

УДК 541.65+543.422+547.1'3

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЭФФЕКТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ

Егорочкин А. Н.

Рассмотрены основные теоретические и экспериментальные подходы к изучению влияния пространственных эффектов заместителей на свойства органических и элементоорганических соединений. Проанализирована роль этих эффектов при комплексообразовании с участием органических соединений элементов подгруппы кремния и влияние пространственных эффектов на сопряжение в этих соединениях.

Библиография — 238 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1335
II. Общие представления о пространственных эффектах	1339
III. Экспериментальное исследование пространственных эффектов в соединениях элементов подгруппы кремния	1343

I. ВВЕДЕНИЕ

Идея о существенной роли пространственных эффектов в химии, выдвинутая впервые, по-видимому, Мейером [1], к настоящему времени получила широкое развитие не только в стереохимии [2, 3], но и во всех других разделах химии [4—10]. Так, при изучении реакционной способности возможность пространственного сближения реагирующих молекул рассматривается как важнейший фактор, определяющий барьер реакции, т. е. энергию активации [11, 12].

Роль пространственных эффектов не сводится только к изменению реакционной способности соединения за счет регулирования степени экранирования реакционного центра путем варьирования объема заместителей, примыкающих к этому центру. Вторым фактором является стерическое ингибирование резонанса, т. е. частичное или полное нарушение сопряжения в молекуле (а следовательно, и изменение ее реакционной способности) при введении объемистых заместителей в молекулу. Такие заместители препятствуют пространственному расположению атомных фрагментов, необходимому для сопряжения их друг с другом. Как первый [2, 3, 7, 4, 13, 14], так и второй [15, 16] факторы достаточно подробно рассмотрены для органических соединений. Для элементоорганических соединений фактический материал не столь обширен и обобщен в меньшей мере, хотя имеются обзоры по химии производных фосфора [17, 18], кремния [19—22]. Вместе с тем, в элементоорганической химии по сравнению с соединениями углерода пространственные эффекты играют более разностороннюю роль. Выделим три аспекта влияния пространственных эффектов: на реакционную способность, на комплексообразующую способность и на сопряжение в элементоорганических соединениях.

1. Влияние пространственных эффектов на реакционную способность

Элементоорганические и особенно полиэлемтоорганические соединения, содержащие цепочки гетероатомов, имеют полярные и высокополяризуемые химические связи. Поэтому такие соединения, хотя они вполне стабильны в термодинамическом отношении, отличаются повышенной (по сравнению с органическими соединениями) реакционной способностью. Реакционная способность элементоорганических соединений изменяется в очень широких пределах не только под влиянием ин-

дуктивного и резонансного эффектов, но также (а иногда — преимущественно) за счет стерического блокирования реакционных центров заместителями большого объема. В литературе, в том числе обзорной [6, 8, 10, 19, 20, 22, 23], имеется много наглядных примеров взаимосвязи реакционной способности элементоорганических соединений и пространственных эффектов заместителей. В настоящем обзоре приведены лишь отдельные данные по влиянию пространственных эффектов на реакционную способность, в частности, рассмотрены работы по направленному снижению реакционной способности элементоорганических соединений.

Так, например, термическая устойчивость соединений $(R_3Sn)_2Hg$ существенно увеличивается при переходе от низших алкильных к фенильным и в еще большей мере к обладающим большими стерическими эффектами триметилсиллилметильным [24] заместителям. Подобным образом, при замене CH_3 на C_6H_5 и C_6F_5 , сопровождающейся усилением экранирования атома ртути, уменьшается реакционная способность и повышается термическая стабильность соединений $(R_3Ge)_2Hg$ [25]. Резкое повышение термической устойчивости происходит при переходе от $[(C_6H_5)_3Ge]_2M$ ($M=Hg, Cd$) к $(C_6H_5)_3Ge-M[Ge(C_6H_5)_3]Ni \cdot (\eta^5-C_5H_5)-M-[Ge(C_6H_5)_3]Ni(\eta^5-C_5H_5)-M-Ge(C_6H_5)_3$, атомы M в котором полностью экранированы лигандами [25, 26]. Еще одним примером влияния пространственных эффектов, но уже не на реакционную способность, а на саму возможность существования соединений, явился синтез производных $Mes_2Si=SiMes_2$, где Mes — мезитил [27, 28] и $[(CH_3)_3Si=C(OSi(CH_3)_3)]R$, где $R=CAIk_3$, 1-адамантил [29, 30] с двойными связями у атома кремния. Несмотря на отсутствие теоретических запретов для их существования, соединения подобного типа до работ [27—30] не были выделены при нормальных условиях как стабильные образования, а с помощью физических методов были зафиксированы лишь в низкотемпературных матрицах или допускалось их образование в качестве интермедиатов в реакциях (см., например, [31]). Несомненно, что наряду с электронными эффектами заместителей важное значение для стабилизации двойной связи у атома кремния имеют пространственные эффекты объемистых мезитильных, адамантильных, третбутильных и других заместителей.

2. Влияние пространственных эффектов на комплексообразующую способность

При переходе от органических соединений к элементоорганическим существенно расширяются возможности образования комплексов донорно-акцепторного типа (ДА-комплексов). Если для производных углерода R_3C-X (X — ненасыщенная группировка типа арильной, алкенильной, нафтильной и т. д.) преимущественно образуются комплексы с электроноакцепторами за счет электроно-донорных свойств фрагментов X [32, 33], то для элементоорганических соединений весьма характерны еще два вида ДА-комплексов [34—37]. Это комплексы с увеличенным координационным числом центрального элемента, а также ДА-комплексы, при образовании которых в роли носителя электронодонорных свойств выступают связи элемент — углерод с низкими потенциалами ионизации.

Анализ закономерностей образования этих трех видов ДА-комплексов показывает, что во многих случаях пространственные эффекты играют большую роль при комплексообразовании. В общем случае для элементоорганических соединений вида $R_n\mathcal{E}$ (R — алкильная группа или карбофункциональный заместитель, n — степень окисления центрального элемента \mathcal{E}) пространственная доступность атома \mathcal{E} определяется не только размерами R , но также размером \mathcal{E} и длиной связи $\mathcal{E}-R$, т. е. расстоянием от объемистой группировки R до реакционного центра \mathcal{E} . Подобным образом, если в комплексообразовании с каким-либо акцеп-

тором элементоорганическое соединение $R_{n-1} \text{Э} - \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ участвует как электронодонор за счет фрагмента $\text{Э} - \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, то и в этом случае при

образовании ДА-комплекса необходимо учитывать как размеры данного фрагмента, так и пространственные эффекты заместителей R у атома Э. Наконец, в соединениях подгруппы кремния $R_{n-1} \text{Э} - \text{X}$, которые при $n=4$ изоструктурны производным углерода $R_3\text{C} - \text{X}$ пространственные эффекты $R_3\text{Э}$ - и $R_3\text{C}$ -заместителей, по-видимому, не влияют на образование ДА-комплексов между ненасыщенными группировками X и молекулами-акцепторами (тетрацианэтилен, иод и т. п.) [38, 39].

Для соединений с несколькими элементоорганическими заместителями большого объема у ненасыщенной группировки X (например, в бензольном кольце или у двойной связи) влияние пространственных эффектов заместителей становится соизмеримым или даже преобладающим над их индуктивным и резонансным влиянием [40—42]. Характерной особенностью ДА-комплексов, вытекающей как из теоретического рассмотрения методами квантовой химии, так и из экспериментальных данных (см. обзоры [13, 32—34]), является сближение донорного и акцепторного центров взаимодействующих молекул в комплексе на оптимальное для ДА-взаимодействия расстояние, величина которого зависит от природы данных центров. Введение заместителей большого объема в молекулы, составляющие ДА-комплекс, может по чисто стерическим причинам воспрепятствовать такому сближению. Это стерическое «ингибирование» ДА-взаимодействия отражается на спектральных и термодинамических характеристиках комплексов [10, 43].

Необходимо подчеркнуть, что пространственные эффекты заместителей в молекулах донора или акцептора носят при комплексообразовании в известной мере условный характер. Действительно, при повышении стерической доступности взаимодействующего центра в молекуле донора (акцептора) уменьшаются пространственные затруднения при образовании ДА-комплекса с молекулой-акцептором (донором), даже если последний содержит несколько заместителей большого объема.

В качестве примера можно привести станилацетилены $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{R}_n\text{SnC} \equiv \text{CR}$ с объемистыми заместителями R (трет-бутильные и др.), которые могут затруднять образование ДА-комплексов по тройной связи [44]. При образовании комплексов с молекулярным иодом указанные пространственные эффекты отчетливо проявляются и усиливаются при накоплении R в молекуле. В противоположность этому, образованию водородной связи с фенолом заместители R совершенно не препятствуют, т. е. в ДА-комплексах этого типа станилацетилены не проявляют признаков стерически затрудненных систем. Приведенный пример подчеркивает сложность интерпретации экспериментальных данных для выяснения закономерностей влияния пространственных эффектов, так как последние в ряде случаев проявляются как свойство не отдельно донора и акцептора, а ДА-комплекса в целом.

Вообще говоря, стерические затруднения при образовании комплекса предопределены пространственным строением исходных молекул донора и акцептора. Поэтому, даже если донорный (акцепторный) центр стерически блокирован заместителями большого объема, а акцепторный (донорный) центр отличается большой пространственной доступностью, то свойства ДА-комплекса в целом могут быть такими же, как у системы, в которой стерические затруднения при комплексообразовании отсутствуют.

Другим фактором, тесно связанным с уже рассмотренным осложнением интерпретации пространственных эффектов, является возможное изменение донорных или акцепторных свойств исходных компонентов ДА-комплекса за счет стерических эффектов варьируемых заместителей в их молекулах. Как известно, особенно в органической химии [2, 4, 7, 13, 15, 45], введение заместителей большого объема может

повлечь за собой ослабление электронных внутримолекулярных взаимодействий в молекулах-партнерах комплекса. Если при этом затрагивается донорный или акцепторный центр компонентов ДА-комплекса, то наряду с чисто стерическими затруднениями при сближении центров возможны вторичные осложнения, влияющие через пространственные эффекты в исходных соединениях на донорно-акцепторные свойства таких взаимодействующих центров.

Уже из приведенного краткого перечисления осложнений, вносимых стерическими эффектами в процесс комплексообразования, следует, что рассмотрение этих эффектов для элементоорганических соединений в целом представляет собой весьма обширную и разноплановую проблему. Целесообразно рассмотреть сначала влияние пространственных эффектов для более узкого круга объектов, выступающих в роли модельных систем. Это органические соединения элементов подгруппы кремния, которые давно используют в качестве модельных для решения важнейших вопросов элементоорганической химии [42, 46, 47]. На примере этих систем в литературе наглядно показана важная роль пространственных эффектов и эффектов сопряжения в элементоорганической химии.

3. Влияние пространственных эффектов на сопряжение

Проблема взаимосвязи пространственных и резонансных эффектов в элементоорганических соединениях имеет важное самостоятельное значение. Действительно, эффекты сопряжения в элементоорганической химии отличаются большим разнообразием, чем в химии углерода. Наряду с резонансными эффектами, характерными для органических соединений, в элементоорганических производных резко возрастает роль сверхсопряжения (σ, π -; σ, σ -; σ, p -сопряжение) [42] и возникает эффект сопряжения, принципиально невозможный для соединений углерода, — так называемое $(p-d)\pi$ -взаимодействие, которое традиционно связывается с наличием вакантных nd -орбиталей у центральных элементов Э [46, 47].

Сравнительно давно показано [48, 49], а впоследствии неоднократно подтверждено с помощью различных методов, в том числе спектроскопических (и, в частности, для соединений элементов подгруппы кремния [42, 46]), что между различными эффектами сопряжения наблюдается глубокая аналогия. Поэтому как для распространенных в органической химии резонансных взаимодействий типа π, π -; p, π -сопряжения, так и в случае существенно более специфичных для элементоорганических соединений эффектов сверхсопряжения величина эффекта зависит от пространственного расположения взаимодействующих орбиталей [42]. Например, степень σ, π -сопряжения (наиболее изученной разновидности сверхсопряжения) можно регулировать в широких пределах путем варьирования стереоэлектронного состояния молекулы [23, 42, 50, 51]. Наличие или отсутствие сильного резонансного эффекта σ, π -сопряжения, соизмеримого по величине с типичным p, π -сопряжением в органических соединениях, в ряде случаев кардинально изменяет реакционную способность [48, 49, 52].

Без анализа роли пространственных эффектов невозможно рассмотрение особенностей другого специфичного для элементоорганических соединений IVb группы резонансного эффекта — $(p-d)\pi$ -взаимодействия. Более подробно стерические эффекты при таком взаимодействии рассматриваются ниже. Здесь же отметим, что $(p-d)\pi$ -взаимодействие в силу особенностей геометрии d -орбиталей [47, 53, 54] менее чувствительно к стерическим факторам, чем σ, π -сопряжение. Тем не менее, при наличии у центрального атома Э (с вакантными nd -орбиталями) нескольких заместителей X (с неподеленными p -электронными парами) суммарный эффект $(p-d)\pi$ -взаимодействия в молекуле за счет чисто пространственных эффектов, задающих условия перекрывания взаимодействующих p_π - и d_π -орбиталей, существенно меньше, чем можно было

бы ожидать в предположении об аддитивности вкладов от каждой из связей Э—Х [47, 53—55].

