim. Belg., 1979, v. 88, p. 957.
38. Möller P. D., Hoffmann R. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3680.
39. Schäfer W., Schweig A. Tetrahedron Letters, 1972, p. 5205.
40. Schäfer W., Schweig A. Chem. Commun., 1972, p. 824.
41. Schmidt H., Schweig A. Tetrahedron Letters, 1973, p. 981.
42. Schmidt H., Schweig A. Angew. Chem., Int. Ed., 1973, v. 12, p. 307.
43. Scherr P. A., Glick M. D., Siebert J. H., Bach R. D. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1782.
44. Bach R. D., Scherr P. A. Ibid., 1972, v. 94, p. 220.
45. Hanstein W., Traylor T. G. Tetrahedron Letters, 1967, p. 4451.
46. Zeeck E. Theor. Chim. Acta, 1970, v. 16, p. 155.
47. Zeeck E. Ibid., 1974, v. 35, p. 301.
48. Pitt C. G., Bock H. Chem. Commun., 1972, p. 28.
49. Weidner U., Schweig A. J. Organometal. Chem., 1971, v. 39, p. 261.
50. Weidner U., Schweig A. Angew. Chem., Int. Ed., 1972, v. 11, p. 146.
51. Устинюк Ю. А., Глориозов И. П. II Всесоюзн. симп. по строению и реакционной способности кремнийорганических соединений: Тез. докл. Иркутск, 1981, с. 3.
52. Nagy J., Reffy J. J. Organometal. Chem., 1970, v. 22, p. 565.
53. Nagy J., Réffy J. Ibid., 1970, v. 22, p. 573.
54. Réffy J., Veszpremi T., Nagy J. Period. Polytech. Chem. Eng., 1976, v. 20, p. 223.
55. Bach R. D., Scherr P. A. Tetrahedron Letters, 1973, p. 1099.
56. Садименко А. П., Колодяжный Ю. В., Осипов О. А. Физика молекул, 1978, № 7, с. 77.
57. Ennsslin W., Bock H., Becker G. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2757.
58. Лавриненко-Омечинская Е. Д., Пеньковский В. В., Стрелко В. В. Теор. и эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 161.
59. Bischof P. K., Dewar M. J. S., Goodman D. W., Jones T. B. J. Organometal. Chem., 1974, v. 82, p. 89.
60. Drews M. J., Jones P. R. Ibid., 1974, v. 82, p. 57.
61. Hase H. L., Schweig A. Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 1759.
62. Perry W. B., Jolly W. L. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 17, p. 611.
63. Pitt C. G. Chem. Commun., 1971, p. 816.
64. Eaborn C., Emokpae T. A., Sidorov V. I., Taylor R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 1454.
65. Bingham R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6743.
66. Егорочкин А. Н., Семчиков Ю. Д., Вязанкин Н. С., Хоршев С. Я. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1970, с. 152.

67. *Ebsworth E. A. V.* In: *Organometallic Compounds of the Group IV Elements v. 1/* /Ed. by A. G. MacDiarmid, New York: M. Dekker, 1968.
68. *Attridge C. J.* *Organometal. Chem. Rev.*, A, 1970, v. 5, p. 323.
69. *Jarvie A. W. P.* *Ibid.*, 1970, v. 6, p. 153.
70. *Kwart H., King K.* *d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur*, Berlin — Heidelberg — New York: Springer, 1977.
71. *Несмеянов А. Н., Луценко И. Ф.* Докл. АН СССР, 1948, т. 59, с. 707.
72. *Nesmeyanov A. N.* *J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 100, p. 161.
73. *Несмеянов А. Н., Луценко И. Ф., Пономарев С. В.* Докл. АН СССР, 1959, т. 124, с. 1073.
74. *Бундель Ю. Г., Антонова Н. Д., Реутов О. А.* Там же, 1965, т. 166, с. 1103.
75. *Несмеянов А. Н., Блинова В. А., Клеменкова З. С., Денисович Л. И., Крицкая И. И., Алексанян В. Т.* Там же, 1975, т. 224, с. 1085.
76. *Nesmeyanov A. N., Aleksanyan V. T., Denisovich L. I., Nekrasov Yu. S., Fedin E. I., Khvostenko V. I., Kritskaya I. I.* *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 172, p. 133.
77. *Крицкая И. И.* Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Тезисы докл., ч. 1. Москва, 1979, с. 38.
