

УДК 541.65:547.1'3

СОПРЯЖЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ

© 1992 г. Егорочкин А.Н.

Рассмотрены существующие теоретические представления о внутримолекулярных взаимодействиях в органических соединениях элементов подгруппы кремния в сравнении с результатами экспериментальных исследований. Показано, что общий резонансный эффект элементоорганических заместителей включает акцепторную (совместное влияние вакантных nd - и разрыхляющих σ^* -орбиталей) и донорную (σ,π -, σ,π^* - и σ,n -сопряжение) составляющие. Проанализирован относительный вклад этих составляющих в резонансный эффект в зависимости от типа центрального элемента, связанных с ним органических групп и реакционного центра.

Библиография – 161 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1092
II. Теоретические представления о сопряжении	1093
III. Сравнение теоретических представлений с экспериментом	1101
IV. Заключение	1108

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема внутримолекулярных электронных взаимодействий относится к ключевым в теоретической и прикладной элементоорганической химии. Устойчивой тенденцией последних лет является возникновение новых идей и усовершенствование методов исследования этой все еще недостаточно разработанной проблемы (см., например, [1–10]). Задача настоящего обзора – анализ экспериментального материала и существующих теоретических представлений о внутримолекулярных взаимодействиях и в особенности об эффектах сопряжения в соединениях подгруппы кремния.

Элементоорганические соединения IVB группы представляют собой своеобразные модельные системы в химии непереходных элементов [3, 11, 12]. Для данных соединений отчетливо проявляются типичные трудности, возникающие при решении проблемы внутримолекулярных взаимодействий, когда с накоплением эмпирических знаний выдвигаются альтернативные, но недостаточно аргументированные мнения о ряде ее важных аспектов. По-видимому, в условиях нарастания информационного потока, который требует для своего осмысливания выработки общетеоретической позиции, следует относиться критически к крайним точкам зрения, претендующим на универсальность, – не только к обманчиво простым представлениям, но и к казалось бы опровергающим их гипотезам, применимым в действительности лишь к ограниченному числу фактов. Общая концепция должна, во-первых, включать эти полярные представления в качестве частных предельных случаев и, во-вторых, опираться на большие массивы корректных экспериментальных данных, непротиворечиво объяснять их и хотя бы принципиально обладать предсказательной силой.

К сожалению, эта вполне очевидная методология нередко нарушалась при изучении сопряжения в соединениях элементов подгруппы кремния, несмотря на наличие в литературе конструктивной основы для избежания таких просчетов [13]. Ввиду того, что материал по теме обзора отличается противоречивостью, для уяснения причин противоречий и поиска путей их снятия обзор построен по следующей схеме: выбор общетеоретической концепции, наиболее адекватной имеющейся совокупности экспериментальных данных по внутримолекулярным взаимодействиям; выявление на ее основе «болевых точек» литературного материала; сопоставление возможностей используемой концепции и альтернативных представлений для объяснения экспериментальных фактов, установление пределов применимости выбранной концепции.

В настоящем обзоре предпочтение отдается рассмотрению 1) работ, имеющих принципиальную важность для раскрытия темы, 2) наиболее изученных соединений тетракоординированных элементов подгруппы кремния. В обзоре не затрагивается представляющий специальный интерес материал по взаимосвязи внутримолекулярных взаимодействий и реакционной способности, например [2, 11, 12, 14], а также по соединениям нететракоординированных элементов [12, 15–19].

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СОПРЯЖЕНИИ

1. Разделение индуктивного, резонансного и стericеского эффектов

Первоначально необходимо сделать ряд замечаний общего характера, поясняющих примененные в обзоре подходы к анализу литературного материала. Абсолютное большинство публикаций по теме обзора предполагает использование в явной или неявной форме двух важных принципов физической органической химии: линейной зависимости между изменениями свободной энергии (ЛСЭ), а также независимости и аддитивности влияния индуктивного, резонансного и пространственного эффектов на изменение свободной энергии. Верификации этих полуэмпирических принципов посвящено громадное количество работ (см., например, [6, 20, 21]), свидетельствующих о высокой степени их общности. Вместе с тем, при теоретическом обосновании и практическом использовании данных принципов возникает ряд затруднений, более подробно проанализированных в [6, 20, 21]. Рассмотрим кратко сущность указанных принципов.

Наиболее лаконичной формулировкой принципа ЛСЭ является известное уравнение Гамметта $\lg K - \lg K_0 = \rho \sigma$ [22], которое связывает константы скорости или равновесия K (в качестве $\lg K$ может быть также и спектроскопический или иной физический параметр, имеющий смысл свободной энергии Гиббса [20, 23]) замещенных и незамещенных соединений с σ -константами, характеризующими заместители. Константа реакции ρ характеризует чувствительность реакционного центра (для химических реакций) или индикаторного центра (для физических параметров) к электронным эффектам заместителей. Величина σ является константой лишь при неизменных свойствах среды (температура, растворитель и т.д.) [6, 22]. Для соединений типа A–B–ЭR₃ значение σ элементоорганического заместителя ЭR₃ (здесь и далее Э – элемент подгруппы кремния, т.е. Si, Ge, Sn или Pb), вообще говоря, может зависеть от природы проводящего фрагмента B молекулы и типа реакционного (индикаторного) центра A [6, 24, 25]. Последнее обстоятельство, с одной стороны, заставляет подходить с осторожностью к использованию σ -констант в качестве универсальных характеристик электронных эффектов элементоорганических заместителей, но, с другой стороны, может применяться для исследования зависимости внутримолекулярных взаимодействий заместитель–реакционный центр и заместитель – проводящий фрагмент от природы варьируемых A и B [6, 24, 25].

На практике при использовании принципа ЛСЭ в большинстве случаев необходимо учитывать еще один принцип, сущность которого состоит в возможности представления изменения свободной энергии Гиббса ΔG (в химических процессах или при корреляции физических свойств) в виде суммы независимых и аддитивных составляющих $\Delta G = \Delta G_f + \Delta G_R + \Delta G_s$, обусловленных влиянием индуктивного, резонансного и стерического эффектов. При этом принцип ЛСЭ должен применяться не к суммарной величине ΔG , а к каждой из трех составляющих в отдельности [20, 22]. Развитие принципа ЛСЭ на этой основе приводит к трем новым σ -константам: σ_I , σ_R и E_S (существуют и другие обозначения), характеризующим указанные выше эффекты. Кратко упомянем проблемы, возникающие при попытках теоретического обоснования принципа независимости и аддитивности и его практическом применении [20–22].

Из трех составляющих ΔG лишь индуктивная с достаточным приближением может быть охарактеризована набором универсальных констант σ_I заместителей [20]. Природа индуктивного эффекта (эффект поля и/или поляризация связей) остается дискуссионной [26–28]. Оба фактора, по-видимому, значимы для заместителей EX_3 с электроотрицательными группами X [6]. В высоковозбужденных электронных состояниях, когда имеет место значительное разделение зарядов под влиянием индукционного эффекта, универсальность констант σ_I может нарушаться [29].

Для характеристики изменения ΔG под влиянием резонансного эффекта применяют константы σ_R органических и элементоорганических заместителей. Значения σ_R зависят от типа реакционного центра [6, 20, 21]. Так, хорошо известно [6, 22] использование констант σ_R^+ и σ_R^- как количественной меры резонансного эффекта заместителей X (органические и элементоорганические) в системах



при наличии соответственно положительного и отрицательного заряда на реакционном центре A.

Резонансное влияние двух заместителей в общем не является аддитивным, что следует из теоретического анализа [20, 30, 31], квантовохимических расчетов [32] и эксперимента (например, разнообразные спектроскопические исследования) [5, 25, 33, 34]. В работах [5, 20, 25, 30–34] установлено, что неаддитивность вносит заметный вклад лишь при сильном различии в донорно-акцепторных свойствах двух заместителей или в том случае, когда оба заместителя являются типичными резонансными электронодонорами.

Проблема выделения составляющей ΔG_R , обусловленной влиянием эффектов сопряжения, представляется преувеличенно сложной лишь на первый взгляд. Опыт показывает, что последовательное применение методов корреляционного анализа с достаточно представительными выборками объектов позволяет превратить указанные осложнения в их противоположность, т.е. в инструмент исследования тонких деталей резонансных взаимодействий в элементоорганических соединениях. Таким образом, в частности, была установлена важная роль эффектов сверхсопряжения в элементоорганических соединениях, которая подробнее будет рассмотрена ниже.

Сложной задачей является выделение стерической составляющей ΔG_s , так как влияние пространственных эффектов не может быть охарактеризовано стандартным набором универсальных констант, инвариантных к типу изучаемой системы. Стерические константы типа E_S , v и их производные [35] имеют ограниченную применимость, особенно при изучении межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий с участием элементоорганических соединений IVБ группы [36]. Кроме того, электронный и пространственный аспекты внутримолекулярных взаимодействий в ряде случаев являются взаимосвязанными (стереоэлектронный эффект, см., например,

[3, 36]). Вообще говоря, возможен двоякий подход к выявлению наличия или отсутствия зависимости ΔG_S от природы варьируемых заместителей. Во-первых, существует несколько вариантов расчетных схем, оценивающих с различной степенью приближения экранирование реакционного (индикаторного) центра заместителями [37–40]. Во-вторых, роль составляющей ΔG_S может быть оценена при проведении корреляционного анализа представительных массивов экспериментальных данных, подобно отмеченному выше для ΔG_R . При этом значимость стерических факторов становится очевидной, если обнаруживается явная невозможность объяснения влияния заместителей (по крайней мере большого объема) только электронными эффектами.

Независимый, весьма важный, но для элементоорганических соединений все еще недостаточно разработанный подход к изучению внутримолекулярных взаимодействий основан на применении методов квантовой химии. Основные результаты будут рассмотрены ниже.

Таким образом в литературе сложились достаточно устойчивые представления о возможностях и ограничениях экспериментальных методов исследования внутримолекулярных взаимодействий в органических и элементоорганических соединениях. Принцип максимального соответствия этим представлениям явился главным критерием отбора корректных литературных сведений о внутримолекулярных взаимодействиях в элементоорганических соединениях IVB группы.

Рассмотрим теперь проблему выбора общетеоретической концепции, удовлетворяющей в наибольшей мере экспериментальным данным.

2. Особенности сопряжения в элементоорганических соединениях IVB группы

Длительный путь проб и ошибок, которым шло изучение внутримолекулярных взаимодействий в соединениях элементов подгруппы кремния, не завершен до настоящего времени. Особенно противоречивый характер имеет эволюция взглядов на сопряжение, частично отраженная в обобщающих работах [6, 13, 41–46]. Рассмотрим кратко основные этапы этой эволюции.

