

ИОН-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ) В СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ (ОБЗОР)

© 2021 г. О. В. Кузнецова*, А. Н. Егорочкин, Н. М. Хамалетдинова

Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской академии наук, ул. Троицкая 49,
Нижний Новгород, 603950 Россия
*e-mail: olga@iomc.ras.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2021 г.

После доработки 6 июля 2021 г.

Принято к печати 24 июля 2021 г.

В обзоре рассмотрена зависимость свойств соединений элементов подгруппы кремния от реакционного центра и заместителей. При возникновении избыточного заряда на реакционном центре свойства соединений и их комплексов зависят не только от индуктивного и резонансного влияния, но и от поляризационного эффекта заместителей. В отдельных случаях поляризационный эффект оказывает преобладающее влияние на свойства.

Ключевые слова: металлоорганические соединения 14 группы, классические электронные эффекты, поляризационный эффект

DOI: 10.31857/S0044460X21120027

1. Введение	1830
2. Поляризационный эффект в заряженных системах	1831
3. Поляризационный эффект в индивидуальных соединениях и их комплексах	1832
4. Сопряжение в соединениях элементов подгруппы кремния	1844
5. Заключение	1848

1. ВВЕДЕНИЕ

Классическая теория внутримолекулярных взаимодействий основана на представлении об индуктивном, резонансном и стерическом эффектах, посредством которых заместитель X влияет на реакционный (индикаторный) центр R_C в системах $X-C_6H_4-R_C$. Этих эффектов недостаточно для описания внутримолекулярных взаимодействий в системах общего вида с заряженным реакционным центром и мостиком В малой длины (далее «неклассические» системы). В настоящее

время стало известно, что причиной является влияние поляризационного эффекта заместителей X, который представляет собой ион-дипольное взаимодействие между зарядом q на реакционном центре, возникающим в результате химической реакции, комплексообразования или электромагнитного воздействия, и диполем, индуцированным этим зарядом в заместителе X. Анализ литературы позволяет сделать заключение, что представления о поляризационном эффекте заместителей развиты в меньшей степени по сравнению с представ-

лениями о классических эффектах. В то же время отдельные примеры показывают, что влияние поляризационного эффекта на физико-химические свойства заряженных систем соизмеримо с влиянием индуктивного эффекта и сопряжения, а в ряде случаев даже преобладает. Систематические исследования проблемы поляризационного эффекта имеют первостепенное значение для уточнения и расширения классической концепции внутримолекулярных взаимодействий.

2. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В ЗАРЯЖЕННЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрим сформулированную выше проблему подробнее. В электростатике ион-дипольное взаимодействие характеризуют энергией стабилизации E_{es} [уравнение (1)].

$$E_{es} = -\text{const} \frac{\alpha q^2}{l^4}. \quad (1)$$

Здесь α – поляризуемость X , а l – расстояние между зарядом q и диполем индуцируемым этим зарядом в X . При оценке энергии ион-дипольного взаимодействия по формуле (1) возникают определенные трудности. Этим трудностям удастся избежать, если применить другую меру поляризационного эффекта, а именно поляризационную константу σ_α , рассчитанную с помощью неэмпирических квантово-химических методов для большого набора заместителей [1]. Установить влияние поляризационного эффекта на конкретное физическое или химическое свойство P «неклассической» серии, а также количественно оценить вклад данного эффекта в общее внутримолекулярное взаимодействие в металлоорганических и координационных соединениях удобно с помощью подхода, основанного на корреляционном анализе экспериментальных и рассчитанных данных. Для этого необходимо выполнить следующие условия: (1) сформировать реакционные серии с достаточно большим объемом выборки, в которых рассматриваемое физическое или химическое свойство, главным образом, определяет реакционный центр, но не заместители; (2) располагать сериями с высокой чувствительностью свойств к эффектам заместителей; (3) иметь в распоряжении реакционные серии, в которых заместители варьируют по

своим донорно-акцепторным свойствам в широком диапазоне; (4) учитывать осложняющее влияние стерических эффектов заместителей. Систематическое изучение поляризационного эффекта и его количественная оценка на примере большого количества разнообразных химических объектов позволяет также установить общие закономерности поляризационного эффекта – зависимость от типа реакционного центра и величины заряда на нем, а также от геометрического строения молекул серии.

В корреляционном анализе важное значение имеет вопрос обоснованности корреляционных соотношений между свойствами P (химическими или физическими) и параметрами, характеризующими структуру. Поэтому при подборе реакционных (индикаторных) серий для корреляционного анализа наряду с пунктами (1)–(4), перечисленными выше, важнейшее значение также имеют подчинение изучаемого свойства P принципу линейности свободных энергий (это означает, что изменение свободной энергии реакции под влиянием X связано линейной зависимостью с изменением свойства P , вызываемым этими заместителями X) и выбор наилучшего корреляционного уравнения из нескольких возможных корреляционных соотношений.

Влияние заместителей X на свойства P может быть описано с помощью двух-, трех- или четырехпараметровых корреляционных уравнений (2)–(4).

$$P = P_0 + a\sigma_1 + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-), \quad (2)$$

$$P = P_0 + a\sigma_1 + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-) + c\sigma_\alpha, \quad (3)$$

$$P = P_0 + a\sigma_1 + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-) + c\sigma_\alpha + dE'_s. \quad (4)$$

Здесь P_0 – значение P для незамещенной молекулы ($X = H$); σ_1 – универсальная индуктивная константа заместителей X ; σ_R , σ_R^+ и σ_R^- – параметры, характеризующие резонансный эффект заместителей при наличии малого, большого положительного и большого отрицательного заряда q на R_C , соответственно; σ_α – поляризационная константа заместителей X ; E'_s – стерическая константа заместителей X .

При выборе наилучшего корреляционного уравнения как правило используют два критерия: тест t -статистики и скорректированный коэффи-

циент корреляции R . Первый критерий служит в качестве проверки на статистическую значимость коэффициентов a , b , c и d в уравнениях (2)–(4). t -Статистика представляет собой отношение между коэффициентами k (a , b , c , d) и их стандартными отклонениями S_k (S_a , S_b , S_c , S_d) [уравнение (5)].

$$t = \frac{k}{S_k}. \quad (5)$$

Если $|t| < 1$ ($k < S_k$), то коэффициент k не является статистически значимым. Если $|t| > 1$ ($k > S_k$), то коэффициент k является статистически значимым. Если уравнение является наилучшим корреляционным уравнением, то все его коэффициенты k статистически значимы.

Вторым критерием служит скорректированный коэффициент корреляции R , который выражается соотношением (6).

$$R = 1 - (1 - R_0) \frac{n-1}{n-m-1}. \quad (6)$$

Здесь R_0 представляет собой обычный коэффициент корреляции, n – объем выборки, m – число независимых параметров в уравнении. В отличие от R_0 скорректированный коэффициент корреляции R возрастает только в том случае, если новый член улучшает уравнение, при этом t -статистика коэффициента новой переменной должна быть больше единицы (т. е. новая переменная является статистически значимой).

Уравнение (3) можно представить в виде (7).

$$P = P_0 + Ind + Res + Pol. \quad (7)$$

Данное уравнение может быть использовано для расчета индуктивного $Ind = a\sigma_I$, резонансного $Res = b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-)$ и поляризационного $Pol = c\sigma_a$ вкладов в общее изменение свойства P под влиянием заместителей X .

Таким образом, подход, основанный на корреляционном анализе, является сравнительно простым и удобным количественным методом выявления и изучения поляризационного эффекта. Ниже рассмотрены некоторые результаты, полученные с помощью этого подхода.

3. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И ИХ КОМПЛЕКСАХ

Свойства химической связи. Неклассическая система, в которой имеет место поляризационный эффект может находиться в газообразной, жидкой или твердой фазе. Есть основание полагать, что поляризационный эффект оказывает влияние на все, без исключения, свойства заряженных неклассических систем. Эту гипотезу желательнее подкрепить подтверждающими данными (что подробнее обсуждается ниже). В данном разделе рассмотрены свойства химической связи. Для соединений 14 группы этими свойствами (P) являются длина и полярность связи.

Как показано в разделе 2, корреляционный анализ весьма удобен для получения ответа на вопрос о том, все или только некоторые эффекты заместителей влияют на свойство рассматриваемых серий. Для этого в случае каждой конкретной серии рассчитывают несколько корреляционных уравнений, одно из которых является наилучшим корреляционным уравнением (наилучшего корреляционного уравнения). Преимущества наилучшего корреляционного уравнения над другими уравнениями является принципиальным: наилучшее корреляционное уравнение имеет наибольший скорректированный коэффициент корреляции и минимальную стандартную ошибку аппроксимации S_Y . Все коэффициенты наилучшего корреляционного уравнения являются статистически значимыми.

Воспользуемся теперь вышесказанным для дальнейшего рассмотрения свойств химической связи. По данным работы [2], в индивидуальных соединениях $X_2Si=CH_2$ поляризационный эффект отсутствует, поскольку отдельные неассоциированные молекулы данной серии не несут избыточный заряд δ на связи $Si=C$. Методами квантовой химии изучены гермилыевые и станнильные ионы, несущие заряды на атомах Ge и Sn [3]. Особенность поляризационного эффекта в этих ионах рассмотрены в разделе 4.

Остановимся теперь на полярности связи (табл. 1). Как это свойственно неклассическим системам, избыточный заряд вызывает появление поляризационного эффекта. Поэтому можно с уверенностью предположить, что поляризационный

Таблица 1. Дипольные моменты координационной связи

Серия I XSi(OCH ₂ CH ₂) ₃ N [4]		Серия II X ₂ S·SnCl ₄ [5]	
X	μ(N···Si), Д	X ₂	μ(S···Sn), Д
Me	2.15	Pr ₂	3.3
Et	2.10	Bu ₂	3.5
Ph	2.14	(C ₈ H ₁₇) ₂	3.6
H ₂ C=CH	2.63	(PhCH ₂) ₂	1.5
ClCH ₂	3.3	Et(Ph)	0.9
EtO	1.52		
PhO	2.5		

эффект оказывает влияние на дипольный момент координационной связи.

С помощью корреляционного анализа получено подтверждение данного предположения, а использованные в расчете индикаторные серии удовлетворяют ряду требований [6]. Во-первых, индикаторным центром является координационная связь. Во-вторых, дипольный момент μ координационной связи вносит наибольший вклад в общий дипольный момент комплекса. В-третьих, заместители оказывают влияние на величину μ , но не влияют на направление дипольного момента μ , т. е. для всех комплексов данной серии указанное направление остается неизменным. Для серий I и II (табл. 1) получены следующие наилучшие корреляционные уравнения (8) и (9) соответственно.

$$\mu(\text{N}\cdots\text{Si}), \text{I} = 3.64 + 5.30\sigma_1 + 3.04\sigma_{\text{R}}^+ + 1.10\sigma_{\alpha} + 0.14E'_{\text{s}}, \quad (8)$$

$$S_{\text{P}} 0.12, S_{\text{a}} 0.25, S_{\text{b}} 0.13, S_{\text{c}} 0.22, S_{\text{d}} 0.03, S_{\text{Y}} 0.05(0.38), \\ R 0.996(0.845), n = 7,$$

$$\mu(\text{S}\cdots\text{Sn}), \text{II} = 1.5 - 16.3\Sigma\sigma_1 + 6.1\Sigma\sigma_{\text{R}}^+ - 3.0\Sigma\sigma_{\alpha}, \quad (9)$$

$$S_{\text{P}} 0.2, S_{\text{a}} 0.2, S_{\text{b}} 0.2, S_{\text{c}} 0.2, S_{\text{d}} 0.2, S_{\text{Y}} 0.02(0.15), \\ R 0.999(0.993), n = 5.$$

Уравнения (8) и (9) для этих серий имеют наилучшие статистические характеристики: максимальный скорректированный коэффициент корреляции R и минимальную стандартную ошибку аппроксимации S_{Y} . Все коэффициенты наилучшего корреляционного уравнения (8) и (9) статисти-

чески значимы. В скобках приведены коэффициенты корреляции и стандартные ошибки для двухпараметровых уравнений вида $\mu(\text{D}\cdots\text{A}) = \mu + a\sigma_1 + b\sigma_{\text{R}}^+$, вычисленных в предположении, что на $\mu(\text{D}\cdots\text{A})$ влияют только два эффекта: индуктивный и резонансный. Статистические показатели двухпараметровых уравнений ниже (коэффициенты корреляции меньше, а ошибки больше) соответствующих величин для наилучшего корреляционного уравнения. Этот факт, а также статистическая значимость коэффициента c во всех наилучших корреляционных уравнениях является доказательством зависимости дипольных моментов от поляризационного эффекта.