78. *Mink J., Pentin Yu. A.* *J. Organometal. Chem.*, 1970, v. 23, p. 293.
79. *Sourisseau C., Pasquier B.* *Ibid.*, 1972, v. 39, p. 51.
80. *Hanstein W., Berwin H. J., Traylor T. G.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 7476.
81. *Bach R. D., Weibel A. T., Schmonsses W., Glick N. D.* *Chem. Commun.*, 1974, p. 961.
82. *Schmidt H., Schweig A., Manuel G.* *Ibid.*, 1975, p. 667.
83. *Schmidt H., Schweig A., Manuel G.* *J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 55, p. C1.
84. *Несмеянов А. Н., Блинова В. А., Федин Э. И., Крицкая И. И., Федоров Л. А.* Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 1336.
85. *Несмеянов А. Н., Блинова В. А., Денисович Л. И., Клеменкова З. С., Петровский П. В., Ширина-Эйгорн И. В., Федин Э. И., Алексанян В. Т., Крицкая И. И.* Там же, 1977, т. 235, с. 362.
86. *Strelenko Yu. A., Bundel' Yu. G., Kasumov F. H., Rozenberg V. I., Reutov O. A., Ustyynuk Yu. A.* *J. Organometal. Chem.*, 1978, v. 159, p. 131.
87. *Несмеянов А. Н., Крицкая И. И.* Докл. АН СССР, 1958, т. 121, с. 477.
88. *Traylor T. G., Berwin H. J., Jerkunica J., Hall M. L.* *Pure Appl. Chem.*, 1972, v. 30, p. 599.
89. *Adcock W., Gupta B. D., Kitching W., Doddrell D. J.* *J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 102, p. 297.
90. *Егоров Ю. П., Лейтес Л. А., Толстикова Н. Г., Чернышев Е. А.* Изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 445.
91. *Егоров Ю. П., Лейтес Л. А., Миронов В. Ф.* Ж. структ. химии, 1961, т. 2, с. 562.
92. *Егоров Ю. П., Кирей Г. Г., Лейтес Л. А., Миронов В. Ф., Петров А. Д.* Изв. АН СССР, ОХН, 1962, с. 1880.
93. *Егоров Ю. П., Кирей Г. Г.* Ж. общ. химии, 1964, т. 34, с. 3615.
94. *Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Хоршев С. Я.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2074.
95. *Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Скобелева С. Е., Хоршев С. Я., Миронов В. Ф., Гар Т. К.* Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 643.
96. *Сенников П. Г., Егорочкин А. Н.* Успехи химии, 1982, т. 51, с. 561.
97. *Ronec R., Chvalovsky V.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1973, v. 38, p. 3845.
98. *Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А., Лопатин М. А., Скобелева С. Е., Миронов В. Ф., Шелудяков В. Д., Жунь В. И.* Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 111.
99. *Ohno K., Taga K., Murata H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 2870.
100. *Hayashi M., Imachi M., Saito M.* Chem. Letters, 1977, p. 221.
101. *Лейтес Л. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 1525.
102. *Лейтес Л. А., Гар Т. К., Миронов В. Ф.* Докл. АН СССР, 1964, т. 158, с. 400.
103. *Миронов В. Ф., Гар Т. К.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 482.
104. *Ronec R., Chvalovsky V., Cernysev E. A., Komalenkova N. G., Baškirova S. A.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1974, v. 39, p. 1177.
105. *Marchand A., Gerval P., Joanny M., Mazerolles P. J.* *J. Organometal. Chem.*, 1981, v. 217, p. 19.
106. *Петухов В. А., Миронов В. Ф., Шорыгин П. П.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 2203.
107. *Шорыгин П. П., Петухов В. А., Столярова Л. Г.* Докл. АН СССР, 1964, т. 154, с. 441.
108. *Koopmans T.* Physica, 1933, v. 1, p. 104.
109. *Beez M., Bieri G., Bock H., Heilbronne E.* Helv. Chim. Acta, 1973, v. 56, p. 1028.
110. *Mollére P., Bock H., Becker G., Fritz G.* *J. Organometal. Chem.*, 1972, v. 46, p. 89.
111. *Schweig A., Weidner U., Manuel G.* *Ibid.*, 1973, v. 54, p. 145.
112. *Schweig A., Weidner U., Manuel G.* *Ibid.*, 1974, v. 67, p. C4.