Первый этап базировался на идеи о возможности участия вакантных $3d$ -орбиталей атома кремния в образовании кратных связей ($d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжение) [47]. Эта идея была привлечена для объяснения малых длин связей кремния с кислородом и галогенами [48]. Для обозначения сопряжения атомов Э с π - и n -электронами заместителей применяют ряд символов, из которых наиболее лаконичными являются соответственно d,π и d,n .

Гипотеза вакантных nd -орбиталей в дальнейшем применена для интерпретации громадного числа экспериментальных фактов, полученных при изучении практически всех типов элементоорганических соединений IVB группы с помощью химических и физических методов (см. обзоры [41, 42, 49–51]). Данная гипотеза оказалась весьма эффективной при объяснении важнейшего различия между соединениями элементов Э и углерода – существования π -акцепторных свойств у атомов Э. Было установлено, что эти свойства ослабевают с увеличением атомного номера Э и имеют глубокую аналогию с эффектами сопряжения в органической химии [42].

Хотя nd -орбитальная гипотеза качественно согласуется с общими квантовохимическими представлениями, многочисленные попытки получения количественной информации об участии d,π -орбиталей с применением приближенных полуэмпирических методов были всегда открыты для критики как не приводящие к однозначным корректным выводам [42, 46, 52]. Такая двойственная роль приближенных методов квантовой химии наложила сильный отпечаток на второй этап эволюции представлений о сопряжении в соединениях подгруппы кремния.

Второй этап был подготовлен интенсивным развитием с помощью различных химических и физических методов [3, 10, 54–56] первоначальной идеи А.Н. Несмеянова с

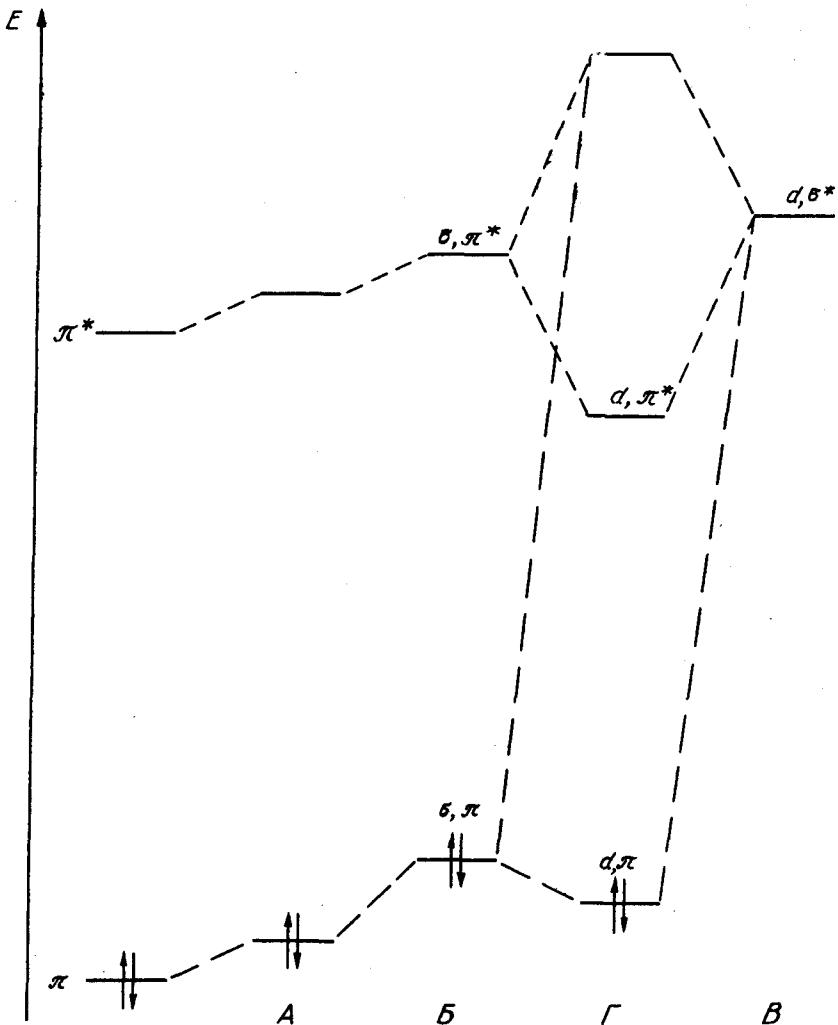


Рис. 1. Влияние заместителей $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ на энергию граничных орбиталей π и π^* ненасыщенных углеводородов (по данным [13])

Стадия А – индуктивный $+J$ -эффект $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$,

Стадия Б – σ, π - и σ, π^* -сопряжение,

Стадия В – смешивание $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ -орбиталей заместителя $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ с nd -орбиталями атомов Э (приведена смешанная орбита d, σ^* с меньшей энергией),

Стадия Г – смешивание орбиталей d, σ^* с σ, π^* и σ, π ; образование ВЗМО (d, π) и НСМО (d, π^*) молекулы

сотр. [53] о более важной роли сверхсопряжения в элементоорганических соединениях, чем в органических. Началом второго этапа, по-видимому, можно считать работу Питта [57], в которой автор без достаточных на то оснований пришел к заключению о наличии в силилацетиленах лишь сверхсопряжения и об отсутствии необходимости прибегать к представлению о d, π -сопряжении. Хотя впоследствии Питт существенно скорректировал свои взгляды [13], работа [57] фактически стимулировала ряд публикаций (см., например, [58, 59]), авторы которых рассматривали сверхсопряжение как альтернативу d, π -сопряжению в α, β -ненасыщенных соединениях элементов Э. Несмотря на ошибочность исходной посылки, эти работы играли также и конструк-

тивную роль, ибо способствовали осознанию сложного характера обнаружения этого эффекта сопряжения в элементоорганических соединениях IVB группы.

Следующим этапом эволюции взглядов на сопряжение, возникшим практически одновременно со вторым, стала попытка объяснить акцепторные свойства атомов Э не наличием у них nd -орбиталей, а участием разрыхляющих σ^* -орбиталей связей Э–Х в сверхсопряжении [7, 9, 60–65]. В качестве альтернативы d -орбитальной гипотезы (а иногда и в дополнение к ней, см., например, [66, 67]) предполагались различные варианты гиперконъюгационных взаимодействий: 1) взаимодействие орбиталей $\sigma^*(\text{Э–C})$ с π -электронами заместителя Y во фрагментах C–Э–Y, где Y – арил [68], этинил [69], этинил [69], фурил, тиенил [70]; 2) взаимодействие орбиталей $\sigma^*(\text{Si–C})$ и $\sigma^*(\text{Si–H})$ с неподеленными электронными парами (НЭП) Y во фрагментах (H)C–Si–Y, где Y=NR₂, OR, SR, SeR, F (R – органические и кремнийорганические радикалы) [7, 64, 65, 71]; 3) взаимодействие орбиталей $\sigma^*(\text{Si–H})$ с карбанионным центром в H₃SiCH₂⁻ [61, 72]. Качественные аспекты гиперконъюгационных взаимодействий с участием разрыхляющих орбиталей связей, образуемых элементами второго и третьего периодов, рассмотрены при исследовании аномерного эффекта [7, 9, 64] и иных стереоэлектронных эффектов [9, 73–75]. Общий подход к проблеме участия разрыхляющих орбиталей будет рассмотрен ниже. Здесь же отметим возможность привлечения концепции разрыхляющих орбиталей при рассмотрении гипервалентных связей [15] в атранах (см., например, [9]) и некоторых других соединениях [76, 77], в частности SiH₅⁻ [78].

Следует отметить, что ни одна из трех приведенных систем взглядов на сопряжение не содержит строгих доказательств ошибочности альтернативных представлений. При поиске подобных доказательств, по-видимому, с неизбежностью возникают принципиальные трудности, обусловленные сложным характером эффектов сопряжения в элементоорганических соединениях IVB группы. Поэтому взгляды, лежащие в основе общеориентированной концепции, которая в наибольшей мере удовлетворяет экспериментальным фактам, должны не исключать, а дополнять друг друга.

Такая объединяющая концепция была предложена на четвертом этапе эволюции взглядов на сопряжение Питтом [13]. Рассмотрим, следуя [13], эту концепцию на примере изменения уровней энергии граничных π - и π^* -орбиталей замещенных ненасыщенных углеводородов под влиянием заместителей Э(CH₃)₃ (рис. 1), т.е. в результате внутримолекулярных взаимодействий в соединениях типа YЭ(CH₃)₃, где Y = C₆H₅, CH₂=CH и т.д. Для удобства рассмотрения представим условно суммарный электронный эффект заместителей Э(CH₃)₃ в виде нескольких составляющих [13]. При этом в соответствии с представлениями, изложенными в первой части раздела II, вполне очевидным является выделение индуктивной и резонансной составляющих влияния группировок Э(CH₃)₃. Что касается дальнейшего разделения общего резонансного влияния Э(CH₃)₃ на составляющие, то эта задача близка по смыслу к решаемой в физической органической химии при оценках вклада гиперконъюгационной составляющей суммарного эффекта сопряжения органических заместителей [20, 22].

Стадия А. Индуктивный эффект. Индуктивные донорно-акцепторные свойства заместителей ЭX₃ зависят от природы групп X. Заместители Э(CH₃)₃ обладают положительным индуктивным +I-эффектом (индуктивные электронодоноры), поэтому результатом их влияния является увеличение энергии (дестабилизация) орбиталей π и π^* . Если же X – электроотрицательные группы, то заместитель ЭX₃ становится индуктивным электроноакцептором (-I-эффект).