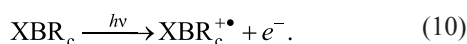
Таким образом, в рамках классических представлений, т. е. без учета поляризационного эффекта, не может быть получено правильное представление о влиянии заместителей на длину и полярность химической связи.

Свойства индивидуальных соединений. Переходя к рассмотрению индивидуальных соединений, важно иметь в виду, что, вообще говоря, избыточный заряд на реакционном центре этих соединений может возникать под влиянием двух факторов. (Мы пока не касаемся вопроса о возникновении избыточного заряда в результате химической реакции). Первый фактор – сольватация электронодонорным растворителем, в результате чего индивидуальное соединение становится слабым молекулярным комплексом. Второй фактор – изменение электронного строения реакционного

центра под действием электромагнитного излучения; эти процессы лежат в основе различных типов спектроскопии.

Цель данного раздела состоит в том, чтобы обсудить влияние второго фактора на поляризационный эффект. Для этого необходимо устранить влияние первого фактора или же, по крайней мере, свести его воздействие к минимуму. Для решения этой задачи мы ограничиваемся рассмотрением только специально подобранных серий соединений. При изучении свойств данных соединений соблюдены особые экспериментальные условия (газовая фаза, использование инертных растворителей), а в отдельных случаях эти свойства вычислены методами квантовой химии.

Важная информация о поляризационном эффекте в индивидуальных соединениях элементов 14 группы получена методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). Рентгеноэлектронная спектроскопия является методом изучения электронных взаимодействий в катион-радикалах, образующихся при отрыве внутреннего электрона от молекулы. В основе РЭС лежит газофазная реакция фотоионизации (10).



Каждая изученная серия XBR_c содержит постоянный реакционный центр R_c , мостик В и варьируемые заместители X. Отрыв электрона по реакции (10) происходит исключительно от центра R_c . Поэтому при образовании катион-радикалов $\text{XBR}_c^{+\bullet}$ непосредственная фотоионизация орбиталей заместителей X не имеет места. Традиционно энергия ионизации E в методе РЭС именуется энергией связи $E_{\text{св}}$ и равна разности полных энергий катион-радикала и молекулы [уравнение (11)].

$$E_{\text{св}} = E(\text{XBR}_c^{+\bullet}) - E(\text{XBR}_c) \quad (11)$$

Ранее для катион-радикалов $\text{XBR}_c^{+\bullet}$ (R_c – атом элемента 14, 15, 16 или 17 группы Периодической системы), образованных при отрыве валентного электрона от R_c , была установлена важная роль поляризационного эффекта при взаимодействии катион-радикального центра $R_c^{+\bullet}$ и заместителей X [7]. В катион-радикалах $\text{XBR}_c^{+\bullet}$, образующихся при отрыве внутреннего электрона от молекул XBR_c ,

на первый взгляд, трудно ожидать существование поляризационного эффекта так как, казалось бы, влияние валентных электронов и, следовательно, эффектов заместителей на энергии связи остовных электронов является пренебрежимо малым.

Согласно упрощенной модели влияния X на $E_{\text{св}}$, в некоторой молекуле MX_n валентные электроны реакционного центра (атома М) и заместителей X распределены равномерно по электростатическим сферам с радиусами R_M и R_X ($R_M > R_X$) [8]. Эффективный заряд Q атома М создает внутри сферы потенциал $Q/(4\pi\epsilon_0 R_M)$, под воздействием которого находятся остовные электроны этого атома. В действительности, заряд Q не локализован на М, а может из-за эффектов заместителей X частично смещаться к X. Поэтому влияние валентных электронов, принадлежащих М и X, на энергию связи $E_{\text{св}}$ остовных электронов атома М определяется выражением (12).

$$E_{\text{св}} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R_M} - \frac{1}{R_X} \right) \quad (12)$$

Таким образом, энергия связи $E_{\text{св}}$ зависит от заряда атома, и, следовательно, от электронной плотности на атоме, которая регулируется взаимодействием валентных электронов заместителя с реакционным центром. Для доказательства подчинения энергий связи $E_{\text{св}}$ принципу линейности свободных энергий использован термодинамический подход.

Уравнение Гиббса–Гельмгольца для стандартной свободной энергии $\Delta_r G^\circ(T)$ газофазного процесса ионизации (10) имеет вид (13).

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T) \quad (13)$$

Рассмотрение процессов ионизации разнообразных молекул показало, что энтропийный вклад $T\Delta_r S^\circ(T)$ в величину $\Delta_r G^\circ(T)$ составляет не более 5% [9]. Кроме того, по определению, энергия $E_{\text{св}}$ представляет собой стандартную энтальпию $\Delta_r H^\circ(T)$ процесса (10). Поэтому в широком диапазоне температур соотношение (13) можно в хорошем приближении представить в виде уравнения (14).

$$\Delta_r G^\circ(T) \approx E_{\text{св}} \quad (14)$$

Таблица 2. Энергии связи $2p$ -электронов атома кремния в молекулах SiX_4 серий III и IV, $3d$ -электронов атома германия в молекулах GeX_4 серии V и атома олова в молекулах SnX_4 серии VI

SiX_4		X_4	GeX_4	SnX_4	
X_4	серия III		серия IV	серия V	серия VI
	$E(\text{Si } 2p), \text{II}, \text{эВ}^a$		$E_c(\text{Si } 2p), \text{IV}, \text{эВ}^b$	$E(\text{Ge } 3d), \text{V}, \text{эВ}^b$	$E(\text{Sn } 3d_{5/2}), \text{VI}, \text{эВ}^c$
H_4	107.28	107.32	H_4	37.32	492.91
H_3Me	106.82	106.88	Me_4	36.11	491.55
Me_4	105.96	105.99	Me_3Cl	37.17	492.44
Cl_4	110.39	110.11	Me_2Cl_2	38.23	493.38
Br_4	109.73	109.47	MeCl_3	39.11	494.23
			Cl_4	40.07	495.09
			Me_3Br	37.07	492.40
			Br_4	39.42	494.63

^a По данным работы [10].

^b По данным работы [11], расчеты методом DFT (mPW91-PBE).

^b По данным работ [12–14], усредненное значение спин-орбитального дублета.

^c По данным работы [15], $3d_{5/2}$ -уровень спин-орбитального дублета.

Из уравнения (14) следует, что изменение свободной энергии $\Delta_r G^\circ(T)$ реакции (10), вызываемое заместителями X, линейно связано с изменением энергии связи $E_{\text{св}}$ под влиянием X.

Ниже приведены дополнительные примеры, иллюстрирующие зависимость энергии ионизации внутренних электронов от эффектов заместителей в сериях III–VI (табл. 2).

$$E(\text{Si } 2p), \text{III} = 107.22 + 2.49\Sigma\sigma_1 - 1.16\Sigma\sigma_R^+ + 1.42\Sigma\sigma_w, \quad (15)$$

$$S_p 0.08, S_a 0.09, S_b 0.31, S_c 0.22, S_Y 0.10(0.48),$$

$$R 0.999 (0.968), n = 5,$$

$$E(\text{Si } 2p), \text{IV} = 107.27 + 2.32\Sigma\sigma_1 - 1.04\Sigma\sigma_R^+ + 1.37\Sigma\sigma_w, \quad (16)$$

$$S_p 0.07, S_a 0.07, S_b 0.26, S_c 0.18, S_Y 0.08(0.46),$$

$$R 0.999 (0.965), n = 5,$$

$$E(\text{Ge } 3d), \text{V} = 37.32 + 2.18\Sigma\sigma_1 - 1.19\Sigma\sigma_R^+ + 1.37\Sigma\sigma_w, \quad (17)$$

$$S_p 0.07, S_a 0.05, S_b 0.18, S_c 0.13, S_Y 0.07(0.34),$$

$$R 0.999 (0.968), n = 5,$$

$$E(\text{Sn } 3d_{5/2}), \text{VI} = 492.91 + 2.00\Sigma\sigma_1 - 0.54\Sigma\sigma_R^+ + 1.06\Sigma\sigma_w, \quad (18)$$

$$S_p 0.04, S_a 0.03, S_b 0.10, S_c 0.07, S_Y 0.04(0.26),$$

$$R 0.999 (0.977), n = 8.$$

Таким образом, катион-радикалы, образующиеся в газовой фазе при удалении основного электрона или валентного электрона, представляют собой

заряженные «неклассические» системы. Приведенные примеры убедительно показывают, что влияние заместителей на свойства таких систем (в частности, на первые вертикальные потенциалы ионизации и энергии связи при удалении внутренних электронов) описывается тремя эффектами: индуктивным, резонансным и поляризационным. При этом последний играет важную роль, достигая в отдельных случаях 50% от суммарного эффекта заместителей.

Свойства молекулярных комплексов. В предыдущих разделах показано, что наличие заряда δ в XBR_c^δ приводит к возникновению поляризационного эффекта, который не существует в нейтральных молекулах XBR_c . Отметим пути образования заряда δ на R_c .

Во-первых, заряд δ возникает в активированном комплексе химической реакции, что будет рассмотрено ниже. Во-вторых, заряд δ образуется под действием электромагнитного излучения на индивидуальные соединения. В-третьих, еще одной причиной возникновения избыточного заряда δ на R_c является участие молекул XBR_c в комплексообразовании, при котором происходит перенос заряда от донорного компонента комплекса к акцепторному. Такие комплексы весьма разнообразны.

Слабые комплексы образуются между молекулами XBR_c и электронодонорными растворителями. К сильным относятся классические донорно-акцепторные комплексы с типичными n -донорами (аминами, эфирами, сульфидами и др.), комплексы с переносом заряда (КПЗ), H -комплексы, комплексы переходных металлов.

В данном разделе для доказательства влияния поляризационного эффекта на свойства донорно-акцепторных комплексов применен корреляционный анализ. Данный подход основан на рассмотрении узких серий комплексов XBR_c , в каждой из которых мостик B и реакционный центр R_c фиксированы, а число (n) заместителей X равно или больше пяти. Пока еще узкие серии такого типа немногочисленны ввиду того, что свойства комплексов изучены не полностью (во многих случаях число $n < 5$).

Донорно-акцепторные комплексы $X_nD \cdot AY_m$ с координационными связями $D \rightarrow A$ образуются между молекулами-донорами электронов X_nD и молекулами-акцепторами электронов AY_m , где D и A – донорный и акцепторный центр соответственно, а X и Y – заместители. Центром D обычно является атом с неподеленными электронными парами или (реже) π -донорный фрагмент. Центр A – это непереходный или переходный элемент, имеющий вакантные орбитали.

Донорно-акцепторные комплексы имеют большое значение в химии и в течение многих лет изучаются с помощью экспериментальных и теоретических методов [16–18]. На большом числе примеров [17, 18] выявлена качественная зависимость энергии координационной связи $D \rightarrow A$ и других свойств донорно-акцепторных комплексов от индуктивного эффекта заместителей X и Y , а также от сопряжения в исходных компонентах донорно-акцепторных комплексов X_nD и AY_m . Вместе с тем более внимательное рассмотрение показало, что удовлетворительное количественное описание свойств донорно-акцепторных комплексов в рамках индуктивного и резонансного эффектов заместителей является скорее исключением, чем правилом [19].