Таким образом, между пространственным строением элементоорганических соединений, стерическими эффектами заместителей в их молекулах и резонансными внутримолекулярными взаимодействиями существует тесная взаимосвязь. Рассмотрение особенностей этой взаимосвязи для модельных соединений элементов подгруппы кремния — вторая задача настоящего обзора.

В литературе накоплен значительный материал, посвященный изучению зависимости от пространственных факторов как комплексообразующей способности органических соединений элементов подгруппы кремния, так и эффектов сопряжения в этих соединениях. Несмотря на это, обе задачи обзора актуальны, так как имеющиеся данные систематизированы недостаточно, часто противоречивы, выводы ряда работ неоднозначны, иногда мало доказательны. Довольно сложным является важный вопрос о надежности данных работ, посвященных анализу того, в какой мере электронодонорные свойства органических соединений элементов IVб группы ослабляются из-за пространственных эффектов заместителей. Поэтому выяснению корректности и обоснованности литературных данных в обзоре уделено особое внимание.

II. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЭФФЕКТАХ

Цель данного раздела обзора — сформулировать общие представления о пространственных эффектах заместителей, вытекающие из обобщающих работ [3—5, 7, 8, 13, 15—17, 43, 56—59] и других принципиально важных публикаций.

Одно из ключевых положений, как подчеркнуто в [7], состоит в том, что совокупность явлений, объединяемых термином «пространственные эффекты заместителей», следует рассматривать как частный случай более общей проблемы, являющейся предметом конформационного анализа [60]. Поэтому количественный теоретический подход к изучению пространственных эффектов должен базироваться на достижениях теории конформационного анализа, т. е. на квантовохимических расчетах полной энергии молекулы как функции углов вращения, что дает возможность установить наиболее устойчивую конформацию.

В конформационном анализе накоплены и систематизированы экспериментальные данные о потенциальных барьерах внутреннего вращения и о разности свободных энергий конформеров. Исторический обзор этих работ приведен в [16, 56, 58], а обобщения современных данных для нескольких тысяч соединений содержатся в [3, 16, 58, 59]. Во многих случаях связь величин барьеров вращения с электронными и пространственными эффектами проявляется весьма отчетливо. Так, барьеры внутреннего вращения для производных этана (3—20 ккал/моль) выше, чем для самого этана (3 ккал/моль), и обнаруживают тенденцию к возрастанию при увеличении объема заместителей у атомов углерода.

Пространственное удаление групп, испытывающих свободное вращение, при увеличении длины соединяющей их химической связи снижает барьер внутреннего вращения, что следует, например, из сопоставления величин барьеров для Cl_3CCl_3 , $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$ и $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$ (соответственно ~ 11 ; 4,5 и ~ 1 ккал/моль); на это указывает также то, что значение свободной энергии активации внутреннего вращения для $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{HSiSiH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (13,7 ккал/моль [61]) существенно меньше, чем для $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{HCC}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (23 ккал/моль [62]), а также соотношение величин дипольных моментов молекул для производных этана и дисилана [63].

В соединениях элементов IVб группы вида $\text{Э}(\text{CH}_3)_4$ увеличение объема атома Э в ряду C, Si, Ge, Sn приводит к понижению барьера внутреннего вращения от $\sim 4,5$ до 2; 1,5 и < 1 ккал/моль соответственно [61].

Важные данные получены при изучении барьеров внутреннего вращения для производных бензола. Практически равный нулю барьер

вращения метильной группы в толуоле существенно возрастает при переходе к $C_6H_5SiH_3$, что указывает на повышение кратности связи кремний—фенил за счет ($p-d$) π -взаимодействия [64]. В системах $Ag-X-Ag$ ($X=O, CO$ и т. д.), а также в *орто*-дизамещенных бифенилах по стерическим причинам реализуются структуры с «пропеллерным» разворотом ароматических колец, несмотря на то, что наиболее благоприятной для сопряжения была бы плоская форма молекулы. Характерно, что при увеличении размера *орто*-заместителей в галогензамещенных бифенилах двугранный угол закономерно возрастает.

В обобщающей литературе (см., например, [3, 16, 58, 59]) приводятся сводные данные по барьерам внутреннего вращения и в иных типах органических соединений. Так, например, для сложных эфиров

$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$ установлено, что различие в энергиях *цис*- и *транс*-изомеров,

возникающих при вращении вокруг связи $C-O$, возрастает при увеличении размеров заместителей R и R' . Вместе с тем из литературных данных следует, что часто не удается обнаружить столь очевидную и наглядную связь между величинами потенциальных барьеров внутреннего вращения и разности энергий конформеров и особенностями молекулярной структуры и, в частности, пространственным влиянием заместителей. Поэтому в конформационном анализе наряду с экспериментальными исследованиями развиваются расчетные эмпирические, а также квантовохимические полуэмпирические и неэмпирические методы.

В эмпирических методах молекулу рассматривают как систему взаимодействующих атомов [58]. При этом различают пять разных вкладов в потенциальную энергию молекулы, учитывающих энергию невалентных взаимодействий между атомами, а также влияние деформаций углов, связей и электростатический вклад при таких взаимодействиях. Хотя эмпирические методы и позволяют получить важные в практическом отношении оценки потенциальных барьеров внутреннего вращения, не прибегая к весьма сложным расчетам, ясного понимания природы барьера эмпирические методы не дают [65].

Повышения степени надежности расчетов величин барьеров вращения и разности энергий конформеров удается достичь при применении полуэмпирических квантомеханических методов. Оценка возможностей полуэмпирических методов приведена в работах [58, 65]. Оказалось, что несмотря на важность получаемой информации (например, для оценки барьеров вращения в ряду соединений родственной структуры), эти методы имеют ограниченную применимость, так как они включают ряд эмпирически определяемых параметров. Зависимость получаемого результата от удачности выбранных параметров снижает объективность полуэмпирических методов. Поэтому в последнее время для расчетов потенциальных барьеров внутреннего вращения и полной энергии молекулы как функции углов вращения все большее развитие получают неэмпирические квантовохимические методы *ab initio* [65]. По-видимому, теоретические основы конформационного анализа должны быть разработаны в ходе систематических исследований основных классов соединений неэмпирическими методами. Пока, однако, эта задача весьма далека от своего решения, причинами чего являются, в частности, большая стоимость таких расчетов даже для молекул средних размеров, недостаточная эффективность программ для вычислительных машин, необходимость использования более быстродействующих машин для расчета достаточно сложных молекул [65]. Применение методов *ab initio* пока не привело к полному пониманию природы барьеров внутреннего вращения. Но на ряде примеров показано, что для наиболее устойчивой конформации молекулы связь, вокруг которой происходит внутреннее вращение, характеризуется наибольшей величиной электронной плотности, т. е. обладает максимальной прочностью [65—67].

Рассмотрим некоторые расчетные квантово-химические данные для кремнийорганических молекул. Неэмпирические расчеты, выполненные в различных базисах, позволили установить существенно меньший барьер инверсии у атома азота в молекуле H_3SiNH_3 , чем в молекуле аммиака, и повышенную кратность связи кремний—азот за счет $(p-d)\pi$ -взаимодействия [68]; подтвердили ковалентный характер связи кремний—кислород при изменении в широких пределах угла $Si-O-Si$ в дисилоксановом фрагменте [69]; выявили предпочтительность неплоской структуры 5-силилциклопентадиена (по-видимому, вследствие сверхсопряжения) в отличие от его углеродного аналога [70].

Более широко полуэмпирические расчеты кремнийорганических соединений применяются с использованием нескольких вариантов нулевого дифференциального перекрывания — методы ППДП, ЧПДП. Как уже отмечалось выше, качество полуэмпирических расчетов зависит от того, насколько обоснованно (или удачно) выбраны параметры расчета. Типичный пример — попытки воспроизвести в расчетах экспериментально установленную плоскую структуру трисилиламина $(H_3Si)_3N$. По данным [69], согласно расчетам и эксперимента получено лишь в одном [71] из нескольких вариантов расчета. Барьер вращения в трисилилаmine оказывается по расчетным данным [72] завышенным. Необходимость критичного подхода к данным полуэмпирических расчетов следует, в частности, из того факта, что одна из важнейших особенностей кремнийорганических соединений — степень $(p-d)\pi$ -взаимодействия (например, в связи кремний—азот) — зависит от геометрии молекулы [71, 73]. Поэтому неточные сведения о геометрии, полученные из расчетов, могут приводить к неверным выводам о степени значимости такого взаимодействия.

Из полуэмпирических расчетов следует, что изменение конформации молекулы $H_3SiOSiH_3$, сопровождающееся вариацией угла $Si-O-Si$, вызывает не только изменение энергии высшей занятой молекулярной орбитали, но также обращение порядка орбиталей [74].

Методом ППДП/2 установлено, что невалентные взаимодействия $Hal \cdots Hal$ резко ослабевают при переходе от CF_4 и CCl_4 к их кремниевым аналогам [75] и к другим фтор- и хлорсиланам [76, 77]. Для более сложных молекул метилсиланов и метилфторсиланов полуэмпирические расчеты [78—80] дают согласующуюся с экспериментом конформацию, но оказываются мало пригодными для оценки барьеров вращения.

Конформационная разнородность полисиланов Si_nH_{2n+2} , которая косвенно подтверждается экспериментом, следует из расчетов методом ППДП [81]. Расчеты указывают также на явную предпочтительность геометрии триметилбензилсилана, которая наиболее благоприятна для сверхсопряжения [82]. По расчетным данным [83], минимум полной энергии молекул триметилсилилпроизводных анилина достигается при такой геометрии, когда одна метильная группа находится в плоскости ароматического кольца.

Таким образом, с учетом сделанных выше замечаний о применимости и точности квантовохимических методов, следует отметить их важную роль в создании теории конформационного анализа, т. е. в конечном итоге и в решении проблемы влияния пространственных эффектов на химические свойства. Вместе с тем ограниченный объем литературного материала не позволяет в настоящее время сделать достаточно однозначные выводы о роли пространственных эффектов в органической химии; явно недостаточно полученных данных для элементоорганических соединений.

Наряду с рассмотренными выше путями изучения роли пространственных эффектов независимое развитие получил совершенно иной подход, предложенный Ингольдом и Тафтом [7, 9, 14]. Подход основан на предположении (подкрепленном впоследствии теоретическими соображениями [7]) о возможности представить изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) реакции или активации в виде суммы независи-

мых друг от друга составляющих $\Delta G = \Delta G_I + \Delta G_R + \Delta G_S$, которые отражают влияние индуктивного (I), резонансного (R), стерического (S) эффектов. Этот принцип линейности свободных энергий выполняется для огромного числа химических процессов (а также при корреляции многих физических свойств [84]), и среди них можно выбрать такие, в которых влияние одного из эффектов на ΔG доминирует. Процессом, в котором преобладающее влияние оказывают стерические эффекты ($\Delta G = \Delta G_S$), является, в частности, кислотный гидролиз эфиров XCH_2COOR . Логарифмы констант скоростей гидролиза, пропорциональные величинам ΔG , зависят от стерических констант E_s варьируемых заместителей X [14]:

$$\lg \left(\frac{k}{k_0} \right) = \delta E_s$$

где k и k_0 — соответственно константы скоростей кислотного гидролиза замещенного (XCH_2COOR) и незамещенного (CH_3COOR) эфира, а δ — константа, зависящая от типа реакционной серии (природы R). Принимая для водорода $E_s = 0$, были получены стерические параметры E_s для большого числа заместителей [14, 84]. Хотя в литературе приводятся теоретические доводы [85] в пользу того, что константы E_s характеризуют только стерический эффект, вслед за основополагающей публикацией [14] появилась серия работ, авторы которых, с одной стороны, проанализировали возможность наличия составляющей сверхсопряжения в E_s [7, 45, 86, 87], а с другой стороны, рассмотрели физический смысл E_s и оценили корректность экспериментальных методов определения E_s [45, 88, 89]. В итоге не было получено однозначных выводов о роли сверхсопряжения, вклад которого в E_s зависит от типа изучаемых соединений [45] и в ряде случаев, по-видимому, весьма невелик [87].

Анализ наиболее тщательно определенных значений E_s (для 107 заместителей) показывает [45], что для простых симметричных группировок X значения E_s линейно связаны с величинами $v_x = r_x - r_H$ [89], представляющими собой разности ван-дер-ваальсовых радиусов атома X и атома водорода. Но для несимметричных группировок большого объема и сложной пространственной конфигурации типа $\text{CR}'\text{R}''\text{R}'''$ с неодинаковыми заместителями отсутствует простая корреляция между экспериментально определенными E_s и величинами v_x . Величины v_x для таких группировок могут иметь не одно значение, а, по крайней мере, два — минимальное и максимальное [88], причем ни в одном случае не наблюдается [45] соответствия между вычисленными и экспериментальными значениями E_s . Еще большие трудности возникают при переходе от алифатических к ароматическим соединениям, орто-эффект заместителей в которых невозможно [90] объяснить только чисто стерическими факторами. Так, не удалось применить параметр E_s для характеристики стерических эффектов в производных циклогексана [91].