113. *Brown R. S., Eaton D. F., Hosomi A., Traylor T. G., Wright J. M.* *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 66, p. 249.
114. *Bock H., Seidl H.* Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 1106.
115. *Bock H., Seidl H., Fochler M.* *Chem. Ber.*, 1968, B. 101, S. 2815.
116. *Bock H., Seidl H.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 5694.
117. *Bock H., Seidl H.* *J. Organometal. Chem.*, 1968, v. 13, p. 87.
118. *Bock H., Kaim W.* Tetrahedron Letters, 1977, p. 2343.
119. *Bock H., Kaim W.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 4429.
120. *Kaim W., Bock H.* *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 164, p. 281.

121. *Bock H., Kaim W.* Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 3585.  
 122. *Bock H., Kaim W., Rohwer H. E.* Ibid., 1978, B. 111, S. 3573.  
 123. *Ohga K., Mariano P. S.* J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 617.  
 124. *Bassindale A. R., Eaborn C., Walton D. R. M., Young D. J.* J. Organometal. Chem., 1969, v. 20, p. 49.  
 125. *Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Разуваев Г. А., Притула Н. А., Зуева Г. Я.* Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2439.  
 126. *Sennikov P. G., Skobeleva S. E., Kuznetsov V. A., Egorochkin A. N., Riviere P., Satgé J., Richelme S.* J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 213.  
 127. *Davis D. D.* Ibid., 1981, v. 206, p. 21.  
 128. *Eaborn C., Hancock A. R., Stanczyk W. A.* Ibid., 1981, v. 218, p. 147.  
 129. *Berwin H.* J. Chem. Commun., 1972, p. 237.  
 130. *Cornish A. J., Eaborn C.* J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1975, p. 874.  
 131. *Cutress N. C., Katritzky A. R., Eaborn C., Walton D. R. M., Topsom R. D.* J. Organometal. Chem., 1972, v. 43, p. 131.  
 132. *Bock H., Alt H.* Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 932.  
 133. *Bock H., Alt H.* Ibid., 1967, B. 79, S. 934.  
 134. *Bock H., Alt H.* Chem. Commun., 1967, p. 1299.  
 135. *Eaborn C.* Ibid., 1972, p. 1255.  
 136. *Ponec R., Chvalovsky V.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1974, v. 39, p. 1185.  
 137. *Bock H., Kaim W., Rohwer H. E.* J. Organometal. Chem., 1977, v. 135, p. C14.  
 138. *Bock H., Kaim W.* Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 3552.  
 139. *Alt H., Bock H., Gerson F., Heinzer J.* Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 933.  
 140. *Hartman G. T., Traylor T. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6147.  
 141. *Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Разуваев Г. А., Скобелева С. Е., Притула Н. А.* Докл. АН СССР, 1974, т. 216, с. 812.  
 142. *Закомодична Т. А., Сеников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Рейхсфельд Б. О.* Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 898.  
 143. *Лопатин М. А., Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А.* Там же, 1981, т. 51, с. 108.  
 144. *Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Скобелева С. Е., Хоршев С. Я., Притула Н. А., Чернышев Е. А.* Там же, 1972, т. 42, с. 904.  
 145. *Kitching W., Smith A. J., Adcock W., Rizvi S. Q. A.* J. Organometal. Chem., 1972, v. 42, p. 373.  
 146. *Adcock W., Gupta B. D., Kitching W.* J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1498.  
 147. *Bullpitt M., Kitching W., Adcock W., Doddrell D.* J. Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. 187.  
 148. *Schraml J., Chvalovsky V., Mägi M., Lippmaa E.* Ibid., 1973, v. 51, p. C5.  
 149. *Лейтес Л. А., Финкельштейн В. Ш., Вдовин В. М., Наметкин Н. С.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1305.  
 150. *Rizvi S. Q. A., Gupta B. D., Adcock W., Doddrell D., Kitching W.* J. Organometal. Chem., 1973, v. 63, p. 67.  
 151. *Adcock W., Rizvi S. Q. A., Kitching W.* J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3657.  
 152. *Rakita P. E., Hoffman M. K., Andrews M. N., Bursey M. M.* J. Organometal. Chem., 1973, v. 49, p. 213.  
 153. *Bullpitt M., Kitching W., Adcock W., Doddrell D.* Ibid., 1976, v. 116, p. 161.  