При изучении эффектов заместителей в донорно-акцепторных комплексах методом корреляционного анализа наиболее информативны узкие

ряды (серии) донорно-акцепторных комплексов, в которых три из четырех (X, D, A, Y) переменных имеют фиксированные значения (например, серия VII $X_2S \cdot SnCl_4$): $X_2S^{q+} \rightarrow Sn^{q-}Cl_4$ (пока еще число узких серий, в которых A – это элемент подгруппы кремния, ограничено). При переносе электронной плотности от X_2S к $SnCl_4$ на донорном центре возникает частичный положительный заряд q^+ . Этот заряд индуцирует диполь в заместителе X . Поэтому можно предположить, что поляризационный эффект влияет на свойства донорно-акцепторных комплексов. Для подтверждения этого предположения изучены следующие свойства донорно-акцепторных комплексов: стандартная энтальпия комплексообразования ΔH° , дипольные моменты комплексов μ и координационной связи μ_{DA} , а также степень переноса заряда Δq [5].

Для свойств P серии VII выполняются соотношения (19–22).

$$\Delta H, VII = -25.0 + 48.4\Sigma\sigma_1 - 12.8\Sigma\sigma_R^+ - 9.6\Sigma\sigma_w, \quad (19)$$

$$S_p \ 3.1, S_a \ 3.2, S_b \ 2.2, S_c \ 3.4, S_Y \ 0.2(0.5), \\ R \ 0.999 \ (0.995), n = 5,$$

$$\mu, VII = 4.62 - 15.72\Sigma\sigma_1 + 5.98\Sigma\sigma_R^+ - 3.05\Sigma\sigma_w, \quad (20)$$

$$S_p \ 0.41, S_a \ 0.42, S_b \ 0.30, S_c \ 0.46, S_Y \ 0.03(0.16), \\ R \ 0.999 \ (0.992), n = 5,$$

$$\mu_{DA}, VII = 1.5 - 16.3\Sigma\sigma_1 + 6.1\Sigma\sigma_R^+ - 3.0\Sigma\sigma_w, \quad (21)$$

$$S_p \ 0.2, S_a \ 0.2, S_b \ 0.2, S_c \ 0.2, S_Y \ 0.02(0.15), \\ R \ 0.999 \ (0.993), n = 5,$$

$$\Delta q, VII = 0.16 - 1.29\Sigma\sigma_1 + 0.47\Sigma\sigma_R^+ - 0.20\Sigma\sigma_w, \quad (22)$$

$$S_p \ 0.02, S_a \ 0.02, S_b \ 0.02, S_c \ 0.02, S_Y \ 0.002(0.010), \\ R \ 0.999 \ (0.995), n = 5.$$

При переходе от двухпараметровых уравнений к трехпараметровым статистические показатели улучшаются: стандартные ошибки аппроксимации S_Y уменьшаются, а скорректированные коэффициенты корреляции R возрастают. Это доказывает, что поляризационный эффект влияет на свойства P ($\Delta H^\circ, \mu_c, \mu_{DA}, \Delta q$) донорно-акцепторных комплексов $X_2S \cdot SnCl_4$.

Влияние стерического эффекта на свойства сильных комплексов требует дальнейших исследований. Вообще говоря, рассмотрение стерического влияния в химии является весьма обширной и разноплановой проблемой [20]. В качестве приближения стерические затруднения при комплек-

сообразовании можно представить себе как невозможность сближения донорного и акцепторного взаимодействующих центров на оптимальное расстояние. Наличие заместителей большого объема может по чисто стерическим причинам воспрепятствовать такому сближению. Поэтому потенциальная донорная и акцепторная способность реализуется лишь частично. Это стерическое ингибирование межмолекулярного взаимодействия отражается на свойствах комплексов [20]. Более подробное рассмотрение можно найти в работе [20].

Пока еще число узких серий, которые подходят для изучения стерического влияния заместителей на свойства донорно-акцепторных комплексов с помощью корреляционного анализа, ограничено. Приведем некоторые из них. Для того, чтобы выявить влияние стерического эффекта на дипольные моменты был предпринят корреляционный анализ следующих узких серий [6]: $[(\text{HO})\text{XC}=\text{O}]_2 \cdot \text{SnCl}_4$ (VIII), $(\text{X}_2\text{C}=\text{O})_2 \cdot \text{SnCl}_4$ (IX), $\text{X}_2\text{S} \cdot \text{SnCl}_4$ (X), $(\text{X}_2\text{C}=\text{O})_2 \cdot \text{SnCl}_4$ (XI). Критерием этого влияния является статистическая значимость члена dE'_s в четырехпараметровом уравнении (4). Стерическое влияние заместителей X на значение μ существует, если этот член значим (серии VIII, IX и XI), и не существует, если член dE'_s статистически не значим (серия X). В сериях VIII, IX и XI основной причиной возникновения стерических эффектов, вероятно, является экранирование донорных центров.

Стерический эффект четко выражен в комплексах с участием дистаннов $\text{X}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnX}_3$ [21]. В этих соединениях тройная связь имеет высокую электронодонорную способность, но может быть экранирована заместителями большого объема. Так, при $\text{X} = \text{Me}_3$ соединение с большой скоростью реагирует с иодом, а при $\text{X} = \text{CMe}_3$ не наблюдается ни реакции, ни образования КПЗ с иодом. Акцепторный центр O–H фенола по объему меньше, чем молекула иода. Поэтому при любых X соединения $\text{X}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnX}_3$ образуют H-комплексы с фенолом.

Спектроскопия химических объектов, находящихся в твердом состоянии, открывает новые возможности для изучения слабых межмолекулярных взаимодействий. Широко известным методом исследования структуры металлоорганических соединений в твердом состоянии является мессбауэровская спектроскопия (или ядерный гамма-резонанс) [22–26]. Эффект Мессбауэра наблюдается для таких ядер, как ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{197}Au и т. д.

Как известно, в мессбауэровской спектроскопии исследуются переходы между энергетическими уровнями ядер с поглощением гамма-излучения [22, 24, 25]. Облучение γ -лучами внешнего источника вызывает переход из основного состояния в возбужденное ядер индикаторных изотопов (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb). Внешний источник гамма-излучения является монохроматическим, но при движении его энергия изменяется за счет эффекта Доплера. При некоторой энергии γ -квантов источника происходит их резонансное поглощение индикаторными ядрами. Мессбауэровскими параметрами являются изомерный сдвиг δ и квадрупольное расщепление Δ , измеренные в единицах скорости (мм/с). Многочисленные данные указывают на то, что параметры δ и Δ зависят от природы заместителей, связанных с центральным атомом [22–31]. Вместе с тем продолжительное время механизм влияния заместителей на данные параметры оставался недостаточно изученным.

Остановимся кратко на физическом смысле параметров δ и Δ [22, 24, 25]. Изомерный сдвиг δ в мессбауэровских спектрах возникает из-за разницы в электронной плотности на ядрах поглотителя (например, изотоп ^{119}Sn в X_4Sn) и источника (например, источник β -Sn) и выражается уравнением (23).

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) (|\psi_{0a}|^2 - |\psi_{0s}|^2). \quad (23)$$

Здесь Z – атомный номер ^{119}Sn , R – радиус ядра ^{119}Sn , ΔR – разность радиусов ядер ^{119}Sn в возбужденном и основном состояниях, $|\psi_{0a}|^2$ и $|\psi_{0s}|^2$ – электронные плотности на поглощающем и излучающем ядрах [22, 24, 25].

Учитывая, что Z , R , ΔR and $|\psi_{0s}|^2$ являются константами, изомерный сдвиг может быть записан в виде (24).

$$\delta = k (|\psi_{0a}|^2 - I), \quad (24)$$

Из соотношения (24) следует, что изомерный сдвиг и электронная плотность на индикаторном ядре связаны линейной зависимостью. В послед-

Таблица 3. Изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление для серий XII–XIV

Серия XII $X_2SnCl_2 \cdot phen$ ^{a,б}		Серия XIII $X_2SO_2 \cdot SnCl_4$ ^б			Серия XIV $XCOOSnMe_2Cl$ ^г		
X	$\delta(^{119}Sn)$, XII, мм/с	X	$\delta(^{119}Sn)$, XIII, мм/с	$\Delta(^{119}Sn)$, XIII, мм/с	X	$\delta(^{119}Sn)$, XIV, мм/с	$\Delta(^{119}Sn)$, XIV, мм/с
Me	1.36	Me	0.380	0.916	Me	1.39	3.52
Et	1.47	Et	0.406	0.863	Ph	1.35	3.49
Pr	1.55	Pr	0.403	0.859	CH ₂ Cl	1.44	3.84
Bu	1.57	Bu	0.393	0.830	CHCl ₂	1.44	3.87
Oct	1.57	Ph	0.426	1.072	CCl ₃	1.49	3.94
Ph	1.20				CH ₂ Br	1.39	3.81

^a phen = 1,10-фенантролин.

^б Данные взяты из работы [40].

^в Данные взяты из работы [41].

^г Данные взяты из работы [42].

ние годы этот вывод подтвержден результатами DFT-расчетов электронной плотности на ядрах ⁵⁷Fe [30, 31], ¹¹⁹Sn [28], ¹²¹Sb [28, 29], ¹²⁷I [32] и ¹⁹⁷Au [33].

Квадрупольное расщепление Δ (второй параметр Мессбауэра) возникает в результате взаимодействия квадрупольного момента ядра Q с градиентом электрического поля (ГЭП) V, создаваемого в области ядра окружающими электронами [22, 24, 25].

Три компоненты тензора ГЭП подчиняются уравнению (25) и относятся друг к другу согласно соотношению (26).

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0, \quad (25)$$

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|. \quad (26)$$

Отклонение тензора ГЭП от аксиальной симметрии ($V_{xx} \neq V_{yy}$) характеризуется параметром асимметрии η [уравнение (27)].

$$\eta = |(V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}|. \quad (27)$$

Рассмотрим параметр Δ на конкретном примере индикаторного изотопа, например ¹¹⁹Sn [22–25, 27, 34, 35]. Его спины в основном и возбужденном состояниях равны 1/2 и 3/2, соответственно. Квадрупольное расщепление Δ является результатом

расщепления уровня 3/2 на два подуровня вследствие несферического распределения заряда в возбужденном состоянии при наличии ГЭП на ядрах ¹¹⁹Sn. В результате в мессбауэровском спектре наблюдаются две полосы поглощения и разница между ними (т. е. параметр Δ) определяется уравнением (28).

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 Q V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (28)$$

Следует отметить, что значения Δ , полученные для работ [36, 37] с помощью квантово-химических расчетов, согласуются с экспериментальными результатами. Примечательно, что параметр Δ зависит, в первую очередь, от компоненты V_{zz} , направленной вдоль оси z. Это означает, что основной вклад в ГЭП определяется дисбалансом в заселенности валентных орбиталей. Отсюда следует, что параметр Δ отражает дисбаланс электронов преимущественно на связывающих орбиталях и, следовательно, электронную плотность на связях Sn–X.