При переходе к элементоорганическим соединениям неуниверсальность параметра E_s , который характеризует в общем (с учетом сделанных выше замечаний об очень сложных заместителях) размер заместителя, становится еще более очевидной. Действительно, в этих соединениях в первую очередь необходимо учитывать уже не просто размер заместителя, т. е. параметры v_x или E_s (хотя и они для многих элементоорганических заместителей неизвестны), а удаленность заместителя от реакционного центра. Между тем расстояние от объемного заместителя до реакционного центра может меняться в широких пределах как за счет изменения длины химической связи между ними при варьировании центрального элемента, так и вследствие возможного пространственного сближения заместителя и реакционного центра, если даже они и разделены несколькими связями. При этом один только размер заместителя в общем случае не определяет стерическую ситуацию и возможность ее охарактеризовать параметрами типа E_s , v_x , представляется в исключительных случаях.

Для оценки стерических эффектов в подобных сложных случаях предложено два метода. В методе конусных углов [17, 92], развитом на примере соединений типа $Ni(PR_3)_4$, учитывается изменение размера объемистого лиганда PR_3 в зависимости от типа R . Это изменение характеризуется углом в плоскости, причем расстояние от PR_3 до реакционного центра — атома никеля принимают неизменным. В более совершенном методе телесных углов [25, 26, 93] пространственное экранирование центрального элемента Э в $ЭR_n$ оценивается суммой n телесных углов с вершиной при атоме Э, заполняемых заместителями R . Метод телесных углов можно применить также для оценки экранирования атомных фрагментов, например, отдельной химической связи, остальной частью молекулы [25, 26, 93]. Этот метод использован, в частности, для оценки стерической доступности донорного центра, локализованного преимущественно на атоме вольфрама, при образовании молекулярных комплексов с участием производных *бис*(циклопентадиенил)вольфрамдигалогенидов [94]. Близкая по физическому смыслу к методу телесных углов стерическая модель предложена в [95].

Таким образом, невозможно предложить набор универсальных констант, характеризующих пространственные эффекты. Из методов оценки роли стерических эффектов в молекуле и особенно в рядах соединений с закономерно варьируемыми заместителями наиболее перспективным представляется метод телесных углов. Использование этого метода, однако, требует применения ЭВМ и сведений (иногда точных) о геометрии молекул.

Как задача физической элементоорганической химии, проблема пространственных эффектов может быть поставлена в виде выделения из общего изменения энергии Гиббса составляющей, обусловленной влиянием стерических факторов. Несмотря на возникающие при этом ограничения и трудности, рассмотренные выше, именно этот подход используется в большинстве работ.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЭФФЕКТОВ В СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ

1. Пространственные эффекты при комплексообразовании

Материал данного раздела классифицирован по типам фрагментов Э — X (Э — элемент подгруппы кремния, X — заместитель).

а) Соединения с фрагментами Э — элемент V группы

Пространственные эффекты оказывают большое влияние на свойства углеродных аналогов этих соединений — аминов [2, 5, 13, 58]. Так, например, третичные алкиламины имеют аномально низкую основность из-за стерических эффектов заместителей у атома азота [96]. Для первичных, вторичных и третичных аминов наблюдается [96] линейная зависимость величин индуктивных констант σ^* заместителей от основности. Точки, отвечающие соединениям с заместителями большого объема, испытывают закономерные отклонения от этих прямых. Другой характерный пример — резкое возрастание основности ароматических аминов при увеличении объема двух алкильных групп R у атома азота. Основность атома азота повышается за счет стерического ингибирования p, π -сопряжения между ароматической π -системой и заместителем NR_2 , который не занимает наиболее благоприятного для сопряжения положения, так как это положение запрещено из-за сильных пространственных контактов между R и *орто*-атомами водорода ароматического кольца [97].

Существенное влияние стерические факторы оказывают и на свойства соединений со связью кремний — азот. Длина этой связи (1,71—1,76 Å [98]) меньше суммы (1,80 Å) ковалентных радиусов атомов кремния и азота с поправкой на ионность связи [99]. Укорочение связи Si—N обычно связывают с влиянием эффекта ($p-d$) π -взаимодействия [46], повышающего кратность этой связи. Однако определенный вклад вносят и стерические факторы, что следует из увеличения длины

связи кремний — азот (в скобках, Å) при замене метильной группы большей по объему силильной в ряду (в скобках приведены значения длин связей Si—N в Å): $N(CH_3)_2SiH_3$ (1,715), $N(CH_3)(SiH_3)_2$ (1,726), $N(SiH_3)_3$ (1,734); при замене силильной группы триметилсилильной в рядах: $NH(SiH_3)_2$ (1,725), $NH[Si(CH_3)_3]_2$ (1,738) и $N(SiH_3)_3$ (1,734), $N[Si(CH_3)_3]_3$ (1,760); при замене атома водорода элементоорганическим заместителем X при переходе от $NH[Si(CH_3)_3]_2$ к $NX[Si(CH_3)_3]_2$ [98]. Вместе с тем, барьер внутреннего вращения групп SiH_3 в $N(CH_3)(SiH_3)_2$ (3,3 ккал/моль) выше, чем в $N(CH_3)_2SiH_3$ (1,5 ккал/моль), что (наряду со стерическими факторами) свидетельствует, по мнению авторов [100], о более сильном вкладе ($p-d$) π -взаимодействий в связь Si—N в первом из соединений. Стерические эффекты объемистых триметилсилильных групп приводят к возникновению достаточно высокого барьера вращения вокруг связи N—N в катион-радикале $[(CH_3)_3Si]_2N^{\pm}N[Si(CH_3)_3]_2$ [101].

Возможность пространственного сближения атомов кремния и азота с образованием между ними донорно-акцепторной связи, как в силатранах, регулируется не только электронными, но и стерическими эффектами заместителей R и R' у этих атомов в соединениях типа $R_2Si(OCH_2CH_2)_2NR'$ [102—104]. Заместители большого объема вызывают увеличение длины (т. е. ослабление) донорно-акцепторной связи. Так, при переходе от R'=H к CH_3 и $C(CH_3)_3$ расстояние Si—N возрастает от 2,30 до 2,68 и 3,16 Å соответственно.

Анализ факторов, определяющих пространственное строение германов $RGe(OCH_2CH_2)_3N$, также привел авторов работы [105] к выводу о том, что степень трансаннулярного взаимодействия между атомами азота и германия зависит не только от электронных, но и от стерических эффектов заместителей R.

Представления о внутримолекулярных координационных взаимодействиях между атомами Э и X (где X имеет неподеленную электронную пару), подобных наблюдающимся в силатранах и родственных им производных, привлекались также для объяснения физических свойств соединений более простого строения, например, соединений с фрагментами типа $Si(CH_3)_nX$ [106]. Наряду с электронными эффектами заместителей у атомов Э и X величина внутримолекулярной координации (осуществляющейся, по-видимому, по механизму ($p-d$) σ -взаимодействия [106]) регулируется также пространственными факторами, как показано в [107] для $X=N$ (и будет рассмотрено ниже для других X).

Столь же очевидно влияние стерических эффектов и при образовании межмолекулярных комплексов с участием соединений с фрагментами Э—N. Пространственные эффекты играют существенную роль как в реакциях винилсиланов с аминами [108], так и при образовании комплексов с акцептором $SnCl_4$ [109]. Энтальпия реакции комплексообразования с $SnCl_4$ определяется не только электронными эффектами заместителей, связанных с фрагментами Si—N, но и стерическими факторами, на что указывает понижение ΔH при наличии заместителей большого объема у атома азота. Характерно отсутствие заметных стерических эффектов при протонировании тех же соединений, т. е. при резком понижении возможных пространственных затруднений, создаваемых акцептором донорно-акцепторного комплекса.

При систематических исследованиях электронодонорной способности при образовании водородной связи соединений с группировками Si—N [110—114], Ge—N [110, 112, 114, 115], Sn—N [110, 116, 117], начиная с первых работ [110, 111], отмечалось возможное влияние не только электронных, но и стерических эффектов заместителей, присоединенных к этим группировкам. При изучении Н-связи типа

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Э} - \text{N} \dots \text{H} - \text{N} \diagdown \end{array}$
при
 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Э} - \text{N} \dots \text{D} - \text{C} \diagdown \end{array}$
с пирролом или дейтерохлороформом методом ИК-спектроскопии в качестве количественной меры электронодонорной способности рассматривали параметр $\Delta\nu$ — сдвиг

частоты валентного колебания неассоциированного пиррола или дейтерохлороформа при образовании водородной связи. Величина этого параметра, по крайней мере в рядах однотипных соединений, пропорциональна ΔH и ΔG реакции образования Н-связи [118].

Стерическое экранирование донорного центра (атома азота) тремя заместителями должно сопровождаться понижением значений $\Delta\nu$, ΔH , а следовательно, и электронодонорной способности соединений. Поэтому для получения информации о донорно-акцепторных свойствах заместителей $R_3\dot{E}$ ($E = C, Si, Ge, Sn$) в соединениях $(R_3\dot{E})_nNR'_{3-n}$ (а именно эта задача была среди основных в работах [110—117]) необходимы сведения о влиянии стерических эффектов на величину $\Delta\nu$.

Для некоторых соединений с фрагментами $\dot{E}-N$ такие сведения получены методом корреляционного анализа в [117], где наряду с элементоорганическими аминами рассмотрен также широкий ряд органических аминов. Среди последних имеются соединения, для которых параметр $\Delta\nu$ (сдвиг частоты $\nu(C-D)$ в ИК-спектре дейтерохлороформа при образовании Н-связи $\begin{array}{c} \diagup \\ N \dots D-C \diagdown \end{array}$, линейно зависит от суммы

индуктивных констант σ^* трех заместителей у атома азота, что свидетельствует о практическом отсутствии стерических эффектов при образовании Н-комплекса. Стерические эффекты незначительны как для соединений $AlkN(CH_3)_2$, так и для $(CH_3)_3\dot{E}N(CH_3)_2$ ($E = Si, Ge, Sn$). Однако при переходе к соединениям с фрагментами $N(C_2H_5)_2$ и $N[Sn(CH_3)_3]_2$ пространственные затруднения, создаваемые заместителями у атома азота, препятствуют образованию Н-комплекса и обуславливают понижение значений $\Delta\nu$ [117]. О повышении роли стерических эффектов при накоплении заместителей вида $(CH_3)_3\dot{E}$ ($E = C, Si, Sn$) у элемента V группы свидетельствуют также данные ЯМР-спектроскопии для соединений $(C_2H_5)_{3-n}P[\dot{E}(CH_3)_3]_n$ [119]. Из этих данных следует, что аномалии (с точки зрения донорно-акцепторных свойств заместителей) в изменении химических сдвигов возрастают при увеличении n .

б) Соединения с фрагментами \dot{E} — элемент VI группы

Значения валентных углов $Si-O-C$ и $Si-O-Si$ известны для большого числа кремнийорганических соединений (см., например, обзорные работы [120—122]). Если допустить, что величины этих углов определяются влиянием только электронных факторов заместителей у атомов кремния и углерода, а стерические эффекты не играют заметной роли, то возникает ряд противоречий. Так, при переходе от $(CH_3)_3O$ (угол $C-O-C$ равен $111^\circ 43'$ [123]) к Alk_3SiOCH_3 [120] ($Alk = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$) и H_3SiOCH_3 [124] угол $Si-O-C$ увеличивается до $117-123^\circ$, а в случае $Alk_3SiOC(CH_3)_3$ составляет $127 \pm 3^\circ$ [120]. Подобным образом, при переходе от $CH_3OC_6H_5$ к $Alk_3SiOC_6H_5$ угол возрастает от 121° до 140° [120].

Несомненно, что основной причиной больших значений углов $Si-O-C$ по сравнению с $C-O-C$ являются электронные эффекты сильных заместителей, т. е. акцепторные свойства групп $SiAlk_3$ по сравнению с донорными свойствами заместителей CH_3 или $CalK_3$. Однако и стерические эффекты являются значимыми [120], что особенно наглядно проявляется в дисилоксанах $R_3SiOSiR_3$. Последовательный переход от $R = CH_3$ к H, Cl и F в соответствии с усилением акцепторных свойств R в этом ряду сопровождается некоторым сокращением расстояния $Si-O$ (соответственно 1,63; 1,63; 1,59 и 1,58 Å) и существенным увеличением валентного угла $Si-O-Si$ — от $130 \pm 10^\circ$ [125] до 144° [126], 146° [127] и 156° [128].

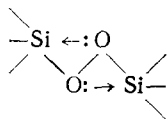
Вопреки ожидаемому на основании сравнительно близких значений электроотрицательности атома водорода, фенильной и винильной групп углы $Si-O-Si$ в гексафенилдисилоксане [129, 130], гексавинилдиси-

доксане [131], а также в $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_3\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [131] равны 180° . По-видимому, основной причиной линейного строения дисилоксанового фрагмента является большой объем заместителей, а эффекты упаковки не оказывают определяющего влияния [130], хотя, по мнению авторов работы [131], и вносят вклад в увеличение угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

Ряд примеров влияния стерических эффектов на строение органосилоксанов приведен в обзоре рентгеноструктурных данных [122]. Стерические эффекты двух $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -заместителей большого объема, находящихся в *орто*-положении бензольного кольца, приводят к затруднению свободного вращения вокруг связи $\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$, что проявляется в изменении как значений дипольных моментов [132], так и спектров ЯМР [133]. Внутримолекулярные координационные взаимодействия между атомами Э и О, не связанными непосредственной химической связью, хорошо известны для элементоорганических соединений.