Стадия Б. Сверхсопряжение σ, π - и σ, π^* -типа (смешивание $\sigma(\text{Э–C})$ -орбиталей заместителя Э(CH₃)₃ с π - и π^* -орбиталями фрагмента Y после учета изменения энергии исходных орбиталей под влиянием индуктивного эффекта на стадии А). Отметим не-

которые ключевые положения и выводы, полученные в [13]. При линейной комбинации трех орбиталей $\sigma(\text{Э}-\text{C})$ можно получить три волновые функции, одна из которых – $\psi(\sigma)$ – имеет симметрию π -типа и поэтому взаимодействует с $p_z(\pi)$ -волновыми функциями фрагмента Y – $\psi(\pi)$. По теории возмущения молекулярных орбиталей [13, 30] энергия исходных орбиталей $E(\sigma)$ и $E(\pi)$ после σ, π -смешивания изменяется на величину

$$\delta E(\sigma) = -\delta E(\pi) = \pm \sum [(4P^2(\pi\sigma) + \Delta E^2)^{1/2} - \Delta E] / 2, \quad (1)$$

где $P(\pi\sigma)$ – оператор возмущения $\psi(\pi)P\psi(\sigma)d\tau$, а $\Delta E = E(\pi) - E(\sigma)$. Если $\Delta E = 0$, то $\delta E = P(\pi\sigma)$, а если $\Delta E > P(\pi\sigma)$ (наиболее часто встречающийся случай), то соотношение (1) переходит в

$$\delta E = \pm P^2(\pi\sigma) / \Delta E. \quad (2)$$

Так как $P(\pi\sigma) = a(\pi)a(\sigma)P$, где $a(\pi)$ и $a(\sigma)$ – соответственно p_z -орбитальные коэффициенты атома углерода фрагмента Y и атома Э в σ -орбитали Э–C, а P – интеграл возмущения связи $C(p_z)$ –Э(p_z), то выражение (2) можно записать в виде

$$\delta E = \pm a^2(\pi)a^2(\sigma)P^2 / \Delta E. \quad (3)$$

Интеграл возмущения в (3) связан с интегралом перекрывания $S(\sigma\pi)$ соотношением

$$P = -KS(\sigma\pi)[I(\sigma) + I(\pi)] / 2,$$

где I – потенциал ионизации σ - и π -орбиталей.

При сверхсопряжении σ, π - и σ, π^* -типа заместители Э(CH_3)₃ выступают по отношению к π -системе фрагмента Y как резонансные электронодоноры, следствием чего является дальнейшее (по отношению к вызванному индуктивным эффектом) увеличение энергии граничных орбиталей, приобретающих смешанный характер. Существенно, что степень смешивания σ, π^* -типа меньше, чем σ, π из-за меньшего значения интеграла перекрывания $S(\sigma, \pi^*)$ и большей величины $\Delta E = E(\pi^*) - E(\sigma)$ по сравнению с $\Delta E = E(\pi) - E(\sigma)$. Поэтому в результате сверхсопряжения рассмотренного типа происходит более значительная дестабилизация высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) по сравнению с низшей свободной (НСМО).

Представления, изложенные выше при рассмотрении стадий А и Б, после незначительной модификации достаточны для полного описания электронных эффектов заместителей в бензильных $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Э}(\text{CH}_3)_3$ и аллильных $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Э}(\text{CH}_3)_3$ производных, но принципиально недостаточны для дальнейшего анализа соединений типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{Э}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHЭ}(\text{CH}_3)_3$, так как на их основе невозможно объяснить наличие резонансных акцепторных свойств у заместителей Э(CH_3)₃ по отношению к π -системе. Конструктивной основой для понимания причин возникновения указанных акцепторных свойств является концепция, объединяющая гипотезы *nd*-орбиталей и разрыхляющих σ^* -орбиталей. Руководствуясь этой концепцией, рассмотрим стадии В и Г.

Стадия В. Смешивание $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ -орбиталей заместителя Э(CH_3)₃ с *nd*-орбиталями атомов Э. Несмотря на то, что эта стадия учитывалась в качественных схемах рассмотрения акцепторных свойств Э(CH_3)₃ еще 20 лет назад [13, 79], авторы некоторых последующих публикаций (см., например, [68, 69]), уделяли ей неоправданно малое внимание или же пренебрегали ею. В то же время ряд соображений свидетельствует в пользу участия *nd*-орбиталей в сопряжении. Так, из уравнений (1)–(3) следует, что в отсутствие запретов по симметрии смешивание орбиталей при прочих равных условиях является тем большим, чем меньше разность их энергии. На основании этого принципа авторы работ [68, 69] объясняли акцепторные свойства заместителей Э(CH_3)₃ исключительно гиперконъюгационным взаимодействием $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ -орбиталей с π^* -орбиталями бензола, этилена и ацетилена, тогда как для производных тиофена и фурана [70] не исключалось смешивание $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ - и *nd*-орбиталей. Между тем, на основании указанного принципа реальная возможность смешивания орбиталей $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ не только

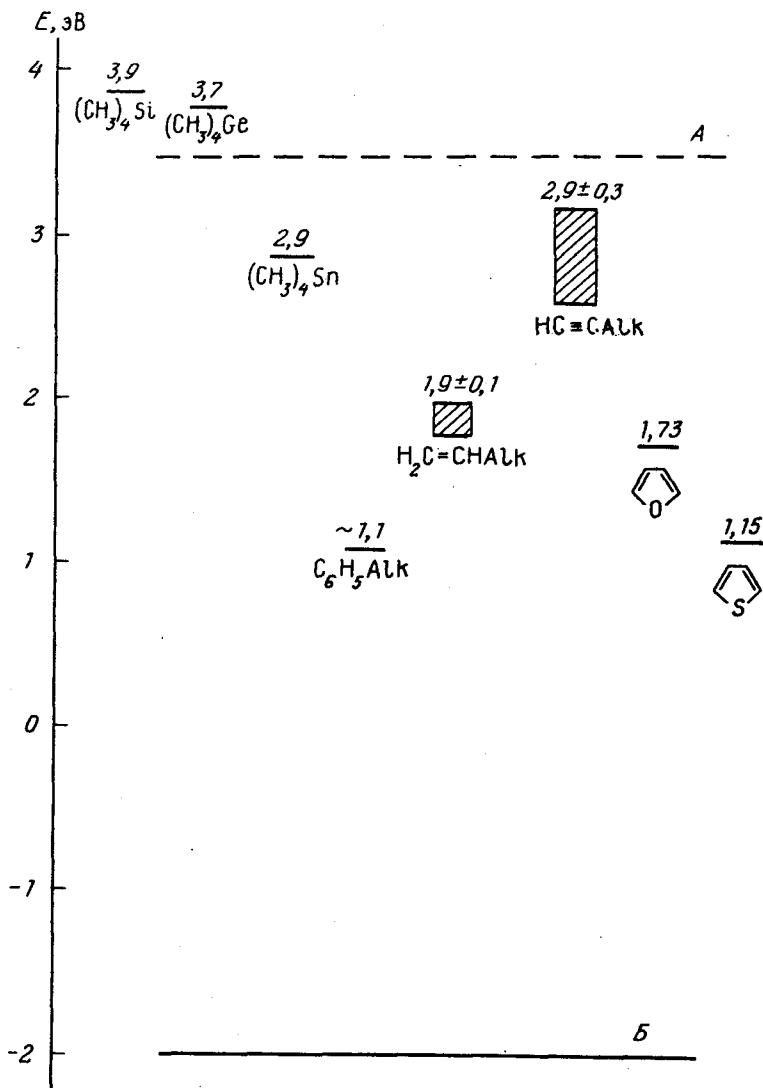


Рис. 2. Значения энергии $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ -орбиталей в $(\text{CH}_3)_4\text{Э}$ [68], π^* -орбиталей в некоторых ненасыщенных соединениях [69, 70] и вакантных $3d$ -орбиталей атома кремния (А – ориентировочная оценка [83], Б – расчетные значения [80–82])

с π^* -орбиталями фрагмента Y, но и с атомными nd -орбиталями Э для всех перечисленных π -систем вытекает из простого рассмотрения энергии орбиталей.

На рис. 2 приведены экспериментальные значения энергии орбиталей $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ [68] и π^* [69, 70] в соединениях $\text{Y}\text{Э}_3$, определенные методом электронной трансмиссионной спектроскопии. Энергия вакантных nd -орбиталей атомов Э (на примере атома кремния) оценивалась двумя способами. Расчеты методом самосогласованного поля Хартри–Фока дают для энергии $3d$ -орбиталей атома Si величину около -2 эВ [80–82]. По ориентировочным оценкам с привлечением ряда спектроскопических данных для ненасыщенных соединений, содержащих заместители $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $3d$ -орбитали Si имеют более высокую энергию, чем π^* -орбитали фрагмента Y [83]; эта точка зрения получила достаточно широкое распространение (см., например, [41, 50, 79]). Таким обра-

зом, орбитали $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$, nd и π^* оказываются сравнительно близкими по энергии. Поэтому имеется реальная возможность смешивания $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ -орбиталей как с π^* , так и с nd -орбиталями. Следуя Питту [13], в качестве начального этапа взаимодействия между тремя орбиталями можно условно выбрать смешивание $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ - и nd -орбиталей. В результате образуются две смешанные орбитали – с большей и меньшей (приведена на рис. 1, обозначена d,σ^*) энергией. Итак, на стадии В возникает квантовая орбиталь с более низкой энергией, чем у $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ - и nd -орбиталей атомов Э.

О смешивании орбиталей на стадии В необходимо сделать некоторые замечания. На рис. 2 приведены лишь ориентировочные значения энергии орбиталей $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ и π^* . Точные значения энергии исходных орбиталей $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ и π^* можно было бы получить лишь после учета влияния индуктивного эффекта. Так, для расчета энергии $E(\sigma^*)$ необходимо знать вид зависимости $E(\sigma^*)$ фрагмента Э(CH_3)₃ от индуктивного эффекта заместителя Y в (CH_3)₃Y (Y = C₆H₅, CH₂=CH и т.д.), а для расчета $E(\pi^*)$ – учесть индуктивное влияние Э(CH_3)₃ на Y. Подобные расчеты пока отсутствуют в литературе.

Еще более сложной является проблема точных значений энергии nd -орбиталей – $E(d)$. Эта проблема, как и ряд других, возникающих при исследовании сопряжения с участием nd -орбиталей (энергия в изолированных атомах Э и молекулах, размер и амплитуда nd -орбиталей, заряд атома Э и заселенность, поляризационные поправки при квантовохимических расчетах или реальное участие в образовании связи), рассмотрены в обобщающих работах [41, 42, 46, 49, 51, 84]. Здесь лишь еще раз отметим отсутствие принципиальных запретов на участие nd -орбиталей атомов Э в сопряжении с позиций квантовой химии, но сильную зависимость результатов даже неэмпирических расчетов от выбора базиса (см., например, [46, 85–88]). Поэтому при оценке корректности таких результатов необходимый скептицизм и осторожность.

Следует также заметить, что π -связь, образуемые с участием nd -орбиталей атомов Э, не аналогичны существующим в ненасыщенных органических соединениях [84]. Как неоднократно отмечалось в обзорах [3, 6, 36, 42], участие nd -орбиталей является лишь частичным. При этом пока нельзя надежно оценить вклады атомных nd -орбиталей в молекулярные. Очевидность этого видна хотя бы из приведенного рассмотрения стадий В и обсуждения данных, представленных на рис. 2.

