

УДК 541.65 + 547.1'3

**σ-КОНСТАНТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ***Егорочкин А. Н., Разуваев Г. А.*

Рассмотрены общие аспекты корреляционных уравнений, связывающих строение и реакционную способность соединений элементов подгруппы кремния. С учетом специфики внутримолекулярных взаимодействий в элементорганических соединениях проанализированы значения σ-констант заместителей, содержащих атомы кремния, германия и олова.

Библиография — 138 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1480
II. Методы определения σ-констант элементорганических заместителей IVб группы . . . . .	1483
III. Анализ значений σ-констант . . . . .	1484

## I. ВВЕДЕНИЕ

Поиск и исследование соотношений между химическим строением молекул и их реакционной способностью является одной из фундаментальных проблем химии. Наиболее существенные достижения физической органической химии, достигнутые в этой области за последние несколько десятилетий, связаны с использованием так называемых корреляционных уравнений, которые основаны на принципе линейной зависимости между изменениями свободной энергии (ЛСЭ) [1—18]. Сущность принципа ЛСЭ заключается в следующем [1, 4]. Если молекула состоит из реагирующей группировки А и нереагирующего заместителя Х, то а) изменение логарифма константы скорости  $k$ , вызываемое влиянием Х, линейно связано с изменением логарифма константы равновесия  $K$  для же реакции (1)

$$\delta_x \lg k_1 = a_1 \delta_x \lg K \quad (1)$$

б) изменения  $\lg k$  и  $\lg K$ , вызываемые влиянием Х, для реакции I с участием группировки  $A_1$  линейно связаны с соответствующими изменениями для другой реакции II с участием той же группировки  $A_1$ , а также для реакции II с участием другой группировки  $A_2$

$$\delta_x \lg k_1 = b_{12} \delta_x \lg k_2 = a_2 b_{12} \delta_x \lg K_2 \quad (2)$$

где  $k_1$  и  $K_1$  — относятся к реакции I, а  $k_2$  и  $K_2$  — к реакции II;  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_{12}$  не зависят от Х, а зависят от рассматриваемых реакций;  $\delta_x$  — оператор, отражающий влияние изменения заместителя Х на величину  $k$  и  $K$ .

Анализ экспериментальных работ, на основе которых был сформулирован принцип ЛСЭ, дан в статьях [1, 5, 6, 9, 18, 19]. Из формулы (1), используя данные по константам ионизации замещенных бензойных кислот ( $K_a$ ) по сравнению с незамещенной ( $K_0$ ) в воде при 25°, можно получить константы  $\delta$ , характеризующие заместители

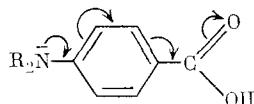
$$\sigma = \lg K_a - \lg K_0 \quad (3)$$

и далее известное уравнение Гаммета [1]:

$$\lg k - \lg k_0 = \rho \delta \quad (4)$$

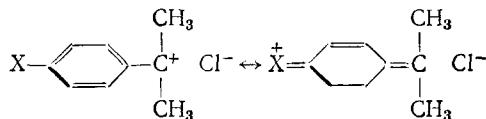
В формуле (4) константа реакции  $\rho$  характеризует чувствительность реакции к электронным эффектам заместителей по сравнению с принятой за 1,00 константой для диссоциации бензойных кислот.

Таким образом, первый способ получения  $\sigma_m$ - и  $\sigma_p$ -констант Гаммета для *мета*- и *пара*-заместителей (в том числе и элементоорганических) в бензольном кольце — это изучение констант ионизации бензойных кислот или констант скорости ( $k$ ) реакции в боковой цепи производных бензола. Однако такая процедура не может быть использована для вычисления  $\sigma$ -констант *орто*-заместителей, так как их влияние на реакционный центр определяется не только электронными эффектами, но также и стерическими. Существенной особенностью  $\sigma_p$ -констант Гаммета (в отличие от  $\sigma_m$ -констант) для  $\pi$ -электронодонорных заместителей (заместители  $+M$ -типа  $\text{NR}_2$ , OR,  $\text{CH}_2\text{ЭР}_3$ , где Э — элемент подгруппы кремния) является зависимость их от прямого полярного сопряжения между этими заместителями и реакционным центром, которое может быть описано, например, следующей схемой:



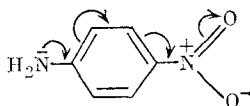
Поэтому для оценки взаимодействия между заместителем и кольцом в таких случаях необходимо нарушить систему прямого полярного сопряжения. Например, можно использовать данные по константам ионизации кислот  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ . Подобные приемы применены в ряде работ [20—24].

В результате для *пара*-заместителей  $+M$ -типа были получены значения констант  $\sigma^0$  [11, 13]. Для характеристики *пара*-заместителей  $+M$ -типа, вступающих в прямое полярное сопряжение с электронодефицитным реакционным центром, в работах [15, 25] введены  $\sigma_p^+$ -константы. Так, стабилизация переходного состояния реакции сольволиза кумилхлоридов такими заместителями X (например, группой  $\text{CH}_3\text{O}$ )

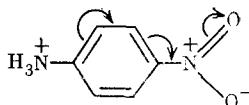


связана, в основном, с повышением донорных свойств группы X, т. е. с увеличением абсолютных значений констант  $\sigma_p^+$  этих заместителей по сравнению с константами  $\sigma_p$ -Гаммета. Для *мета*-заместителей значения констант  $\sigma_m^+$  и  $\sigma_m$  практически совпадают.

Для характеристики акцепторных заместителей  $-M$ -типа ( $\text{NO}_2$ , CN,  $\text{CHO}$  и т. п.), вступающих в прямое полярное сопряжение с реакционным центром, в работах [1, 18, 19] введены  $\sigma_p^-$ -константы. Увеличение акцепторных свойств группы  $\text{NO}_2$  как заместителя ( $\sigma_p^- > \sigma_p$ ), проявляющихся при ионизации производных анилина, объясняются прямым полярным сопряжением



которое приводит к уменьшению основности *пара*-нитроанилина. В *пара*-нитроанилиниевом ионе



прямое полярное сопряжение отсутствует [10].

Для *мета*-заместителей значения констант  $\sigma_m^-$  и  $\sigma_m$  практически совпадают. Обсуждавшиеся выше  $\sigma$ -константы представляются в виде суммы индуктивного  $\sigma_I$  и резонансного  $\sigma_R$  вкладов:  $\sigma = \sigma_I + \sigma_R$ . Для оценки

индуктивного эффекта и тем самым разделения  $\sigma$  на составляющие разработаны методы, которые основаны на принципе ЛСЭ и предположении о том, что изменение свободной энергии активации может быть представлено в виде суммы независимых вкладов от индуктивного, резонансного и стерического эффектов [2]. Для количественных оценок индуктивных эффектов изучались: ионизация бицикло [2.2.2] октан-1-карбоновых кислот [11, 26, 27]; гидролиз сложных эфиров алифатических кислот  $\text{XCH}_2\text{COOR}$  [2, 3]; ионизация замещенных кислот алифатического ряда [28]; реакционная способность соединений ароматического ряда [29, 30]; химические сдвиги сигналов ядер  $^{19}\text{F}$  в ЯМР-спектрах *мета*-замещенных фторбензолов [16, 31]. В этих работах были получены значения констант  $\sigma_I$ ; или пропорциональные им величины, для большого числа заместителей, в том числе и содержащих элементы подгруппы кремния.

Более подробно проблема количественной оценки индуктивного эффекта обсуждается в работах [9—12, 19], в которых анализируется также возможность разделения  $\sigma$ -констант на индуктивную  $\sigma_I$  и резонансную  $\sigma_R$  составляющие:

$$\sigma_R = \sigma_p - \sigma_I \quad (5)$$

$$\sigma_R^0 = \sigma_p^0 - \sigma_I \quad (6)$$

$$\sigma_R^+ = \sigma_p^+ - \sigma_I \quad (7)$$

$$\sigma_R^- = \sigma_p^- - \sigma_I \quad (8)$$

Как подчеркнуто в работе [11], резонансные константы типа  $\sigma_R$ , определяемые по формулам (5)—(8), имеют наименьшую точность, так как зависят от ошибок, допущенных при определении констант  $\sigma_p$  и  $\sigma_I$ . Константы  $\sigma_R^0$  рассчитывают по данным ЯМР- и ИК-спектроскопии [16, 31—33]. Ряд физико-химических и физических методов определения  $\delta$ -констант заместителей приведен в обзорной литературе [11—13], некоторые методы будут рассмотрены ниже.

Отметим, что несмотря на разнообразие способов определения  $\sigma$ -констант и использования для них различных шкал, обычно при учете электронных эффектов заместителей применяют лишь константы, определенные по формулам (5)—(8). В эту группу соотношений не включены константы для сложных ароматических систем, *орто*-заместителей, а также константы, характеризующие стерические эффекты заместителей. Из изложенного ясно, что аппарат корреляционных уравнений, связывающих химическое строение и реакционную способность соединений, основанный на принципе ЛСЭ, носит эмпирический характер. Поэтому со времени выхода первой [1] и последующих работ [34, 35] (см. также обзоры [8, 12, 19, 36, 37]) неоднократно предпринимались попытки обосновать систему констант Гаммета — Тафта. Еще в 50-е годы в статьях [34, 35] с помощью приближенных методов квантовой химии установлено, что  $\sigma$ -константы заместителей в бензольном кольце пропорциональны вызываемому этими заместителями изменению электронной плотности на атомах углерода в *мета*- и *пара*-положениях кольца, а следовательно, и на реакционном центре, связанном с этими атомами углерода. Уже эти работы, с одной стороны, внесли принципиальную ясность в понимание физического смысла  $\sigma$ -констант, а с другой стороны, явились основой огромного числа исследований, посвященных анализу связей  $\sigma$ -констант с различными физическими свойствами органических и элементоорганических соединений.

Ниже будут подробнее рассмотрены результаты некоторых из этих исследований, которые можно рассматривать как источники полезной информации о  $\sigma$ -константах заместителей, включающих элементы подгруппы кремния, а также о специфике внутримолекулярных взаимодействий в элементоорганических соединениях элементов IVб группы. В последние годы с помощью современных неэмпирических методов квантовой химии получены дополнительные данные, подтверждающие ту интерпретацию физического смысла  $\sigma$ -констант, которая сформиро-

валась в 50-е годы. В работах [37, 38] для производных бензола и в работах [39, 40] для производных этилена и ацетиленов установлено, что  $\rho$ -электронный заряд на заместителе связан с линейной зависимостью с соответствующими значениями  $\sigma_R^+$ -констант.

Однако как корреляционные уравнения, так и сам принцип ЛСЭ недостаточно теоретически обоснованы. Кроме того, имеется ряд ограничений экспериментального характера. Поэтому пользоваться  $\sigma$ -константами можно только с известной степенью осторожности. В данном обзоре не обсуждаются противоречия между принципом ЛСЭ и постулатом Хэммонда [6, 9, 10], детально не рассматриваются влияния эффектов поля и поляризации связей на значения  $\sigma$ -констант [41, 42]. Отметим, что при выборе наиболее достоверных значений  $\sigma$ -констант (см. ниже) принималась во внимание зависимость  $\sigma$  от температуры [43], растворителя, типа проводящей системы, природы реакционного центра. Кроме этого, учитывали эффекты сверхсопряжения [44], имеющие большее значение для элементоорганических соединений, чем для органических, а также принималась во внимание специфика пространственных эффектов в соединениях элементов подгруппы кремния [45].