Однако, как следует из обзоров ранних работ [106, 134], для соединений кремния данные по внутримолекулярной координации отличаются противоречивостью. Известно [46, 55], что при увеличении эффективного положительного заряда на Э, а также при переходе от $\text{Э}=\text{Si}$ к Ge и Sn энергия координационных связей возрастает. Поэтому для соединений с фрагментами типа SiF_3 , $\text{SiF}_2(\text{CH}_3)$, $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$ [135, 136], а также для производных германия и тем более олова [105, 106, 137] наличие внутримолекулярных взаимодействий не подлежит сомнению.

Анализ литературных данных показывает, что на координационные взаимодействия между атомами Э и О (так же, как и на внутримолекулярную координацию между Э и N) влияют стерические эффекты заместителей, связанных с донорным и акцепторным центрами молекулы. Весьма наглядно это проявляется для кремнийорганических пероксидов с фрагментом



в которых внутримолекулярная координация приводит к понижению электронодонорной способности атомов кислорода из-за участия этих атомов не только в $(p-d)\pi$ -взаимодействии с соседним атомом кремния, но и во внутримолекулярном взаимодействии с более удаленным атомом кремния. При наличии у атомов кремния алкильных заместителей большого объема внутримолекулярная координация нарушается, а электронодонорная способность атомов кислорода возрастает. Это проявляется, в частности, в резком увеличении значений $\Delta\nu(\text{O}-\text{H})$ при образовании Н-комплексов $\text{O} \cdots \text{HO}-$ с фенолом [138].

Длина внутримолекулярной координационной связи $\text{Ge} \leftarrow \text{O}$ в соединениях с фрагментами $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{GeCl}_3$ изменяется от $\sim 2,1$

до $3,2 \text{ \AA}$ [105]. Наряду с межмолекулярными взаимодействиями, влияние которых на длину координационной связи рассматривается в [105], энергия этой связи, по-видимому, определяется также влиянием заместителей на геометрию образующихся пятичленных циклов, т. е. стерическими факторами. Изучение термодинамических и кинетических параметров внутримолекулярной металлаторпной перегруппировки (1,5-сдвиг R_3Ge -группы между двумя атомами кислорода в $\text{R}_3\text{GeOC}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{O}$) показало, что на образование координационной связи между атомами германия и кислорода CO -группы влияют стерические эффекты заместителей R [139].

Очень наглядно стерические эффекты заместителей проявляются при образовании межмолекулярных комплексов соединениями с силоксановой связью или дисилоксановой группировкой [121]. Так, уже

сравнительно давно [140] при изучении методами дипольных моментов, ИК-спектроскопии, калориметрии и криоскопии комплексов SnCl_4 с алкоксисиланами $\text{Si}(\text{OR})_4$ и $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ установлено понижение теплоты реакции комплексообразования с увеличением длины алкильного заместителя R и степени его разветвления. Комплексообразующая способность понижается также и при усилении стерических эффектов заместителей у атома кремния, как следует из данных, полученных при изучении комплексов SnCl_4 с $(\text{R}_3\text{SiO})_3\text{PO}$ [141].

Если соединения, содержащие силоксановые связи, мало склонны к автоассоциации [121], то для родственных соединений олова и свинца образование межмолекулярных ассоциатов является весьма характерной особенностью, а влияние стерических эффектов заместителей при этом проявляется очень ярко. Так, по данным спектроскопии ЯМР, на ядрах олова соединения типа $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOAlk}$ при комнатной температуре являются мономерами с тетраэдрическим атомом олова [142], тогда как производные $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OAlk})_2$ мономерны только лишь при $\text{Alk} = \text{втор-}\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9$, препятствующих димеризации из-за стерических факторов. Замена в мономерном $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ бутильной группы в OC_4H_9 -фрагментах на низшие алкильные радикалы приводит к уменьшению стерических затруднений, и соединения становятся ассоциированными, а атом олова — гексакоординированным [142]. Заместители R и R' большого объема препятствуют ассоциации карбоксилатов олова $\text{R}_3\text{SnOCOR}'$ [143], а при $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ соединения являются мономерными также и в случае $\text{R}' = \text{H}$ или CH_3 [144, 145]. Обычно производные свинца R_3PbX (где X — имеет неподеленные электронные пары) сильно ассоциированы, но при наличии заместителей большого объема соединение (например, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [146]) существует в мономерной форме.

Наиболее систематизированная информация по влиянию электронных и стерических эффектов заместителей у связи $\text{Э}—\text{O}$, относящаяся, главным образом, к соединениям кремния, получена при изучении водородной связи с различными электроноакцепторами методами ИК- и ПМР-спектроскопии [121] (хотя сведения о пространственных эффектах получены и при анализе ИК-спектров индивидуальных силоксанов [147]).

Для соединений $\text{R}_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$, $\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ и $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$ наблюдаются отдельные корреляционные прямые типа $\Delta\nu = \Delta\nu_0 + a\Sigma\sigma^*$, связывающие значения $\Delta\nu$ (сдвиг частоты $\nu(\text{O}—\text{H})$ фенола в ИК-спектре при образовании H-связи с изучаемыми соединениями) с суммой индуктивных констант σ^* заместителей у атома кремния [148, 149]. Однако более тщательный анализ значений параметра $\Delta\nu$ [150, 151], а также данные работы [152] и выводы авторов [121] свидетельствуют о влиянии на электронодонорные свойства соединений со связью $\text{Si}—\text{O}$ не только индуктивного эффекта, но также и стерических эффектов заместителей, связанных с атомами кремния и кислорода. Так, например, при переходе от соединений $\text{X}(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$ к $\text{X}(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}(\text{CH}_3)_3$ (X — различные органические заместители) электронодонорная способность не возрастает (что следовало бы ожидать на основании индуктивного эффекта), а понижается [151, 152].

Накопление заместителей большого объема у атомов фрагмента $\text{Si}—\text{O}$ или $\text{Ge}—\text{O}$ приводит к тому, что пространственная доступность атома кислорода этих фрагментов, как электронодонорного центра при образовании H-связи, становится зависимой от размера и геометрии партнера по H-комплексу. Поэтому варьирование акцептора H-связи (фенол, пиррол, дейтерохлороформ) позволяет выявить те электронодоноры, комплексообразование с участием которых осложнено стерическими затруднениями. Такие затруднения наблюдаются, в частности, при образовании H-комплексов с пирролом соединениями типа $(\text{CH}_3)_3\text{ЭOЭ}(\text{CH}_3)_3$, где $\text{Э} = \text{C}, \text{Si}$ [151], а также $\text{Ge}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ и $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ [153].

При создании еще более сильных пространственных затруднений у атома кислорода, например, при переходе к соединениям типа $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$, по ИК-спектрам не удается зарегистрировать Н-комплексы с фенолом, координированным по атому кислорода фрагмента $Si-O-Si$ [154], несмотря на, казалось бы, весьма благоприятную конфигурацию этого фрагмента (угол между тяжелыми атомами равен 180°) [129, 130].

Хотя пространственные затруднения при образовании Н-комплексов алкоксисиланов с дейтерохлороформом, по-видимому, меньше, чем в случае пиррола [151, 153], методом ЯМР 1H выявлены стерические эффекты и в комплексах с хлороформом [121, 155, 156]. Изменение химического сдвига в спектре ЯМР 1H хлороформа при образовании Н-связи с $(CH_3)_3SiOAlk$ зависит как от индуктивных, так и от стерических (E_s) констант алкильных заместителей, а пространственные затруднения возрастают при увеличении n в $(CH_3)_{4-n}Si(OC_2H_5)_n$ [156].

Еще одним наглядным примером проявления стерических эффектов при образовании Н-комплексов с фенолом может служить сравнительно высокая электронодонорная способность циклотрисилоксанов $(R_2SiO)_3$ по сравнению с соединениями линейного строения или содержащими циклы большего размера. В напряженных циклических трисилоксанах к увеличению электронодонорной способности атомов кислорода приводит как повышенная пространственная доступность этих атомов при образовании Н-связи, так и более слабое ($p-d$) π -взаимодействие в связях кремний—кислород [157]. Заместители большого объема у атома кремния понижают способность силанолов с фрагментами $Si-O-H$ к образованию межмолекулярных Н-связей [158].

Высокая эффективность метода ЯМР-спектроскопии для изучения стерических эффектов (например, в соединениях типа $(CH_3)_3SiOAlk$ [159]) была недавно еще раз продемонстрирована при систематическом исследовании алкоксисиланов методами ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{29}Si и ^{17}O [160—162]. При этом установлено, что в моно-, ди-, три- и тетраалкоксисиланах химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР определяются совместным влиянием индуктивного и стерического эффектов заместителей. Роль стерического эффекта возрастает при увеличении числа алкоксигрупп у атома кремния, в соответствии с рассмотренными выше данными других методов исследования. Пространственные эффекты оказывают влияние также и на химические сдвиги в спектрах ЯМР алкоксигерманов [161, 163]. В соединениях с фрагментами $(CH_3)_3Si-O-C\equiv C$, по данным ЯМР [164], пространственные эффекты триметилсилильной группы приводят к предпочтительности таких конформаций, в которых понижается сопряжение между атомом кислорода и двойной связью.

в) Соединения с фрагментами Э — элемент VII группы

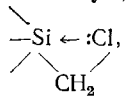
В литературе имеются ограниченные сведения о влиянии стерических эффектов на комплексообразующую способность и физические свойства соединений с такими фрагментами. При изучении водородной связи с фенолом в соединениях типа $R_3\dot{E}-Cl\cdots H-O-C_6H_5$ и $R_3\dot{E}CH_2Cl\cdots H-O-C_6H_5$ методом ИК-спектроскопии не обнаружено [165] аномалий, которые не могли бы быть объяснены электронными эффектами заместителей у атома хлора и требовали бы учета стерических эффектов. Отсюда, однако, не следует, что пространственные эффекты совершенно отсутствуют в соединениях рассматриваемого типа, так как тщательный анализ спектров ПМР производных вида $(n-C_3H_7)_3\dot{E}Cl$, где $\dot{E} = Si, Ge, Sn$, свидетельствует о наличии стерических затруднений для свободного вращения вокруг связей $C-\dot{E}$, возрастающих в ряду $Sn < Ge < Si$ [166].

Свободное вращение вокруг связи $Si-C$ затруднено и в $[(CH_3)_3C]_3SiX$, причем барьер возрастает от 6 до 8,5 ккал/моль при увеличении размера X в ряду $H < Cl < Br < I$ [167]. Имеются указания

на зависимость комплексообразующей способности соединений R_nSiCl_{4-n} ($R=CH_3, C_2H_5, n=0-4$) по отношению к ацетону от объема заместителей у атома кремния [168].

Заметное влияние пространственные эффекты оказывают на внутримолекулярную координацию между атомами кремния и хлора, не связанными непосредственной химической связью, в соединениях с фрагментами $SiCH_2Cl$ [106]. Подобные внутримолекулярные взаимодействия, как уже частично рассмотрено выше, усиливаются при увеличении атомного номера элемента Э, а также при повышении его эффективного положительного заряда. Поэтому в условиях, близких к наиболее благоприятным, например, в случае $Cl_3SnCH_2CH_2Cl$ [169], наличие координационной связи доказано прямыми экспериментами. В соединениях кремния подобная связь является достаточно прочной лишь при наличии трех акцепторов — атомов фтора у атома кремния [135], а при замене атомов фтора метильными группами энтальпия образования координационной связи понижается [135], и для $(CH_3)_2(ClCH_2)SiH$ составляет только ~ 1 ккал/моль [170].

Вместе с тем, слабые координационные взаимодействия в соединениях с фрагментами $\Theta-CH_2Cl$ ($\Theta=Si, Ge$) [171, 172] обнаруживают отчетливую зависимость как от электронных [170—172], так и от стерических эффектов [171] заместителей у атома Э. Так, при переходе от Alk_2HSiCH_2Cl к $AlkH_2SiCH_2Cl$, т. е. при замене алкильной группы меньшим по размеру атомом водорода, количество молекул, координи-

рованных посредством внутримолекулярной связи , увеличивается примерно в 1,5 раза [171].

г) Соединения с фрагментами Э—Ar

Данные рентгеноструктурных исследований указывают на заметные стерические эффекты в тетраарильных производных элементов подгруппы кремния. Так, в тетрафенилсилане, по-видимому, из-за пространственных затруднений, создаваемых четырьмя заместителями у атома кремния, длина связи $Si-C$ (1,872 Å [173]) больше, чем в фенилсилане (1,843 Å) [174]). Стерические затруднения у центрального атома усиливаются при введении метильных групп в *орто*-положение бензольного кольца. Так, при переходе от тетрафенилгермана к тетра(*о*-толил)герману длина связи $Ge-C$ возрастает от 1,957 Å до 1,966 Å [175, 176], а в соответствующих производных олова длина связи $Sn-C$ увеличивается от 2,144 Å до 2,160 Å [177].