Стадия Г. Смешивание орбиталей d,σ^* и σ,π^* , сформированных на стадиях В и Б, с образованием двух орбиталей – с большей и меньшей (приведена на рис. 1, обозначена d,π^*) энергиями. Аналогично при смешивании орбиталей d,π^* и σ,π^* также возникают две орбитали (обладающая меньшей энергией (ВЗМО) приведена на рис. 1 и обозначена d,π). Орбиталь d,π^* стабилизирована (т.е. ее энергия понижена по сравнению с энергией $E(\sigma,\pi^*)$) значительно больше, чем орбиталь d,π ; это обусловлено резким различием энергии π^* - и π -орбиталей (10–15 эВ [8, 68–70]).

Из изложенного выше следует, что орбитали $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$, nd и π^* расположены сравнительно близко друг к другу, хотя строго не детерминированы по энергии. Поэтому выделение стадий В и Г при смешивании этих трех орбиталей является чисто условным.

Из рассмотрения стадий В и Г следует, что попытки априорной квантовохимической оценки относительной роли каждой из них в лучшем случае могут претендовать лишь на качественные выводы. Вместе с тем, по мере усовершенствования методов квантовой химии для простейших элементоорганических соединений накапливается материал, который, с одной стороны, по крайней мере в принципе может быть интерпретирован на основании приведенной выше схемы, а, с другой стороны, может служить обоснованием отдельных стадий (особенно Б) этой схемы. Этот материал будет привлекаться в третьем разделе обзора наряду с рассмотрением экспериментальных исследований стадий А–Г и сопряжения в целом.

III. СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Рассмотрение материала в данном разделе основано преимущественно на методологии разделения электронных эффектов, принятой в физической органической химии, принципы которой изложены в разделе II. Анализируются отдельные стадии внутримолекулярных взаимодействий заместителей EX_3 , CH_2EX_3 и группировок более сложного строения с центрами не только π -, но и σ -типа. Условность разделения суммарного электронного эффекта указанных заместителей на отдельные стадии рассмотрена в разделе II.

1. Индуктивный эффект

Выделение индуктивной составляющей ΔG_I из общего электронного эффекта ΔG элементоорганических заместителей, вообще говоря, представляет собой стандартную процедуру. С учетом некоторых ограничений (см. раздел II, а также [6, 10]) универсальной количественной характеристикой $\pm I$ -эффекта служат константы σ , и их производные, табулированные, например, в [6, 21]. При этом недостаточно разработанной проблемой является возможное наличие переменной гиперконъюгационной составляющей (σ, σ -сопряжение). Хотя вклад последней, как правило, и незначителен (кроме особых случаев, например, соединений с цепочками высокополяризуемых Э [3]), однако он может зависеть от типа центра, с которым связан заместитель [6].

2. Сверхсопряжение σ, π - и σ, π^* -типа

Этот тип сверхсопряжения особенно подробно изучен (с помощью физических и химических методов исследования) в соединениях YCH_2EX_3 , где Y – фенил, винил, этинил, фурил, тиенил и т.п. В обзора [3, 6, 10, 55, 89, 90] и последующих работах [25, 91–96] установлено, что заместители $\text{CH}_2\text{E}(\text{CH}_3)_3$ по отношению к π -системам фрагмента Y всегда являются резонансными электронодонорами. На это, в частности, указывают отрицательные значения их резонансных констант σ_R^0 , σ_R и σ_R^+ как количественных характеристик сопряжения соответственно в основном электронном состоянии (ЯМР, ИК-спектроскопия), в условиях прямого полярного сопряжения (ИК-спектроскопия водородной связи [24]) и при наличии положительного заряда на π -системе (УФ-спектроскопия комплексов с переносом заряда). Границные орбитали, образующиеся при взаимодействии CH_2EX_3 с π -системой Y, принадлежат к σ, π - и σ, π^* -типу. Энергия ВЗМО (по квантовохимическим расчетам и данным фотоэлектронной спектроскопии) повышается под влиянием заместителей $\text{CH}_2\text{E}(\text{CH}_3)_3$, энергия НСМО менее чувствительна к эффектам заместителей.

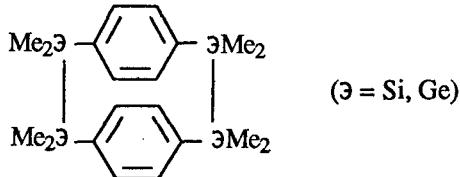
С увеличением атомного номера Э (при прочих равных условиях) наблюдается усиление σ, π -сопряжения. Сверхсопряжение усиливается также при возникновении положительного заряда на π -системе. Так, отрицательные значения резонансных констант заместителей $\text{CH}_2\text{E}(\text{CH}_3)_3$ возрастают в ряду $\sigma_R^0 < \sigma_R < \sigma_R^+$. Величина эффекта σ, π -сопряжения зависит от природы группировок X в CH_2EX_3 и от заместителя Z, связанного с π -системой. Усиление акцепторных свойств X в CH_2EX_3 сопровождается ослаблением σ, π -сопряжения, тогда как в условиях, благоприятствующих прямому полярному сопряжению между заместителями $\text{CH}_2\text{E}(\text{CH}_3)_3$ и Z через π -систему (например, в случае $(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ [97]), σ, π -сопряжение усиливается с ростом акцепторных свойств Z.

В олово- и свинецорганических соединениях, в особенности при наличии положительного заряда на π -системе, σ, π -сопряжение является мощным резонансным донор-

ным эффектом, который оказывает сильное влияние на реакционную способность этих соединений [2, 54].

Сверхсопряжение σ , π - и σ , π^* -типа существенно зависит от стереоэлектронных факторов. Поэтому максимальное σ , π -сопряжение осуществляется лишь при благоприятных стерических условиях, что подробно рассмотрено в [3, 10, 36, 55, 89, 95].

В σ , π -сопряжении с π -системами двойной, тройной связи, бензольного и нафталинового колец участвуют также заместители, содержащие группировки Э—Э', где Э и Э' – различное сочетание одинаковых или различных элементов Si, Ge, Sn [3, 55, 98–101]. Так, в циклофанах типа



вследствие параллельного расположения мостиков Э—Э и p_{π} -орбиталей колец σ , π -сопряжение является более сильным, чем в соответствующих ациклических соединениях [102]. В то же время σ , π -сопряжение с участием группировок —Si—Si(CH₃)₃ представляет собой заметно более слабый резонансный донорный эффект, чем с участием заместителя CH₂Si(CH₃)₃ [3]. Этот факт объясняется существованием у дисилильного заместителя двух противоположно направленных резонансных эффектов – донорного (σ , π -сопряжение, которое из соображений большей поляризуемости связи Si—Si по сравнению с Si—C [93], по-видимому, является более сильным, чем у заместителя CH₂Si(CH₃)₃) и акцепторного (d , π -сопряжение, которое отсутствует у группы CH₂Si(CH₃)₃) [3].

Заместители SiX₃ при любых органических X по данным различных методов исследования [6, 41, 42, 50, 51] обладают суммарным резонансным электроноакцепторным эффектом по отношению к π -системе, что следует, например, из положительных значений резонансных констант σ_R [6, 21]. Формально допустима альтернативная интерпретация резонансных эффектов заместителей SiX₃: или а) эти заместители проявляют только электроноакцепторные свойства, или б) суммарный эффект включает более слабую донорную составляющую (σ , π -сопряжение) и более сильную – акцепторную. Доводы в пользу второй точки зрения, полученные при общем теоретическом рассмотрении (см. раздел II, а также [103–105]), до недавнего времени не имели убедительного экспериментального подтверждения. Однозначное доказательство наличия донорной составляющей (σ , π -сопряжение) в общем резонансном эффекте заместителей ЭХ₃(Э = Si, Ge, Sn, Pb) и Э'Х_n(Э' = Hg, B, P, As, Sb, Bi) получено при совместном анализе констант σ_p и σ_p^+ в фенильных производных с указанными заместителями и бензильных производных C₆H₅CH₂—[Э(CH₃)₃]_n [93]. Основным фактором, определяющим усиление σ , π -сопряжения при возникновении положительного заряда на ароматическом кольце как в фенильном, так и в бензильном ряду, является поляризуемость химических связей заместителя [93]. При этом происходит тем большее усиление сверхсопряжения, чем выше атомный номер Э в ЭХ₃ и CH₂—[Э(CH₃)₃]_n [93].

Еще одна особенность σ , π -сопряжения – его зависимость от типа π -системы, с которой связан элементоорганический фрагмент. Так, при систематическом изучении с помощью различных методов производных бензола и ацетилена с различными заместителями ЭAlk₃ [6, 24, 25, 57, 89, 97, 106], в частности, установлено, что усиление, σ , π -сопряжения при переходе от замещенных бензолов к ацетиленам тем больше, чем выше атомный номер элемента Э в заместителе ЭAlk₃, присоединенном к π -системе [24]. Представления об усилении σ , π -сопряжения (CH₃)₃Э с π -системами по мере увеличения атомного номера Э нашли подтверждение также в работах [107–109].

Для изучения σ, π -сопряжения в подавляющем большинстве случаев использовались полуэмпирические методы квантовой химии, поэтому полученные с их помощью выводы имеют лишь качественный характер. Наличие как донорного (σ, π -сопряжение), так и акцепторного эффектов у заместителей EX_3 и сверхсопряжения только у CH_2EX_3 установлено для производных бензола [13, 103, 104, 110], этилена [10, 52, 88, 95, 111, 112], ацетилена [13, 52, 89, 113, 114], фурана [105, 115], а также для π -систем более сложного строения [116, 117]. Более доказательными являются неэмпирические расчеты винилсиланов и их катион-радикалов [118, 119], силил- [120, 121] и станил-акцептиленов [122], а также циклопентадиенильных [123] и нафтильных [101] производных кремния. Особенно эффективным оказалось совместное применение современной квантовой химии и фотоэлектронной спектроскопии [8, 89].

3. Сверхсопряжение σ, n -типа

Развитие представлений о двойственном характере общего резонансного эффекта заместителей EX_3 по отношению к π -системам, который включает донорную (σ, π -сопряжение, усиливающееся при изменении Э в ряду $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$) и акцепторную составляющие, сопровождалось накоплением фактов об эффектах этих заместителей по отношению к группировкам Y, имеющим атомы с НЭП в α -положении к атому Э. Первоначальная концепция Полинга [48], согласно которой заместители EX_3 обладали исключительно акцепторным резонансным эффектом по отношению к Y ($d_{\pi} - p_{\pi}$ -сопряжение), впоследствии была наполнена более глубоким содержанием. Основанием для этого послужили многочисленные данные различных физических и химических методов исследования, которые хотя и носили в значительной степени косвенный характер, но формировали непротиворечивую систему взглядов о наличии не только акцепторных, но и донорных свойств у заместителей $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{X}_n\text{Э}$, связанных с Y [3, 124–128].