Необходимо отметить, что ограниченность имеющегося в литературе материала, а также в ряде случаев недостаточная достоверность (см. ниже) некоторых значений  $\sigma$ -констант, не позволяют пока дать надежные «статистические значения» [11] для этих величин, относящихся к заместителям, которые содержат элементы подгруппы кремния. Поэтому отбор наиболее и наименее достоверных значений  $\sigma$ -констант мы проводили с учетом мнения авторов оригинальных публикаций и данного обзора. С накоплением литературных данных, развитием и усовершенствованием методов определения  $\sigma$ -констант неизбежна корректировка ряда их значений.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ $\sigma$ -КОНСТАНТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ IVB ГРУППЫ

Методы определения  $\sigma$ -констант элементоорганических заместителей можно разделить на две группы. К первой группе относятся физические (главным образом, спектральные) методы определения  $\sigma$ -констант. Применяются различные варианты спектроскопии ЯМР [16, 31, 44—59], ИК-спектроскопия индивидуальных соединений и молекулярных комплексов [32, 33, 60—64], УФ-спектроскопия КФЗ [38, 65—67], данные по потенциалам ионизации [66] и дипольным моментам [68] соединений с элементоорганическими заместителями, а также ряд других, менее распространенных физических методов. Вторая группа включает в себя методы определения  $\sigma$ -констант элементоорганических заместителей, основанные на изучении химических свойств различных соединений, содержащих такие заместители.

В целом использование физических методов является более предпочтительным. В этом случае сводятся к минимуму ошибки определения, связанные с возможностью затрагивания в процессе реакции не только главного реакционного центра, но также элементоорганического заместителя  $\text{ЭR}_3$  ( $\text{Э}$  — элемент подгруппы кремния), атом  $\text{Э}$  которого в силу высокой реакционной способности элементоорганических соединений может сольватироваться, а связи  $\text{Э—C}$  — расщепляться. Поэтому значения  $\sigma$ , найденные без достаточно корректной оценки таких осложняющих факторов, нельзя считать вполне надежными.

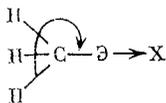
В таблицах, которые приводятся в дальнейшем, наряду со значениями  $\sigma$ -констант указаны также методы их определения и (в сносках к таблицам) краткая характеристика этих методов. В таблицах наиболее достоверные значения  $\sigma$ -констант заключены в квадратные скобки, а наименее достоверные помещены в круглые скобки. Если для вычисления  $\sigma$ -констант использованы экспериментальные литературные данные, то в таблице после номера соответствующей литературной ссылки поставлена звездочка.

## II. АНАЛИЗ ЗНАЧЕНИЙ $\sigma$ -КОНСТАНТ

Значения  $\sigma$ -констант являются источником количественной информации об электронных эффектах заместителей, содержащих элементы Э. Задачами данного раздела является систематизация и анализ этой информации, а также отбор (по указанным выше принципам) наиболее и наименее достоверных значений  $\sigma$ .

### 1. Индуктивные константы $\sigma_I$

Константы  $\sigma_I$  количественно характеризуют индуктивные эффекты заместителей  $\text{ЭX}_3$ , где X — разнообразные группировки. Изменения значений  $\sigma_I$  для  $\text{ЭX}_3$  и  $\text{CX}_3$  при фиксированном X и переменном Э отражают изменения в электроотрицательностях элементов Э IV группы. Однако значения электроотрицательностей элементов Э IV группы не являются общепринятыми. Так, по данным работы [75], электроотрицательность Э и группировок вида  $\text{Э}(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{3-n}$  уменьшается в ряду  $\text{C} > \text{Ge} > \text{Si} > \text{Sn}$ . Однако по данным [76] характер изменения электроотрицательности иной:  $\text{C}(2,55) > \text{Pb}(2,33) > \text{Ge}(2,01) > \text{Sn}(1,96) > \text{Si}(1,90)$  (в скобках приведены численные значения). Различия в этих двух рядах обусловлены не только точностью методов определения электроотрицательности, а более глубокими причинами [44, 77]. Одной из них является наличие (наряду с индуктивным эффектом) эффекта  $\sigma, \sigma$ -сопряжения, влияние которого возрастает в ряду  $\text{C} < \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$  и зависит от типа заместителей, связанных с Э. Поэтому для констант некоторых заместителей  $\text{ЭX}_3$  оказываются существенными как индуктивные, так и гиперконъюгационные вклады [78]. Отметим, что в системах вида



вклад от  $\sigma, \sigma$ -сопряжения увеличивается при повышении атомного номера Э и акцепторных свойств X [44].

Вторая причина — это сопряжение внутри заместителя  $\text{ЭX}_3$ , которое влияет на его электроотрицательность. Если X — атом или фрагмент с неподеленными электронными парами или  $\alpha, \beta$ -ненасыщенный углеводородный радикал, то, как будет показано подробнее при анализе констант  $\sigma_R$ , возникают резонансные эффекты. Роль последних возрастает при увеличении значений  $\sigma_R$  групп X, а также в ряду  $\text{Sn} < \text{Ge} < \text{Si}$ , и при повышении эффективного положительного заряда на Э, зависящего от четвертого заместителя, связанного с Э [79]. В итоге эффективный заряд на атоме Э изменяется сложным образом, а электроотрицательность группы  $\text{ЭX}_3$  зависит не только от атома Э, но также от типа заместителя X и элементоорганической молекулы в целом. Поэтому для элементоорганических заместителей величины  $\sigma_I$  (табл. 1 и 2) могут считаться константами лишь условно. С накоплением экспериментального материала, по-видимому, для каждого сравнительного узкого типа соединений будет создана своя подсистема  $\sigma_I$ -констант.

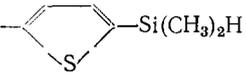
На основании данных, приведенных в табл. 1 и 2, можно сделать несколько выводов общего характера. При фиксированном атоме Э значения констант  $\sigma_I$  заместителей вида  $\text{ЭX}_3$  изменяются симбатно с увеличением акцепторных свойств группы X:  $\text{Alk} < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{OAlk} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ . Заместителю  $\text{CH}_2\text{ЭX}_3$  соответствует большее значение  $\sigma_I$ , чем заместителю  $\text{ЭX}_3$ . Это связано, прежде всего, с электроотрицательностью атома углерода, которая превосходит электроотрицательность других элементов IVB группы, что согласуется также с более высокими значениями  $\sigma_I$  для  $\text{CAlk}_3$  по сравнению с  $\text{ЭAlk}_3$ . Так, например, значения  $\sigma_I$  для  $\text{Э}(\text{CH}_3)_3$  составляют  $-0,07$  ( $\text{Э}=\text{C}$  [11]),  $-0,15$  ( $\text{Э}=\text{Si}$ ),  $-0,11$  ( $\text{Э}=\text{Ge}$ ),  $-0,13$  ( $\text{Э}=\text{Sn}$ ). Однако заместителям  $\text{ЭHal}_3$  соответствуют значения  $\sigma_I$ , в ряде случаев заметно превышающие аналогичные величины для соединений углерода:  $0,41-0,45$  ( $\text{CF}_3$ );  $0,30-0,41$  ( $\text{CCl}_3$ );  $0,26$

Таблица 1

Константы  $\sigma_I$  кремнийсодержащих заместителей

Заместитель	$\sigma_I$	Метод определения	Ссылки
SiH <sub>3</sub>	-0,05	ЯМР-С-Б	[53]
SiH <sub>5</sub>	-0,04	ЯМР-С-Б	[80]
SiH <sub>7</sub>	+0,01	ЯМР-Ф-Б	[81]
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,02	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,24	ЯМР-С-Б	[53]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,15]	ИК-SiH	[64]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,15	ЯМР-С-Б	[80]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,15	X-1	[82]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,13	X-2	[28]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,12	X	[12]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,11	ИК-M-H	[62]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,10	X	[18]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,10	ЯМР-С-Б	[17]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,09	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,04	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,03)	ЯМР-Ф-Б	[46]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,02	ЯМР-Ф-Н	[46]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,18	ИК-SiH	[64]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,18	ИК-M-H	[62]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,24	ЯМР-С-Б	[53]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,27	ЯМР-С-Б	[53]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,36	ЯМР-С-Б	[53]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,03	ЯМР-Ф-Б	[81]*
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,19	ЯМР-С-Б	[53]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,02	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,07	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,17)	ЯМР-С-Б	[53]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,15	ЯМР-С-Б	[80]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,19	ИК-M-H	[62]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(+0,13)	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(C=CH) <sub>3</sub>	+0,08	ЯМР-С-Б	[53]
Si(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,20)	ЯМР-С-Б	[53]
Si(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-0,11	ЯМР-С-Б	[80]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OCH <sub>3</sub>	-0,04	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OCH <sub>3</sub>	-0,22	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,25	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,25	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,31	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -н	-0,25	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -изоп	-0,25	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0,31	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-0,24	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OCH <sub>2</sub> C≡CH	-0,30	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-0,18	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-0,06	ЯМР-С-Б	[83]
Si(OH) <sub>3</sub>	-0,22	ЯМР-С-Б	[53]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,07)	ЯМР-С-Б	[53]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,01	ЯМР-С-Б	[80]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,01	ЯМР-С-Б	[52]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,18)	ЯМР-С-Б	[52]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,43	ЯМР-С-Б	[53]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,08	ЯМР-С-Б	[80]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,04	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,19	ЯМР-С-Б	[80]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -н) <sub>3</sub>	-0,24	ЯМР-С-Б	[53]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -изоп) <sub>3</sub>	-0,16	ЯМР-С-Б	[52]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>7</sub> -изоп) <sub>3</sub>	(-0,43)	ЯМР-С-Б	[53]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,14)	ЯМР-С-Б	[80]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,05	ЯМР-С-Б	[53]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,13	X-2	[28]
Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,29	ЯМР-С-Б	[53]
Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	(-0,56)	ЯМР-С-Б	[53]
Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	-0,40	ЯМР-С-Б	[80]

Таблица 1 (окончание)

Заместитель	$\sigma_I$	Метод определения	Ссылки
$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-0,40	ЯМР-С-Б	[52]
$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-0,2	Ф	[84]
$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-0,2	Ф	[85]
$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-0,15 ÷ -0,2	Ф	[86]
$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$	-0,10	ЯМР-С-Б	[53]
$\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$	+0,07	ЯМР-С-Б	[53]
$\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_3$	+0,76	ЯМР-С-Б	[53]
$\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$	+0,06	ЯМР-С-Б	[53]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}$	+0,08	ЯМР-Ф-Б	[81]
$\text{SiF}_3$	+0,42	ЯМР-Ф-Б	[81]
$\text{SiF}_3$	+0,43	ЯМР-С-Б	[80]
$\text{SiF}_3$	+0,43	ЯМР-С-Б	[53]
$\text{SiF}_3$	(+0,57)	ЯМР-М-Н	[62]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	(+0,05)	ИК-М-Н	[62]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	+0,11	ЯМР-Ф-Б	[81]
$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	+0,21	ИК-М-Н	[62]
$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	+0,24	ЯМР-Ф-Б	[81]
$\text{SiCl}_3$	(+0,15)	ЯМР-С-Б	[80]
$\text{SiCl}_3$	+0,21	ЯМР-С-Б	[53]
$\text{SiCl}_3$	+0,36	ИК-М-Н	[62]
$\text{SiCl}_3$	[+0,39]	ЯМР-Ф-Б	[81*]
$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{ClBr}$	+0,25	ЯМР-Ф-Б	[81*]
$\text{SiBr}_3$	(-0,09)	ЯМР-С-Б	[80]
$\text{SiBr}_3$	+0,08	ЯМР-С-Б	[53]
$\text{SiBr}_3$	+0,29	ИК-М-Н	[62]
$\text{SiBr}_3$	[+0,39]	ЯМР-Ф-Б	[81]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	+0,08	ЯМР-Ф-Б	[81*]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$	+0,06	ЯМР-Ф-Б	[81*]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,10	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,08	ЯМР-Ф-Б	[87]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,07	ЯМР-Ф-Б	[16]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,06	ЯМР-Ф-Б	[88]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	[-0,05]	ИК-SiH, Ф	[89]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,05	X-2	[28]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,04	X	[2]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(+0,01)	ЯМР-Ф-Н	[88]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	+0,01	ЯМР-Ф-Н	[88]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	-0,10	ЯМР-Ф-Б	[90]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-0,36	ЯМР-Ф-Б	[90]
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,04	X-2	[28]
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,03	ИК-SiH, Ф	[89]
$\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	+0,30 ÷ +0,35	Ф	[91]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	+0,07 ÷ +0,12	Ф	[91]
	+0,10 ÷ +0,15	Ф	[91]
$\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	+0,10	ЯМР-С-Б	[92]
$\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-0,05	ЯМР-С-Б	[92]
$\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$	+0,61	ЯМР-С-Б	[92]
$\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	+0,09	ЯМР-С-Б	[93]
$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	+0,05	ЯМР-С-Б	[93]
$-\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3-$	~+0,3	Ф	[93]