Из вышесказанного следует, что как параметр δ , так и Δ , зависят от донорно-акцепторных взаимодействий с участием заместителей X и индикаторного изотопа ¹¹⁹Sn [22, 24, 25]. Наиболее известной мерой донорно-акцепторных свойств заместителей выступают σ -константы Гаммета–Тафта, используемые в корреляционном анали-

Таблица 4. Изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление для серий XV–XVIII

Серия XV X ₄ Sn ^a			Серия XVI XSn(CH ₂ CMe ₂ Ph) ₃ ^b			Серия XVII XSn(C ₆ F ₅) ₃ ^b		Серия XVIII X ₃ SnNCO ^c		
X ₄	δ(¹¹⁹ Sn), XV, мм/с	Δ(¹¹⁹ Sn), XV, мм/с	X	δ(¹¹⁹ Sn), XVI, мм/с	Δ(¹¹⁹ Sn), XVI, мм/с	X	Δ(¹¹⁹ Sn), XVII, мм/с	X	δ(¹¹⁹ Sn), XVIII, мм/с	Δ(¹¹⁹ Sn), XVIII, мм/с
Et ₃ (HO)	-0.75	3.24	N ₃	1.322	2.476	Me	1.14	Me	1.36	3.31
Et ₃ (MeO)	-0.69	2.86	HO	1.129	1.078	Ph	0.92	Et	1.46	3.29
Pr ₃ (MeO)	-0.70	2.81	F	1.332	2.787	4-MeC ₆ H ₄	1.02	Pr	1.48	3.33
Bu ₃ (HO)	-0.64	3.24	Cl	1.392	2.652	Cl	1.55	Ph	1.30	2.47
Ph ₃ (HO)	-1.08	1.19	Br	1.416	2.645	Br	1.60	Bn	1.51	2.85
Et ₂ (MeO) ₂	-1.02	2.38								

^a Данные взяты из работы [22].

^b Данные взяты из работы [23].

^c Данные взяты из работы [43].

^d Данные взяты из работы [44].

зе [38]. Однако, судя по многочисленным данным [22, 24–33, 35–37], традиционная система Гаммета–Тафта, в которой учитываются только индуктивный эффект и сопряжение, имеет ограниченное применение для изучения эффектов заместителей. Поэтому естественно предположить, что влияние заместителей на параметры (δ и Δ) не ограничивается двумя эффектами (индуктивным и сопряжением).

Подтверждение этого предположения получено при изучении различных узких серий [39], из которых выберем серии XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII в качестве типичных примеров (табл. 3 и 4). Для того, чтобы выявить влияние поляризационного эффекта на свойства *P* узких серий применен метод, эффективность которого доказана в предыдущих подразделах. В данном случае метод основан на корреляционном анализе узких серий δ и Δ (XII–XVIII). Ниже представлены наилучшие корреляционные уравнения для всех серий.

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XII} = 1.11 - 2.80\sigma_1 - 0.74\sigma_R - 0.21\sigma_a - 0.13E'_s, \quad (29)$$

$$S_p 0.19, S_a 0.27, S_b 0.58, S_c 0.09, S_d 0.03, S_Y 0.01(0.05),$$

$$R 0.999(0.947), n = 6,$$

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XIII} = 0.766 + 0.412\sigma_1 + 1.214\sigma_R + 0.076\sigma_a, \quad (30)$$

$$S_p 0.12, S_a 0.12, S_b 0.35, S_c 0.036, S_Y 0.004(0.007),$$

$$R 0.970(0.916), n = 5,$$

$$\Delta(^{119}\text{Sn}), \text{XIII} = 1.136 + 0.943\sigma_1 + 0.179\sigma_a, \quad (31)$$

$$S_p 0.033, S_a 0.062, S_c 0.028, S_Y 0.009(0.018),$$

$$R 0.995(0.982), n = 5,$$

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XIV} = 1.73 + 0.12\sigma_1 + 0.73\sigma_R^+ + 0.41\sigma_a - 0.07E'_s, \quad (32)$$

$$S_p 0.04, S_a 0.02, S_b 0.09, S_c 0.06, S_d 0.01, S_Y 0.01(0.03),$$

$$R 0.991(0.822), n = 6,$$

$$\Delta(^{119}\text{Sn}), \text{XIV} = 4.40 + 0.25\sigma_1 + 2.81\sigma_R^+ + 0.40\sigma_a - 0.10E'_s, \quad (32a)$$

$$S_p 0.03, S_a 0.02, S_b 0.06, S_c 0.04, S_d 0.01, S_Y 0.01(0.03),$$

$$R 0.999(0.988), n = 6,$$

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XV} = -1.46 - 0.53\sigma_1 - 0.51\sigma_a + 0.09\Sigma E'_s, \quad (33)$$

$$S_p 0.33, S_a 0.18, S_c 0.18, S_d 0.04, S_Y 0.03(0.05),$$

$$R 0.988(0.957), n = 6,$$

$$\Delta(^{119}\text{Sn}), \text{XV} = -0.52 - 2.1\Sigma\sigma_a + 0.6\Sigma E'_s, \quad (34)$$

$$S_p 0.24, S_c 0.15, S_d 0.02, S_Y 0.05(0.18), R 0.998(0.972),$$

$$n = 6,$$

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XVI} = 1.449 + 0.363\sigma_1 + 0.623\sigma_R - + 0.136\sigma_a, \quad (35)$$

$$S_p 0.085, S_a 0.149, S_b 0.061, S_c 0.032, S_Y 0.012(0.037),$$

$$R 0.994(0.944), n = 5,$$

$$\Delta(^{119}\text{Sn}), \text{XVI} = 0.658 + 6.687\sigma_1 + 2.519\sigma_R + 0.788\sigma_a, \quad (36)$$

$$S_p 0.028, S_a 0.054, S_b 0.018, S_c 0.009, S_Y 0.004(0.274),$$

$$R 1.000(0.922), n = 5,$$

$$\delta(^{119}\text{Sn}), \text{XVII} = 0.80 + 0.26\sigma_1 - 4.93\sigma_R + 0.68\sigma_a, \quad (37)$$

$$S_p 0.03, S_a 0.04, S_b 0.20, S_c 0.01, S_Y 0.005(0.20),$$

$$R 0.999(0.770), n = 5,$$

Таблица 5. Реакционные серии XIX–XXIV

Номер серии	Тип серии	Свойство P	Заместитель X	Ссылка
XIX	$X_3SiH + O_3 \xrightarrow{CCl_4} X_3SiOH + O_2$	$k(XIX)^a$	Me, Et, Pr, Bu, C_5H_{11} , Bn	[51]
XX	$X_3SiH + (C_6H_5)_3C^+ \xrightarrow{CH_2Cl_2} X_3Si^+ + (C_6H_5)_3CH$	$k(XX)^a$		[52, 53]
XXI	$X_3SiH + C_6H_5(p-CH_3OC_6H_4)CH^+ \xrightarrow{CH_2Cl_2} X_3Si^+ + C_6H_5(p-CH_3OC_6H_4)CH_2$	$k(XXI)^a$	Me, Et, Pr, Bn, CH_2Cl	[54, 55]
XXII	$p-XC_6H_4C \equiv CGe(C_2H_5)_3 + CH_3OH \xrightarrow{H^+} p-XC_6H_4C \equiv CH + (C_2H_5)_3GeOCH_3$	$k(XXII)^b$	H, Me, <i>t</i> -Bu, OMe, F, Cl, Br	[36]
XXIII	$XSn(CH_3)_3 + I_2 \xrightarrow{AcOH} ISn(CH_3)_3 + XI$	$k(XXIII)^a$	Me, Et, Pr, <i>i</i> -Pr, Bu, <i>t</i> -Bu	[56]
XXIV	$(C_2H_5)_3PbLi + p-XC_6H_4C \equiv CH \xrightarrow{pentane} (C_2H_5)_3Pb(p-XC_6H_4)C = CH_2$	$k(XXIV)$	H, Me, OMe, F, Cl	[57]

^a Константа скорости второго порядка, л·моль⁻¹·с⁻¹.

^b Константа скорости первого порядка, с⁻¹.

$$\delta(^{119}Sn), XVIII = 1.11 - 0.67\sigma_I + 0.09\sigma_R^+ - 0.21\sigma_a, \quad (38)$$

$$S_p 0.02, S_a 0.04, S_b 0.03, S_c 0.02, S_\gamma 0.01(0.07),$$

$$R 0.995(0.656), n = 5.$$

По сравнению с другими уравнениями для каждой конкретной серии наилучшее корреляционное уравнение должно иметь наибольшее значение скорректированного коэффициента корреляции R и наименьшее значение стандартной ошибки аппроксимации S_γ . Все переменные в наилучшем корреляционном уравнении должны быть статистически значимы. Эти условия выполняются для наилучших корреляционных уравнений (29)–(38) серий XII, XIII, XIV–XVIII.

Для серий XII и XIV наилучших корреляционных уравнений являются четырехпараметровыми. Это ясно показывает, что изомерные сдвиги δ и квадрупольные расщепления Δ в спектрах соединений каждой из этих серий зависят от индуктивного, резонансного, поляризационного и стерического эффектов заместителей X . В сериях XIII, XVII и XVIII объем выборки n равен 5. Поэтому для них можно рассчитать уравнения, содержащие не больше, чем три параметра. Такие уравнения

непригодны для получения информации о влиянии стерического эффекта на $P(\delta, \Delta)$.

В уравнениях (29)–(38) наряду с величинами R и S_γ для наилучшего корреляционного уравнения в скобках приведены соответствующие значения для двухпараметровых уравнений, рассчитанных в предположении, что свойства $P(\delta, \Delta)$ зависят только от индуктивного и резонансного влияния заместителей X . Для наилучшего корреляционного уравнения величины R больше, а S_γ меньше, чем соответствующие величины в скобках. Следовательно, влияние заместителей на свойства $P(\delta, \Delta)$ не исчерпывается их индуктивным и резонансным эффектами.

Кроме того, во всех уравнениях (29)–(38) член σ_a статистически значим. Поэтому не подлежит сомнению, что поляризационный эффект оказывает влияние на изомерные сдвиги δ и квадрупольные расщепления Δ в мессбауровских спектрах соединений серий XII–XVIII.

Другим хорошо известным методом изучения соединений, находящихся в твердом состоянии, является ядерный квадрупольный резонанс [45–48]. Параметры ЯКР (частоты, параметры

асимметрии, константы квадрупольной связи) зависят от индуктивного и резонансного влияния [45, 46, 49], а также, как недавно показано, от поляризационного эффекта заместителей [50].

Поляризационный эффект и реакционная способность. Известно, что заместители влияют на константы скорости реакции k , а также энергию E_a , энтальпию ΔH^\ddagger , энтропию ΔS^\ddagger и свободную энергию ΔG^\ddagger активации. В общем случае, реакционная способность металлоорганических соединений X_nVML_m зависит от четырех переменных, а именно атома M , заместителей X (Alk, Ph, AlkO, F, ...), мостика V ($-C_6H_4-$, атом P, ...) между M и X_n , типа лигандов L (CO, $\eta^5-C_5H_5$, ...). В соединениях X_nML_m мостик V отсутствует. Если в узкой серии из четырех переменных (M , V , L и X) зафиксировать три (M , V и L), то с помощью подхода, основанного на корреляционном анализе, можно установить взаимосвязь между эффектами заместителей X и реакционной способностью.

Мы проанализировали логарифмы констант скоростей k разнообразных реакций. Металлоорганические реагенты в исследуемых реакциях включают элементы 5–10, 12–14, 16 групп (M), которые являются акцепторными центрами по отношению к нуклеофилами. Данные для 6 серий соединений элементов 14 группы приведены в табл. 5. В ходе реакции образуется переходное состояние, которое представляет собой активированный комплекс. Начальные и переходные состояния различаются по структуре и, следовательно, по распределению заряда. σ -Константы характеризуют способность заместителей X изменять электронную плотность на реакционном центре в переходном состоянии. Необходимо подчеркнуть, что комплексообразование с участием центрального атома (M) играет важную роль в образовании переходного состояния. В большинстве случаев энтальпия диссоциации связи $M-C$ меньше, чем энтальпия диссоциации связи $C-C$. Этот фактор также влияет на структуру переходного состояния и, поэтому, на реакционную способность металлоорганических соединений. Исходя из этого, можно полагать, что, во-первых, реакционный центр активированного комплекса состоит из центрального элемента M вместе с окружающими его атомами и, во-вторых, формирование переходного состояния приводит к образованию частичных

зарядов на атомах активированного комплекса и, как результат, к возникновению поляризационного эффекта. Как показано выше, уже в исходном электронном состоянии комплексов переходных металлов частичный заряд на центральном атоме сильно зависит от эффектов заместителей.