Первоначально (см., например, [3, 129]) донорные свойства заместителей во фрагментах H–C–Э–Y интерпретировались как σ, σ -сопряжение связей H–C и Э–Y (подобно сверхсопряжению связей Э–C в соединениях с группировками атомов Э–C–C–Э [130]). Однако такая интерпретация является сомнительной, если учесть более слабое сверхсопряжение во фрагментах $\text{H}_3\text{C–Si}$, чем в $\text{H}_3\text{C–C}$ [131]. На основе орбитальных подходов более адекватной является трактовка резонансных донорных свойств $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ по отношению к Y как σ, n -смешивания исходных невозмущенных σ -орбиталей Э–C с имеющими более высокую энергию n -орбиталями неподеленных электронных пар Y.

Для рассмотрения σ, n -сопряжения применим тот же аппарат теории возмущения, что и для σ, π -сопряжения. Заметное усложнение при этом вызывает строгий учет влияния индуктивного эффекта на энергию исходных орбиталей (см., например, [132]).

Поэтому к настоящему времени известны лишь качественные оценки σ, n -сопряжения в соединениях $(\text{CH}_3)_3\text{EX}$ (X = OAlk, SAalk, Cl, Br) и $[(\text{CH}_3)_3\text{Э}]_2\text{X}$ (X = O, S) [133–135]. Эффект σ, n -сопряжения усиливается при изменении Э и X в рядах $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$, $\text{S} < \text{O}$ и $\text{Br} < \text{Cl}$. При переходе от соединений $(\text{CH}_3)_3\text{ЭX}$ к $[(\text{CH}_3)_3\text{Э}]_2\text{X}$ σ, n -сопряжение усиливается при X = O и ослабевает при X = S, что связано со стереоэлектронными факторами, определяющими пространственную направленность взаимодействующих орбиталей [134].

Таким образом эффекты σ, π - и σ, n -сопряжения заместителей $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$, связанных с π - или n -системами, усиливаются при увеличении атомного номера атома Э и зависят от типа каждой из указанных систем. Эффект σ, n -сопряжения в $(\text{CH}_3)_3\text{ЭY}$ усиливается при уменьшении атомного номера атома с НЭП, находящегося в α -положении к атому Э. Эти факты в рамках принятой в обзоре концепции физической органической химии о разделении эффектов заместителей позволили в последние годы придать большую доказательность представлениям о резонансных эффектах группировок $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$, как о сочетающих в себе донорные и акцепторные свойства.

После строгого учета индуктивного эффекта групп $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ было показано, что резонансный акцепторный эффект этих групп не усиливается, а, наоборот, ослабевает при увеличении атомного номера атомов Э в отличие от σ , π - и σ, n -сопряжения. В то же время, и σ, n -сопряжение, и резонансный акцепторный эффект ослабеваются при увеличении атомного номера элементов VI или VII группы, связанных с Э [6, 42, 133, 135]. Таким образом, суммарный резонансный эффект групп $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ по отношению к центрам π - и n -типа, представляя собой результатирующую двух противоположно направленных составляющих, является типично акцепторным для кремнийорганических и слабоакцепторных (а иногда и донорных) для оловоорганических соединений. В случае германийорганических соединений, а также в системах со слабыми резонансными взаимодействиями нередко возникают мало прогнозируемые ситуации. Поэтому при анализе экспериментальных данных в ранних обзорах [41, 49–51] интерпретация суммарного резонансного эффекта (традиционно носящего термин $d_\pi - p_\pi$ -сопряжение) в предположении о наличии у $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ только акцепторных свойств наталкивалась на ряд затруднений. Необходимо отметить также существенно различающуюся чувствительность применяемых методов исследования и индикаторных центров к влиянию резонансных эффектов, на что недавно специально обращено внимание в [10].

Рассмотренные представления о двойственных донорно-акцепторных резонансных свойствах заместителей $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ получили подтверждение при неэмпирических квантовохимических расчетах соединений $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SnCl}_n$ ($n = 1, 2, 3$), $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{X}$ и $[(\text{CH}_3)_2\text{SnX}]_3$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) [136, 137]. Фрагменты $\text{CH}_3 - \overset{|}{\text{Sn}} - \overset{|}{\text{Sn}}$ — проявляют по отношению к атомам хлора как резонансные акцепторные (участие в связывании $5d$ -орбиталей Sn), так и донорные (σ, n -смешивание: $\sigma(\text{Sn}-\text{C})$ -орбиталей и n -орбиталей неподеленных пар Cl) свойства. Доминирующими в резонансном взаимодействии между группировкой $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ и атомом серы (селена) является, по-видимому, σ, n -сопряжение, что, в частности, согласуется с экспериментальными данными [133, 134]. Этот же тип сопряжения, очевидно, ответствен за низкие значения первых потенциалов ионизации соединений с группировками Si – C – S [138, 139].

Таким образом, экспериментальный материал и неэмпирические квантовохимические расчеты в соответствии с теоретическими представлениями, изложенными в разделе II, свидетельствуют о двойственном характере резонансных взаимодействий заместителей типа $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ с π - и n -системами. Донорные свойства этих заместителей обусловлены их участием в σ, π -, σ, π^* - и σ, n -сопряжении, а также, возможно, и в других, пока практически неизученных вариантах сверхсопряжения.

Проанализируем теперь, в какой мере экспериментальные исследования резонансных акцепторных свойств $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ согласуются с общим подходом к этой проблеме (стадии В и Г раздела II обзора).

4. Резонансные акцепторные свойства заместителей $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$

Рассмотрим простейший случай — соединения $(\text{CH}_3)_3\text{ЭY}$, когда с атомом Э связана только одна группировка Y, имеющая π -электроны или НЭП в α - положении к Э. В этой ситуации суммарный акцепторный эффект В по отношению к Y уменьшается с ростом атомного номера элементов Э (т.е. от Si к Ge и Sn) и Y (в рядах N > P, O > S > Se, F > Cl > Br > I). Относительная способность заместителей Y к сопряжению с атомами кремния или германия (т.е. общий донорный эффект сопряжения Y по отношению к Э) коррелирует с резонансными константами σ_R группировок Y. Эти выводы были сделаны на основании данных, полученных методами ЯМР- и ИК-спектроскопии [6, 42].

Здесь следует отметить, что величины энергий исходных орбиталей $E(\text{Э}-\text{C})$, $E(\pi)$ и $E(n)$ весьма существенные для σ, π - и σ, n -сопряжения (см. соотношения (1)–(3)), в явной форме не являются определяющими для резонансного акцепторного эффекта (обозначен в разделе II как d, π или d, n сопряжение) [134]. Эффекты σ, n и d, n сопряжения

(так же, как σ,π - и d,n -сопряжения) могут различным образом зависеть от типа заместителей X в $X_3\text{ЭY}$.

Влияние X на d,n -сопряжение при Э = Si и Ge изучено достаточно подробно [42]. Усиление акцепторных свойств приводит к повышению эффективного положительного заряда на Э [41, 49, 84, 140], что, согласно широко распространенной гипотезе [41, 42, 51], вызывает сжатие диффузных вакантных nd -орбиталей Э и тем самым улучшает условия для d,π - или d,n -сопряжения в молекуле. Известны линейные зависимости между экспериментальными величинами, характеризующими заряд на атоме Э, и резонансным акцепторным эффектом $X_3\text{Э}$ (т.е. d,π - или d,n -сопряжением в условиях, когда оно явно доминирует над σ,π - или σ,n -сопряжением): варьирование заряда на Э обеспечивает изменение резонансных акцепторных свойств $R_3\text{Э}$ в широких пределах [42].

В то же время зависимость σ,π - или σ,n -сопряжения от природы X в $X_3\text{ЭY}$ является весьма сложной. Повышение акцепторных свойств X (т.е. увеличение заряда на Э) должно приводить к увеличению абсолютных значений энергии $E(\text{Э}-\text{C})$, $E(\pi)$ и $E(n)$. Однако не имеется никаких оснований ожидать, что вид зависимостей $E(\text{Э}-\text{C})$, $E(\pi)$ и $E(n)$ от заряда на Э будет одинаковым. Поэтому взаимосвязь величины заряда на Э и значений ΔE (соотношения (1)–(3)), а также других величин, характеризующих σ,π - и σ,n -сопряжения, является практически непрогнозируемой [134].

Эффекты σ,π - и σ,n -сопряжения определяются взаимодействием орбиталей с энергиями $E(\pi)$, $E(n)$ и $E(\text{Э}-\text{C})$, приводящим к образованию ВЗМО. Поэтому для изучения сверхсопряжения наиболее эффективны методы, основанные на анализе орбитальных характеристик (фотоэлектронная спектроскопия, УФ-спектроскопия комплексов с переносом заряда [3, 6]). Эффекты d,π - и d,n -сопряжения максимальны при Э = Si и сильно зависят от заряда на Э; π - или n -донорные свойства по отношению к $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ (Э = Si, Ge) определяются σ_R -константами Y [6, 42]. Поэтому эффективные и чувствительные методы изучения d,π - и d,n -сопряжения основаны на анализе зарядовых характеристик, например, интенсивности полос Э–Н (Э = Si, Ge) в ИК-спектрах $\text{Alk}_2\text{H}\text{ЭY}$ (при этом влияние эффектов σ,π - и σ,n -сопряжения сравнительно невелико, т.е. донорная составляющая суммарного резонансного эффекта $\text{Alk}_2\text{H}\text{Э}$ по отношению к Y в $\text{Alk}_2\text{H}\text{ЭY}$ мала по величине). Необходимо подчеркнуть, что d,π - и d,n -сопряжение несомненно оказывает влияние на энергию ВЗМО и других орбиталей (см. раздел II и рис. 1), но такая зависимость имеет сложный характер, так как в сопряжении этого типа наряду с nd - и π - (или n -) орбиталами участвуют, как это принималось во внимание еще 20 лет назад (см., например, [79]), также и разрыхляющие σ^* -орбитали Э–С. Что касается nd -орбиталей атомов Э, то они под влиянием электроотрицательных заместителей, связанных с Э, стабилизируются, т.е. их энергия понижается [41, 49, 81, 84]. Последнее дает основание предполагать, что nd -орбитали располагаются между π и π^* или же приближаются по энергии к n -орбиталям; в итоге это должно приводить к усилению d,π - и d,n -сопряжения.