Обозначения: ЯМР-С-Б — анализ химических сдвигов сигналов *мета*- и *пара*-углеродных атомов в  $^{13}\text{C}$  производных бензола. Конкретный вид зависимости, связывающих химические сдвиги или их разности с константами  $\sigma$ ,  $\sigma_R^0$ ,  $Q^*$ , приведен в работах [44–55]; ЯМР-Ф-Б — анализ химических сдвигов  $\delta$  в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  *мета*- ( $\delta_m$ ) и *пара*-замещенных ( $\delta_p$ ) фторбензолов. Наиболее распространен метод Тафта и соотр. [16, 31] с использованием соотношений  $\delta_m = -7,1\sigma_I + 0,60$ ;  $\delta_p = -7,1\sigma_I - 29,5\sigma_R^0 + 0,60$ . Химические сдвиги измеряются относительно сдвига фторбензола для растворов в хлороформе; ИК-SiH — анализ частоты валентного колебания связи Si—H в ИК-спектрах производных силана [64]; X-1 — изучение pK замещенных бензойных кислот [69, 70]; X-2 — изучение pK замещенных уксусных кислот [28]; X — на основании данных по реакционной способности, но

с применением менее распространенных методов; ИК-М-Н — анализ колесбательных спектров и сильных постоянных связей М—Н (М — элемент подгруппы кремния) [62]; ЯМР-С-С — анализ химических сдвигов сигналов атомов углерода винильной группы и бензольного кольца в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С 4-замещенных стиролов ХС<sub>2</sub>Н(СН=СН<sub>2</sub>) [56, 57]; ЯМР-Н-С — анализ химических сдвигов в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H 4-замещенных стиролов ХС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>(СН=СН<sub>2</sub>) [56, 57]; ЯМР-Н-Н — анализ химических сдвигов в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F β-фтороафталион [46]; Ф — на основании физических методов исследования, но с применением менее распространенных методов.

Таблица 2

Константы  $\sigma_I$  германий-, олово- и свинецсодержащих заместителей

Заместитель	$\sigma_I$	Метод определения	Ссылки
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,12	ИК-М-Н	[62]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,14]	ИК-SiH, Ф	[89]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,10	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,01	Х	[46]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,06	ЯМР-Н-Н	[46]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,19	ИК-М-Н	[62]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,13	ИК-SiH	[64]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,37	ЯМР-С-Б	[51]
Ge(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,29	ЯМР-С-Б	[51]
Ge(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Н <sub>7</sub> -изо) <sub>3</sub>	+0,19	ЯМР-С-Б	[51]
Ge(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Н <sub>7</sub> -трет) <sub>3</sub>	-0,01	ЯМР-С-Б	[51]
Ge(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	-0,23	ЯМР-С-Б	[51]
GeF <sub>3</sub>	+0,74	ЯМР-Н-Н	[94]
GeCl <sub>3</sub>	+0,63	ЯМР-Н-Н	[94]
GeBr <sub>3</sub>	+0,59	ЯМР-Н-Н	[94]
CH <sub>3</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,10	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,04]	ИК-SiH, Ф	[89]
CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,04	ЯМР-Н-Н	[88]
CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(+0,02)	ЯМР-Н-Н	[88]
CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,05	ИК-SiH, Ф	[89]
CH <sub>2</sub> Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,02	ИК-М-Н	[62]
CH <sub>2</sub> Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,15	ИК-SiH, Ф	[89]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,11	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	Х	[46]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,01	ЯМР-Н-Н	[95]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(+0,09)	ЯМР-Н-Н	[46]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,02	ЯМР-Н-Н	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,02	ЯМР-Н-Н	[95]
Sn(H-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,18	ЯМР-Н-Н	[96, 97]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,15 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-Н-Н	[95]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,20 (CCl <sub>4</sub> , (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO)	ЯМР-Н-Н	[95]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,25 (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-Н-Н	[95]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4) <sub>3</sub>	+0,28 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-Н-Н	[95]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4) <sub>3</sub>	+0,28 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-Н-Н	[95]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-3) <sub>3</sub>	+0,26 (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO)	ЯМР-Н-Н	[95]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-3) <sub>3</sub>	+0,33 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-Н-Н	[95]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-3) <sub>3</sub>	+0,82 (CDCl <sub>3</sub> )	ЯМР-Н-Н	[95]
SnCl <sub>3</sub>	+0,42 (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO)	ЯМР-Н-Н	[95]
SnCl <sub>3</sub>	+0,80 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-Н-Н	[95]
SnCl <sub>3</sub>	-0,11	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,05]	ИК-SiH, Ф	[89]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,04	ЯМР-Н-Н	[88]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(+0,05)	ЯМР-Н-Н	[88]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	ЯМР-Н-Н	[96, 97]
CH <sub>2</sub> Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,07	ЯМР-Н-Н	[88]
CH <sub>2</sub> Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,02	ИК-SiH, Ф	[89]
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,08	ЯМР-Н-Н	[98, 99]
OSn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	+0,10	ЯМР-Н-Н	[99]
OSn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	+0,23	ЯМР-Н-Н	[100]
SSn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,11	ЯМР-Н-Н	[97, 99]
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,12	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,03	Х	[46]
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,12	ЯМР-Н-Н	[46]
Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,22	ЯМР-Н-Н	[96, 97]
CH <sub>2</sub> Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,12	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
CH <sub>2</sub> Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,04)	ЯМР-Н-Н	[88]
CH <sub>2</sub> Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,06	ЯМР-Н-Н	[88]
CH <sub>2</sub> Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	ЯМР-Н-Н	[96, 97]
CH <sub>2</sub> Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,07	ЯМР-Н-Н	[88]
CH <sub>2</sub> Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,06	ЯМР-Н-Н	[99]
OPb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	ЯМР-Н-Н	[99]
SPb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	ЯМР-Н-Н	[99]

Примечания: в скобках указаны растворители; обозначения методов см. в списке к табл. 1.

(CBr<sub>3</sub>) [11]. Отметим, что среди значений константы  $\sigma_I$  для галогеналкильных групп также обнаруживаются значительные аномалии, которые не удается объяснить только с позиций электроотрицательности. По мнению авторов работы [101], эти аномалии обусловлены эффектом поля, что подтверждают и данные работы [42] о доминировании эффекта поля над электроотрицательностью для заместителей такого типа.

Силантранильной и герматранильной группам соответствуют  $\sigma_I$ -константы, меньшие, чем для соответствующих триалкилоксипроизводных, что, возможно, связано с понижением электроотрицательности центрального атома за счет частичного переноса на этом атом электрона от азота. По-видимому, в основном за счет более высоких донорных свойств групп ЭAlk<sub>3</sub> (по сравнению с алкильными) значения  $\sigma_I$  для заместителей ОЭAlk<sub>3</sub> и SSnAlk<sub>3</sub> ниже соответствующих значений для аналогичных производных углерода ( $\sigma_I$  для OAlk и SAlk равны 0,3—0,2 [11]).

## 2. Резонансные константы $\sigma_R^0$

Константы  $\sigma_R^0$  характеризуют способность заместителей вступать в сопряжение с *n*-донорными группировками или  $\pi$ -системами. Участвуя в сопряжении, заместители ЭX<sub>3</sub> выступают в качестве электроакцепторов (положительные значения  $\sigma_R^0$ ), а CH<sub>2</sub>ЭX<sub>3</sub> являются электродонорами (отрицательные значения  $\sigma_R^0$ ) (табл. 3 и 4). В этом отношении заместители ЭX<sub>3</sub> резко отличаются от углеродных аналогов CX<sub>3</sub>. Для заместителей CX<sub>3</sub>, напротив, типичны слабодонорные свойства, возникающие за счет сверхсопряжения. В случае электроотрицательных групп X возможно появление слабоакцепторных свойств.

Традиционная интерпретация резонансных акцепторных свойств ЭX<sub>3</sub> базируется на представлении об участии вакантных *nd*-орбиталей атомов Э в сопряжении с *n*- или  $\pi$ -донорными фрагментами Д в соединениях типа Д—ЭX<sub>3</sub> (*(p-d)*π-взаимодействие). Более детально эта проблема обсуждается в работе [79]. Ясно, что резонансные взаимодействия между фрагментами Д и ЭX<sub>3</sub> определяются как донорными свойствами Д, так и акцепторными свойствами ЭX<sub>3</sub>. Поэтому фиксируя фрагмент ЭX<sub>3</sub> и меняя фрагмент Д, можно варьировать величины резонансных взаимодействий между ЭX<sub>3</sub> и Д. Из общей теории [111] и экспериментальных работ по кремний- и германий—органическим соединениям [77, 79] следует, что характер изменения (*p-d*)π-взаимодействия между фиксированным фрагментом ЭX<sub>3</sub> и переменным фрагментом Д определяется  $\sigma_R$ -константами Д. Если же меняются оба фрагмента, ЭX<sub>3</sub> и Д, то определяющей является величина эффективного положительного заряда на атоме Э. Поэтому величины  $\sigma_R^0$  можно рассматривать как характеристики заместителей типа ЭX<sub>3</sub> только при фиксированном фрагменте Д; аналогичное положение имеет место и для констант  $\sigma_I$ .

В этом отношении группы ЭX<sub>3</sub> подобны органическим заместителям, для которых значения  $\sigma_R$  также не сохраняются неизменными: при существенном изменении электронных характеристик на реакционном центре может поменяться знак константы [112]. Условие неизменности фрагмента Д выполнено для большинства работ, в которых получены значения  $\sigma_R^0$ -константы заместителей для групп ЭX<sub>3</sub>. Эти константы определены, главным образом, для производных бензола. Почти все значения  $\sigma_R^0$ , представленные в табл. 3 и 4, характеризуют резонансные свойства заместителей ЭX<sub>3</sub> по отношению к бензольному кольцу (Д=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). (О производных ацетилена см. ниже.) Другая особенность констант  $\sigma_R^0$  (см. табл. 3, 4) состоит в том, что их значения отражают не только эффекты, обусловленные (*p-d*)π-взаимодействием, но также и  $\sigma, \pi$ -сопряжением

с<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  [113]. Эти два резонансных эффекта действуют в противоположных направлениях.