Для выяснения влияния заместителей на константы скорости k рассчитаны уравнения общего вида (2)–(4), из которых выбраны наилучшие корреляционные уравнения (39)–(44).

$$\lg k \text{ (XIX)} = 1.86 + 1.75\Sigma\sigma_R^+ - 0.93\Sigma\sigma_a + 0.15\Sigma E'_{ss}, \quad (39)$$

$$S_p \ 0.08, S_b \ 0.08, S_c \ 0.08, S_d \ 0.01, S_Y \ 0.04(0.11),$$

$$R \ 0.988(0.888), n = 16,$$

$$\lg k \text{ (XX)} = 3.31 - 14.08\Sigma\sigma_1 + 3.86\Sigma\sigma_R + 1.69\Sigma\sigma_a - 0.68\Sigma E'_{ss}, \quad (40)$$

$$S_p \ 0.40, S_a \ 0.48, S_b \ 0.88, S_c \ 0.21, S_d \ 0.11, S_Y \ 0.03(0.14),$$

$$R \ 0.999(0.988), n = 6,$$

$$\lg k \text{ (XXI)} = 2.99 - 11.39\Sigma\sigma_1 + 1.86\Sigma\sigma_R^+ - 0.56\Sigma\sigma_a, \quad (41)$$

$$S_p \ 0.06, S_a \ 0.10, S_b \ 0.07, S_c \ 0.03, S_Y \ 0.01(0.14),$$

$$R \ 0.999(0.983), n = 6,$$

$$\lg k \text{ (XXII)} = -0.06 - 3.19\Sigma\sigma_1 - 2.80\Sigma\sigma_R^+, \quad (42)$$

$$S_p \ 0.04, S_a \ 0.13, S_b \ 0.09, S_Y \ (0.07), R \ (0.997), n = 7,$$

$$\lg k \text{ (XXIII)} = 6.02 - 143.63\Sigma\sigma_1 + 131.28\Sigma\sigma_R^- - 7.51\Sigma\sigma_a + 5.32\Sigma E'_{ss}, \quad (43)$$

$$S_p \ 2.77, S_a \ 54.75, S_b \ 55.31, S_c \ 5.38, S_d \ 1.88, S_Y \ 0.13(1.26),$$

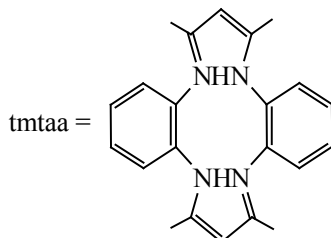
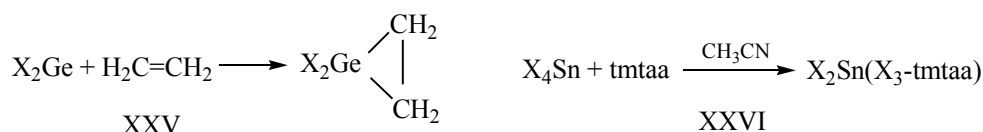
$$R \ 0.992(0.000), n = 6,$$

$$\lg k \text{ (XXIV)} = 1.56\Sigma\sigma_1 + 1.40\Sigma\sigma_R^-, \quad (44)$$

$$S_a \ 0.02, S_b \ 0.02, S_Y \ (0.01), R \ (0.999), n = 5.$$

Каждое из полученных наилучших корреляционных уравнений (39)–(44) имеет статистически значимые коэффициенты, наибольший скорректированный коэффициент корреляции R и наименьшую стандартную ошибку аппроксимации S_Y . Полученные наилучшие корреляционные уравнения являются двух-, трех- и четырехпараметровыми. Это означает, что в зависимости от типа реакционной серии на константы скорости k оказывают статистически значимое влияние два, три или четыре эффекта заместителей. Узкие реакционные серии, для которых выполняются двухпараметровые корреляционные уравнения общего вида (2), являются классическими, а трех- и четырехпараметровые уравнения типа (3) и (4) – неклассическими.

Схема 1.



Наиболее важным результатом является строгое доказательство влияния поляризационного эффекта на реакционную способность. По трехпараметровым наилучшим корреляционным уравнениям рассчитаны вклады индуктивного, резонансного и поляризационного эффектов в общее изменение значений $\lg k$ под влиянием заместителей X. Вклад поляризационного эффекта заместителей X может достигать 50%.

Корреляционный анализ также является высокоэффективным для выявления серий, в которых на реакционную способность статистически значимое влияние оказывает стерический эффект. Для серий XIX, XX и XXIII получены четырехпараметровые наилучшего корреляционного уравнения общего вида (4) и установлена статистическая значимость стерического члена dE'_s . Как уже неоднократно отмечалось, стерические константы E'_s не нормированы к σ_I , σ_R , σ_R^- , σ_R^+ и σ_a константам заместителей X, ввиду чего уравнения (39), (40) и (43) непригодны для количественной оценки индуктивного, резонансного, поляризационного и стерического вкладов в общее изменение значений $\lg k$ под влиянием X. Отметим лишь некоторые особенности стерического эффекта. В изученных классических сериях XXII и XXIV данный эффект отсутствует из-за большого расстояния между реакционным центром R_c и заместителями X. В переходном состоянии реакций с участием «неклассических» молекул реакционный центр R_c и заместители X находятся на довольно коротком расстоянии друг от друга. По этой причине стерический эффект оказывает влияние на реакционную

способность. Блокирование реакционного центра заместителями большого объема, как правило, приводит к возникновению стерического эффекта (серии XIX, XX, XXIII).

В пределах узкой серии механизм реакции и тип реакционного центра R_c остаются неизменными, а изменение активационных параметров связано с варьированием заместителей. Это позволяет выявить эффекты заместителей, действующие в переходном состоянии, и углубить понимание механизма реакций.

Заместители оказывают существенное влияние на экспериментальные и вычисленные активационные параметры P (E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger) реакционных серий соединений. В этих сериях центральные атомы $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$. В пределах каждой серии атом M остается неизменным, а заместители значительно различаются по свойствам.

Например, для серий XXV [58] и XXVI [59] (схема 1) рассчитаны корреляционные уравнения для активационных параметров E_a и ΔG^\ddagger , выбраны наилучшие корреляционные уравнения (45) и (46).

$$E_a, \text{XXV} = -29.2 + 135.4 \sum \sigma_I - 41.1 \sum \sigma_R^+ + 54.1 \sum \sigma_a - 26.9 \sum E'_s, \quad (45)$$

$$S_p 21.3, S_a 18.0, S_b 10.2, S_c 22.4, S_d 11.8, S_Y 14.8(22.7), \\
 R 0.985(0.965), n = 6,$$

$$\Delta G^\ddagger, \text{XXVI} = 170.3 + 97.5 \sum \sigma_R^+ - 6.5 \sum \sigma_a, \quad (46)$$

$$S_p 2.6, S_b 2.4, S_c 0.3, S_Y 0.2(2.4), R 0.999(0.805), n = 5.$$

В работе [60] показано, что в общем случае активационные параметры E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger определяются индуктивным, резонансным, поляриза-

Таблица 6. Биологические свойства изученных серий XXVII–XLIX

Номер серии	Тип серии	Свойство <i>P</i>	Заместитель X	Объем выборки <i>n</i>	Ссылка
XXVII	X ₄ Si	LD ₅₀ ^a	Et, C ₅ H ₁₁ , H ₂ C=CH, Ph, CH ₂ Ph, OEt, Cl, F	8	[61]
XXVIII	X ₄ Si	LD ₅₀ ^b	Me, C ₈ H ₁₇ , Ph, OMe, Cl	6	[19]
XXIX	X ₂ Si(OEt) ₂	LD ₅₀ ^a	H, Me, Et, C ₅ H ₁₁ , OEt, Cl	6	[61, 62]
XXX	X ₃ Si(CH ₂) ₃ NH ₂	LD ₅₀ ^b	Me, Et, Pr, Ph, OEt	7	[61]
XXXI	XMe ₂ SiCH ₂ OCONH ₂	LD ₅₀ ^b	Me, Et, Pr, Bu, Ph, Bn	6	
XXXII	XSi(OCH ₂ CH ₂) ₃ N	LD ₅₀ ^b	H, Me, Ph, Bn, CH ₂ Br, CHCl ₂	6	
XXXIII	4-XC ₆ H ₄ Si(OCH ₂ CH ₂) ₃ N	LD ₅₀ ^b	H, Me, Et ₂ N, MeO, Cl	5	[63]
XXXIV	XOSi(OCH ₂ CH ₂) ₃ N	LD ₅₀ ^b	Me, Et, Pr, <i>i</i> -Pr, <i>t</i> -Bu, Ph, Bn	7	
XXXV	XSCH ₂ Si(OCH ₂ CH ₂) ₃ N	LD ₅₀ ^b	H, Et, Bn, COMe, CN	5	[61]
XXXVI	XGe(OCH ₂ CH ₂) ₃ N	LD ₅₀ ^b	CH=CH ₂ , Ph, 4-MeC ₆ H ₄ , CH ₂ Ph, CH ₂ Cl, CH ₂ Br, OH	7	
XXXVII	4-XC ₆ H ₄ Ge(OCH ₂ CH ₂) ₃ N	LD ₅₀ ^b	H, Me, NMe ₂ , NEt ₂ , Br	5	[64]
XXXVIII	X ₃ SnCl	LD ₅₀ ^a	Me, <i>i</i> -Pr, Ph, Bn, Cl	5	
XXXIX	X ₃ SnOC(O)Me	LD ₅₀ ^a	Me, Et, Pr, <i>i</i> -Pr, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ , Ph	6	[62]
XL	X ₂ Pb[OC(O)Me] ₂	LD ₅₀ ^b	Me, Et, Pr, C ₆ H ₁₃ , Ph	5	
XLI		LD ₅₀ ^b	H, Ph, OH, OEt, NMe ₂ , Cl	5	
XLII	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{XP}(\text{Me})(\text{F}) \end{array}$	LD ₅₀ ^b	H, Et, <i>i</i> -PrO, (Me)(<i>t</i> -Bu) CHO, CH ₂ F, CH ₂ Cl	6	[65]
XLIII		LD ₅₀ ^a	H, Me, CN, O ₂ N, MeO, Cl	6	[66]
XLIV	4-XC ₆ H ₄ OP(O)(Et)(OMe)	LD ₅₀ ^г	H, Me, EtO, Cl, Br	5	[67]
XLV	3-(Me)-4-XC ₆ H ₃ OP(O)(Me)(OEt)	LD ₅₀ ^г	H, CN, O ₂ N, Cl, Br	5	[67]
XLVI	4-XC ₆ H ₄ As(OH) ₂	LDL ₀ ^д	H, Me, OH, OMe, Cl	5	[62]
XLVII	[2-(OH)-5-XC ₆ H ₃ COO] ₂ SnBu ₂	ID ₅₀ ^е	Me, H ₂ N, OH, OMe, F, Cl	6	[68]
XLVIII	(4-XC ₆ H ₄) ₃ SnCl	IC ₅₀ ^ж	H, Me, <i>t</i> -Bu, MeS, F, Cl	6	
XLIX	4-XC ₆ H ₄ OP(OEt) ₂	I ₅₀ ^з	H, <i>t</i> -Bu, HOC, CN, O ₂ N, MeS, Cl	7	[69]

^a Токсичность для крыс, летальные дозы LD₅₀ (ммоль/кг).

^b Токсичность для мышей, летальные дозы LD₅₀ (ммоль/кг).

^в Токсичность для мышей, летальные дозы LD₅₀ (мкмоль/кг).

^г Токсичность для *Musca domestica L.*, летальные дозы LD₅₀ (ммоль/кг).

^д Наименьшая летальная доза для крыс, (ммоль/кг).