Таким образом, все сказанное о сложном характере резонансных акцепторных свойств группировок $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ ставит под сомнение правомерность упрощенного взгляда на эти свойства. Такой упрощенный подход встречается в некоторых работах последнего десятилетия (типичные примеры содержатся в [65, 68–71, 141] и обзорах [2, 11, 12, 56]). В этих работах, рассматриваемых иногда в качестве альтернативы nd -орбитальной гипотезы, резонансные акцепторные свойства $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ по отношению к Y объясняются исключительно смешиванием разрыхляющих орбиталей $\sigma^*(\text{Э}-\text{С})$ с π - или n -орбиталями Y. Единственным аргументом в пользу такого выбора является малая величина nd -орбитальных вкладов по данным некоторых неэмпирических квантовохимических расчетов [60–63, 65, 72, 141, 142].

Однако этот аргумент вызывает возражения. Во-первых, имеются неэмпирические

расчеты [136, 143–145], в которых участие *nd*-орбиталей является значимым не только в производных кремния, но и олова. Во-вторых, в квантовохимических работах [63, 72, 87, 142] при строгом подходе к проблеме сопряжения указывается на необходимость дальнейших исследований для корректной оценки роли *nd*-орбиталей. Важность этих работ отмечена в обзоре [46]. В-третьих, даже при неэмпирических расчетах резонансных взаимодействий между π -системами и органическими заместителями, не содержащими атомов третьего периода, получаемые результаты зависят от выбора базиса [106]. Актуальность этой проблемы заметно возрастает при переходе от органических [88] к элементоорганическим [46, 77, 86, 87] соединениям. При неэмпирических расчетах последних авторы многих работ отмечают улучшение сходимости расчетных данных с экспериментом при включении *d*-функций в базисный набор.

По указанным причинам в настоящее время не имеется обоснованных предпосылок для упрощения рассмотренных в разделе II настоящего обзора представлений о сложном характере резонансных акцепторных эффектов заместителей $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ по отношению к центрам π - или *n*-типа. Поэтому, в частности, суммарное резонансное влияние заместителей $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ на энергию ВЗМО и НСМО в производных бензола, этилена, ацетилена, тиофена, фурана [68–70], на энергию ВЗМО в силиловых эфирах и силоксанах [141–146], а также влияние H_3Si на потенциалы ионизации НЭП в $(\text{H}_3\text{Si})_n\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{N}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) [71] более оправдано интерпретировать не на основе гиперконъюгационных взаимодействий с участием орбиталей $\sigma^*(\text{Э}-\text{C})$ и $\sigma^*(\text{Si}-\text{H})$, а как результат одновременного действия донорного эффекта σ,π - (или σ,π^* -), а также σ,n -сопряжения и акцепторного d,π - (или d,π^* -), а также d,n -сопряжения.. Большие значения валентных углов $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ в соединениях типа $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Ar}_{\text{yl}}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{O}-\text{Ar}_{\text{yl}}$ (атом кислорода которых, как давно известно [42], участвует в резонансных взаимодействиях с обоими заместителями) также невозможно объяснить в рамках концепции акцепторных свойств σ^* -орбиталей $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{Si}-\text{Cl}$ [147], что ставит под сомнение применение этой концепции авторами работы [65] для соединений родственного строения.

5. Электронные эффекты заместителей $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{X}_n\text{Э}$

Выше было показано, что заместители $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ в простых соединениях $(\text{CH}_3)_3\text{ЭY}$ наряду с электронодонорным индуктивным $+I$ -эффектом по отношению к π - или *n*-системам обладают резонансными донорными (σ,π - или σ,n -сопряжение усиливается в ряду $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$) и акцепторными (d,π - и d,n -сопряжение ослабевает в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$) свойствами. Рассмотрим теперь более сложные системы $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{X}_n\text{ЭY}$, когда с атомом Э связаны две или три группировки X и Y, имеющие π -электроны или НЭП в α -положении к Э.

Повышение акцепторных свойств X и/или увеличение числа X сопровождается сменой знака и возрастанием по величине I -эффекта $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{X}_n\text{Э}$ по сравнению с $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$. Так, при любых Э группы ЭHal являются типичными $-I$ -индуктивными σ -акцепторами [6, 21].

Резонансные взаимодействия между $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{X}_n\text{Э}$ и Y отличаются большим разнообразием (по сравнению с таковыми в $(\text{CH}_3)_3\text{ЭY}$), так как зависят не только от природы Э и Y, но также от типа и числа X. К настоящему времени изучены лишь простейшие варианты этих взаимодействий. Рассмотрим основные представления, сформировавшиеся в данной области.

1. Судя по значениям констант σ_R , общий резонансный эффект заместителей $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{X}_n\text{Э}$ в производных бензола, этилена и ацетилена усиливается с увеличением электроакцепторных свойств групп X и их количества [6]. При изучении производных силана и германа $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{X}_n\text{ЭН}$ методом ИК-спектроскопии, когда ситуация на индикаторном центре (связь Э–Н) определяется преимущественно зарядовыми характеристиками (см. раздел III.4), показано, что суммарные резонансные взаимодействия

во фрагментах EX_n регулируются величиной эффективного заряда на атоме кремния или германия, зависящего в свою очередь от индуктивного и мезомерного эффектов X [42, 148, 149]. При анализе интегральной интенсивности полос Э–Н в ИК-спектрах, которая особенно чувствительна к влиянию сопряжения, установлены линейные зависимости между величинами общего резонансного эффекта во фрагментах EX_n и положительного заряда на атоме Э (Si или Ge) [42, 150].

2. Группировки $(\text{CH}_3)_{3-n}X_n\text{Э}$ при любых X обладают не только акцепторной (понижается в ряду Si > Ge > Sn), но и донорной составляющей общего резонансного эффекта. Однозначное доказательство наличия донорной составляющей получено как для заместителей $(\text{CH}_3)_3\text{Э}$ (см. раздел III.2), так и для $(\text{CH}_3)_{3-n}X_n\text{Э}$ при анализе констант σ_p и σ_p^+ , характеризующих суммарный электронный эффект (индуктивный и резонансный) соответственно в отсутствие и при наличии положительного заряда на бензольном кольце, с которым связаны эти заместители [93].

Причиной различия констант σ_p и σ_p^+ является усиление донорной составляющей (т.е. σ, π -сопряжения) общего резонансного эффекта при возникновении заряда на кольце. Такое усиление определяется поляризуемостью связей Э—С и Э—Х в $(\text{CH}_3)_{3-n}X_n\text{Э}$. Так, сильнейший среди кремнийсодержащих акцептор SiF_3 ($\sigma_p = +0,66$) из-за низкой поляризуемости связей Si—F не утрачивает заметно своих акцепторных свойств при наличии положительного заряда на кольце в $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3$. Но акцепторные свойства заместителя GeCl_3 ($\sigma_p = +0,79$) из-за высокой поляризуемости связей Ge—Cl резко понижаются ($\sigma_p^+ = +0,33$).

Другие особенности σ, π -сопряжения с участием группировок $(\text{CH}_3)_{3-n}X_n\text{Э}$, например усиление эффекта при прочих равных условиях в ряду Si < Ge < Sn, более подробно рассмотрены в [6, 93]. Хотя в зависимости от типа и числа X в $(\text{CH}_3)_{3-n}X_n\text{Э}$ соотношение резонансных донорных и акцепторных свойств этих заместителей, связанных с бензольным кольцом, варьирует в широких пределах (значения констант σ_p и σ_p^+ могут различаться не только по величине, но и по знаку), у группировок ЭHal_3 преобладает акцепторный резонансный эффект [6, 21, 104]. Это преобладание, очевидно, сохраняется и в тех случаях, когда ЭHal_3 связаны с иными реакционными центрами, например с двойной связью [151]. Сильные резонансные акцепторные свойства группы SiCl_3 у атома железа в $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiCl}_3$, по мнению авторов [152], обусловлены как разрыхляющими $\sigma^*(\text{Si—Cl})$ -орбиталями, так d -орбиталями кремния.

Выше были рассмотрены электронные эффекты заместителей $(\text{CH}_3)_{3-n}X_n\text{Э}$ с однотипными группами X. Если X или же X и Y, имеющие НЭП в α -положении к Э, в $(\text{CH}_3)_{3-n}X_n\text{ЭY}$ являются разнотипными, то в молекуле возникает дополнительный канал сопряжения. В соединениях с фрагментами O—Э—Cl и N—Э—Cl наличие дополнительных резонансных взаимодействий обнаруживается методами ЯКР [3, 153–155] и ИК-спектроскопии [3, 51, 156].

Первоначально такие взаимодействия были установлены в соединениях углерода с группировками F—C—Cl [157] и X—C—Cl (X имеет НЭП в α -положении к C) [158] и объяснены σ, p -сопряжением [157]. Современной интерпретацией этого эффекта, близкой по смыслу к [157], в системах X—A—Y (A = Be, Mg, B, Al, C, N, P, O, S) или X—O—Y является представление о n, σ^* -взаимодействии (отрицательное сверхсопряжение) НЭП атома X с акцепторными $\sigma^*(\text{A—Y})$ - [7, 9, 64, 65] или $\sigma^*(\text{Э—Y})$ -орбиталями [7, 64, 65].

О существенной роли n, σ^* -сопряжения свидетельствуют квантовохимические [7, 9, 64, 65] и экспериментальные исследования с использованием индикаторных центров, чувствительных к зарядовым [3] и особенно к орбитальным взаимодействиям [7, 9, 64, 65, 77, 159]. В некоторых квантовохимических работах [64, 65, 160] на основании

значительного влияния n , σ^* -взаимодействия в соединениях кремния, фосфора, серы и менее определенной ситуации с участием nd -орбиталей вклады последних в сопряжение отрицаются или считаются малосущественными. Однако эта точка зрения представляется недостаточно аргументированной, ввиду упрощения сложной картины электронных эффектов, по следующим соображениям.

Во-первых, эффект n, σ^* -сопряжения не может служить альтернативой nd -орбитальным представлениям, так как он имеет место, например, в соединениях углерода и азота [7, 9], где вкладом nd -орбиталей можно заведомо пренебречь. Во-вторых, выше (см. раздел III.4) уже была рассмотрена неоднозначность выводов квантовой химии об участии nd -орбиталей. Тем не менее отметим, что неэмпирические расчеты гипervalентных соединений указывают на значительную роль nd -орбиталей фосфора, серы и хлора [77]. В-третьих, применение стандартной процедуры [20, 22, 31, 158], принятой при обработке экспериментальных данных [3, 153, 155, 156, 161] методами корреляционного анализа для разделения электронных эффектов, свидетельствует о существенном различии резонансных взаимодействий в соединениях, имеющих фрагменты $X-\mathcal{E}-Y$ с однотипными или разнотипными группами X и Y . При однотипных X и Y указанные взаимодействия включают индуктивный эффект, а также d,n - и σ,n -сопряжение. При разнотипных X и Y интерпретация экспериментальных данных становится невозможной без привлечения представлений о влиянии дополнительного эффекта n, σ^* -сопряжения.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в обзоре анализ имеющихся в литературе теоретических представлений о сопряжении в органических соединениях элементов подгруппы кремния и сопоставление этих представлений с экспериментом позволяет сделать ряд общих заключений.