Наблюдаются также аномальные значения валентных углов при центральном атоме. Эти аномалии особенно выражены для мезитильных производных, в которых ароматические кольца содержат два метильных *орто*-заместителя. Углы между связями $Mes-\Theta-Mes$ в соединениях $Mes_3\Theta H$ для $\Theta=C, Si, Ge$ (где Mes — мезитил) соответственно равны 118,3°, 116,0° и 115,5°, т. е. возрастают при уменьшении атомного номера Э и усилении стерических затруднений у атома Э [30, 178]. Минимальному стерическому напряжению отвечает такая конформация, когда мезитильные заместители располагаются у атомов кремния и германия пропеллерообразно [179]. Величины барьеров внутреннего вращения вокруг связей $\Theta-Mes$ в $Mes_3\Theta H$, равные для $\Theta=Si, Ge, Sn$ соответственно 8,3; 6,0 и 3,1 ккал/моль, по-видимому, согласуются с предположением о преимущественном вкладе в эти величины стерических взаимодействий *орто*-заместителей в соседних ароматических кольцах [179] (см. также [180, 181]).

Рассмотренные аномалии, наблюдающиеся для мезитильных производных, отчетливо проявляются в их ИК-спектрах. Так, весьма необычны значения частоты и интенсивности валентных колебаний связей $\Theta-H$ ($\Theta=Si, Ge$) в ИК-спектрах $Mes_3\Theta H$ [182]. Для подавляющего большинства заместителей R в $R_3\Theta H$ форма колебаний связи $\Theta-H$

сохраняется неизменной, а заместители R влияют на частоту и интенсивность этого высокохарактеристичного колебания только посредством своих электронных эффектов. Сильные пространственные затруднения в мезитильных производных приводят как к нарушению формы данного колебания, так и к изменению условий для ($p-d$)-взаимодействия атома Э с ароматическим кольцом [182]. В результате частота и интенсивность колебания связи Э—Н зависит уже не только от электронных эффектов, причем эти аномалии сильнее выражены для производных кремния по сравнению с производными германия.

Из данных ЯМР для соединений Ar_3ER , где R — различные органические заместители, и Ar_4E , где $E = Si, Ge, Sn$ следует, что энергия активации внутримолекулярного вращения арильных групп определяется как наличием *орто*-заместителей в ароматических кольцах, так и размером атома Э [183]. Стерические эффекты в соединениях подобного типа накладывают существенный отпечаток и на реакционную способность. Так, замещение брома в бромидах триарилгерманов и триарилстаннатов с метильными заместителями в *о*-положении в меньшей степени стерически ингибируется в оловоорганических соединениях вследствие большего размера атома олова по сравнению с атомом германия [184].

Уже сравнительно давно [43] установлено, что накопление в ароматическом кольце органических заместителей большого объема существенно изменяет термодинамические характеристики комплексов с переносом заряда производных бензола даже с такими сравнительно небольшими по размеру молекулами акцепторов как иод и хлористый иод.

В частности, это проявляется в резком уменьшении константы равновесия реакции комплексообразования 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола и в еще большей степени — гексаэтилбензола по сравнению с менее стерически затрудненными алкилбензолами. Изменение энтропии при образовании комплекса гексаэтилбензол — иод, как и константа равновесия, имеет заниженное значение. По-видимому, акцептор не преодолевает стерического барьера, создаваемого объемистыми заместителями, и находится на таком расстоянии от донора, которое больше оптимального для донорно-акцепторного взаимодействия [43].

Следует отметить, что константа равновесия более чувствительна к стерическим эффектам, чем, например, частота полосы переноса заряда $\nu_{пз}$ в УФ-спектре комплекса. По этой причине в ряду соединений $C_6H_5CH_2\cdots_n[Si(CH_3)_3]_n$ ($n=1-3$) в значениях $\nu_{пз}$ не обнаруживается аномалий, связанных со стерическими факторами, а константа равновесия при увеличении n (т. е. размера заместителя в кольце) уменьшается [185]. Однако при увеличении числа *трет*-бутильных или триметилсилильных заместителей в кольце, когда роль пространственных эффектов возрастает, аномалии появляются и в значениях $\nu_{пз}$. Это проявляется, в частности, в уменьшении электронодонорной способности замещенных фенолов, содержащих такие группы, при образовании комплексов с тетрацианэтиленом [186].

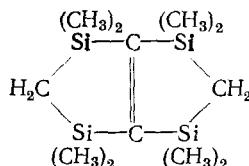
Понижение электронодонорной способности, как и уменьшение констант комплексообразования, связано (в случае молекулы производного бензола с заместителями большого объема) с невозможностью реализации потенциальных донорных свойств из-за стерических препятствий сближению с молекулой акцептора на расстояние, оптимальное для электронных взаимодействий в комплексе. Превышение реально достигаемого (по стерическим условиям) расстояния над оптимальным формально можно представить как понижение электронодонорной способности. По этой причине в УФ-спектрах комплексов с тетрацианэтиленом производных фенола с двумя или тремя заместителями большого объема типа $C(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_3$, $Ge(CH_3)_3$, частота $\nu_{пз}$ перестает удовлетворительно коррелировать с σ^+ -константами заместителей [186, 187]. Это указывает на то, что при комплексообразовании важны как электронные, так и стерические эффекты в случае таких соединений. При введении в молекулу фенола заместителей большого объема

(в орто-положения к гидроксильной группе) из-за стерических препятствий снижается электроноакцепторная способность соединения при образовании водородной связи с тетрагидрофураном [186].

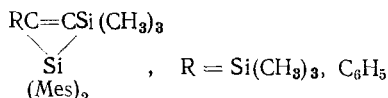
Весьма наглядные результаты дает еще один метод оценки стерических эффектов заместителей в производных бензола, основанный на анализе корреляционных зависимостей между потенциалами ионизации (I_D), которые характеризуют энергию ВЗМО, и частотами полос переноса заряда $\nu_{\text{пз}}$ в УФ-спектрах комплексов этих производных с тетрацианэтиленом [188]. Из общей теории [32] комплексов с переносом заряда следует, что между I_D и $\nu_{\text{пз}}$ должна существовать линейная зависимость; это неоднократно подтверждалось экспериментально [39], особенно для соединений родственного строения [189]. Однако при увеличении числа элементоорганических заместителей в молекуле бензола линейная зависимость I_D от $\nu_{\text{пз}}$ перестает выполняться. Так, для соединений $\text{C}_6\text{H}_{6-(m+n)}(\text{CH}_3)_m[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_n$ ($m+n=1\div 6$) точки на графике, отвечающие гексазамещенным видам $\text{C}_6[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_6$, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_4[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$, а также соединению $\text{C}_6\text{H}_2[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$, отклоняются от линейного соотношения между I_D и $\nu_{\text{пз}}$ в сторону больших значений $\nu_{\text{пз}}$, т. е. донорная способность снижается из-за стерических препятствий для комплексообразования с тетрацианэтиленом.

Согласно данным о потенциалах ионизации стерически перегруженных производных бензола [188], пространственные затруднения оказывают влияние также на эффекты сопряжения заместителей с кольцом; эти результаты рассмотрены в следующей главе данного обзора.

Ряд аномалий наблюдается также в свойствах стерически перегруженных производных этилена [20, 42]. Так, напряжение цикла вызывает в соединении



удлинение кратной связи и изменение значения валентных углов [190]. Накопление заместителей большого объема у связи $\text{C}=\text{C}$ сопровождается не только удлинением, но и скручиванием этой связи. Так, в $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ [191] и в еще более стерически перегруженном соединении $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ [192] длина связи $\text{C}=\text{C}$ и угол скручивания составляют 1,368 Å; $\sim 30^\circ$ и 1,370 Å; $\sim 50^\circ$ соответственно. Резкое понижение реакционной способности силациклопропенов



обусловлено наличием в молекуле двух мезитильных заместителей большого объема [193, 194]. Следует отметить, что электронные факторы также оказывают влияние на стабильность соединений этого типа [195—197].

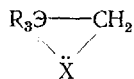
- д) Центральный атом Э как акцепторный центр и связь Э—С как донорный центр при комплексообразовании

В отличие от соединений углерода для производных элементов подгруппы кремния весьма характерно комплексообразование по центральному атому Э [6, 8, 34, 46, 55, 106]. При комплексообразовании такого типа атом Э выступает в качестве ν -акцептора, по-видимому, за счет своих вакантных nd -орбиталей [47, 55]. Возможность реализации потенциальных ν -акцепторных свойств (определяемых природой

атома Э и электронными эффектами связанных с ним заместителей) зависит также от стерического экранирования атома Э этими заместителями и от пространственной ситуации у донорного центра молекулы-донора. В отсутствие осложняющего влияния стерических эффектов ν -акцепторная способность возрастает при увеличении атомного номера Э (при переходе от Si к Ge, Sn и Pb) и при повышении эффективного положительного заряда на Э, что обеспечивается присоединением к атому Э электроноакцепторных заместителей [155, 106]. Влияние стерических эффектов проявляется как в нарушении этих закономерностей комплексообразования, так и в аномальных значениях термодинамических характеристик комплексов.

Хотя комплексообразующая способность соединений кремния минимальна среди всех производных элементов Э, методом ИК-спектроскопии установлено [198], что даже триэтилсилан сольватируется специфически электронодонорными растворителями и при этом заметно проявляются стерические эффекты. Эти эффекты меньше для кислородсодержащих растворителей, чем для азотсодержащих, в которых донорный центр (атом азота) сильнее экранирован заместителями. При переходе от триэтилсилана к триэтилгерману сольватация усиливается, а стерические эффекты при образовании донорно-акцепторных комплексов практически не изменяются [198].

Характерно, что, судя по ИК-спектрам, между образованием сольватных комплексов $R_3\text{Э}\cdots L$, где L — электронодонорный растворитель [198], и рассмотренной выше внутримолекулярной координацией типа



[106, 170—172] наблюдается достаточно глубокая аналогия, в том числе и с точки зрения стерических эффектов Э и заместителей R, связанных с L, при комплексообразовании. Кроме того, хорошо известна [170—172, 199] конкуренция между этими двумя типами комплексов. Вероятно, с увеличением донорной способности L или при повышении концентрации L в растворах внутримолекулярная координация разрушается, а концентрация сольватов $R_3(\text{XCH}_2)\text{Э}\cdots L$ возрастает; однако роль стерических эффектов при этом изучена пока недостаточно.

Другой вид одновременного комплексообразования по двум возможным путям известен для фенильных производных кремния и германия [200—202]. Эти соединения по отношению к молекулярному кислороду могут проявлять как π -донорные (за счет ароматических колец), так и ν -акцепторные свойства по атому Э (Si, Ge). В фенильных производных кремния, как показано методом низкотемпературного тушения люминесценции, реализуется только их π -донорная способность, а стерические эффекты при этом несущественны. Фенильные производные германия выступают в комплексах с молекулярным кислородом и как π -доноры, и как ν -акцепторы. Во втором случае константа равновесия реакции комплексообразования сильно зависит от стерических эффектов заместителей, связанных с атомом германия. Она возрастает, например, при переходе от $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ к $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeH}_3$ более чем в 20 раз [200, 202], хотя эти соединения имеют близкую π -донорную способность и, видимо, одинаковый эффективный заряд на атоме германия.

По сравнению с соединениями кремния и германия производные олова обладают более выраженными ν -акцепторными свойствами; кроме того, для них характерна более высокая чувствительность этих свойств к влиянию заместителей у центрального атома. Поэтому при изучении донорно-акцепторных комплексов с участием соединений олова получена весьма наглядная информация о стерических эффектах в молекулах донора и акцептора. Так, при калориметрических исследованиях комплексов $\text{Alk}_{4-n}\text{SnCl}_n$ с различными N- и O-донорами установлено увеличение энтальпии реакции комплексообразования (т. е. прочности донорно-акцепторной связи) при увеличении n [203].

Вместе с тем наблюдается существенная зависимость ΔH и состава комплекса от стерических затруднений в молекуле донора [203]. С донорами, степень стерической затрудненности которых высока, например, с $(C_4H_9)_3N$, даже наиболее сильный акцептор $SnCl_4$ образует комплексы с соотношением донор : акцептор, равным 1 : 1 (а не 2 : 1) [203]. Очень сильное влияние стерические эффекты алкильных групп в тетраалкилстанныах оказывают при образовании комплексов с молекулярным кислородом [204], иодом [205–208] и тетрацианэтиленом [37]. Уже на примере сравнительно слабых комплексов с молекулярным кислородом методом низкотемпературного тушения люминесценции установлено, что константа равновесия реакции комплексообразования понижается при увеличении размера алкильного радикала тетраалкилстанныах Alk_4Sn , а ряду $CH_3 > n-C_4H_9 > n-C_5H_{11}$ [204].

Для более сильных комплексов с переносом заряда с иодом и тетрацианэтиленом (акцепторы), когда в качестве донора выступает связь $Sn-C$ со сравнительно низким потенциалом ионизации (8,2–9,7 эВ [37]), влияние стерических эффектов исследовано весьма тщательно. При этом показано, что сопоставление данных по потенциалам ионизации соединений Alk_4Sn , полученных методом фотоэлектронной спектроскопии, и по УФ-спектров комплексов этих соединений с иодом [205–207] и тетрацианэтиленом [37] позволяет провести количественную оценку величины стерических эффектов алкильных групп у атома олова.