^е Противоопухолевая активность, клеточная линия WiDr, ингибирующая доза ID₅₀ (нмоль/мл).

^ж Фунгицидная активность, ингибирующая концентрация IC₅₀ (ммоль/дм) против *Ceratomyces ulmi*.

^з Инсектицидная активность, концентрация (микромоль) для 50%-ного ингибирования холинэстеразы.

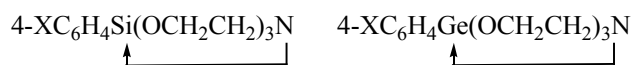
ционным и стерическим эффектами заместителей, причем влияние поляризационного эффекта на активационные параметры наблюдается для всех изученных серий. Это связано с особенностями структуры соответствующего переходного состояния, которое представляет собой активированный комплекс металлоорганического субстрата со вторым реагентом. При образовании такого комплекса электрофильные центры (Ge, Sn и др.) и их ближайшее окружение выступают в качестве электроакцепторов. Образование комплекса приводит к появлению на реакционном центре избыточного заряда, вызывающего поляризационный эффект. Другие три эффекта заместителей (например, стерический) в некоторых сериях оказывают меньшее влияние на активационные параметры.

С помощью трехпараметровых наилучших корреляционных уравнений рассчитаны вклады индуктивного, резонансного и поляризационного эффектов заместителей X в общее изменение активационных параметров реакций. Согласно этим расчетам, вклад поляризационного эффекта Pol зависит от типа серии и может достигать 70%.

Поляризационный эффект и токсичность. Как и следовало ожидать, поляризационный эффект влияет на токсичность соединений, с такими центральными атомами M, как Hg, B, Si, Ge, Sn и P (23 серии). Токсичность LD_{50} зависит от природы атома M, так называемого гидрофобного параметра (характеризующего изменение свободной энергии вследствие перемещения молекулы из одной фазы в другую), а также от стерического, индуктивного и резонансного эффекта заместителей X, входящих в состав фрагментов M–X или M–B–X, где B – мостик между M и X. В узких рядах соединений атом M фиксирован, а гидрофобный параметр, в первом приближении, сохраняет неизменное значение при варьировании X. С учетом этого для изучения токсичности P можно использовать корреляционный анализ. Как показывает более подробное рассмотрение, для количественной характеристики свойств P следует применять величину $\lg 1/P$. Принимая это во внимание, можно ожидать выполнения уравнений вида (2). Имеются основания полагать, что представлений об индуктивном, резонансном и стерическом эффектах окажется недостаточно для полного описания влияния за-

местителей X на P . Основанием для такого предположения является то, что элементоорганические соединения образуют донорно-акцепторные комплексы с биологическими мишенями. Как следствие, на атоме M возникает избыточный заряд q , который может являться причиной возникновения поляризационного эффекта. Исходя из этого, проанализирована токсичность 23 серий элементоорганических соединений, из которых 14 серий состоят из производных элементов подгруппы кремния (табл. 6).

Применяя подход, изложенный в предыдущих разделах, рассчитаны корреляционные уравнения, из них выбраны наилучшие с применением теста t -статистики и скорректированного коэффициента корреляции [уравнения (47)–(69), табл. 7]. Установлено, что поляризационный эффект влияет на токсичность элементоорганических соединений. Также с помощью трехпараметровых уравнений общего вида (3) рассчитаны вклады индуктивного, резонансного и поляризационного эффектов в общее изменение свойства P под влиянием заместителей X (табл. 8). Вклад Pol изменяется от 10 до 59%. Следовательно, во многих случаях влияние заместителей X на свойства P не может быть даже грубо оценено без учета поляризационного эффекта. Серии



напоминают классические, однако в действительности они не являются таковыми (вклад Pol равен 21 и 14% соответственно) вследствие трансаннулярного переноса заряда от донорного центра (атом N) к акцепторному (атомы Si, Ge). Установлено, что в некоторых сериях на свойства P оказывает влияние также и стерический эффект благодаря наличию объемных заместителей (Ph, t -Bu, c - C_6H_{11}).

4. СОПРЯЖЕНИЕ В СОЕДИНЕНИЯХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ

Одной из фундаментальных проблем современной теории реакционной способности элементоорганических соединений является вопрос о влиянии заместителей на неуглеродные реакционные центры. Электронные взаимодействия в соединениях элементов подгруппы кремния E (Si, Ge, Sn,

Таблица 7. Коэффициенты и их стандартные отклонения $\lg(1/P_0) \pm S_{P_0}$, $a \pm S_a$, $b \pm S_b$, $c \pm S_c$, $d \pm S_d$ в уравнениях $\lg(1/P) = \lg(1/P_0) + a\Sigma\sigma_1 + b\Sigma\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-) + c\Sigma\sigma_a + d\Sigma E'_s$, стандартная ошибка аппроксимации (S_Y), скорректированный коэффициент корреляции (R) и объем выборки (n)^a

Свойство P	Номер уравнения	$\lg(1/P_0 \pm S_0)$	$a \pm S_a$	$b \pm S_b$	Тип резонансной константы	$c \pm S_c$	$d \pm S_d$	S_Y^b	R^b	n
LD ₅₀ , XXVII	(47)	0	0.97±0.19	0.75±0.14	σ_R^+	0.66±0.11	0	0.09(0.25)	0.972(0.740)	8
LD ₅₀ , XXVIII	(48)	59.08±19.43	7.05±2.04	9.11±2.91	σ_R^+	34.83±11.26	-6.57±2.10	0.08(0.18)	0.977(0.871)	6
LD ₅₀ , XXIX	(49)	0	1.06±0.27	0.68±0.20	σ_R^+	2.51±0.68	-1.08±0.31	0.07(0.15)	0.916(0.430)	6
LD ₅₀ , XXX	(50)	2.06±0.93	-6.17±2.12	-2.72±1.26	σ_R^-	2.80±0.93	-0.94±0.31	0.08(0.13)	0.942(0.826)	7
LD ₅₀ , XXXI	(51)	-0.39±0.09	-10.24±2.01	0	-	1.60±0.22	-1.14±0.18	0.03(0.09)	0.973(0.756)	6
LD ₅₀ , XXXII	(52)	5.20±0.08	-8.94±0.22	30.46±0.61	σ_R	9.12±0.12	-4.42±0.05	0.03(1.57)	0.999(0.000)	6
LD ₅₀ , XXXIII	(53)	2.85±0.07	-2.44±0.19	1.09±0.06	σ_R^+	-1.64±0.23	-	0.08(0.41)	0.996(0.880)	5
LD ₅₀ , XXXIV	(54)	-1.26±0.22	-3.22±0.93	-6.41±1.17	σ_R^-	2.19±0.66	-1.26±0.15	0.09(0.56)	0.986(0.000)	7
LD ₅₀ , XXXV	(55)	0.62±0.02	3.46±0.10	-11.17±0.21	σ_R	0.73±0.04	-	0.02(0.26)	0.999(0.909)	5
LD ₅₀ , XXXVI	(56)	-5.40±0.77	5.29±1.79	-2.11±0.87	σ_R	-7.30±1.13	0.35±0.14	0.25(0.95)	0.959(0.000)	7
LD ₅₀ , XXXVII	(57)	0.72±0.12	0	1.02±0.08	σ_R^+	-0.60±0.33	-	0.13(0.20)	0.990(0.978)	5
LD ₅₀ , XXXVIII	(58)	1.72±0.27	-1.07±0.30	1.05±0.40	σ_R^-	0.31±0.12	-	0.14(0.28)	0.926(0.658)	5
LD ₅₀ , XXXIX	(59)	2.75±0.54	23.53±4.33	-2.08±1.98	σ_R^-	-1.38±0.51	2.12±0.39	0.15(0.58)	0.969(0.000)	6
LD ₅₀ , XL	(60)	5.83±0.36	0	9.39±0.83	σ_R^+	0.69±0.11	-	0.05(0.07)	0.997(0.993)	5
LD ₅₀ , XLI	(61)	-6.22±0.23	1.41±0.06	-2.75±0.14	σ_R^-	-1.72±0.08	-	0.04(0.70)	0.997(0.000)	5
LD ₅₀ , XLII	(62)	-0.91±0.32	2.56±1.83	-0.88±0.52	σ_R^+	2.72±0.78	0	0.34(0.73)	0.945(0.700)	6
LD ₅₀ , XLIII	(63)	-0.49±0.17	1.71±0.40	2.09±0.23	σ_R^-	-1.65±0.55	-	0.19(0.37)	0.991(0.965)	6
LD ₅₀ , XLIV	(64)	-0.46±0.01	2.93±0.03	2.63±0.03	σ_R^-	-0.54±0.03	-	0.01(0.12)	0.999(0.986)	5
LD ₅₀ , XLV	(65)	-0.51±0.03	1.93±0.12	2.64±0.11	σ_R^+	-1.12±0.14	-	0.03(0.19)	0.999(0.975)	5
LDL ₀ , XLVI	(66)	0.60±0.08	1.00±0.35	1.90±0.24	σ_R	0	0	(0.12)	(0.966)	6
ID ₅₀ , XLVII	(67)	-0.14±0.09	-0.12±0.08	-0.66±0.10	σ_R^-	-0.24±0.09	-	0.06(0.10)	0.960(0.876)	6
IC ₅₀ , XLVIII	(68)	2.06±0.05	0.20±0.03	0	-	-0.15±0.05	0.06±0.02	0.04(0.05)	0.96(0.946)	6
I ₅₀ , XLIX	(69)	-2.99±0.16	3.25±0.32	2.85±0.21	σ_R^-	-1.95±0.27	-	0.16(0.60)	0.996(0.940)	7

^a Использован стандартный набор констант σ_1 , σ_R , σ_R^+ , σ_R^- , σ_a и E'_s [7]. ^b В скобках приведены значения S_Y и R , рассчитанные с использованием двухпараметровых уравнений $\lg(1/P) = \lg(1/P_0) + a\Sigma\sigma_1 + b\Sigma\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-)$.

Таблица 8. Вклады *Ind*, *Res* и *Pol* в общее изменение значений $\lg(1/P)$ серий XXVII, XXXIII, XXXV, XXXVII, XXXVIII, XL, XLI и XLVII под влиянием заместителей X

Свойство P	Номер уравнения	<i>Ind</i> , %	<i>Res</i> , %	<i>Pol</i> , %
LD ₅₀ , XXVII	(47)	20±4	37±7	43±7
LD ₅₀ , XXXIII	(53)	27±2	52±3	21±3
LD ₅₀ , XXXV	(55)	35±1	55±1	10±1
LD ₅₀ , XXXVII	(57)	0	86±7	14±8
LD ₅₀ , XXXVIII	(58)	37±10	34±13	29±11
LD ₅₀ , XL	(60)	0	59±5	41±6
LD ₅₀ , XLI	(61)	15±1	36±2	49±2
ID ₅₀ , XLVII	(68)	10±7	66±10	24±9

Таблица 9. Резонансные параметры σ_R^+ заместителей X₃E и X₃ECH₂ (E = Si, Ge, Sn)

Заместитель	$\sigma_R^+(B)^a$	$\sigma_R^+(E)$	$\sigma_R^+(A)$	$\sigma_R^+(Nf)$	$\sigma_R^+(Fu)$	$\sigma_R^+(T)$
H ₃ Si	0.03	0.22	0.13	0.06	0.22	–
Me ₃ Si	0.02	–0.03	0.00	0.04	0.17	0.25
Me ₃ Ge	–0.11	–	–0.22	–0.13	0.05	0.01
Me ₃ Sn	–0.21	–	–	–0.12	–0.05	–0.01
Me ₃ SiCH ₂	–0.49	–0.65	–0.74	–0.53	–0.25	–0.27

^a По данным работы [20].