Ни одна из существующих теоретических концепций – d -орбитальная гипотеза Полинга, сверхсопряжение как альтернатива этой гипотезе, участие разрыхляющих σ^* -орбиталей связей $\mathcal{E}-C$ или $\mathcal{E}-X$ в сопряжении –, призванных объяснить природу резонансных π -акцепторных свойств у заместителей $(CH_3)_{3-n}X_n\mathcal{E}$, где $\mathcal{E} = Si, Ge, Sn$, не выдерживает критики как с точки зрения доказательства неадекватности альтернативных систем взглядов, так и в отношении возможностей исчерпывающей интерпретации на ее основе всей совокупности накопленных к настоящему времени экспериментальных данных. Наиболее полно и непротиворечиво удовлетворяет экспериментальным фактам общетеоретическая концепция, в которой резонансные акцепторные свойства группировок $(CH_3)_{3-n}X_n\mathcal{E}$ трактуются с позиций совместного участия в сопряжении nd -орбиталей \mathcal{E} , а также разрыхляющих орбиталей $\sigma^*(\mathcal{E}-C)$ и/или $\sigma^*(\mathcal{E}-X)$. Соотношение двух этих вкладов в общий акцепторный эффект остается, однако, неясным и надежные квантовохимические подходы к оценке такого соотношения пока отсутствуют. По-видимому, окончательно доказано лишь, что переход атомов \mathcal{E} в состояние гибридизации sp^3d или sp^3d^2 не происходит, а участие nd -орбиталей является частичным.

Систематические сравнительные исследования резонансных акцепторных свойств группировок $(CH_3)_{3-n}X_n\mathcal{E}$ в основном и возбужденных электронных состояниях пока отсутствуют.

Заместители $(CH_3)_{3-n}X_n\mathcal{E}$ наряду с акцепторными обладают также резонансными донорными свойствами по отношению к π -системам (σ,π -сопряжение) и группировкам, имеющим атом с неподеленными электронными парами в α -положении к \mathcal{E} (σ,l -сопряжение). Если резонансный акцепторный эффект понижается при изменении \mathcal{E} в ряду $S > Ge > Sn$, то эффекты σ,π - и σ,l -сопряжения при увеличении атомного номера \mathcal{E} , напротив, усиливаются.

Наличие у заместителей $(CH_3)_{3-n}X_n\mathcal{E}$ резонансных донорных и акцепторных свойств обусловливает существенную зависимость соотношения этих свойств от типа реак-

ционного центра. Поэтому варьирование природы последнего (например, возникновение положительного заряда) может приводить не только к изменению величины суммарного резонансного эффекта заместителей, но и к смене его знака. Подобное обращение донорно-акцепторных свойств заместителей $(\text{CH}_3)_{3-n}X_n\text{Э}$ является принципиально важным при изучении реакционной способности систем с этими группировками. Представляется, что накопление, систематизация фактов и более глубокое осмысливание закономерностей изменения донорно-акцепторных свойств $(\text{CH}_3)_{3-n}X_n\text{Э}$ (в сравнении с поведением заместителей $(\text{CH}_3)_{3-n}X_n\text{ЭCH}_2$, которые не обладают резонансными акцепторными свойствами) позволит в дальнейшем избежать умозрительных построений при анализе реакционной способности, привлекая вместо них выверенные опытом элементы создаваемой теории.

Необходимо отметить также плодотворность все шире использующихся в элементоорганической химии IV³ группы орбитальных представлений. В сложной элементоорганической молекуле, как правило, содержится несколько индикаторных центров, чувствительных в различных экспериментах с применением физических методов исследования к зарядовым или/и орбитальным взаимодействиям. Накопление и анализ такого материала вместе с неэмпирическими квантовохимическими расчетами имеет важное значение для развития концепций о зарядовом и орбитальном контроле реакций с участием элементоорганических соединений и более активного внедрения принципа жестких и мягких кислот и оснований в его современной интерпретации. В свою очередь, прогресс в этих направлениях будет способствовать усовершенствованию наших знаний об эффектах сопряжения в органических соединениях элементов подгруппы кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Comprehensive organometallic chemistry / Eds G. Wilkinson, F.D.A. Stone, E.W. Abel. Oxford: Pergamon Press, 1982. V. 1.
2. Comprehensive organometallic chemistry / Eds G. Wilkinson, F.D.A. Stone, E.W. Abel. Oxford: Pergamon Press, 1982. V. 2.
3. Егорочкин А.Н. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 772.
4. Травень В.Ф., Степанов Б.И. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 897.
5. Егоров Ю.П. Строение и спектроскопические свойства органических соединений со связью Э=N. Киев: Наук. думка, 1987. 251 с.
6. Егорочкин А.Н., Разуваев Г.А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1480.
7. Reed A.E., Schleyer P.v.R. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 3969.
8. Иофедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. М.: Наука, 1989. 199 с.
9. Аршинова Р.П. // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3. С. 1127.
10. Шорыгин П.П., Бурштейн К.Я. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 3.
11. The chemistry of organic silicon compounds / Eds S. Patai, Z. Rappoport, Chichester: Wiley, 1989. Pt 1.
12. The chemistry of organic silicon compounds / Eds S. Patai, Z. Rappoport, Chichester: Wiley, 1989. Pt 2.
13. Pitt G.G. // J. Organometal. Chem. 1973. V. 61. P. 49.
14. Holmes R.R. // Chem. Rev. 1990. V. 90. P. 17.
15. Пестунович В.А. Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: ИОХ СО АН СССР. 1985. 453 с.
16. Tandura S.N., Voronkov M.G., Alekseev N.V. // Topics in Current Chemistry. 1985. V. 131. P. 99.
17. Биргеле И.С., Кемме А.А., Купче Э.Л. и др. Кремнийорганические производные аминоспиртов. Физико-химические исследования / Под ред. Э.Я. Лукевица. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
18. Тандура С.Н., Гуркова С.Н., Гусев А.И., Алексеев Н.В. Строение биологически активных соединений германия с расширенной координационной сферой. М.: НИИТЭХИМ, 1983. 31 с.
19. Gorriu R.J.P. // J. Organometal. Chem. 1990. V. 400. P. 81.
20. Exner O. Correlation analysis of chemical data. N.Y.; L.: Plenum Press, 1988. 275 p.

21. Hansch C., Leo A., Taft R.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 165.
 22. Джонсон К. Уравнение Гамметта. М.: Мир, 1977. 240 с.
 23. Сенников П.Г., Егорочкин А.Н. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 561.
 24. Егорочкин А.Н., Скобелева С.Е., Цветкова В.Л. и др. // Металлоорган. химия. 1991. Т. 4. С. 362.
 25. Егорочкин А.Н., Скобелева С.Е., Цветкова В.Л. и др. // Там же. 1991. Т. 4. С. 992.
 26. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1988. 325 с.
 27. Marriott S., Reynolds W.F., Taft R.W., Topsom R.D. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 959.
 28. Taft R.W., Topsom R.D. // Progr. Phys. Org. Chem. 1987. V. 16. P. 1.
 29. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. Гл. 2.
 30. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977. С. 228.
 31. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 359 с.
 32. Pross A., Radom L., Taft R.W. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 818.
 33. Katritzky A.R., Topsom R.D. // Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 631.
 34. Егорочкин А.Н., Лопатин М.А., Туманов А.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. С. 905.
 35. MacPhee J.A., Panayie A., Dubois J.-E. // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 3553.
 36. Егорочкин А.Н. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1335.
 37. Tolman C.A. // Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 313.
 38. Захаров Л.Н., Домрачев Г.А., Стручков Ю.Т. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. С. 75.
 39. Захаров Л.Н., Егорочкин А.Н., Лопатин М.А. и др. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 4. С. 809.
 40. Галкин В.И., Саяхов Р.Д., Черкасов Р.А. // Там же. 1990. Т. 3. С. 986.
 41. Kwart H., King K.G. // d-Orbitals in the chemistry of silicon, phosphorus and sulfur. Berlin: Springer, 1977. 196 р.
 42. Егорочкин А.Н., Хоршев С.Я. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 1687.
 43. Kutzelnigg W. / Angew. Chem. 1984. B. 96. S. 262.
 44. Anderson D.G., Blake A.J., Cradock S. et al. // Angew. Chem. 1986. B. 98. S. 97.
 45. Janes N., Oldfield E. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 5743.
 46. Apeloig Y. // The chemistry of organic silicon compounds / Eds S. Patai, Z. Rappoport, Chichester: Wiley, 1989. Pt 1. P. 57.
 47. Brockway L.O., Wall F.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 2373.
 48. Pauling L. // The nature of the chemical bond. N.Y.: Cornell Univ. Press, 1960.
 49. Ebsworth E.A.V. // Organometallic compounds of the group IV elements. The bond to carbon / Ed. A.G. MacDiarmid. N.Y.: M. Dekker, 1968. V. 1. P. 1.
 50. Attridge C.J. // Organometal. Chem. Rev. A. 1970. V. 5. P. 323.
 51. Егорочкин А.Н., Вязанкин Н.С., Хоршев С.Я. // Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 829.
 52. Садименко А.П., Колодяжный Ю.В., Осипов О.А. // Физика молекул. 1978. Т. 6. С. 77.
 53. Несмеянов А.Н. // Уч. зап. Моск. ун-та. 1950. Вып. 132. С. 5.
 54. Трейлор Г.Т., Бервин Г.Дж., Джеркуника Дж., Холл М.Л. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1972. Т. 17. С. 392.
 55. Sakurai H. // Pure Appl. Chem. 1987. V. 59. P. 1637.
 56. Bock H. // Angew. Chem. 1989. B. 101. S. 1659.
 57. Pitt C.G. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1971. P. 816.
 58. Ponec R., Chvalovsky V. // Collect Czechosl. Chem. Communns. 1973. V. 38. P. 3845.
 59. Ponec R., Chvalovsky V. // Ibid. 1974. V. 39. P. 1185.
 60. Bernardi F., Guerra M., Pedulli G.F. // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 2141.
 61. Hopkinson A.C., Lien M.H. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 998.
 62. Hendewerk M.L., Frey R., Dixon D.A. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 2026.
 63. Magnusson E. // Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 2945.
 64. Reed A.E., Schleyer P.v.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 7362.
 65. Reed A.E., Schade C., Schleyer P.v.R. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1988. P. 67.
 66. West R. // J. Organometal. Chem. 1986. V. 300. P. 327.