В этих работах установлено также, что стерические эффекты оказывают влияние не только на величину константы равновесия реакции образования комплекса с переносом заряда [206], но и на константы скорости дальнейшего процесса, например, реакции внедрения тетрацианэтилена по связи олово – углерод в Alk_4Sn [37]. При этом как при образовании комплекса, так и при последующей его реакции характер влияния пространственных эффектов качественно не изменяется. В обоих случаях эти эффекты усиливаются при изменении алкильных групп в ряду $CH_3 \ll C_2H_5 < \text{изо-}C_3H_7 < \text{изо-}C_4H_9 < \text{трет-}C_4H_9$; тетраэнопентилолова, в котором центральный атом в наибольшей степени экранирован заместителями большого объема, в отличие от других тетраалкилстанныах, не реагирует с тетрацианэтиленом [37]. Напротив, увеличение размеров центрального атома при переходе к соединениям свинца и возрастание межатомного расстояния $\Delta-S$ должно понижать стерические затруднения, что и наблюдается для комплексов $(CH_3)_{4-n}(C_2H_5)_nPb$ с тетрацианэтиленом [37].

Для комплексообразования тетраалкилстанныах с иодом, осложненного стерическими эффектами алкильных групп большого размера, константы равновесия сравнительно невелики [207]. Значения констант резко возрастают при образовании комплексов с переносом заряда между иодом (акцептором) и Alk_3SnX , где $X=Br, I$ (донорами) [209]. В этом случае, в противоположность тетраалкилстанныах, в качестве донорного центра при комплексообразовании выступает не связь олово – углерод, а, по-видимому, атом галогена X [209, 210].

Следует ожидать, что в комплексах с участием тетраалкильных производных кремния или германия, а также соединений с фрагментами кремний – кремний, германий – германий в качестве доноров, роль стерических эффектов будет увеличена по сравнению с тетраалкилстанныах и дистанныах. Однако систематические исследования такого рода не проводились, а имеется лишь фрагментарный фактический материал по спектрам комплексов [39, 211]. Заметно стерические эффекты проявляются в циклических полисиланах [212, 213]. Так, имеющий весьма длинноволновую полосу электронного перехода и очень низкий потенциал ионизации полисилан $[(CH_3)_3C(CH_3)_4Si]_n$ тем не менее устойчив к окислению. Необычные свойства этого соединения обусловлены не только электронными, но и пространственными эффектами четырех трет-бутильных заместителей [212, 213].

Аномально большая длина связей Si—Si и Si—C наблюдается в циклотрисиланах $(R_2Si)_3$ с заместителями R большого объема: 2,6-диметилфенилом [214], неопентилом [215], *трет*-бутилом [216].

Важная информация о стерических взаимодействиях между сильным заместителем и насыщенными циклическими системами [217], в том числе сильно напряженными производными силациклопропана [218], получена методом ЯМР ^{29}Si .

2. Влияние пространственных эффектов на сопряжение в соединениях элементов подгруппы кремния

Как показано выше, наличие заместителей большого объема в молекулах донора и/или акцептора оказывает существенное влияние на спектральные и термодинамические характеристики ДА-комплексов.

Стерические факторы могут влиять на донорный и акцепторный центры комплекса путем регулирования степени сближения этих центров при комплексообразовании, в результате чего потенциальная комплексообразующая способность оказывается реализованной не полностью. Кроме того, стерические эффекты могут изменить электронные внутримолекулярные взаимодействия уже в исходных молекулах донора или акцептора. В качестве примера можно привести стерическое ингибирование сопряжения [2, 4, 13] или, наоборот, обеспечение благоприятных условий для сопряжения [42] в молекуле. Хорошо известные для органических соединений [2, 4, 7, 13, 15, 45], эти явления наблюдаются и в элементоорганической химии [42].

Рассмотрим влияние пространственных факторов на весьма специфичные, в частности, для соединений элементов подгруппы кремния эффекты $(p-d)\pi$ -взаимодействия и сверхсопряжения. Проблема $(p-d)\pi$ -взаимодействия с участием вакантных nd -орбиталей атомов Э подробно рассмотрена в [46, 47, 53–55]. Из этих работ следует, что хорошо изученные экспериментально π -акцепторные свойства атомов Э по отношению к связанным с ними непосредственной химической связью заместителям X (атом с неподеленными электронными парами или α,β -ненасыщенный углеводородный радикал) можно интерпретировать как $(p-d)\pi$ -взаимодействие в фрагментах Э—X за счет частичного переноса электронной плотности от атома X на вакантные nd -орбитали атома Э. При этом связь Э—X приобретает частично двойной характер, а степень двоевязанности зависит от соотношения донорных свойств атома X и акцепторных свойств атома Э. В свою очередь соотношение донорно-акцепторных свойств партнеров связи Э—X зависит от других заместителей, присоединенных к данной связи.

С точки зрения влияния стереоэлектронных факторов на $(p-d)\pi$ -взаимодействие можно рассмотреть два различных случая. Первый случай — соединения типа R_3EX , в которых заместители R не способны к образованию $(p-d)\pi$ -связей с Э, т. е. молекула имеет единственный заместитель X, вступающий в $(p-d)\pi$ -взаимодействие с Э. В этом случае на примерах $Et=Si$ [219] и Ge [220] показано, что относительная способность заместителей X к образованию $(p-d)\pi$ -связей с Э определяется исключительно величинами резонансных констант σ_R [46], характеризующих сопряжение этих заместителей с бензольным кольцом и двойной или тройной связью [221]. Это еще раз подтверждает давно установленную [49] глубокую аналогию между эффектами сопряжения в органических и элементоорганических системах, а также широкую применимость констант σ_R как количественной меры этих эффектов.

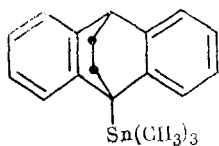
Второй случай — соединения типа R_2EX_2 , R_3EX , EX_4 , с несколькими заместителями X, вступающими в $(p-d)\pi$ -взаимодействие с атомом Э. В таких соединениях (по сравнению с производными R_3EX) на величину $(p-d)\pi$ -взаимодействия в молекуле влияют два дополнительных фактора — эффективный заряд на Э, который зависит от индуктивного и мезомерного эффектов X, и величина интеграла перекрывания взаимодействующих p_π - и d_π -орбиталей атомов X и Э. Сложная ситуация,

возникающая при $(p-d)$ -взаимодействии атома Э с несколькими атомами X, связана, в частности, с невозможностью по стерическим причинам столь же сильного взаимодействия Э с каждым из нескольких X, как с единственным X в молекуле. Действительно, различие между валентными углами в молекуле ($\sim 109,5^\circ$) и углами между векторами максимальной интенсивности d_π -орбиталей (90°) приводит к тому, что взаимодействие Э с несколькими X происходит при такой ориентации d_π -орбиталей, которая не обеспечивает максимальных значений интегралов перекрывания $p_\pi-d_\pi$ -типа ни в одной из связей Э—X [53]. Это является одной из двух причин (вторая причина — изменение эффективного заряда на атоме Э под влиянием X) неаддитивной зависимости суммарного эффекта $(p-d)$ -π-взаимодействия в молекуле от числа заместителей X, связанных с Э. Так, например, групповые интегралы перекрывания фрагмента ЭX₂ связаны с двухцентровыми интегралами (s) связей Э—X соотношением $S = (4/3)^{1/2} s$ [53].

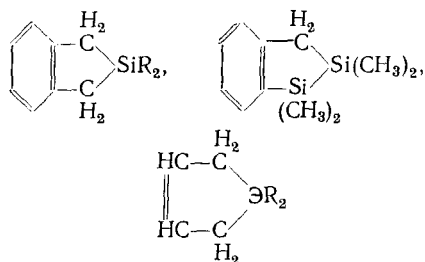
Анализ зависимости частот высокохарактеристичных валентных колебаний связей Э—Н в ИК-спектрах производных $\text{AlkX}_2\text{ЭН}$, где Э = Si [222] и Ge [220], от электронных эффектов заместителей показал, что только с учетом приведенного выше соотношения между групповыми и двухцентровыми интегралами из спектральных данных можно получить информацию о влиянии чисто электронных факторов на прочность $(p-d)$ -π-связей в фрагментах ЭX₂. В частности, был получен важный вывод об увеличении степени $(p-d)$ -π-взаимодействия при повышении эффективного положительного заряда на центральном атоме Э (Si, Ge) [220, 222].

В еще большей мере, чем $(p-d)$ -π-взаимодействие, влиянию стереоэлектронных факторов подвержен резонансный эффект сверхсопряжения и, в частности, его наиболее изученная разновидность — σ,π-сопряжение [42]. Путем направленного изменения геометрии молекулы можно обеспечить практически любое пространственное расположение взаимодействующих по механизму σ,π-сопряжения орбиталей, а следовательно и достигнуть как максимального проявления эффекта, так и любых его промежуточных значений вплоть до полного отсутствия. Столь широкие возможности варьирования величины эффекта объясняются следующими особенностями σ,π-сопряжения. Наибольшую величину σ,π-сопряжение имеет при максимальном перекрывании π-орбитали связи Э—С с π-орбиталью группы С=С или Ag в соединениях с фрагментами Э—С—С=С или Э—С—Ag. Такое перекрывание достигается в том случае, если связь Э—С и ось π-орбитали располагаются копланарно, т. е. угол Э—С—С составляет 90° . На примере бензильных и аллильных производных ртути однозначно установлена близость угла Hg—С—С к 90° [223–225]. Для таких же производных элементов подгруппы кремния спектральные исследования тоже убедительно свидетельствуют в пользу подобных значений угла Э—С—С [51, 226, 227], хотя прямые рентгеноструктурные измерения и не проводились.

Детальный анализ [42] факторов, определяющих величину эффекта σ,π-сопряжения, показал, что в $\text{R}_3\text{Э—CH}_2\text{—X}$, где X — это α,β-ненасыщенный заместитель, рассматриваемое сопряжение усиливается при повышении донорной способности R и акцепторной способности X, при увеличении атомного номера Э, а также при наличии положительного заряда на π-орбитали заместителя X. Эти же факторы регулируют величину σ,π-сопряжения и в соединениях более сложного строения, в которых геометрия молекулы позволяет обеспечить приближение угла Э—С—С к 90° ; при иных конформациях молекул σ,π-сопряжение нарушается. Так, для [51] и соответствующего ртутьорганического соедине-



ния [228] (см. также [229]) жесткое закрепление связи Sn—C в узловой плоскости π -системы приводит к полному нарушению σ, π -сопряжения. По этим же причинам σ, π -сопряжение отсутствует в соединениях, содержащих циклы плоского строения [230–233]:



Характерно, что увеличение размера циклов, сопровождающееся их конформационной нежесткостью, приводит к образованию таких конформаций, в которых возникают стерически благоприятные условия для σ, π -сопряжения (подробнее см. в [42], а для органополисианов также в [234]). Весьма важная информация о закономерностях σ, π -сопряжения получена для «стерически перегруженных» [40, 188, 235, 236] производных бензола $C_6H_{6-n}[CH_2Si(CH_3)_3]_n$.

При увеличении числа (n) заместителей большого объема нарушаются требования, необходимые для обеспечения максимально благоприятных условий для σ, π -сопряжения этих заместителей с кольцом, что проявляется в фотоэлектронных спектрах и в спектрах ЭПР катион-радикалов данных соединений [40, 188, 235]. При этом величина σ, π -сопряжения зависит от значения угла между связью C—Si и плоскостью бензольного кольца или осью C=C-связи (для соответствующих производных этилена [41, 237, 238]). В последнем случае, если создать стерически наиболее выгодные условия для σ, π -сопряжения, жестко зафиксировав в пространстве вступающие в сопряжение фрагменты, то можно получить производные этилена с очень низкими потенциалами ионизации (меньше 7 эВ [41]). Такая высокая донорная способность подобных соединений обусловлена экстремально большой степенью σ, π -сопряжения; поэтому здесь наблюдается своеобразное усиление сопряжения из-за обеспечения наиболее благоприятных стерических условий [41].

* *
*

Таким образом, в настоящее время, с одной стороны, активно ведется работа по созданию общей теории пространственных эффектов в химии. Принципиальные достижения на этом пути, по-видимому, станут возможными только после проведения комплекса направленных квантовохимических исследований; пока эта задача далека от своего решения. С другой стороны, в органической и элементоорганической химии идет планомерное обобщение все возрастающего экспериментального материала, результатом чего, в частности, явилась разработка эмпирических методов оценки пространственных эффектов, а также понимание специфики и более разносторонней роли этих эффектов в элементоорганических соединениях.