Константы  $\sigma_R^0$  кремнийсодержащих заместителей

Заместитель	$\sigma_R^0$	Метод определения	Ссылки
SiH <sub>3</sub>	+0,08	ЯМР-С-Б	[53, 80]
SiH <sub>9</sub>	+0,09	ЯМР-Ф-Б	[81]
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+0,06	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,02	ИК-Б	[102]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,03	ЯМР-С-Cl	[50]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,04	ЯМР-Ф-Б	[46]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,04	X	[103]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,04	ЯМР-С-Б	[17]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,04	Ф	[104]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,04	ИК-ВС-А	[63]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,05	ЯМР-С-Б	[50, 53]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[+0,05]	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,06	Ф	[8]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,07	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,09	ИК-Б	[105]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,10	ЯМР-С-Б	[80]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,04	ИК-ВС-А	[63]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,05	ЯМР-С-Б	[50, 53]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,05	ЯМР-С-Б	[53]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,05	ЯМР-С-Б	[53]
Si( <i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	+0,05	ЯМР-С-Б	[50]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	+0,05	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	+0,08	ЯМР-С-Б	[53]
Si(C≡CH) <sub>3</sub>	+0,14	ЯМР-С-Б	[50, 53]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+0,05	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	+0,06	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(0,00)	Ф	[106]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	ИК-Б	[107]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	[+0,06]	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,08	ЯМР-С-Б	[80]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,09	ЯМР-С-Б	[50, 53]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	ЯМР-Ф-Б	[81]
SiN(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,11	ЯМР-С-Б	[50, 53, 80]
SiN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+0,14	ЯМР-С-Б	[53]
Si(OH) <sub>3</sub>	+0,10	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OCH <sub>3</sub> )	[+0,08]	ЯМР-С-Б	[80]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,11	ЯМР-С-Б	[81]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,13	ЯМР-С-Б	[50]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,10	ЯМР-С-Б	[52]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,13	ЯМР-С-Б	[83]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,14	ЯМР-С-Б	[52]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,08	ИК-Э	[84]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,08	ИК-Э	[84]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,10	ЯМР-С-Cl	[50]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,12	ЯМР-С-Б	[50]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,26	ИК-А	[84]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H)	+0,10	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> H)	+0,13	ЯМР-С-Б	[80]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> - <i>iso</i> )	+0,09	ЯМР-С-Б	[83]
Si(OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> - <i>iso</i> ) <sub>3</sub>	+0,08	ЯМР-С-Б	[52]
Si(OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> - <i>iso</i> ) <sub>3</sub>	+0,11	ЯМР-С-Б	[50, 53]
Si(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,11	ЯМР-С-Б	[80]
Si(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,16	ЯМР-С-Б	[53]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> H)	+0,10	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <i>iso</i> )	+0,10	ЯМР-С-Б	[53]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <i>amp</i> )	+0,09	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	+0,10	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	+0,10	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OCH <sub>2</sub> C≡CH)	+0,10	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN)	+0,11	ЯМР-С-Б	[83]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )	+0,11	ЯМР-С-Б	[83]
Si(OOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,20	ЯМР-С-Б	[50, 53]
Si(OOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,28	ЯМР-С-Б	[50, 53]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,12	ЯМР-Ф-Б	[81]
Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,10	ЯМР-С-Б	[50, 53]

Таблица 3 (продолжение)

Заместитель	$\sigma_R^0$	Метод определения	Ссылки
$\overbrace{\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}}$	0,0	ЯМР-С-Cl	[50]
$\downarrow$ $\text{Si}(\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})$	[+0,02]	ЯМР-С-Б	[50, 52, 53]
$\text{Si}(\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})$	+0,02	ИК-Б	[84]
$\overbrace{\text{Si}(\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})}$	+0,05	ИК-Э	[84]
$\overbrace{\text{Si}(\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})}$	+0,06	ЯМР-С-Б	[80]
$\overbrace{\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}}$	+0,10	ИК-А	[84]
$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	+0,13	ЯМР-С-Б	[50, 53]
$\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$	+0,16	ЯМР-С-Б	[53]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{F}$	+0,11	ЯМР-Ф-Б	[81]
$\text{SiF}_3$	(+0,17)	ЯМР-С-Б	[80]
$\text{SiF}_3$	+0,23	ЯМР-С-Б	[50, 53]
$\text{SiF}_3$	+0,24	ЯМР-Ф-Б	[81]
$\text{SiF}_3$	+0,24	ЯМР-Ф-Б	[81]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	+0,06	ЯМР-С-Cl	[50]
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$	+0,10	ЯМР-Ф-Б	[81]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	+0,15	ЯМР-Ф-Б	[81*]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	+0,09	ИК-Б	[105]
$\text{SiCl}_3$	[+0,17]	ЯМР-С-Б	[80]
$\text{SiCl}_3$	+0,19	ЯМР-Ф-Б	[81*]
$\text{SiCl}_3$	+0,21	ЯМР-С-Cl	[50]
$\text{SiCl}_3$	+0,21	ЯМР-С-Б	[50, 53]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$	+0,08	ЯМР-Ф-Б	[81*]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{ClBr}$	+0,15	ЯМР-Ф-Б	[81*]
$\text{SiBr}_3$	+0,18	ЯМР-Ф-Б	[81*]
$\text{SiBr}_3$	+0,20	ЯМР-С-Б	[80]
$\text{SiBr}_3$	+0,21	ЯМР-С-Б	[50, 53]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+0,04	ИК-Б	[102]
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	+0,06	ИК-Б	[102]
$\text{CH}_3\text{SiH}_9$	+0,16	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+0,21	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+0,20	ЯМР-С-Б	[88]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+0,20	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+0,20	ЯМР-Ф-Б	[16, 87, 108]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+0,19	ЯМР-Ф-Н	[102]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+0,19	ЯМР-С-Б	[89]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	+0,17	ИК-Б	[17*, 49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(-0,15)	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[109]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-0,23	ИК-Б	[37]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-0,21	ЯМР-С-Б	[109]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-0,21	ЯМР-С-Б	[109]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-0,19	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-0,19	ЯМР-С-Б	[17*, 49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-0,19	ЯМР-С-Б	[109]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-0,22	ИК-Б	[109]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	-0,20	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	-0,19	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	-0,19	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	-0,18	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	-0,18	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-0,16	ЯМР-Ф-Н	[88]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-0,16	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$	-0,19	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$	-0,17	ЯМР-С-Б	[17*, 49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$	-0,17	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$	-0,18	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$	-0,17	ЯМР-С-Б	[17*, 49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	-0,18	ЯМР-Ф-Б	[90]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	-0,17	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	-0,17	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	-0,16	ЯМР-С-Б	[17*, 49]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-0,21	ЯМР-Ф-Б	[90]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{N}$	-0,21	ИК-Б	[109]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	-0,22	ИК-Б	[109]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	-0,22	ИК-Б	[109]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	-0,24	ИК-Б	[102]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	-0,24	ИК-Б	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	-0,22	ЯМР-С-Б	[49]
$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$	-0,22	ЯМР-С-Б	[49]

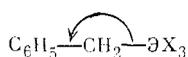
Таблица 3 (окончание)

Заместитель	$\sigma_R^0$	Метод определения	Ссылки
$\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	+0,22	ЯМР-С-Б	[92]
$\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	+0,20	ЯМР-С-Б	[92]
$\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$	+0,22	ЯМР-С-Б	[92]
$\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	-0,78	ЯМР-С-Б	[93]
$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	-0,53	ЯМР-С-Б	[93]
$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	-0,48	ИК-Б	[110]

*Обозначения:* ИК-Б — анализ интенсивности  $A$  полосы поглощения в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах монозамещенных бензолов с использованием соотношения  $\sigma_R^0 = 0,0075 (A - 100)^{1/2}$  [32, 33, 69]; ЯМР-С-С1 — анализ химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\beta$ -замещенных стиролов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHX}$  [50]; ИК-ВС-А — изучение водородной связи, образуемой производными ацетиленов с фенолом, методом ИК-спектроскопии [63]; ИК-Э — анализ интенсивности  $A$  полосы валентного колебания двойной связи в ИК-спектрах монозамещенных этиленов с использованием соотношения  $\sigma_R^0 = 0,0060 (A - 8)^{1/2}$  [60]; ИК-А — анализ интенсивности  $A$  полосы валентного колебания тройной связи в ИК-спектрах монозамещенных ацетиленов с использованием соотношения  $\sigma_R^0 = 0,0046 A^{1/2} - 0,05$  [60]; остальные обозначения методов см. в сноске к табл. 1.

Хотя изучению особенностей  $\sigma, \pi$ -сопряжения посвящен ряд квантовохимических [113–115] и экспериментальных [44, 88, 116] работ, в оценке относительного вклада ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия и  $\sigma, \pi$ -сопряжения в общий резонансный эффект  $\Delta X_3$  по отношению к бензольному кольцу существует много нерешенных проблем. Некоторые из них будут рассмотрены ниже при анализе  $\sigma_p^-$  и  $\sigma_p^+$ -констант  $\Delta X_3$ . Здесь же отметим, что ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействие с увеличением атомного номера  $\Delta$  ослабевает, а  $\sigma, \pi$ -сопряжение, наоборот, усиливается. Поэтому для изоструктурных соединений вклад ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия в общий резонансный эффект  $\Delta X_3$  по отношению к ароматическому кольцу наиболее значим при  $\Delta = \text{Si}$ , а вклад  $\sigma, \pi$ -сопряжения — при  $\Delta = \text{Pb}$ . Более сильное  $\sigma, \pi$ -сопряжение в производных ацетиленов [44, 63] приводит к отрицательным значениям  $\sigma_R^0$  при  $\Delta = \text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  и малым величинам  $\sigma_p$  (см. ниже) для  $\Delta X_3$ , связанных с тройной связью.

Как было отмечено выше, значения  $\sigma_R^0$  заместителей  $\Delta X_3$  и  $\text{CH}_2\Delta X_3$  имеют различные знаки. Отрицательные знаки констант  $\sigma_R^0$  для групп  $\text{CH}_2\Delta X_3$  определяются  $\sigma, \pi$ -сопряжением, действующим в бензильных производных



Эффект ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия в этих соединениях отсутствует.

Отметим некоторые закономерности в характере изменения констант  $\sigma_R^0$  заместителей  $\Delta X_3$  в зависимости от природы  $\Delta$  и  $X$ . Для заместителей  $\Delta(\text{CH}_3)_3$  значения констант  $\sigma_R^0$  понижаются с увеличением атомного номера  $\Delta$ , что отвечает максимальной величине ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия в соединениях кремния. Малые значения  $\sigma_R^0$  для заместителей  $\text{PbAlk}_3$  обусловлены наибольшей величиной  $\sigma, \pi$ -сопряжения и минимальной — ( $p-d$ )  $\pi$ -взаимодействия для соединений свинца. При неизменном  $\Delta$  увеличение электроноакцепторных свойств  $X$  в  $\Delta X_3$  приводит к повышению величины эффективного положительного заряда на  $\Delta$  и к возрастанию резонансных акцепторных свойств заместителей  $\Delta X_3$  (т. е. значений их  $\sigma_R^0$ -констант) в ряду  $X: \text{Alk} < \text{AlkO} < \text{NaI}$ . По той же причине значения  $\sigma_R^0$  возрастают при увеличении  $n$  в группах  $\Delta(\text{CH}_3)_{3-n}\text{NaI}_n$ . Значения  $\sigma_R^0$  заместителей  $\text{CH}_2\Delta X_3$  обнаруживают тенденцию к уменьшению при усилении акцепторных свойств  $X$  и к увеличению при повышении атомного номера  $\Delta$ , т. е. с возрастанием поляризуемости связей  $\Delta\text{---C}$ .