 154. *Veszpremi T., Ohno K., Harada Y., Nagy J.* Abstr. of Papers of VI Int. Symp. on Organosilicon Chemistry, Budapest, 1981, p. 244.  
 155. *Sakurai H.* J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 261.  
 156. *Hague D. N., Prince R. H.* Proc. Chem. Soc., 1962, p. 300.  
 157. *Hague D. N., Prince R. H.* Chem. Ind., 1964, p. 1492.  
 158. *Gilman H., Atwell W. H., Schwebke G. L.* Ibid., 1964, p. 1063.  
 159. *Gilman H., Atwell W. H., Schwebke G. L.* J. Organometal. Chem., 1964, v. 2, p. 369.  
 160. *Bock H., Alt H., Seidl H.* J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 355.  
 161. *Pitt C. G.* Ibid., 1969, v. 91, p. 6613.  
 162. *Pitt C. G., Carey R. N., Toren E. C.* Ibid., 1972, v. 94, p. 3806.  
 163. *Sakurai H., Kira M.* Ibid., 1974, v. 96, p. 791.  
 164. *Sakurai H., Deguchi S., Yamagata M., Morimoto S., Kira M., Kumada M.* J. Organometal. Chem., 1969, v. 18, p. 285.  
 165. *Brough L. F., West R.* Ibid., 1982, v. 229, p. 113.  
 166. *Sakurai H., Kira M.* J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4879.  
 167. *Травень В. Ф., Уэст Р., Пяткина Т. В., Степанов Б. И.* Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 831.  
 168. *Травень В. Ф., Королев Б. А., Пяткина Т. В., Степанов Б. И.* Там же, 1975, т. 45, с. 954.  
 169. *Эйсмонт М. Ю., Травень В. Ф., Степанов Б. И.* Там же, 1979, т. 49, с. 950.  
 170. *Sakurai H., Tasaka S., Kira M.* J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 9285.  
 171. *Bock H., Ensslin W.* Angew. Chem., 1971, B. 83, S. 435.  
 172. *Traven V. F., West R.* J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6824.  
 173. *Sakurai H., Kira M., Uchida T.* Ibid., 1973, v. 95, p. 6826.  
 174. *Kira M., Watanabe M., Sakurai H.* Ibid., 1977, v. 99, p. 7780.  
 175. *Ustynguk Yu. A., Zakharov P. I., Azizov A. A., Potapov V. K., Pribytkova I. M.* J. Organometal. Chem., 1975, v. 88, p. 37.  
 176. *Bentham T. E., Rankin D. W. H.* Ibid., 1971, v. 30, p. C54.  
 177. *Кулишов В. И., Бокий Н. Г., Прихотько А. Ф., Стручков Ю. Т.* Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 252.  
 178. *Cuthbertson A. F., Glidewell C.* J. Organometal. Chem., 1981, v. 221, p. 19.

179. Dewar M. J. S., Haselbach E., Worley S. D. Proc. Roy. Soc. A, 1970, v. 315, p. 431.
180. Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Савин В. А., Лукевиц Э. Я., Ерчак Н. П. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 107.
181. Musker W. K., School R. L. J. Organometal. Chem., 1971, v. 27, p. 37.
182. Daneshrad A., Eaborn C., Walton D. R. M. Ibid., 1975, v. 85, p. 35.
183. Лопатин М. А., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Пудова О. А., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. Я. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 379.
184. Bock H., Seidl H. J. Chem. Soc., B, 1968, p. 1158.
185. Bock H., Att H. Chem. Ber., 1970, B, 103, S. 1784.
186. Bock H., Ramsey B. G. Angew. Chem., Int. Ed., 1973, v. 12, p. 734.
187. Razuvaev G. A., Egorochkin A. N., Skobeleva S. E., Kuznetsov V. A., Lopatin M. A., Petrov A. A., Zagorodny V. S., Bogorodovsky E. T. J. Organometal. Chem., 1981, v. 222, p. 55.
188. Лукевиц Э. Я., Стуркович Р. Я. Изв. АН Латв. ССР, 1977, № 9, с. 29.
189. Хоршев С. Я., Егорочкин А. Н., Севастьянова Е. И. Химия элементоорганических соединений. Межвузовский сборник. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1980, вып. 8.