67. Wadsworth C.L., West R. // Organometallics. 1985. V. 4. P. 1664.
 68. Giordan J.C., Moore J.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 105. P. 6541.
 69. Giordan J.C. // Ibid. 1983. V. 105. P. 6544.
 70. Modelli A., Distefano G., Jones D., Seconi G. // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 1983. V. 31. P. 63.
 71. Beach D.B., Jolly W.L. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 4774.
 72. Schleyer P.v.R., Clark T., Kos A.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6467.
 73. Коркин А.А. // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3. С. 969.
 74. Ермолаева Л.В., Аршинова Р.П. // Там же. 1990. Т. 3. С. 1156.
 75. Цветков Е.Н., Гамаюрова В.С. // Там же. 1990. Т. 3. С. 1168.
 76. Рыкова Е.А., Грабовская Ж.Е., Чабан Г.М. и др. // Там же. 1990. Т. 3. С. 1091.
 77. Reed A.E., Schleyer P.v.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1434.
 78. Sini G., Ohanessian G., Hiberty P.C. et al. // Ibid. 1990. V. 112. P. 1407.
 79. Pitt C.G., Carey R.N., Toren E.C. // Ibid. 1972. V. 94. P. 3806.
 80. Santry D.P., Segal G.A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 158.
 81. Levison K.A., Perkins P.G. // Theoret. chim. acta. 1969. V. 14. P. 206.
 82. Webster B.C. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 2909.
 83. West R. // J. Organometal. Chem. 1965. V. 3. P. 314.
 84. Cruickshank D.W.J. // J. Mol. Struct. 1985. V. 130. P. 177.
 85. Ratner M.A., Sabin J.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3954.
 86. Pietro W.J., Franci M.M., Hehre W.J. et al. // Ibid. 1982. V. 104. P. 5039.
 87. Luke B.T., Pople J.A., Krogh-Jesperson M.-B. et al. // Ibid. 1986. V. 108. P. 260.
 88. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и спектроскопии. М.: Наука, 1989. 103 с.
 89. Bock H., Solouki B. // The chemistry of organic silicon compounds / Eds S. Patai, Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 1989, Pt 1. P. 555.
 90. Bassindale A.R., Taylor P.G. // Ibid. 1989. Pt 2. P. 893.
 91. Mitchell T.N., Nettelbeck C. // Magn. Res. Chem. 1987. V. 25. P. 879.
 92. Lyčka A., Jirman J., Koloničný A. et al. // J. Organometal. Chem. 1987. V. 333. P. 305.
 93. Егорочкин А.Н., Разуваев Г.А., Лопатин М.А. // Ibid. 1988. V. 344. P. 49.
 94. Егорочкин А.Н., Лопатин М.А., Скобелева С.Е. и др. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. С. 350.
 95. Шорыгин П.П., Бурштейн К.Я., Исаев А.Н., Промыслов В.М. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. С. 158.
 96. Lambert J.B. // Tetrahedron. 1990. V. 46. P. 2677.
 97. Егорочкин А.Н., Скобелева С.Е., Цветкова В.Л. и др. // Металлоорган. химия. В печати.
 98. Травень В.Ф., Эйсмонт М.Ю., Редченко В.В., Степанов Б.И. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 2007.
 99. Травень В.Ф., Редченко В.В., Эйсмонт М.Ю., Степанов Б.И. // Там же. 1981. Т. 51. С. 1297.
 100. Sakurai H. // J. Organometal. Chem. 1980. V. 200. P. 261.
 101. Ohshita J., Ohsaki H., Ishikawa M. et al. // Organometallics. 1991. V. 10. P. 880.
 102. Sekiguchi A., Yatabe T., Kabuto C. et al. // J. Organometal. Chem. 1990. V. 390. P. C27.
 103. Bischof P.K., Dewar M.J.S., Goodman D.W. et al. // Ibid. 1974. V. 82. P. 89.
 104. Veszpremi T., Nagy J. // Ibid. 1983. V. 255. P. 41.
 105. Veszpremi T., Nyulaszi L., Nagy J. // Ibid. 1987. V. 331. P. 175.
 106. Marriott S., Topsom R.D. // J. Mol. Struct. 1984. V. 106. P. 277.
 107. Liepins E., Birgele I., Lukevics E. et al. // J. Organometal. Chem. 1990. V. 393. P. 11.
 108. Allwohn J., Hunold R., Pilz M. et al. // Z. Naturforsch. B.: J. Chem. Sci. 1990. B. 45. S. 290.
 109. Liepins E., Petrova M.N., Bogoradovsky E.T. et al. // J. Organometal. Chem. 1991. V. 410. P. 287.
 110. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 903.
 111. Cauletti C., Furlani C., Grandinetti F. et al. // J. Organometal. Chem. 1986. V. 315. P. 287.
 112. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 1330.
 113. Ensslin W., Bock H., Becker G. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2757.

114. Gleiter R., Schäfer W., Sakurai H. // Ibid. 1985. V. 107. P. 3046.
115. Zykov B.G., Erchak N.P., Khvostenko V.I. et al. // J. Organometal. Chem. 1983. V. 253. P. 301.
116. Рейхсфельд Б.О., Семенов С.Г., Яковлев И.П. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. С. 818.
117. Paddon-Row M.N., Wong S.S., Jordan K.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1710.
118. Zeek E. // Theoret. chim. acta. 1974. V. 35. P. 301.
119. Takahashi O., Morihashi K., Kikuchi O. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1991. V. 64. P. 1178.
120. Matsumoto H., Akaiwa K., Nagai Y. et al. // Organometallics. 1986. V. 5. P. 1526.
121. Siam K., Dakkouri M., Ewbank J.D. et al. // THEOCHEM. 1990. V. 63. P. 291.
122. Cauletti C., Furlani C., Granozzi G. et al. // Organometallics. 1985. V. 4. P. 290.
123. Cradock S., Findlay R.H., Palmer M.H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 1650.
124. Егорочкин А.Н. // Advances in Organosilicon Chemistry / Ed. M.G. Voronkov, Moscow: MIR, 1985. P. 39.
125. Травень В.Ф. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1978. Вып. 103. С. 96.
126. Травень В.Ф., Герман М.И., Эйсмонт М.Ю. и др. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 2232.
127. Кияжевская В.Б., Травень В.Ф., Степанов Б.И. // Там же. 1980. Т. 50. С. 606.
128. Distefano G., Ricci A., Colonna F.P. et al. // J. Organometal. Chem. 1974. V. 78. P. 93.
129. Егорочкин А.Н., Скобелева С.Е., Цветкова В.Л. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. С. 89.
130. Hosomi A., Traylor T.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3682.
131. Magnusson E. // Ibid. 1986. V. 108. P. 11.
132. Байдин В.Н., Крицкая И.И., Тимошенко М.М. и др. // Успехи фотопики. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. Вып. 8. С. 8.
133. Егорочкин А.Н., Скобелева С.Е., Цветкова В.Л. // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3. С. 570.
134. Егорочкин А.Н., Скобелева С.Е., Цветкова В.Л. // Там же. 1990. Т. 3. С. 576.
135. Егорочкин А.Н., Скобелева С.Е., Цветкова В.Л. // Там же. 1990. Т. 3. С. 565.
136. Bertoncello R., Daudey J.R., Granozzi G. et al. // Organometallics. 1986. V. 5. P. 1866.
137. Cauletti C., Grandineti F., Granozzi G. et al. // Ibid. 1988. V. 7. P. 262.
138. Bock H., Meuret J., Stein U. // J. Organometal. Chem. 1990. V. 398. P. 65.
139. Maroshina M.Yu., Vlasova N.N., Voronkov M.G. // Ibid. 1991. V. 406. P. 279.
140. Доленко Г.Н. // Строение вещества и свойства молекул / Под ред. В.В. Горчакова. Владивосток: Изд-во Дальневосточ. ун-та, 1987. С. 225.
141. Shambayati S., Blake J.F., Wierschke S.G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 697.
142. Rempfer B., Oberhammer H., Auner N. // Ibid. 1986. V. 108. P. 3893.
143. Roelandt F.F., Van de Vondel D.F., Van der Kelen G.P. // J. Mol. Struct. 1978. V. 50. P. 147.
144. Hess A.C., McMillan P.F., O'Keeffe M. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5661.
145. Hess A.C., McMillan P.F., O'Keeffe M. // Ibid. 1987. V. 91. P. 1395.
146. Tossell J.A., Moore J.H., McMillan K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 1031.
147. Healey M.D., Barron A.R. // J. Organometal. Chem. 1990. V. 381. P. 165.
148. Егорочкин А.Н., Хоршев С.Я., Stalge J. et al. // Ibid. 1975. V. 99. P. 239.
149. Егорочкин А.Н. // Металлоорганические соединения и радикалы / Под ред. М.И. Кабачника. М.: Наука, 1985. С. 265.
150. Егорочкин А.Н., Sevast'yanova E.I., Khorshev S.Ya. // J. Organometal. Chem. 1978. V. 162. P. 25.
151. Liepins E., Birgele I., Lukevics E. // Ibid. 1990. V. 385. P. 185.
152. Lichtenberger D.L., Rai-Chandhuri A. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 2923.
153. Бирюков И.П., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1970. Т. 6. С. 566.
154. Казаков В.П., Корешков Ю.Д., Брюхова Е.В. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 99.
155. Фешин В.П., Воронков М.Г., Зуева Г.Я. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. С. 1370.
156. Хоршев С.Я., Егорочкин А.Н., Севастьянова Е.И. и др. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 1795.

157. Lucken E.A.C. // J. Chem. Soc. 1959. P. 2954.
158. Семин Г.К., Бубушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972. 536 с.
159. Apeloig Y., Stanger A. // J. Organometal. Chem. 1988. V. 346. P. 305.
160. Aped P., Apeloig Y., Ellencweig A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1486.
161. Egorochkin A.N., Khorshev S.Ya., Ostasheva N.S. et al. // J. Organometal. Chem. 1976. V. 105. P. 311.

Институт металлоорганической химии РАН
Нижний Новгород

CONJUGATION IN THE ORGANIC COMPOUNDS OF SILICIUM SUBGROUP

Egorochkin A.N.

The existing theoretical concept of the intramolecular interactions in organic compounds of silicium subgroup have been discussed in comparison with the experimental results. The joint resonance effect of elementoorganic substituents has been shown to contain both acceptor (combined effect of vacant nd - and sigma-antibonding σ^* -orbitals) and donor ($\sigma,\pi-$, σ,π^* and σ,n -conjugation) components. The relative enclosure of the components in resonance effect depending on the type of the central element, organic groups and reactive center have been analyzed.

The bibliography contains 161 references.