Соединения элементов подгруппы кремния применяют (по крайней мере, в химии непереходных элементов) в качестве важных модельных систем для изучения пространственных эффектов как в основном электронном состоянии, так и (судя по обширному материалу по реакционной способности, не вошедшему в данный обзор) в переходном состоянии. Спектральные исследования пространственных эффектов в основном электронном состоянии таких модельных систем наряду с самостоятельным значением могут иметь непосредственное отношение к изучению реакционной способности, так как для ряда элементоорганических систем, например, для тетраалкилстанныанов [37], показано, что пространственные эффекты в основном и переходном состояниях

мало различаются. Поэтому усовершенствование спектроскопической техники изучения первичных стадий не очень быстрых реакций с участием элементоорганических соединений представляется перспективным для прогнозирования влияния пространственных эффектов на реакционную способность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азимов А. Краткая история химии. М.: Мир, 1983, гл. 7.
2. Клайн В., де ла Мар П. Успехи стереохимии. М.: Госхимиздат, 1961.
3. Потапов В. М. Стереохимия. М.: Химия, 1976.
4. Ньюмен М. С. Пространственные эффекты в органической химии. М.: ИЛ, 1960.
5. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
6. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. М.: Мир, 1966.
7. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
8. Реутов О. А., Белецкая И. П., Соколов В. И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972.
9. Джонсон К. Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977, гл. 3.
10. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984.
11. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М.: Мир, 1978, гл. 5.
12. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
13. Förster H., Vogtle F. *Angew. Chem.*, 1977, B. 89, S. 443.
14. Тафт Р. У. В кн.: Пространственные эффекты в органической химии. М.: Изд-во ин. лит., 1960, гл. 13.
15. Венстер Б. М. В сб.: Успехи стереохимии./Под ред. Клайна В., де ла Мара П. М.: Госхимиздат, 1961, гл. 13.
16. Орвилл-Томас У. Внутреннее вращение молекул. М.: Мир, 1977.
17. Tolman C. A. *Chem. Rev.*, 1977, v. 77, p. 313.
18. Shaw B. L. J. *Organometal. Chem.*, 1980, v. 200, p. 307.
19. Shaw C. F., Alfred A. L. *Organometal. Chem. Rev.*, A, 1970, v. 5, p. 95.
20. Weidenbruch M., Shaefer A. *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compounds*, 1983, v. 7, p. 127.
21. Sakurai H. *Kagaku*, 1983, v. 38, p. 888.
22. Eaborn C. J. *Organometal. Chem.*, 1982, v. 239, p. 93.
23. Pitt C. G. *Ibid.*, 1973, v. 61, p. 49.
24. Kruglaya O. A., Kalinina G. S., Petrov B. I., Vyazankin N. S. *Ibid.*, 1972, v. 46, p. 51.
25. Titova S. N., Bychkov V. T., Domrachev G. A., Razuvaev G. A., Zakharov L. N., Alexandrov G. G., Siruchkov Yu. T. *Inorg. Chim. Acta*, 1981, v. 50, p. 71.
26. Захаров Л. Н., Домрачев Г. А., Стручков Ю. Т. *Журн. структ. химии*, 1983, т. 24, с. 75.
27. West R., Fink M. J. *Abstracts VI Int. Symp. on Organosilicon Chemistry*, Budapest, 1981, p. 122.
28. West R., Fink M. J., Michl J. *Science*, 1981, v. 214, p. 1343.
29. Brook A. G., Abdesaken F., Nyburg S. C. *Abstract VI Int. Symp. on Organosilicon Chemistry*. Budapest, 1981, p. 123.
30. Brook A. G., Abdesaken F., Gutekunst B., Gutekunst G., Kallury R. K. *Chem. Commun.*, 1981, p. 191.
31. Gusevnikov L. E., Nametkin N. S. *Chem. Rev.*, 1979, v. 79, p. 529.
32. Briegleb G. *Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe*. Berlin — N. Y.: Springer Verlag, 1961.
33. *Molecular Association*/Ed. by Foster R. N. Y.: Acad. Press, v. 1, 1975.
34. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
35. Traven V. F., West R. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 6824.
36. Бундель Ю. Г., Бобровский С. И., Новикова И. А., Реутов О. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, с. 925.
37. Kochi J. K. *Pure Appl. Chem.*, 1980, v. 52, p. 571.
38. Bock H., Alt H. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 1569.
39. Сенников П. Г., Егорочкин А. И. *Успехи химии*, 1982, т. 51, с. 561.
40. Bock H., Kaim W., Rower H. E. J. *Organometal. Chem.*, 1977, v. 135, p. C14.
41. Bock H., Kaim W. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 4429.
42. Егорочкин А. И. *Успехи химии*, 1984, т. 53, с. 772.
43. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967.
44. Лопатин М. А., Скобелева С. Е., Егорочкин А. И., Рazuваев Г. А., Гирбасова Н. В., Богорадовский Е. Т., Завгородний В. С. *Докл. АН СССР*, в печати.
45. MacPhee J. A., Rapaye A., Dubois J.-E. *Tetrahedron*, 1978, v. 34, p. 3553.
46. Егорочкин А. И., Хоршев С. Я. *Успехи химии*, 1980, т. 49, с. 1687.
47. Kwart H., King K. *d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur*. Berlin — Heidelberg — N. Y.: Springer, 1977.
48. Несмеянов А. Н., Луценко И. Ф. *Докл. АН СССР*, 1948, т. 59, с. 707.
49. Несмеянов А. Н. *Уч. зап. Моск. ун-та*, 1950, вып. 132, с. 5.

50. Несмеянов А. Н., Блинова В. А., Клеменкова З. С., Денисович Л. И., Крицкая И. И., Алексанян В. Т. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 1085.
51. Adcock W., Gupta B. D., Kitching W., Doddrell D. J. Organometal. Chem. 1975, v. 102, p. 297.
52. Hartman G. T., Traylor T. G. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6147.
53. Jaffe H. H. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 185.
54. Хефлингер Г. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1794.
55. Ebsworth E. A. V. In: Organometallic Compounds of the Group IV Elements/Ed. by MacDiarmid A. G., v. 1, N. Y.: M. Dekker, 1968.
56. Илиел Э., Аллинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М.: Мир, 1969.
57. Пентин Ю. А., Христенко Л. В. В сб.: Спектры и строение молекул/Под ред. Герасимова Я. И., Акишина П. О. М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 64.
58. Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982.
59. Шевченко С. М. В сб.: Современные проблемы органической химии. Ред. Оглоблин К. А. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978, вып. 6, с. 5.
60. Becker F. Z. Naturforsch., 1961, B. 16b, S. 236.
61. Stanislawski D. A., Buchanau A. C., West R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7791.
62. Brownstein S., Dunogues J., Lindsay D., Ingold K. U. Ibid., 1977, v. 99, p. 2073.
63. Nagy J., Ferencz-Gresz S., Hengge E., Waldhor S. J. Organometal. Chem., 1975, v. 96, p. 199.
64. Caminati W., Cazzoli G., Mizzi A. M. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 35, p. 475.
65. Вейяр А. В. кн.: Внутреннее вращение молекул/Под ред. Орвилл-Томаса У. М.: Мир, 1977, с. 317.
66. Jorgensen W. L., Allen L. C. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 567.
67. Kaufman J. J. Int. J. Quant. Chem., 1967, v. 1, p. 485.
68. Lehn J. M., Munsch B. Chem. Commun., 1970, p. 994.
69. Садименко А. П., Колодяжный Ю. В., Осипов О. А. Физика молекул, 1978, вып. 6, с. 77.
70. Cradock S., Findley R. H., Palmer M. H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 1650.
71. Perkins P. G. Chem. Commun., 1967, p. 268.
72. Rank A., Andose J. P., Frick W. G. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6507.
73. Aylett B. J. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1968, v. 11, p. 249.
74. Bock H., Mollere P., Becker G., Fritz G. J. Organometal. Chem., 1973, v. 61, p. 113.
75. Bassett P., Lloyd D. R. J. Chem. Soc., A, 1971, p. 641.
76. Frost D. C., Herring F. G., Katrib A. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 4033.
77. Frost D. C., Herring F. G., Katrib A. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 10, p. 347.
78. Corosine M., Crasnier F., Labarre M. C. Ibid., 1973, v. 20, p. 111.
79. Odom J. D., Reithmiller S., Meischem S. J., Durig J. R. J. Mol. Struct., 1974, v. 20, p. 471.
80. Robinet G., Leibovici C., Labarre J. F. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 15, p. 90.
81. Ensslin W., Bergmann H., Elbel S. J. Chem. Soc., Faraday Trans II, 1975, p. 913.
82. Bischof P. K., Dewar M. J. S., Goodman D. W., Jones T. B. J. Organometal. Chem., 1974, v. 82, p. 89.
83. Drews M. J., oWng P. S., Jones P. R. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 9122.
84. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1966.
85. De Tar D. F., Tenpas C. J. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7903.
86. Hancock C. K., Meyers E. A., Yager B. J. Ibid., 1961, v. 83, p. 4211.
87. Charton M., Charton B. I. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 8.
88. Charton M. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 615.
89. Charton M. Ibid., 1975, v. 97, p. 1552.
90. Charton M. Ibid., 1969, v. 91, p. 619.
91. Jensen F. R., Bushweller C. H., Beck B. H. Ibid., 1969, v. 91, p. 344.
92. Tolman C. A. Ibid., 1970, v. 92, p. 2956.
93. Захаров Л. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Кишинев: Ин-т прикладной физики АН Молд. ССР, 1980.
94. Tumanov An. A., Zakharov L. N., Sennikov P. G., Egorochkin A. N., Razuvaev G. A., Smirnov A. S., Dodonov V. A. J. Organometal. Chem., 1984, v. 263, p. 213.
95. Галкин В. И., Черкасов Р. А. Реакц. способность орг. соед., 1981, т. 18, с. 111.
96. Попов А. Ф., Пискунов Ж. П. В сб.: Проблемы физико-органической химии/Под ред. Титова Е. В. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3.
97. Eastes J. W., Aldridge M. H., Kamlet M. J. J. Chem. Soc., B, 1969, p. 922.
98. Fjeldberg T. J. Mol. Struct., 1984, v. 112, p. 159.
99. Schomaker V., Stevenson D. P. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 37.
100. Durig J. R., Cooper P. J. J. Mol. Struct., 1977, v. 41, p. 183.
101. Bock H., Kaim W., Semkow A., Nöth H. Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 308.
102. Kemme A., Bleidelis J., Urtane I., Zelchan G., Lukevics E. J. Organometal. Chem., 1980, v. 202, p. 115.
103. Liepins E., Popelis J., Birgele I., Urtane I., Zelchan G., Lukevics E. Ibid., 1980, v. 201, p. 113.
104. Зелчан Г. И., Уртане И. П., Лиупиньш Э. Э., Биргеле И. С. Тезисы докл. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. М.: ГНИИХТЭОС, 1980, т. 2, с. 496.

105. Тандура С. Н., Гуркова С. Н., Гусев А. И., Алексеев Н. В. Строение биологически активных соединений германия с расширенной координационной сферой. М.: НИИТЭХИМ, 1983.
106. Хоршев С. Я., Егорочкин А. Н., Севастьянова Е. И. Химия элементоорганических соединений. Межвузовский сб. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1980, вып. 8, с. 3.
107. Лукевич Э. Я. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Рига: АН Лат.ССР, Отделение хим. и биол. наук, 1973.
108. Кузовкина М. Э. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1972.
109. Колодяжный Ю. В., Грунтфест М. Г., Батурина Л. С., Моргунова М. М., Сизова Н. И., Гольдин Г. С., Осипов О. А. Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1046.
110. Abel E. W., Armitage D. A., Brady D. B. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 3459.
111. Pacl Z., Jakoubkova M., Papouskova Z., Chvalovsky V. Coll. Czech. Chem. Commun., 1971, v. 36, p. 1588.
112. Mack J., Yoder C. H. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 278.
113. Jakoubkova M., Chvalovsky V. Coll. Czech. Chem. Commun., 1968, v. 33, p. 3062.
114. Pacl Z., Jakoubkova M., Chvalovsky V., Bazant V. Ibid., 1971, v. 36, p. 1682.
115. Pacl Z., Jakoubkova M., Rericha R., Chvalovsky V. Coll. Czech. Chem. Commun., 1971, v. 36, p. 2181.
116. Marchand A., Torel M. T., Riviere-Baudet M. J. Organometal. Chem., 1978, v. 156, p. 341.
117. Скобелева С. Е., Егорочкин А. Н., Богорадовский Е. Т., Черкасов В. Н., Завгородний В. С., Петров А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1294.
118. Joesten M. D., Schaad L. J. Hydrogen Bonding. N. Y.: M. Dekker, 1974, ch. 4.1.
119. Van Linthoudt J. P., Van der Berghe E. V., Van der Kelen. Spectrochim. acta, 1980, v. A36, p. 17.
120. Bordeau M., Dedier J., Frainnet E., Fayert J. P., Mauret P. J. Organometal. Chem., 1973, v. 61, p. 91.
121. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976, гл. 1.
122. Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 518.
123. Blukis U., Kasai P. H., Myers R. J. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 2753.
124. Glidewell C., Rankin D. W. H., Robiette A. G., Sheldrick G. M., Beagley B., Freeman J. M. J. Mol. Struct., 1970, v. 5, p. 417.
125. Yokoi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, v. 30, p. 100.
126. Almenningen A., Bastiansen O., Ewing V., Hedberg K., Truetteberg T. Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, p. 2455.
127. Airey W., Glidewell C., Robiette A. G., Sheldrick G. M. J. Mol. Struct., 1971, v. 8, p. 413.
128. Airey W., Glidewell C., Rankin O. W., Robiette A. C., Sheldrick G. M. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, p. 551.
129. Glidewell C., Liles D. C. Acta Cryst., 1978, v. B34, p. 124.
130. Дубчак И. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИЭОС АН СССР, 1981.
131. Власенко С. Д. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ГНИИХТЭОС, 1983.
132. Hencsei P., Farkas R., Nagy J. Period. Polytechn. Chem. Eng. 1979, v. 23, p. 123.
133. Schraml J., Chvalovsky V., Jancke H., Engelhardt G. Org. Magn. Resonance, 1977, v. 9, p. 237.
134. Лукевич Э. Я., Стуркович Р. Я. Изв. АН Латв. ССР, 1977, № 9, с. 29.
135. Воронков М. Г., Frolov Yu. L., D'yakov V. M., Chipanina N. N., Gubanova L. I. J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 165.
136. Албанов А. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИРИОХ АН СССР, 1984.
137. Howie R. A., Paterson E. S., Wardell J. L., Burley J. W. J. Organometal. Chem., 1983, v. 259, p. 71.
138. Хоршев С. Я., Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Случевская Н. П., Ганюшкин А. В., Яблокова В. А. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1353.
139. Калихман И. Д., Албанов А. И., Белоусова Л. И., Круглая О. А., Вязанкин Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1261.
140. Колодяжный Ю. В., Пушкарева К. С., Грищенко А. С., Осипов О. А. Тезисы докл. совещ. «Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных элементов». Рига: Зинатне, 1971, с. 55.
141. Колодяжный Ю. В., Дерендяева В. Г., Карданов Н. А., Цапкова Н. Н., Осипов О. А. Тезисы докл. VI Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений. М.: НИИТЭХИМ, 1975, т. 1, с. 157.
142. Kennedy J. D., McFarlane W., Smith P. J., White R. F. M., Smith L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1785.
143. Alcock N. W., Timms R. E. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 1876.
144. Barbieri R., Pellerito L., Bertazzi N., Stocco G. C. Inorg. Chim. Acta, 1974, v. 11, p. 173.
145. Burke J. J., Lauterbur P. C. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 326.
146. Harrison P. G., King T. J., Richards J. A., Phillips R. C. J. Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. 307.
147. Дьяченко Б. И., Викулова Н. К., Рыбалко В. П., Киреев В. В., Степаненко С. Р., Таланов Ю. М., Гутько А. Д., Губина Е. Б. Докл. АН СССР, 1983, т. 271, с. 1425.