Константы  $\sigma_R^0$  германий-, олово- и свинецсодержащих заместителей

Заместитель	$\sigma_R^0$	Метод определения	Ссылки
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,1)	Ф	[106]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,06	ИК-ВС-А	[63*]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,01	ЯМР-Ф-Н	[46]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,01	ЯМР-Ф-Б	[46, 104, 108]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,05	ИК-Б	[102]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(+0,07)	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[157]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,07	ИК-ВС-А	[63*]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	ИК-Б	[107]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	Ф	[106]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,14	ЯМР-С-Б	[51]
Ge(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	~+0,14	ЯМР-С-Б	[51]
Ge(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -изо) <sub>3</sub>	~+0,13	ЯМР-С-Б	[51]
Ge(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -транс) <sub>3</sub>	~+0,10	ЯМР-С-Б	[51]
↓			
Ge(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	~+0,05	ЯМР-С-Б	[51]
GeF <sub>3</sub>	+0,23	ЯМР-Ф-Б	[94]
GeCl <sub>3</sub>	+0,16	ЯМР-Ф-Б	[94]
GeBr <sub>3</sub>	+0,14	ЯМР-Ф-Б	[94]
CH <sub>3</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,23	ИК-Б	[109]
CH <sub>3</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,21	ЯМР-С-Б	[88]
CH <sub>3</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,20	ЯМР-Ф-Н	[88]
CH <sub>3</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,15)	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
CH <sub>3</sub> GeH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,24	ИК-Б	[109]
CH <sub>3</sub> Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,21	ЯМР-С-Б	[49]
CH <sub>3</sub> Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,17	ЯМР-Ф-Н	[88]
CH <sub>3</sub> Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,17	ЯМР-Ф-Н	[88]
CH <sub>3</sub> Ge(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,24	ИК-Б	[109]
CH <sub>3</sub> GeH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,23	ИК-Б	[109]
CH <sub>3</sub> GeH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,24	ИК-Б	[109]
CH <sub>3</sub> GeH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,24	ИК-Б	[109]
CH <sub>3</sub> GeH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,13	ИК-ВС-А	[109]
CH <sub>3</sub> GeH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,13	ЯМР-Ф-Н	[63*]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,02	ИК-Э	[46]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	ЯМР-Ф-Б	[105]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[+0,01]	ЯМР-Ф-Б	[46, 95, 104, 105, 108]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,05	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,07	ИК-Б	[102]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,01	ЯМР-Ф-Б	[95]
Sn(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	ЯМР-Ф-Б	[95]
Sn(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	ИК-Э	[105]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	Ф	[106]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	ИК-Б	[107]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,03	ЯМР-Ф-Б	[95, 97, 99]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,03	ЯМР-Ф-Б	[95]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4) <sub>3</sub>	+0,04	ЯМР-Ф-Б	[95]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-3) <sub>3</sub>	+0,15 (CDCl <sub>3</sub> )	ЯМР-Ф-Б	[95]
SnCl <sub>3</sub>	+0,14 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-Ф-Б	[95]
SnCl <sub>3</sub>	+0,15 (CDCl <sub>3</sub> )	ЯМР-Ф-Б	[95]
SnCl <sub>3</sub>	+0,14 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-Ф-Б	[95]
CH <sub>3</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,26	ИК-Б	[102]
CH <sub>3</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,25	ЯМР-Ф-Н	[88]
CH <sub>3</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,25	ЯМР-С-Б	[88]
CH <sub>3</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,24	ЯМР-С-Н	[88]
CH <sub>3</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,23	ЯМР-Ф-Б	[108]
CH <sub>3</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,19)	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
CH <sub>3</sub> SnC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,22	ЯМР-Ф-Н	[88]
CH <sub>3</sub> SnC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,21	ЯМР-Ф-Б	[96, 97, 99]
OSn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,48	ЯМР-Ф-Б	[98]
OSn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,45	ЯМР-Ф-Б	[98]
OSn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,17	ЯМР-Ф-Б	[101]
SSn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,14	ЯМР-Ф-Б	[97, 99]
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,08	ЯМР-Ф-Б	[46]
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[ -0,02]	ЯМР-Ф-Б	[46]
Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,05	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[37]
Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,01	ЯМР-Ф-Б	[99]
Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	Ф	[106]
Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(0,0)	ИК-Б	[107]
CH <sub>2</sub> Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,25	ЯМР-С-Б	[88]
CH <sub>2</sub> Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,25	ЯМР-Ф-Н	[88]
CH <sub>2</sub> Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,24	ЯМР-С-Н	[88]

Таблица 4 (продолжение)

Заместитель	$\sigma_R^0$	Метод определения	Ссылки
$\text{CH}_2\text{Pb}(\text{CH}_3)_3$	(-0,19)	ЯМР-С-С, ЯМР-Н-С	[57]
$\text{CH}_2\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-0,21	ЯМР-Ф-Н	[88]
$\text{CH}_2\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-0,19	ЯМР-Ф-Б	[96, 99]
$\text{OPb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-0,46	ЯМР-Ф-Б	[97, 99]
$\text{SPb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-0,11	ЯМР-Ф-Б	[97, 99]

Обозначения: ЯМР-С-Н—анализ химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  производных нафталина [56]; остальные обозначения методов см. в списках к табл. 1 и 3.

Примечание: В скобках указаны растворители.

### 3. Константы Гаммета $\sigma_p$ и $\sigma_m$

Эти константы количественно характеризуют суммарный электронный эффект (индуктивный и резонансный) заместителей  $\text{ЭX}_3$ . Приближенные значения  $\sigma_p$  можно получить, используя соотношение  $\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$ , по грубой оценке  $\sigma_m \approx \sigma_I$ ; о возникающих при этом трудностях см. работу [11]. При интерпретации значений  $\sigma_p$  следует иметь в виду проблемы, обсуждавшиеся при анализе констант  $\sigma_I$  и  $\sigma_R^0$ . Кроме этого, значительная часть констант  $\sigma_m$  и  $\sigma_p$  определена с использованием химических методов (табл. 5 и 6), что могло привести к появлению значительных неконтролируемых ошибок. Поэтому при некритичном применении этих констант неизбежны грубые погрешности, а при оценке их наиболее и наименее достоверных значений трудно избежать субъективности.

Следует отметить, однако, что константы  $\sigma_p$  и  $\sigma_m$  несут тем не менее важную качественную информацию об электронных эффектах  $\text{ЭX}_3$ . Так, константы  $\sigma_p$  для  $\text{Э}(\text{CH}_3)_3$  имеют большие значения (-0,06 ÷ ÷ -0,13), чем для группы  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (-0,20 [11]). Эти оценки указывают, что резонансные акцепторные свойства элементоорганических заместителей должны быть более существенными. Данный вывод также подтверждается большими значениями констант  $\sigma_p$  по сравнению с  $\sigma_m$ . Превышение для заместителей  $\text{ЭX}_3$  констант  $\sigma_p$  над соответствующими величинами  $\sigma_m$  обусловлено наличием в первых значительной резонансной составляющей, имеющей всегда положительное значение. Когда эта резонансная составляющая имеет отрицательное значение, то  $\sigma_p < \sigma_m$ , что и наблюдается для заместителя  $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Выше уже отмечалось, что при повышении акцепторных свойств X в  $\text{ЭX}_3$  значения констант  $\sigma_I$  и  $\sigma_R^0$  возрастают; естественно, что при этом увеличиваются и значения  $\sigma_p$ .

### 4. Электрофильные константы $\sigma_p^+$

Константы  $\sigma_p^+$  отражают суммарное влияние электронного строения заместителей  $\text{ЭX}_3$  или  $\text{CH}_2\text{ЭX}_3$  на электродефицитный реакционный центр. Для большинства изученных к настоящему времени систем (табл. 7, 8) таким центром является бензольное кольцо, на котором имеется положительный заряд. Анализ значений этих констант является еще более сложной задачей, чем интерпретация констант Гаммета  $\sigma_p$ . На первый взгляд, может показаться, что для элементоорганических заместителей (в противоположность органическим заместителям) между значениями констант  $\sigma_p$  и  $\sigma_p^+$  вообще нет соответствия. Известно, например, [19], что при наличии положительного заряда на бензольном кольце  $p, \pi$ -сопряжение донорных органических заместителей +M-типа с кольцом усиливается (значения  $\sigma_p^+$  и  $\sigma_p$  отрицательны и  $\sigma_p^+ > \sigma_p$ ), а для акцепторных заместителей -M-типа это сопряжение сохраняется неизменным (значения  $\sigma_p^+$  и  $\sigma_p$  положительны и  $\sigma_p^+ \approx \approx \sigma_p$ ).

Константы  $\sigma_m$  и  $\sigma_p$  кремнийсодержащих заместителей

Заместитель	$\sigma_m$	$\sigma_p$	Метод определения	Ссылки
SiH <sub>3</sub>	—	+0,07	ДН	[68]
SiH <sub>2</sub>	+0,05	+0,10	ЯМР-F-B	[81]
SiH <sub>2</sub>	—	+0,10	Ф	[68]
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	+0,01	+0,04	ДМ	[81]
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	+0,05	Ф	[68]
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	+0,06	Ф	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	-0,11	ИК-ВС-A	[63]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	[-0,10]	Ф	[116]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,09	-0,07	ФХ	[103]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,04	-0,07	X-1	[69]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,21	-0,06	X-1	[71]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	-0,05	ДМ	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	-0,05	X-5	[74]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	-0,05	Ф, X-1, X-4	[70]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	0,00	X-4	[72]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,02	0,00	X-1	[117]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,11	0,00	X	[72]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,04	+0,03	Ф	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,06	Ф	[69]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,08	+0,07	X	[69]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,03	+0,08	X-3	[69]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,02	(+0,11)	X-3	[69]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	-0,14	ИК-ВС-A	[63]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	0,0±0,1	X-1	[14]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+0,04	+0,07	ЯМР-F-B	[81]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	+0,10	+0,13	ЯМР-F-B	[81]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	[-0,08]	ЯМР-C-B	[53]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,03	+0,09	X	[73]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,03	+0,10	X-4	[73]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,16	+0,19	ЯМР-F-B	[81]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,12	+0,27	X	[73]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,08	(+0,31)	X	[73]
Si(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-0,04	-0,04	ЯМР-F-B	[81]
SiN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	—	-0,04	ДМ	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	+0,04	(-0,02)	X-5	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	—	+0,10	Ф	[74]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	—	+0,12	ДМ	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	+0,04	(+0,01)	X-5	[74]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	+0,15	Ф	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	+0,18	Ф	[68]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,10	Ф	[68]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,06	+0,13	ЯМР-F-B	[81]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	+0,09	+0,13	X-5	[74]
Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,19	ДМ	[68]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	-0,01	Ф	[53]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,02	+0,08	ЯМР-F-B	[81]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,01	0,00	Ф, X-1, X-4	[70]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,03	+0,04	Ф, X-1, X-4	[70]
Si(OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,06	+0,02	Ф, X-1, X-4	[70]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	—	+0,15	Ф	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	+0,12	+0,16	Ф, X-1, X-4	[70]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	—	+0,16	Ф	[71]
S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	—	+0,17	X-5	[74]
S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	+0,13	+0,19	ЯМР-F-B	[81]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	—	+0,23	ДМ	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	—	+0,23	X-5	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	—	+0,28	Ф	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	—	+0,40	Ф	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	—	[-0,42]	ДМ	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	+0,29	—	X, Ф	[116]
SiF <sub>3</sub>	—	(+0,01)	Ф, X-1, X-4	[70]
SiF <sub>3</sub>	—	+0,51	X-5	[74]
SiF <sub>3</sub>	+0,54	[-0,66]	ДМ, Ф	[68]
SiH <sub>2</sub> Cl	—	+0,26	Ф	[95]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	+0,07	+0,02	X, Ф	[116]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	+0,16	+0,15	X-5	[74]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	—	[-0,21]	Ф	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	+0,09	+0,30	ЯМР-F-B	[81]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	+0,31	[-0,08]	ДМ	[68]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	—	[-0,39]	X-5	[74]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	—	+0,41	ЯМР-F-B	[81]

Таблица 5 (продолжение)

Заместитель	$\sigma_m$	$\sigma_p$	Метод определения	Ссылки
Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	—	+0,42	Ф	[68]
SiCl <sub>3</sub>	+0,19	(+0,20)	X-5	[74]
SiCl <sub>2</sub>	—	+0,37	Ф	[68]
SiCl <sub>3</sub>	—	+0,43	DM	[68]
SiCl <sub>3</sub>	+0,48	[+0,56]	Ф	[94]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br	—	+0,10	X-5	[74]
Si(CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub>	—	+0,30	X-5	[74]
SiBr <sub>3</sub>	—	(+0,27)	DM	[68]
SiBr <sub>2</sub>	—	+0,41	X-5	[74]
SiBr <sub>2</sub>	+0,48	[+0,57]	Ф	[94]
SiBr <sub>3</sub>	—0,16	+0,21	X-1	[14]
CH <sub>3</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—0,20	—0,26	X-1, X-3	[14]
CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—0,17	—0,27	X-1, X-3	[16, 31]
CH <sub>3</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—0,24	X-1, X-3	[118]
CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—0,17	X-1, X-3	[118]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	—0,14	X-1, X-3	[118]
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	—0,14	X-1, X-3	[118]
CH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	—0,05	Ф, X-1, X-5	[70]

Обозначения: DM—на основании линейной зависимости между дипольными моментами пар-замещенных толуолов и  $\sigma_p$ -константами заместителей [68]; X-3 — значение  $\rho_K$  замещенных анилинов [69]; X-4 — значение констант скоростей реакций замещенных бензильных кислот с дифенилдиазометаном [70—73]; X-5 — значение констант скоростей бромирования замещенных фенилдиэтилметанов [71]; остальные обозначения методов см. в списках к табл. 1 и 3.