Pb) вида X₃ER_π и X₃ER_n [R_π = Ph, CH₂=CH, HC≡C, ...; R_n – атом с неподеленными электронными парами в α-положении к E (NAlk₂, OAlk, Cl, ...)] существенно отличаются от электронных эффектов в соединениях углерода. Заместители X₃E проявляют три электронных эффекта по отношению к индикаторным центрам R_π и R_n: индуктивный эффект, резонансный акцепторный эффект (совместное влияние вакантных *nd*-орбиталей атома E и разрыхляющих σ*-орбиталей связей E–R), резонансный донорный эффект (сверхсопряжение). Расчет параметров σ_R^+ , характеризующих суммарное резонансное взаимодействие заместителей X₃E и X₃ECH₂ с заряженными центрами R_π⁺ и R_n⁺, с помощью трехпараметровых корреляционных уравнений общего вида (3) имеет ряд преимуществ при вычислении σ_R^+ другими методами. Во-первых, обеспечивается высокая точность расчета величин σ_R^+ , потому что уравнения вида (3), как правило, имеют высокие статистические показатели. Во-вторых, для разнообразных молекул, содержащих заместители X₃E и X₃ECH₂, известны экспериментальные данные, в частности потенциалы ионизации *I*. Тем самым открывается возможность изучить влияние атомов E и заместителей X

на величину σ_R^+ . В-третьих, предлагаемый подход позволяет исследовать различные серии с фиксированным металлоорганическим заместителем, например, Me₃SnR_π и Me₃SnR_n, что дает возможность понять взаимосвязь между σ_R^+ и природой индикаторного центра (R_π, R_n).

В табл. 9 представлены некоторые рассчитанные по трехпараметровым уравнениям вида (3) значения резонансных параметров σ_R^+ заместителей X₃E и X₃ECH₂ в катион-радикалах X₃ER_π⁺ и X₃ECH₂R_π⁺ [где R_π = C₆H₅ (B), HC=CH₂ (E), C≡CH (A), 1-нафтил (Nf), 2-фурил (Fu) и 2-тиенил (T)]. Значения $\sigma_R^+(B)$ в производных бензола являются стандартными табличными величинами.

Из табл. 9 следует, что значения параметров σ_R^+ фиксированного заместителя, например Me₃SiCH₂, зависят от типа R_π, т. е. являются неуниверсальными характеристиками сопряжения заместителей X₃E и X₃ECH₂ с электронодефицитным центром. Фундаментальное различие механизмов сопряжения элементоорганических (X₃E, X₃ECH₂) и органических (X) заместителей с π-системой индикаторного центра R_π⁺ состоит в том, что заместители X₃E по резонансному эффекту являются

Таблица 10. Длины связей (Å) для серий L–LXVI^a

Серия L GeHX ^{-б}		Серия LI GeCH ₃ X ^{-б}	Серия LII GeFX ^{-б}	Серия LIII GeClX ^{-б}	Серия LIV GeBrX ^{-б}	Серия LV GeIX ^{-б}	Серия LVI SnHX ^{+в}		Серия LVII SnCH ₃ X ^{+в}
X	<i>d</i> (Ge–H),L	<i>d</i> (Ge–CH ₃),LI	<i>d</i> (Ge–F),LII	<i>d</i> (Ge–Cl),LIII	<i>d</i> (Ge–Br),LIV	<i>d</i> (Ge–I),LV	X	<i>d</i> (Sn–H),LVI	<i>d</i> (Sn–CH ₃),LVII
H	1.612	2.067	1.856	2.410	2.579	2.813	H	1.704	2.161
Me	1.619	2.061	1.861	2.425	2.599	2.844	Me	1.713	2.162
F	1.624	2.047	1.834	2.398	2.577	2.831	F	1.766	2.408
Cl	1.609	2.040	1.827	2.368	2.540	2.787	Cl	1.740	2.311
Br	1.607	2.040	1.825	2.361	2.532	2.777	Br	1.735	2.269
Серия LVIII SnFX ^{+в}		Серия LIX SnClX ^{+в}	Серия LX SnBrX ^{+в}	Серия LXI SnHX ^{-в}	Серия LXII SnCH ₃ X ^{-в}	Серия LXIII SnFX ^{-в}	Серия LXIV SnClX ^{-в}	Серия LXV SnBrX ^{-в}	Серия LXVI SnIX ^{-в}
X	<i>d</i> (Sn–F),LVIII	<i>d</i> (Sn–Cl),LIX	<i>d</i> (Sn–Br),LX	<i>d</i> (Sn–H),LXI	<i>d</i> (Sn–CH ₃),LXII	<i>d</i> (Sn–F),LXIII	<i>d</i> (Sn–Cl),LXIV	<i>d</i> (Sn–Br),LXV	<i>d</i> (Sn–I),LXVI
H	1.872	2.304	2.434	1.828	2.286	2.084	2.652	2.815	3.124
Me	1.914	2.326	2.453	1.828	2.283	2.079	2.653	2.817	3.125
F	1.945	2.357	2.513	1.831	2.261	2.058	2.627	2.793	3.116
Cl	1.875	2.329	2.469	1.811	2.256	2.042	2.599	2.758	3.063
Br	1.878	2.328	2.465	1.808	2.256	2.040	2.595	2.754	3.059

^a Значения длин связи рассчитаны методом квантовой химии на уровне B3LYP (базис QCC с полной оптимизацией геометрии).

^б По данным работы [70].

^в По данным работы [71].

одновременно и акцепторами, и донорами. Акцепторный эффект (*d*, π -сопряжение) ослабевает в последовательности Si > Ge > Sn. Донорный эффект (сверхсопряжение σ , π - и, вероятно, σ , π^* -типа) усиливается в ряду C < Si < Ge < Sn. Положительные значения параметров σ_R^+ в табл. 9 свидетельствуют о преобладании *d*, π -сопряжения, а отрицательные – сверхсопряжения в суммарном резонансном эффекте заместителей R₃M по отношению к R $_{\pi}^{+}$. Кроме того, в производных этилена, ацетилене и нафталине как *d*, π -сопряжение (акцепторный эффект), так и сверхсопряжение (донорный эффект) являются более сильными, чем в производных бензола.

Сопряжение в производных фурана и тиофена имеет отличительную особенность. При переходе от R $_{\pi} = Ph$ к R $_{\pi} = 2$ -фурил и 2-тиенил положительные значения σ_R^+ существенно возрастают, а отрицательные – уменьшаются по абсолютной величине. Следовательно, в производных фурана и тиофена *d*, π -сопряжение сильнее, а сверхсопряжение слабее, чем в производных бензола.

Также рассчитаны и проанализированы резонансные параметры $\sigma_R(E)$ [20], $\sigma_R^+(E)$ и $\sigma_R^-(E)$ заместителей Me₃Si и Me₃SiCH₂ в производных этилена: $\sigma_R(Me_3Si) = 0.05$, $\sigma_R^+(Me_3Si) = -0.03$, $\sigma_R^-(Me_3Si) = 0.36$; $\sigma_R(Me_3SiCH_2) = -0.24$, $\sigma_R^+(Me_3SiCH_2) = -0.65$ и

$\sigma_{\text{R}}^-(\text{Me}_3\text{SiCH}_2) = -0.11$. Параметры σ_{R} , σ_{R}^+ и σ_{R}^- каждого из заместителей значительно различаются по величине. Как показано выше, неуниверсальность параметров σ_{R}^+ является характерной особенностью заместителей, содержащих элементы подгруппы кремния. Значения σ_{R}^- позволяют изучить зависимость резонансных параметров от заряда на реакционном центре более подробно. Небольшое положительное значение параметра $\sigma_{\text{R}}(\text{Me}_3\text{Si})$ (0.05) свидетельствует о том, что при наличии малого заряда δ^+ на двойной связи $\text{Me}_3\text{SiCH}^{\delta^+}=\text{CH}_2$ акцепторный эффект заместителя Me_3Si (d, π -сопряжение) преобладает над донорным эффектом σ, π -сопряжения. Под влиянием большого положительного заряда на двойной связи, например, в катион-радикале $\text{Me}_3\text{SiCH}^{+\bullet}=\text{CH}_2$, σ, π -сопряжение усиливается; суммарный резонансный эффект заместителя Me_3Si становится донорным, что проявляется в виде отрицательного значения параметра $\sigma_{\text{R}}^+(\text{Me}_3\text{Si})$. Появление большого отрицательного заряда на двойной связи, например, в анион-радикале $\text{Me}_3\text{SiCH}^{-\bullet}=\text{CH}_2$, вызывает резкое усиление d, π -сопряжения и значительное увеличение [по сравнению с величиной $\sigma_{\text{R}}(\text{Me}_3\text{Si})$] положительного значения σ_{R}^- (0.36) заместителя Me_3Si .

При любом заряде на двойной связи резонансные параметры $\sigma_{\text{R}}(E)$, $\sigma_{\text{R}}^+(E)$ и $\sigma_{\text{R}}^-(E)$ заместителя Me_3SiCH_2 имеют отрицательные значения. Это означает, что донорный эффект σ, π -сопряжения преобладает над акцепторным эффектом σ^*, π -сопряжения. При переходе от системы $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}^{\delta^+}=\text{CH}_2$ с малым зарядом δ^+ на двойной связи к катион-радикалу $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}^{+\bullet}=\text{CH}_2$ σ, π -сопряжение усиливается, а отрицательное значение резонансного параметра возрастает от -0.24 до -0.65 . Под влиянием отрицательного заряда в анион-радикале $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}^{-\bullet}=\text{CH}_2$ увеличивается вклад акцепторного эффекта σ^*, π -сопряжения в доминирующий резонансный эффект σ, π -сопряжения. В результате донорный эффект заместителя Me_3SiCH_2 ослабевает, что проявляется в виде уменьшения отрицательной величины резонансного параметра: $\sigma_{\text{R}}(E) = -0.24$, а $\sigma_{\text{R}}^-(E) = -0.11$.

Важные сведения о резонансных взаимодействиях в ионах, содержащих атомы Ge и Sn, получены методами современной квантовой химии [3]. Довольно подробно изучены длины связи d . Корреляционный анализ величин d весьма удобен для

рассмотрения зависимости резонансных взаимодействий от природы центрального атома M (Ge, Sn) и от заряда на M.

В табл. 10 представлены 6 серий производных германия и 11 серий производных олова. Наилучшие корреляционные уравнения для этих 17 серий приведены в табл. 11. Трехпараметровые уравнения (70)–(86) (табл. 11) можно представить в виде соотношения (7) и рассчитать индуктивный $Ind = a\sigma_{\text{I}}$, резонансный $Res = b\sigma_{\text{R}}(\sigma_{\text{R}}^+, \sigma_{\text{R}}^-)$ и поляризационный $Pol = c\sigma_{\text{a}}$ вклады в общее изменение P , обусловленное влиянием заместителей X (табл. 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резонансные вклады Res несут в себе информацию о зависимости сопряжения в ионах от природы атома M (Ge, Sn) и от заряда на M.

При переходе от германиевых анионов GeHX^- , GeCH_3X^- , GeFX^- , GeClX^- , GeBrX^- и GeIX^- (серии L–LV) к соответствующим станилиевым анионам (серии LXI–LXVI) резонансные вклады Res уменьшаются, в частности, для GeHX^- и SnHX^- Res равны 50 и 34%, а для GeIX^- и SnIX^- эти вклады равны 45 и 31% соответственно. Уменьшение вкладов Res свидетельствует о том, что в анионах MNX^- , MCH_3X^- , MFX^- , MClX^- , MBrX^- и MIX^- резонансный акцепторный эффект элементоорганических фрагментов (MH^- , MCH_3^- , ... MI^-) по отношению к заместителям X (F, Cl, Br, I) уменьшается с увеличением атомного номера элемента M, т. е. от Ge к Sn. Этот вывод полностью согласуется с результатами, полученными ранее для нейтральных молекул [72, 73].