148. Милешкевич В. П., Николаев Г. А., Карлин А. В., Паршина Л. П. Реакц. способность орг. соед., 1972, т. 9, с. 805.
149. *Sergina N. I.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1974, v. 39, p. 1740.
150. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Скобелева С. Е. Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1062.
151. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Скобелева С. Е., Хорошев С. Я., Зуева Г. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2329.
152. *Voss P., Meinicke C., Porowski E., Kelling H.* Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B. 439, S. 219.
153. Скобелева С. Е., Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С., Зуева Г. Я., Липатова Г. В. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, с. 122.
154. Шергина Н. И., Якубкова М., Воронков М. Г., Хваловский В., Ярош О. Г., Страшников Н. В. Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2459.
155. *Huggins C. M. J.* Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1881.
156. Костылёв И. М., Кириченко Э. А., Дамаева А. Д., Копылов В. М., Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Тезисы докл. Всесоюз. симп. по водородной связи. Харьков, 1977, с. 57.
157. Каган Е. Г., Козлова Н. В., Клебанский А. Л. Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 1060.
158. *Harris G. J. J.* Chem. Soc., B, 1970, p. 488.
159. *Engelhardt G., Schraml J.* Org. Magn. Resonance, 1977, v. 9, p. 239.
160. Цицмане И. А., Лиупиньш Э. Э., Лукевиц Э. Я. Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1982, с. 91.
161. Цицмане И. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Рига: ИОС АН Латв. ССР, 1984.
162. *Pikies J., Wojnowski W.* Z. anorg. allgem. Chem., 1984, B. 511, S. 219.
163. Секацис И. П., Лиупиньш Э. Э., Цицмане И. А., Лукевиц Э. Я. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 2064.
164. *Schraml J., Sraga J., Hrniciar P.* Coll. Czech. Chem. Commun. 1983, v. 48, p. 3097.
165. *Jakoubkova M., Papouskova Z., Pola J., Chvalovsky V.* Ibid., 1977, v. 42, p. 2798.
166. *Attridge C. J., Struthers J. J.* Organometal. Chem., 1970, v. 25, p. C17.
167. *Weidenbruch M., Flott H., Fleischhauer J., Schleker W.* Chem. Ber., 1982, B. 115, S. 3444.
168. Колодяжный Ю. В., Мельникова Т. Я., Грищенко А. С., Пушкарева К. С., Ткаченко В. Г., Осипов О. А. Тезисы докл. совещ. «Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства». Рига: Зинатне, 1971, с. 61.
169. Ширяев В. И., Басанина Т. Г., Гуркова С. Н., Гусев А. И., Долгушин Г. Б., Фециш В. П., Аносов В. П., Апалькова Г. М., Никитин В. С. Коорд. химия, 1983, т. 9, с. 780.
170. Хорошев С. Я., Егорочкин А. Н., Севастьянова Е. И., Кузьмин О. В. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1348.
171. Хорошев С. Я., Егорочкин А. Н., Севастьянова Е. И., Осташева Н. С., Кузьмин О. В. Там же, 1976, т. 46, с. 1801.
172. *Egorochkin A. N., Sevastyanova E. I., Khorshev S. Ya., Richelme S., Satgé J. J.* Organometal. Chem., 1981, v. 205, p. 311.
173. *Glidewell C., Sheldrick G. M. J.* Chem. Soc., A, 1971, p. 3127.
174. *Keidel F. A., Bauer S. H. J.* Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 1218.
175. *Kazipides A., Haller D. A.* Acta Crystallogr., B. 1972, v. 28, p. 2889.
176. *Belsky V. K., Simonenko A. A., Reikhsfeld V. O. J.* Organometal. Chem., 1984, v. 265, p. 141.
177. *Belsky V. K., Simonenko A. A., Reikhsfeld V. O., Saratov I. E.* Ibid., 1983, v. 244, p. 125.
178. Прохутинский В. И. Радиоспектроскопия. Межвузовский сб. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 1975, вып. 9, с. 123.
179. Прохутинский В. И., Лапкин И. И., Думлер В. А., Рогожникова И. С. Радиоспектроскопия. Межвузовский сб. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 1974, вып. 8, с. 211.
180. *Kates M. R., Andose J. D., Finocchiaro P., Gust D., Mislow K. J.* Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1772.
181. *Hummel J. P., Zurbach E. P., DiCarlo E. N., Mislow K.* Ibid., 1976, v. 98, p. 7480.
182. *Skobeleva S. E., Egorochkin A. N., Khorshev S. Ya., Ratushnaya S. Kh., Riviere P., Satgé J., Richelme S., Cazes A. J.* Organometal. Chem., 1979, v. 182, p. 1.
183. Прохутинский В. И., Думлер В. А., Лапкин И. И. Тезисы докл. I Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. М., 1979, т. 1, с. 80.
184. Лапкин И. И., Думлер В. А., Евстафеева Н. Е., Колбасина В. Д. Тезисы докл. II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Горький, 1982, с. 373.
185. Травень В. Ф., Уэст Р., Донягина В. Ф., Степанов Б. И. Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 824.
186. Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Косолапова И. Г., Коренман Я. И. Там же, 1981, т. 51, с. 442.
187. Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Косолапова И. Г., Коренман Я. И., Муслин Д. В. Там же, 1981, т. 51, с. 1182.
188. *Bock H., Kaim W.* Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 3552.
189. *Bock H., Kaim W., Tesmann H. Z.* Naturforsch., 1978, B. 33b, S. 1223.
190. *Scherner H. G. V., Krahé E., Fritz G. Z.* anorg. allgem. Chem., 1969, B. 365, S. 113.

191. Sakurai H., Nakadaira Y., Tobito H., Ito T., Toziumi K., Ito H. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 300.
192. Sakurai H., Tobito H., Nakadaira Y., Kabuto C. Ibid., 1982, v. 104, p. 4288.
193. Ishikawa M., Nakagawa K., Kumada M. J. Organometal. Chem., 1980, v. 194, p. 147.
194. Hirotsu K., Higuchi T., Ishikawa M., Sugisawa H., Kumada M. Chem. Commun., 1982, p. 726.
195. Jones R. R., White D. D. J. Organometal. Chem., 1978, v. 154, p. C33.
196. Gordon M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7419.
197. Ishikawa M., Sugisawa H., Fuchikami T., Kumada M., Yamabe T., Kawakami H., Fukui K., Ueki Y., Shizuka H. Ibid., 1982, v. 104, p. 2872.
198. Khorshev S. Ya., Tsvetkova V. L., Egorochkin A. N. J. Organometal. Chem., 1984, v. 264, p. 169.
199. Севастьянова Е. И., Хоршев С. Я., Егорочкин А. Н., Кузьмин О. В. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 795.
200. Шабанов А. В., Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А., Жильцов С. Ф., Разуваев Г. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 1161.
201. Лопатин М. А., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Бочкарев М. Н., Шабанов А. В. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1757.
202. Разуваев Г. А., Shabanov A. V., Egorochkin A. N., Kuznetsov V. A., Zhiltsov S. F. J. Organometal. Chem., 1980, v. 202, p. 363.
203. Кучерук Л. В., Гольдштейн И. П., Щербакова Э. С., Гурьянова Е. Н., Курамшин И. Я., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 741.
204. Разуваев Г. А., Egorochkin A. N., Kuznetsov V. A., Glushakova V. N., Shabanov A. V., Alexandrov Yu. A., Baryshnikov Yu. Yu. J. Organometal. Chem., 1978, v. 148, p. 147.
205. Fukuzumi S., Kochi J. K. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 2246.
206. Fukuzumi S., Kochi J. K. Ibid., 1980, v. 84, p. 608.
207. Fukuzumi S., Kochi J. K. Ibid., 1980, v. 84, p. 617.
208. Fukuzumi S., Kochi J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2141.
209. Hoste S., Herman G. G., Roelandt F. F., Lippens W., Verdonck L., Van der Kelen G. P. Spectrochim. Acta, 1983, v. 39A, p. 959.
210. Verdonck L., Hoste S., Herman G. G., Lippens W., Van der Kelen G. P. Ibid., 1984, v. 40A, p. 215.
211. Бобровский С. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1981.
212. Biernbaum M., West R. J. Organometal. Chem., 1977, v. 131, p. 179.
213. Block T. F., Biernbaum M., West R. Ibid., 1977, v. 131, p. 199.
214. Masamune S., Hanzawa Y., Murakami S., Bally T., Blount J. F. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1150.
215. Watanabe H., Okawa T., Kato M., Nagai Y. Chem. Commun., 1983, p. 781.
216. Schafer A., Weidenbruch M., Peters K., Von Schnering H. G. Angew. Chem., 1984, B. 96, S. 311.
217. Grignon-Dubois M., Laguerre M., Barbe B., Petraud M. Organometallics, 1984, v. 3, p. 359.
218. Delker G. L., Wang Y., Stucky J. D., Lambert R. L., Haas C. K., Seyferth D. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1779.
219. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, с. 590.
220. Egorochkin A. N., Khorshev S. Ya., Satge J., Riviere P., Barrau J. J. Organometal. Chem., 1975, v. 99, p. 239.
221. Marriott S., Topsom R. D. J. Mol. Struct., 1984, v. 106, p. 277.
222. Егорочкин А. Н., Вязанкин Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 342.
223. Bach R. D., Weibel A. T., Schmonsses W., Glick N. D. Chem. Commun., 1974, p. 961.
224. Schmidt H., Schweig A., Manuel G. Ibid., 1975, p. 667.
225. Mink J., Pentin Yu. A. J. Organometal. Chem., 1970, v. 23, p. 293.
226. Ohno K., Taga K., Murata H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 2870.
227. Hayashi M., Imachi M., Saito M. Chem. Letters, 1977, p. 221.
228. Traylor T. G., Berwin H. J., Jerkunica J., Hall M. L. Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, p. 599.
229. Байдин В. Н., Крицкая И. Н., Тимошенко М. М., Устынюк Ю. А., Чижов Ю. В. Успехи фотоники. Межведомственный сб. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983, вып. 8, с. 8.
230. Лейтес Л. А., Финкельштейн В. Ш., Вдовин В. М., Наметкин Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1305.
231. Sakurai H., Tasaka S., Kira M. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 9285.
232. Лейтес Л. А., Гар Т. К., Миронов В. Ф. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, с. 400.
233. Ponc R., Chvalovsky V., Cernyshev E. A., Komalenkova N. G., Baskirova S. A. Coll. Czech. Chem. Commun., 1974, v. 39, p. 1177.
234. Sakurai H. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 261.
235. Bock H., Kaim W., Rohwer H. E. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 3573.
236. Kaim W., Bock H. Ibid., 1978, B. 111, S. 3585.
237. Bock H., Kaim W. Tetrahedron Letters, 1977, p. 2343.
238. Kaim W., Bock H. J. Organometal. Chem., 1979, v. 164, p. 281.

Институт химии АН СССР,
Горький