Таблица 6

Константы  $\sigma_m$  и  $\sigma_p$  германий-, олово- и свинецсодержащих заместителей

Заместитель	$\sigma_m$	$\sigma_p$	Метод определения	Ссылки
GeH <sub>3</sub>	—	+0,01	DM	[68]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	—0,18	ИК-BC-A	[63]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	[—0,06]	X, Ф	[116]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	—0,06	DM	[68]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	0,00	X-1	[14]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,01	Ф	[68]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	—0,20	ИК-BC-A	[63]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,00	0,00	X-1	[14]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	0,0±0,1	X-1	[14]
Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,08	X-4	[73]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,05	[+0,16]	X, Ф	[116]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,15	+0,24	X, Ф	[69]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,16	X, Ф	[116]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,85	+0,97	DM, Ф	[94]
GeF <sub>3</sub>	—	+0,60	DM, Ф	[68]
GeCl <sub>3</sub>	+0,71	[+0,79]	Ф	[94]
GeCl <sub>3</sub>	—	+0,35	X, Ф	[116]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br	—	+0,60	X, Ф	[116]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Br <sub>2</sub>	+0,66	+0,73	Ф	[94]
GeBr <sub>3</sub>	—	—0,26	ИК-BC-A	[63]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	[—0,12]	X, Ф	[116]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	0,0±0,1	X-1	[14]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,02	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	0,0±0,1	X-1	[14]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	—0,03	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,02	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	—0,02	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,03	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,18 (CDCl <sub>3</sub> )	ЯМР-F-B	[95, 99]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,23 (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,21 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,29 (CDCl <sub>3</sub> )	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,28 ((CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO)	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,32 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,32 (CDCl <sub>3</sub> )	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,30 ((CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO)	ЯМР-F-B	[95]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,36 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-F-B	[95]
SnH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	+0,20	Ф	[116]
Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	—	+0,40	Ф	[116]
SnCl <sub>3</sub>	—	+0,97 (CDCl <sub>3</sub> )	ЯМР-F-B	[95]
SnCl <sub>3</sub>	—	+0,49 ((CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO)	ЯМР-F-B	[95]
SnCl <sub>3</sub>	—	+0,94 (CCl <sub>4</sub> )	ЯМР-F-B	[95]
Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	+0,21	ЯМР-F-B	[99]

Примечания: в скобках указаны растворители; обозначения методов см. в списках к табл. 1, 3, 5.

Константы  $\sigma_p^+$  кремнийсодержащих заместителей

Заместитель	$\sigma_p^+$	Метод определения	Ссылки
SiH <sub>3</sub>	[-0,01]	УФ-2	[119*]
SiH <sub>3</sub>	+0,03	УФ-3	[119*]
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,16	УФ-3	[120*]
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,14	УФ-2	[120*]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,22]	УФ-1	[121]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,15	УФ-3	[120*]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,14	ПИ	[114*]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,13]	УФ-2	[120*]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,03	X	[122]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,0	ЯМР-Н-Ф	[59]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[+0,02]	X	[15]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,16	УФ-3	[119*]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,14	УФ-2	[119*]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,18	УФ-3	[120*]
Si( <sup>14</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	-0,16	УФ-2	[120*]
Si( <i>mpm</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	-0,18	УФ-3	[119*]
Si( <i>mpm</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	-0,16	УФ-3	[119*]
SiH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0,02	УФ-2	[119*]
SiH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	~0	УФ-3	[119*]
SiH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	~0	ПИ	[123*]
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	-0,06	УФ-2	[120*]
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	-0,05	УФ-3	[120*]
SiH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	-0,06	УФ-2	[120*]
SiH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	-0,05	УФ-3	[120*]
SiH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,04	УФ-3	[119*]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,06	УФ-2	[120*]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,05	УФ-3	[120*]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,05	УФ-2	[120*]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,09	УФ-3	[119*]
SiH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,09	ПИ	[123*]
SiH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,01	УФ-2	[119*]
SiH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	+0,01	УФ-3	[119*]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,05	УФ-2	[119*]
Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,05	УФ-3	[119*]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,04	УФ-3	[119*]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,06	УФ-2	[120*]
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,05	УФ-3	[120*]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,18	УФ-3	[119*]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,15	УФ-2	[119*]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> OH	-0,04	УФ-2	[120*]
Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> OH	-0,03	УФ-3	[120*]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,01	УФ-2	[124*]
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	-0,21	УФ-2	[90*]
SiOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> N	-0,24	УФ-2	[90*]
Si(CH <sub>3</sub> )F <sub>2</sub>	+0,37	ПИ	[125*]
SiF <sub>3</sub>	+0,7	ПИ	[125*]
SiF <sub>3</sub> Cl	~+0,7	ПИ	[125*]
SiH <sub>2</sub> Cl	[+0,09]	УФ-2	[119*]
SiH <sub>2</sub> Cl	+0,16	УФ-3	[119*]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	+0,05	УФ-2	[116]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	+0,05	ПИ	[125*]
Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	[+0,13]	УФ-2	[120*]
Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	+0,21	ПИ	[125*]
Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	+0,22	УФ-3	[120*]
SiCl <sub>3</sub>	[+0,16]	УФ-2	[120*]
SiCl <sub>3</sub>	+0,24	ПИ	[125*]
SiCl <sub>3</sub>	+0,26	УФ-3	[120*]
SiH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)	-0,04	УФ-2	[120*]
SiH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)	-0,03	УФ-3	[120*]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,62	УФ-1	[121]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,55]	УФ-2	[67, 121*]
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,23	ЯМР-Н-Ф	[59]
1-Si <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	-0,77	УФ-1	[121]
1-Si <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	[-0,67]	УФ-2	[67, 121*]
2-Si <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	-0,81	УФ-1	[121]
2-Si <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	[-0,70]	УФ-2	[67, 121*]
CH <sub>2</sub> SiH <sub>3</sub>	-0,27	УФ-2	[49]
CH <sub>2</sub> SiH <sub>3</sub>	-0,15	УФ-2	[124*]
CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,66]	УФ-1	[121]

Таблица 7 (продолжение)

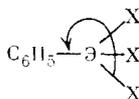
Заместитель	$\sigma_p^+$	Метод определения	Ссылки
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,66; -0,63	УФ-1	[65]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,63	ПИ	[114*]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,62	УФ-1	[126]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,61	X	[65]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,56	X	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,55	УФ-2	[67] <sup>a</sup>
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,50	УФ-2	[119*]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,54	X	[130]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,54	УФ-2	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	[-0,54 ± 0,01]	УФ-2	[67] <sup>б</sup>
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,4	ЯМР-С-Б	[55]
$\text{CH}_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-0,55	УФ-2	[109*]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-0,57	X	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-0,57	УФ-2	[49]
$\text{CH}_2\text{SiH}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_7)$	-0,57	УФ-2	[67, 120*]
$\text{CH}_2\text{Si}(\mu\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	-0,58	УФ-2	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\mu\text{-C}_3\text{H}_7)_3$	-0,57	X	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\mu\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	-0,55	УФ-2	[67, 120*]
$\text{CH}_2\text{SiH}(\text{mpem-C}_3\text{H}_9)_2$	-0,49	УФ-2	[109*]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{mpem-C}_4\text{H}_9)_3$	-0,54	УФ-2	[119*]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-0,42	УФ-1	[66]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-0,4	УФ-1	[126]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	[-0,38 ± 0,02]	УФ-2	[67] <sup>б</sup>
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-0,36	УФ-2	[67] <sup>a</sup>
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$	-0,45	УФ-2	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	-0,40	УФ-2	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	-0,24	УФ-2	[49]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	-0,14	УФ-2	[90*]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	-0,19	УФ-2	[124*]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	-0,49	УФ-2	[90*]
$\text{CH}_2\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	-0,57	УФ-2	[109*]
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	-0,56	УФ-2	[67, 120*]
$\text{CH}_2\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	-0,54	УФ-2	[109*]
$\text{CH}_2\text{SiH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-0,45	УФ-2	[67, 120*]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-0,56	УФ-2	[120*]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,72	УФ-1	[121]
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-0,62	УФ-2	[67, 121*]
$\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	(-1,06)	УФ-2	[67, 131*]
$\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	-0,76	УФ-1	[121]
$\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	[-0,65]	УФ-2	[67, 121*]
$\text{CH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	-0,62	X	[130]
$\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$	(-0,79)	УФ-1	[121]
$\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$	[-0,68]	УФ-2	[67, 121*]
$\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$	-0,62	УФ-2	[49]
$\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$	(-0,52)	X	[130]
$\text{CH}_2\text{SiF}_3$	-0,03	УФ-2	[124*]
$\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	-0,08	УФ-2	[124*]

Обозначения: [УФ-1—анализ частот полос переноса заряда  $\nu_{\text{ПЗ}}$  в УФ-спектрах КПЗ монозамещенных бензолов с тетраэтанэтиленом с использованием соотношения  $\nu_{\text{ПЗ}}=9300 \sigma^+ + 26209$  [65, 66]; УФ-2—тот же метод, что УФ-1, но с использованием соотношения  $\sigma^+=9,46 \cdot 10^{-5} \nu_{\text{ПЗ}}-2,466$  [67]; УФ-3—тот же метод, что УФ-1, но с использованием соотношения  $\nu_{\text{ПЗ}}=7600 \sigma^+ + 25830$  [38]; ПИ—на основании потенциалов ионизации (ПИ) монозамещенных бензолов по соотношению  $\text{ПИ}=1,31 \sigma^+ + 9,24$  [66]; ЯМР-1-Ф—анализ химических сдвигов сигналов группы ОН в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н производных фенола [59]; остальные обозначения методов см. в списке к табл. 1.

<sup>a</sup> С учетом данных работ [65, 127—129].

<sup>б</sup> С учетом данных работ [65, 113, 131, 132].

Значения  $\sigma_p^+$ , найденные для элементоорганических заместителей, свидетельствуют о том, что любые группы ЭХ<sub>3</sub> должны проявлять более сильные электронодонорные свойства (или пониженные электроноакцепторные свойства), чем это следует из оценок, полученных на основании  $\sigma_p$ -констант. Причиной этого является усиление  $\sigma, \pi$ -сопряжения



Константи  $\sigma_p^+$  германій-, олово- і свинцюсодержащих замесителів

Замеситель	$\sigma_p^+$	Метод определения	Ссылки
GeH <sub>3</sub>	-0,04	УФ-2	[119*]
GeH <sub>3</sub>	-0,03	УФ-3	[119*]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,21	УФ-2	[116]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,19	ПИ	[114*]
Ge(CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,12	УФ-3	[116]
Ge(CH=CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	-0,14	УФ-2	[116]
GeH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	-0,04	УФ-2	[120*]
GeH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	-0,03	УФ-3	[120*]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>6</sup> H <sub>5</sub>	-0,17	УФ-3	[120*]
Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0,15	УФ-2	[120*]
Ge( <sup>1</sup> H-С <sub>6</sub> <sup>1</sup> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> С <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0,13	УФ-3	[109*]
Ge( <sup>1</sup> H-С <sub>6</sub> <sup>1</sup> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> С <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0,12	УФ-2	[109*]
GeH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,07	ПИ	[123*]
Ge( <sup>1</sup> H-С <sub>6</sub> <sup>1</sup> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,12	УФ-3	[109*]
Ge( <sup>1</sup> H-С <sub>6</sub> <sup>1</sup> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,11	УФ-2	[109*]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> СН=СНСН <sub>3</sub>	-0,11	УФ-3	[109*]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> СН=СНСН <sub>3</sub>	-0,10	УФ-2	[133*]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,07	УФ-2	[109*]
GeH( <sup>1</sup> H-С <sub>6</sub> <sup>1</sup> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	-0,06	УФ-2	[109*]
GeH( <sup>1</sup> H-С <sub>6</sub> <sup>1</sup> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	-0,05	УФ-3	[109*]
GeH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	-0,05	УФ-2	[109*]
GeH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	-0,04	УФ-3	[109*]
GeCl <sub>3</sub>	+0,33	УФ-2	[116]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br	+0,05	ПИ	[116,123*]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Br	+0,09	УФ-2	[116]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,26	УФ-3	[116]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,22	УФ-2	[116]
Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,65	УФ-2	[109*]
CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,64	ПИ	[114*]
CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,64	УФ-2	[67]
CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,61	УФ-2	[67,120*]
CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,4	ЯМР-С-В	[55]
CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,64	УФ-2	[109*]
CH <sub>2</sub> Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,67	УФ-2	[67,120*]
CH <sub>2</sub> Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,67	УФ-2	[49]
CH <sub>2</sub> Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,60	УФ-1	[66]
CH <sub>2</sub> Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,6	УФ-1	[126]
CH <sub>2</sub> Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,52	УФ-2	[67,120*]
CH <sub>2</sub> Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,52	УФ-2	[67]
CH <sub>2</sub> Ge(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,39	УФ-2	[67,120*]
CH <sub>2</sub> Ge(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,59	УФ-2	[109*]
CH <sub>2</sub> GeH <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,59	УФ-2	[67,120*]
CH <sub>2</sub> GeH(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,57	УФ-2	[67,120*]
CH <sub>2</sub> Ge(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,57	УФ-2	[120*]
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ge(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,16	УФ-2	[116]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,34	УФ-2	[116]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,30	ПИ	[114*]
Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,12)	X	[122]
SnH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-0,11	ПИ	[123*]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,07	УФ-2	[116,133*]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+0,04	ПИ	[116,123*]
Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	+0,04	ПИ	[134]
SnCl <sub>3</sub>	+0,41	УФ-1	[126]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,92)	УФ-1	[65]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,91	УФ-1	[65]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,9	УФ-2	[67,135*]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,82	УФ-2	[67]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,81±0,02]	УФ-2	[67]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,78	ПИ	[114*]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,76	X	[65]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,45	ЯМР-С-В	[55]
CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,81)	УФ-1	[66]
CH <sub>2</sub> Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,75	УФ-1	[126]
CH <sub>2</sub> Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,73±0,02]	УФ-2	[65]
CH <sub>2</sub> Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,69	УФ-2	[65], [67]
OSn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-1,55 (CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	ИК-НБ	[61]
OSn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-2,34 (DMCO)	ИК-НБ	[61]
SSn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,08 (CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	ИК-НБ	[61]
SSn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,35 (DMCO)	ИК-НБ	[61]