190. Bellama J. M., MacDiarmid A. G. J. Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 91.
191. Воронков М. Г., Фешин В. П., Мирнов В. Ф., Михайлянц С. А., Гар Т. К. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2211.
192. Ramsey B. D., Brook A., Bassendale A. R., Bock H. J. Organometal. Chem., 1974, v. 74, p. C41.
193. Brown R. S. Canad. J. Chem., 1975, v. 53, p. 2446.
194. Guimon G., Pfister-Guillouzo G., Faucher A., Mazerolles P., Limouzin Y. J. Organometal. Chem., 1977, v. 131, p. 365.
195. Егоров Ю. П. Теор. эксперим. химия, 1965, т. 1, с. 30.
196. Webster D. E. J. Chem. Soc., 1960, p. 5132.
197. Kawasaki Y., Kawakami K., Tanaka T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 1102.
198. Skobeleva S. E., Egorochkin A. N., Khorshev S. Ya., Ratishnaya S. Kh., Riviere P., Satgé J., Richelme S., Cazes A. J. Organometal. Chem., 1979, v. 182, p. 1.
199. Разуваев Г. А., Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я., Вязанкин Н. С., Миронов В. Ф. Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 100.
200. Mathis-Noel R., Mathis F., Satgé J. Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 676.
201. Egorochkin A. N., Khorshev S. Ya., Sevastyanova E. I., Ratishnaya S. Kh., Satgé J., Riviere P., Barrau J., Richelme S. J. Organometal. Chem., 1978, v. 155, p. 175.
202. Bellama J. M., Evans R. S., Huheey J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7242.
203. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Буров А. И., Хоршев С. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 1279.
204. Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я., Вязанкин Н. С., Чернышева Т. И., Кузьмин О. В. Там же, 1971, с. 544.
205. Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я., Вязанкин Н. С., Чернышева Т. И., Кузьмин О. В. Там же, 1971, с. 776.
206. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Буров А. И., Чернышев Е. А., Савушкина В. И., Табенко Б. М. Химия гетероциклических соед., 1972, с. 911.
207. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Притула Н. А., Чернышева Т. И., Спиридоно-ва Г. К. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 352.
208. Pitt C. G. In: Homatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements/Ed. by A. L. Rheingold, Amsterdam: Elsevier, 1977, p. 203.
209. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Хоршев С. Я., Чернышева Т. И., Кузьмин О. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 1194.
210. Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Разуваев Г. А., Миронов В. Ф., Шелудяков В. Д., Шербинин В. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 376.
211. Moore R. W., Costin C. R. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4910.
212. Hosomi A., Traynor T. G. Ibid., 1975, v. 97, p. 3682.
213. Семин Г. К., Бабушкина Т. А., Якобсон Г. Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972, гл. 6.
214. Lucken E. A. C. J. Chem. Soc., 1959, p. 2954.
215. Whitehead M. A., Jaffe H. H. Theoret. Chim. Acta, 1963, v. 1, p. 209.
216. Semin G. K., Bruchova E. V. Chem. Commun., 1968, p. 605.
217. Бирюков И. П., Воронков М. Г. Изв. АН Латвийской ССР. Сер. хим., 1965, № 1, с. 115.
218. Biryukov I. P., Voronkov M. G. Coll. Czech. Chem. Commun., 1967, v. 32, p. 830.
219. Цветков Е. Н., Семин Г. К., Лобанов Д. И., Кабачник М. И. Теор. и эксперим. химия, 1968, т. 4, с. 452.
220. Семин Г. К., Бабушкина Т. А., Робас В. И., Зуева Г. Я., Кафина М. А., Свергун В. Н. Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях. М.: Наука, 1967, с. 225.
221. Бирюков И. П., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я., Сафин И. А. Теор. эксперим. химия, 1970, т. 6, с. 566.
222. Фешин В. П., Воронков М. Г., Зуева Г. Я., Романенко Л. С., Липатова Г. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, с. 1370.
223. Казаков В. П., Корешков Ю. Д., Брюхова Е. В. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 99.
224. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Хоршев С. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970.
225. Хоршев С. Я., Егорочкин А. Н., Севастьянова Е. И., Корнева С. П. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1795.
226. Egorochkin A. N., Khorshev S. Ya., Ostasheva N. S., Sevastyanova E. I., Satgé J., Riviere P., Barrau J. J. Organometal. Chem., 1976, v. 105, p. 311.

Институт химии Академии наук СССР, Горький