Заместитель	$\sigma_p^+$	Метод определения	Ссылки
Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,07	УФ-2	[116,133*]
CH <sub>2</sub> Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-1,03±0,03	УФ-2	[67] <sup>a</sup>
CH <sub>2</sub> Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,52	ЯМР-С-В	[55]
CH <sub>2</sub> Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(-1,08)	УФ-1	[65]
CH <sub>2</sub> Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-1,0	УФ-1	[126]
CH <sub>2</sub> Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-1,0	УФ-1	[66]
CH <sub>2</sub> Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,92	УФ-2	[65*,67]
CH <sub>2</sub> Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,90±0,02]	УФ-2	[67]
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(-0,3)	X	[65]
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,22	УФ-1	[65]
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	[-0,08]	УФ-2	[65*,67]
OPb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-1,79 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	ИК-НБ	[61]
OPb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-3,13 (ДМСО)	ИК-НБ	[61]
SPb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,28 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	ИК-НБ	[61]
SPb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-0,52 (ДМСО)	ИК-НБ	[61]

Обозначения: ИК-НБ — анализ интенсивности полос валентных колебаний группы NO<sub>2</sub> в ИК-спектрах пара-замещенных нитробензолов [61]; остальные обозначения методов см. в списках к табл. 1 и 7.

Примечание: в скобках указаны растворители.

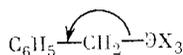
<sup>a</sup>С учетом данных работ [65, 113, 131, 132].

при возникновении положительного заряда на кольце [116]. (Второй резонансный эффект — (*p-d*) $\pi$ -взаимодействие — практически не зависит от заряда на кольце.)

Усиление  $\sigma, \pi$ -сопряжения, характеризуемое разностью  $\sigma_p^+ - \sigma_p$ , является тем большим, чем выше поляризуемость химических связей фрагмента C<sub>дг</sub>ЭX<sub>3</sub> молекулы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ЭX<sub>3</sub>, а значит, и количественная мера поляризуемости — рефракция связей  $\sum R_D$ . Поэтому для соединений кремния, германия, а также для любых других фенильных производных непереходных элементов II–V групп выполняются линейные зависимости  $\sigma_p^+ - \sigma_p$  от  $\sum R_D$  [116].

Значения констант  $\sigma_p^+$  групп Э(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> отражают влияние противоположно направленных эффектов — (*p-d*) $\pi$ -взаимодействия и  $\sigma, \pi$ -сопряжения. Первый эффект наиболее значим при Э=Si, Ge, поэтому соответствующие значения  $\sigma_p^+$  (-0,13 и -0,21) выше, чем в случае C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (-0,26). При переходе к Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  $\sigma, \pi$ -сопряжению усиливается и значение  $\sigma_p^+$  понижается (до -0,34). С увеличением акцепторных свойств X в ЭX<sub>3</sub> значения  $\sigma_p^+$  возрастают.

При переходе от ЭX<sub>3</sub> к заместителям CH<sub>2</sub>ЭX<sub>3</sub> значения  $\sigma_p^+$  резко уменьшаются, т. е. отрицательные значения этих констант существенно больше соответствующих значений  $\sigma_p$ . Причиной этого является усиление  $\sigma, \pi$ -сопряжения



при наличии положительного заряда на кольце. Линейная зависимость между величинами  $\sigma_p^+ - \sigma_p$  и  $\sum R_D$ , выполняющаяся для C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>ЭX<sub>3</sub>, имеет место также для алкилбензолов, хотя  $\sigma, \pi$ -сопряжение в них сравнительно невелико [116]. Из анализа значений  $\sigma_p^+$  следует, что с увеличением акцепторных свойств X донорные свойства заместителей CH<sub>2</sub>ЭX понижаются, а с повышением атомного номера Э — возрастают. Подробнее эти особенности  $\sigma, \pi$ -сопряжения обсуждаются в работах [44, 67, 116].

Свойства  $\sigma_p^+$ -констант элементоорганических заместителей отражают известный [19] для соединений углерода факт зависимости  $\sigma_p^+$  от типа реакционной серии и от степени сопряжения заместителя с реакционным центром. Сопоставление значений констант  $\sigma_p^+$ , определенных для одного и того же заместителя методами ЯМР- и УФ-спектроскопии КПЗ, свидетельствует о резком несоответствии полученных ре-

зультатов. По данным УФ-спектроскопии КПЗ, заместители  $\text{CH}_2\text{Э}(\text{CH}_3)_3$  оказываются намного более сильными электронодонорами, причем расхождение между результатами, полученными двумя методами, увеличивается с ростом атомного номера Э. В условиях эксперимента по УФ-спектроскопии КПЗ на ароматическом кольце имеется значительный положительный заряд, что приводит к увеличению степени  $\sigma, \pi$ -сопряжения. Константы  $\sigma_p^+$  при этом достигают больших отрицательных значений, что не соответствует данным, полученным методом ЯМР, когда в основном электронном состоянии положительный заряд на кольце отсутствует.

Таким образом, в экспериментах по ИК-спектроскопии и УФ-спектроскопии КПЗ заместитель  $\text{CH}_2\text{Э}(\text{CH}_3)_3$ , по существу, связан с различными реакционными центрами (нейтральным и положительно заряженным). Поэтому  $\sigma_p^+$ -константы не остаются неизменными, отражая неодинаковую степень сопряжения заместителя  $\text{CH}_2\text{Э}(\text{CH}_3)_3$  с различными реакционными центрами. Аналогичные ситуации для органических соединений обсуждаются в работах [112, 116].

### 5. Другие $\sigma$ -константы

Систематические исследования других констант элементоорганических заместителей только начинаются. Имеются лишь отдельные сведения о константах  $\sigma_p^-$ -заместителей  $\text{Si}_n(\text{CH}_3)_{2n+1}$  (где  $n=1, 2, 3$ ) [59, 69, 121, 136],  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  [73]; получены также значения  $\sigma_R^-$  и  $\sigma_R^+$  силантранильной, триалкоксисилильных групп [52],  $\text{COOCH}_2\text{SiF}_3$  [83],  $\text{OЭ}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  и  $\text{SЭ}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , где Э=Sn, Pb [61].

Пространственные эффекты в элементоорганических соединениях [45] отличаются рядом особенностей. Поэтому наряду с накоплением данных по стерическим константам  $E_s$  силильных заместителей [137] были введены константы  $E_s(\text{Si})$  [138], отражающие специфику пространственных эффектов алкильных радикалов, связанных с атомом кремния.

\* \*  
\*

В заключение отметим, что аппарат корреляционных уравнений, связывающих строение и реакционную способность, развит для соединений подгруппы кремния в меньшей степени, чем для производных углерода. Это объясняется не только недостаточной изученностью элементоорганических соединений и экспериментальными трудностями определения  $\sigma$ -констант элементсодержащих заместителей, но также выраженной в еще большей мере, чем в соединениях углерода, зависимостью этих констант от типа реакционного центра. Последнее, хотя, с одной стороны, и сдерживает использование  $\sigma$ -констант в качестве универсальной характеристики донорно-акцепторных свойств элементсодержащих заместителей, но, с другой стороны, является эффективным средством исследования внутримолекулярных взаимодействий между элементом подгруппы кремния и варьируемым реакционным центром. Поэтому анализ накапливаемой информации о  $\sigma$  константах, представляющий самостоятельный интерес, открывает перспективы для дальнейшего изучения актуальных теоретических проблем элементоорганической химии непериодических элементов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972.
2. Тафт Р. У. В кн.: Пространственные эффекты в органической химии. М.: Изд-во иностр. лит. 1960, гл. 13.
3. Leffler J. E., Grunwald E. Rates and Equilibrium of Organic Reactions. N. Y.: Wiley, 1963.
4. Wells P. R. Chem. Rev. 1963, v. 63, p. 171.
5. Пальм В. А. Успехи химии, 1961, т. 30, с. 1069.
6. Риче К. Д., Сэджер У. Ф. В сб.: Современные проблемы физической и органической химии. М.: Мир, 1967, с. 498.

7. Шортер Дж. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 2081.
8. Ehrenson S., Brownlee R. T. C., Taft R. W. Progr. Phys. Org. Chem., 1973, v. 10, p. 1.
9. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
10. Джонсон К. Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977.
11. Exner O. In: Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances/Eds. Chapman A., Shorter J. N. Y.: Plenum Press, 1978, p. 439.
12. Charton M. Progr. Phys. Org. Chem., 1981, v. 13, p. 120.
13. Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances/Eds. Chapman A., Shorter J. N. Y.: Plenum Press, 1978.
14. McDaniel D. H., Brown H. C. J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 420.
15. Brown H. C., Okamoto Y. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 4979.
16. Taft R. W., Price E., Fox I. R., Lewis I. C., Andersen K. K., Davis G. T. Ibid., 1963, v. 85, p. 3146.
17. Bromilow J., Brownlee R. T. C., Lopez V. O., Taft R. W. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 4766.
18. Jaffe H. H. Chem. Rev., 1953, v. 53, p. 191.
19. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1966.
20. Van Bekkum H., Verkade P. E., Wepster B. M. Rev. trav. chim. Pays-Bas, 1959, v. 78, p. 815.
21. Taft R. W. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1805.
22. Yukawa Y., Tsuno Y., Sawada M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, v. 39, p. 2274.
23. Yukawa Y., Tsuno Y., Sawada M. Ibid., 1972, v. 45, p. 1198.
24. Hoenagel A. J., Wepster B. M. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5357.
25. Brown H. C., Goldman G. Ibid., 1962, v. 84, p. 1650.
26. Roberts J. D., Moreland W. T. Ibid., 1953, v. 75, p. 2167.
27. Baker F. W., Parish R. C., Stock L. M. Ibid., 1967, v. 89, p. 5677.
28. Charton M. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 1222.
29. Taft R. W., Lewis I. C. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 5343.
30. Taft R. W., Lewis I. C. Tetrahedron, 1959, v. 8, p. 1689.
31. Taft R. W., Price E., Fox I. R., Lewis I. C., Andersen K. K., Davis G. T. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 709.
32. Brownlee R. T. C., Katritzky A. R., Topsom R. D. Ibid., 1966, v. 88, p. 1413.
33. Brownlee R. T. C., Hutchinson R. E. J., Katritzky A. R., Tidwell T. T., Topsom R. D. Ibid., 1968, v. 90, p. 1757.
34. Jaffe H. H. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 415.
35. Jaffe H. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5843.
36. Brownlee R. T. C., Taft R. W. Ibid., 1970, v. 92, p. 7007.
37. Hehre W. L., Taft R. W., Topsom R. D. Progr. Phys. Org. Chem., 1976, v. 12, p. 159.
38. Егорочкин А. Н., Лопатин М. А., Туманов Ан. А. Докл. АН СССР, 1985, т. 280, с. 905.
39. Marriott S., Topsom R. D. J. Mol. Struct. 1984, v. 106, p. 277.
40. Marriott S., Topsom R. D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1985, p. 1045.
41. Reynolds W. F. Ibid., 1980, p. 985.
42. Marriott S., Reynolds W. F., Taft R. W., Topsom R. D. J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 959.
43. Linert W., Schmid R., Kudrjawtsev A. B. Austral. J. Chem., 1985, v. 38, p. 677.
44. Егорочкин А. Н. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 772.
45. Егорочкин А. Н. Там же, 1985, т. 54, с. 1335.
46. Adcock W., Alste J., Rizvi S. Q. A., Aurangzeb M. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1701.
47. Martin G. J., Martin M. L. Org. Magn. Res., 1975, v. 7, p. 2.
48. Bromilow J., Brownlee R. T. C., Topsom R. D., Taft R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2020.
49. Eaborn C., Hancock A. R., Stanczyk W. A. J. Organometal. Chem., 1981, v. 218, p. 147.
50. Глухих В. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ПРИОХ АН СССР, 1979.
51. Глухих В. И., Воронков М. Г., Ярош О. Г., Тандура С. Н., Алексеев Н. В., Хромова Н. Ю., Гар Т. К. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 387.
52. Глухих В. И., Тандура С. Н., Кузнецова Г. А., Кейко В. В., Дьяков В. М., Воронков М. Г. Там же, 1978, т. 239, с. 1129.
53. Воронков М. Г., Глухих В. И., Дьяков В. М., Кейко В. В., Кузнецова Г. А., Ярош О. Г. Там же, 1981, т. 258, с. 382.
54. Brownlee R. T. C., Butt G., Chan M. P., Topsom R. D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, p. 1486.
55. Adcock W., Gupta B. D., Kitching W., Doddrell D. J. Organometal. Chem., 1975, v. 102, p. 297.
56. Hamer G. K., Peat I. R., Reynolds W. F. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 897, 915.
57. Reynolds W. F., Hamer G. K., Bassindale A. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 971.
58. Kitching W., Bullpitt M., Gartshore D., Adcock W., Khor T. C., Doddrell D., Rae I. D. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2411.
59. Sakurai H., Deguchi S., Yamagata M., Morimoto S., Kira M., Kumada M. J. Organometal. Chem., 1969, v. 18, p. 285.

60. *Katritzky A. R., Topsom R. D.* Chem. Rev., 1977, v. 77, p. 639.
61. *Epstein L. M., Ashkinadze L. D., Shubina E. S., Kravtsov D. N., Kazitsyna L. A.* J. Organometal. Chem., 1982, v. 228, p. 53.
62. *Егоров Ю. П., Морозов В. П., Коваленко Н. В.* Укр. хим. журн. 1965, т. 31, с. 123.
63. *Razuvayev G. A., Egorochkin A. N., Skobeleva S. E., Kuznetsov V. A., Lopatin M. A., Petrov A. A., Zavgorodny V. S., Bogorodovsky E. T.* J. Organometal. Chem., 1981, v. 222, p. 55.
64. *Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я., Вязанкин Н. С., Гладышев Е. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 1863.
65. *Hanstein W., Berwin H. J., Traylor T. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 829.
66. *Трейлор Т. Г., Бервин Г. Дж., Джеркуника Дж., Холл М. Л.* Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, с. 392.
67. *Davis D. D.* J. Organometal. Chem., 1981, v. 206, p. 21.
68. *Vo Kim Yen, Papouskova Z., Schraml J., Chvalovsky V.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1973, v. 38, p. 3167.
69. *Benkeser R. A., Krysiak H. R.* J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2421.
70. *Plzak Z., Mares F., Hetflejs J., Schraml J., Papouskova Z., Bazant V., Rochow E. G., Chvalovsky V.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1971, v. 36, p. 3115.
71. *Roberts J. D., McElhill E. A., Armstrong R.* J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2923.
72. *Roberts J. D., Regan C.* Ibid., 1953, v. 75, p. 4102.
73. *Benkeser R. A., DeBoer C. E., Robinson R. E., Sauve D. E.* Ibid., 1956, v. 78, p. 682.
74. *Mares F., Plzak Z., Hetflejs J., Chvalovsky V.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1971, v. 36, p. 2957.
75. *Marrot J., Maire J. C.* J. Organometal. Chem., 1978, v. 157, p. 7.
76. *Allred A. L., Rochow E. G.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 17, p. 215.
77. *Egorochkin A. N.* In: Advances in Organosilicon Chemistry/Ed. Voronkov M. G. Moscow: MIR Publ., 1985, p. 39.
78. *Ponec R., Dejtek L., Chvalovsky V.* Coll. Czech. Chem. Commun. 1981, v. 46, p. 2663.
79. *Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я.* Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1687.
80. *Глухих В. И., Дьяков В. М., Кузнецова Г. А., Ярош О. Г., Воронков М. Г.* Тезисы докл. I Всесоюз. симп. «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений». Иркутск, 1977, с. 48.
81. *Lipowitz J. J.* Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1582.
82. *Exner O., Jonas J.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1962, v. 27, p. 2296.
83. *Зицмане И. А.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Рига: ИОС АН ЛатвССР, 1983.
84. *Беляева В. В.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИРИОХ АН СССР, 1983.
85. *Воронков М. Г., Дьяков В. М.* Силатраны. Новосибирск: Наука, 1978.
86. *Шукина Л. В.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИРИОХ АН СССР, 1982.
87. *Bassindale A. R., Eaborn C., Walton D. R. M.* J. Organometal. Chem., 1970, v. 21, p. 91.
88. *Adcock W., Cox D. P., Kitching W.* Ibid., 1977, v. 133, p. 393.
89. *Егорочкин А. Н., Семчиков Ю. Д., Вязанкин Н. С., Хоршев С. Я.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 152.
90. *Daneshrad A., Eaborn C., Walton D. R. M.* J. Organometal. Chem., 1975, v. 85, p. 35.
91. *Милешкевич В. П., Новикова Н. Ф., Бреслер Л. С., Зайцев Н. Б., Королько В. В., Николаев Г. А.* Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2564.
92. *Губанова Л. И.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИРИОХ АН СССР, 1985.
93. *Ларин М. Ф.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИРИОХ АН СССР, 1977.
94. *Кондратенко Н. В., Сырова Г. П., Попов В. И., Шейнкер Ю. Н., Ягупольский Л. М.* Журн. общ. химии, 1971, т. 41, с. 2056.
95. *Angelilli J. M., Delmas M. A., Maire J. C., Zahra J. P.* J. Organometal. Chem., 1977, v. 128, p. 325.
96. *Несмеянов А. Н., Кравцов Д. Н., Квасов Б. А., Федин Э. И., Хазанова Т. С.* Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 1078.
97. *Pombrik S. I., Golovchenko L. S., Polunkin E. V., Peregudov A. S., Kravtsov D. N.* J. Organometal. Chem., 1985, v. 292, p. 81.
98. *Пачевская В. М.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1981.
99. *Кравцов Д. Н.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1982.
100. *Рохлина Е. М.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1985.
101. *Ягупольский Л. М., Ильченко А. Я., Кондратенко Н. В.* Успехи химии, 1974, т. 43, с. 64.
102. *Cutress N. C., Katritzky A. R., Eaborn C., Walton D. R. M., Topsom R. J.* Organometal. Chem., 1972, v. 43, p. 131.
103. *Exner O.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1966, v. 31, p. 65.
104. *Maire J. C., Angelelli J. M.* Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1311.
105. *Katritzky A. R., Pinzelli R. F., Sinnott M. V., Topsom R. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 6861.
106. *Katritzky A. R., Topsom R. D.* Angew. Chem., 1970, B. 82, S. 106.

107. *Angelelli J. M., Brownlee R. T. C., Katritzky A. R., Topsom R. D., Yakhontov L. J.* Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4500.
108. *Smith A. J., Adcock W., Kitching W.* Ibid., 1970, v. 92, p. 6140.
109. *Sennikov P. G., Skobeleva S. E., Kuznetsov V. A., Egorochkin A. N., Riviere P., Satgé J., Richelme S. J.* Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 213.
110. *Страшикова Н. В.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИРИОХ АН СССР, 1983.
111. *Jaffe H. H.* J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 185.
112. *Reynolds W. F., Dais P., MacIntyre D. W., Topsom R. D., Marroitt S., von Nagy-Felsobuki E., Taft R. W. J.* Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 378.
113. *Pitt C. G. J.* Organometal. Chem., 1973, v. 61, p. 49.
114. *Bischof P. K., Dewar M. J. S., Goodman D. W., Jones T. B.* Ibid., 1974, v. 82, p. 89.
115. *Veszpremi T., Nagy J.* Ibid., 1983, v. 255, p. 41.
116. *Егорочкин А. Н., Розуваев Г. А.* Докл. АН СССР, 1987, т. 293, с. 129.
117. *Wilson J. M., Briggs A. G., Sawbridge J. E., Tickle P., Zuckerman J. J.* J. Chem. Soc. A, 1970, p. 1024.
118. *Чернышев Е. А., Толстикова Н. Г.* Изв. АН СССР. ОХН, 1961, с. 455.
119. *Закомолдина Т. А., Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Рейхсфельд В. О.* Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 898.
120. *Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Разуваев Г. А., Пругула Н. А., Зуева Г. Я.* Там же, 1975, т. 45, с. 2439.
121. *Травень В. Ф., Королев Б. А., Пяткина Т. В., Степанов Б. И.* Там же, 1975, т. 45, с. 954.
122. *Buchman O., Grosjen M., Nasielski J.* Helv. Chim. Acta, 1964, v. 47, p. 2037.
123. *Distefano G., Pignataro S., Szepes L., Borossay J. J.* Organometal. Chem., 1976, v. 104, p. 173.
124. *Ponec R., Chvalovsky V.* Coll. Czech. Chem. Commun., 1974, v. 39, p. 1185.
125. *Veszpremi T., Harada Y., Ohno K., Mutoh H. J.* Organometal. Chem., 1984, v. 266, p. 9.
126. *Hartman G. D., Traylor T. G. J.* Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6147.
127. *Sakurai H., Kira M.* Ibid., 1974, v. 96, p. 791.
128. *Pitt C. G. J.* Organometal. Chem., 1970, v. 23, p. C35.
129. *Traylor T. G., Berwin H. J., Jerkunica J., Holl M. L.* Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, p. 599.
130. *Cook M. A., Eaborn C., Walton D. R. M. J.* Organometal. Chem., 1970, v. 24, p. 293.
131. *Musker W. K., Scholl R. L.* Ibid., 1971, v. 27, p. 37.
132. *Nagy J., Rejfy J., Kusmann-Borbley A., Becker K. P.* Ibid., 1967, v. 7, p. 393.
133. *Frey J. E., Cole R. D., Kitchen E. C., Suprenant L. M., Sylwestrzak M. S. J.* Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 748.
134. *Ramsey B. G. J.* Organometal. Chem., 1977, v. 135, p. 307.
135. *Hanstein W., Berwin H. J., Traylor T. G. J.* Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 7476.
136. *Mares F., Streitwieser A.* Ibid., 1967, v. 89, p. 3770.
137. *Scheim U., Grosse-Ruyken H., Rühlmann K., Porzel A. J.* Organometal. Chem., 1985, v. 293, p. 29.
138. *Cartledge F. K.* Organometallics, 1983, v. 2, p. 425.

Институт химии АН СССР, Горький