Сходство резонансных взаимодействий в ионах и нейтральных молекулах распространяется на другие серии. При переходе от анионов SnHX^- , SnCH_3X^- , SnFX^- , SnClX^- , SnBrX^- (серии LXI–LXV, табл. 12) к соответствующим катионам (серии LVI–LX, табл. 12) вклады Res резко возрастают. Так, для SnHX^- и SnHX^+ эти вклады равны 34 и 68%, соответственно. Примечательно, что в анионах SnCH_3X^- и SnFX^- резонансные взаимодействия отсутствуют ($Res = 0$, табл. 12), в то время как в катионах SnCH_3X^+ и SnFX^+ вклады Res равны 44 и 63% соответственно. Следовательно, изменение знака избыточного заряда на атоме Sn с δ^- на δ^+ приводит к резкому усилению сопряже-

Таблица 11. Коэффициенты и их стандартные отклонения ($P_0 \pm S_p$, $a \pm S_a$, $b \pm S_b$, $c \pm S_c$) в уравнениях $P = P_0 + a\sigma_1 + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-) + c\sigma_2$, стандартная ошибка аппроксимации (S_Y), скорректированный коэффициент корреляции (R) и объем выборки (n)^a

Свойство P	Номер уравнения	$P_0 \pm S_p$	$a \pm S_a$	$b \pm S_b$	Тип резонансной константы	$c \pm S_c$	S_Y^b	R^b	n
$d(\text{Ge-H}), \text{L}$	(70)	1.612±0.001	-0.022±0.002	-0.039±0.003	σ_R^+	0.012±0.001	0.001(0.005)	0.995(0.718)	5
$d(\text{Ge-CH}_3), \text{LI}$	(71)	2.067±0.002	-0.035±0.008	0.014±0.012	σ_R^-	0.017±0.005	0.002(0.006)	0.981(0.883)	5
$d(\text{Ge-F}), \text{LII}$	(72)	1.856±0.0003	-0.075±0.001	-0.028±0.002	σ_R	0.006±0.001	0.0003(0.0022)	0.999(0.991)	5
$d(\text{Ge-Cl}), \text{LIII}$	(73)	2.410±0.002	-0.122±0.004	-0.075±0.006	σ_R^+	0.030±0.003	0.002(0.012)	0.998(0.896)	5
$d(\text{Ge-Br}), \text{LIV}$	(74)	2.579±0.002	-0.128±0.004	-0.098±0.006	σ_R^+	0.034±0.003	0.002(0.014)	0.998(0.875)	5
$d(\text{Ge-I}), \text{LV}$	(75)	2.813±0.0004	-0.130±0.001	-0.139±0.002	σ_R^+	0.033±0.001	0.001(0.013)	0.999(0.882)	5
$d(\text{Sn-H}), \text{LVI}$	(76)	1.704±0.002	0.035±0.006	-0.095±0.009	σ_R^-	0.005±0.004	0.0017(0.0020)	0.997(0.996)	5
$d(\text{Sn-CH}_3), \text{LVII}$	(77)	2.162±0.021	0.235±0.075	-0.278±0.111	σ_R^-	0.071±0.045	0.021(0.028)	0.979(0.963)	5
$d(\text{Sn-F}), \text{LVIII}$	(78)	1.872±0.001	-0.131±0.002	-0.334±0.004	σ_R	0.014±0.001	0.001(0.005)	0.999(0.987)	5
$d(\text{Sn-Cl}), \text{LIX}$	(79)	2.303±0.001	0	-0.099±0.002	σ_R^+	0.011±0.002	0.001(0.004)	0.999(0.972)	5
$d(\text{Sn-Br}), \text{LX}$	(80)	2.434±0.001	0	-0.164±0.003	σ_R^-	0.004±0.002	0.001(0.002)	0.999(0.998)	5
$d(\text{Sn-I}), \text{LXI}$	(81)	1.828±0.0001	-0.039±0.001	-0.046±0.001	σ_R	0.021±0.001	0.0001(0.008)	0.999(0.685)	5
$d(\text{Sn-CH}_3), \text{LXII}$	(82)	2.285±0.001	-0.055±0.004	0	-	0.010±0.003	0.002(0.004)	0.991(0.955)	5
$d(\text{Sn-F}), \text{LXIII}$	(83)	2.084±0.002	-0.068±0.004	0	-	0.026±0.004	0.002(0.010)	0.994(0.884)	5
$d(\text{Sn-Cl}), \text{LXIV}$	(84)	2.652±0.002	-0.116±0.007	-0.059±0.013	σ_R	0.032±0.004	0.002(0.012)	0.997(0.902)	5
$d(\text{Sn-Br}), \text{LXV}$	(85)	2.814±0.002	-0.128±0.009	-0.080±0.016	σ_R	0.037±0.005	0.002(0.014)	0.996(0.886)	5
$d(\text{Sn-I}), \text{LXVI}$	(86)	3.123±0.004	-0.136±0.013	-0.120±0.024	σ_R	0.054±0.007	0.004(0.020)	0.994(0.797)	5

^a Использован стандартный набор констант σ_1 , σ_R , σ_R^+ , σ_R^- и σ_2 [7].

^b В скобках приведены значения S_Y и R , рассчитанные с использованием двухпараметровых уравнений $P = P_0 + a\sigma_1 + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-)$.

Таблица 12. Вклады *Ind*, *Res* и *Pol* в общее изменение свойства *P* серий L–LXVI под влиянием заместителей X

Свойство <i>P</i>	<i>Ind</i> , %	<i>Res</i> , %	<i>Pol</i> , %
<i>d</i> (Ge–H),L	28±2	50±4	22±2
<i>d</i> (Ge–CH ₃),LI	48±11	18±16	34±10
<i>d</i> (Ge–F),LII	71±1	21±2	8±1
<i>d</i> (Ge–Cl),LIII	50±2	32±3	18±2
<i>d</i> (Ge–Br),LIV	46±1	37±2	17±2
<i>d</i> (Ge–I),LV	40	45±1	15
<i>d</i> (Sn–H),LVI	26±4	68±6	6±4
<i>d</i> (Sn–CH ₃),LVII	39±12	44±18	17±11
<i>d</i> (Sn–F),LVIII	32±1	63±1	5
<i>d</i> (Sn–Cl),LIX	0	87±2	13±2
<i>d</i> (Sn–Br),LX	0	96±2	4±1
<i>d</i> (Sn–H),LXI	37±1	34±1	29±1
<i>d</i> (Sn–CH ₃),LXII	80±6	0	20±6
<i>d</i> (Sn–F),LXIII	64±4	0	36±5
<i>d</i> (Sn–Cl),LXIV	56±3	22±5	22±3
<i>d</i> (Sn–Br),LXV	53±4	25±5	22±3
<i>d</i> (Sn–I),LXVI	44±4	31±6	25±3

ния в станилиевых ионах, о чем свидетельствует увеличение вклада *Res*. Как известно [72, 73], в нейтральных молекулах R₃MX (M = Si, Ge; X – заместитель, содержащий π-электроны или неподеленные электронные пары в α-положении по отношению к атому M) резонансные акцепторные свойства фрагментов R₃M по отношению к X также возрастают с увеличением эффективного положительного заряда на атоме M.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецова Ольга Владимировна, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-6244-2440>

Егорочкин Алексей Николаевич, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-9950-5345>

Хамалетдинова Надия Мустафовна, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-7933-3980>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр Института металлоорганической химии РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного поль-

зования научным оборудованием» (соглашение 13.ЦКП.21.0017).

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках государственного задания.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hehre W.J., Pau C.-F., Headley A.D., Taft R.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. N 7. P. 1711. doi 10.1021/ja00267a063
2. *Kuznetsova O.V., Egorochkin A.N., Khamaletdinova N.M., Domratcheva-Lvova L.G.* // J. Organomet. Chem. 2013. Vol. 745–746. P. 34. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.06.039.
3. *Egorochkin A.N., Kuznetsova O.V., Khamaletdinova N.M., Domratcheva-Lvova L.G.* // J. Organomet. Chem. 2016. Vol. 823. P. 126. doi 10.1016/j.jorganchem.2016.09.020
4. *Voronkov M.G., Egorochkin A.N., Kuznetsova O.V.* // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691. N 1–2. P. 159. doi 10.1016/j.jorganchem.2005.07.002

5. Гурьянова Е.Н. // Усп. хим. 1968. Т. 37. № 11. С. 1981; Gur'yanova E.N. // Russ. Chem. Rev. 1968. Vol. 37. N 11. P. 863. doi 10.1070/RC1968v037n11ABEH001729
6. Egorochkin A.N., Kuznetsova O.V., Khamaletdinova N.M., Domratcheva-Lvova L.G. // Inorg. Chim. Acta. 2018. Vol. 471. P. 148. doi 10.1016/j.ica.2017.10.021
7. Егорочкин А.Н., Воронков М.Г., Кузнецова О.В. Поляризационный эффект в органической, элементо-органической и координационной химии. Нижний Новгород: Изд. ННГУ, 2008. 336 с.
8. Lindgren I. // J. Electron Spectrosc. 2004. Vol. 137–140. N 1. P. 59. doi 10.1016/j.elspec.2004.02.086
9. Егорочкин А.Н., Воронков М.Г., Скобелева С.Е., Муштина Т.Г., Здеренова О.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 41; Egorochkin A.N., Zderenova O.V., Skobeleva S.E., Voronkov M.G. // Russ. Chem. Bull. 2001. Vol. 50. N 1. P. 43. doi 10.1023/A:1009564815883
10. Perry W.B., Jolly W.L. // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13. N 5. P. 1211. doi 10.1021/ic50135a038
11. Segala M., Takahata Y., Chong D.P. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2006. Vol. 151. N 1. P. 9. doi 10.1016/j.elspec.2005.09.007
12. Drake J.E., Riddle C., Coatsworth L. // Can. J. Chem. 1975. Vol. 53. N 23. P. 3602. doi 10.1139/v75-520
13. Drake J.E., Riddle C., Henderson H.E., Glavincevski B. // Can. J. Chem. 1976. Vol. 54. N 24. P. 3876. doi 10.1139/v76-558
14. Drake J.E., Riddle C., Glavincevski B., Gorzelska K., Henderson H.E. // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17. N 8. P. 2333. doi 10.1021/ic50186a071
15. Avanzino S.C., Jolly W.L. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. Vol. 8. N 1. P. 15. doi 10.1016/0368-2048(76)80002-3
16. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы. М.: Мир, 1989. 375 с.
17. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с.
18. Haaland A. // Angew. Chem. Int. Ed. 1989. Vol. 28. N 8. P. 992. doi 10.1002/anie.198909921
19. Кузнецова О.В., Егорочкин А.Н., Новикова О.В. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 4. С. 584; Kuznetsova O.V., Egorochkin A.N., Novikova O.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 4. P. 554. doi 10.1134/S1070363206040104
20. Егорочкин А.Н., Воронков М.Г. Электронное строение органических соединений кремния, германия и олова. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2000. С. 186.
21. Егорочкин А.Н. // Усп. хим. 1984. Т. 53. № 5. С. 772; Egorochkin A.N. // Russ. Chem. Rev. 1984. Vol. 53. N 5. P. 445. doi 10.1070/RC1984v053n05ABEH003062
22. Gol'danskii V.I., Makarov E.F. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. New York: Academic Press, 1968. 125 p.
23. Reichle W.T. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5. N 1. P. 87. doi 10.1021/ic50035a021
24. Bancroft G.M. // Coord. Chem. Rev. 1973. Vol. 11. N 3. P. 247. doi 10.1016/S0010-8545(00)80242-8
25. Parish R.V. // Coord. Chem. Rev. 1982. Vol. 42. N 1. P. 1–29. doi 10.1016/S0010-8545(00)80525-1
26. Lefferts J.L., Molly K.S., Zuckerman J.J., Haiduc I., Curtui M., Guta C., Ruse D. // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19. N 9. P. 2861. doi 10.1021/ic50212a001
27. Nakazawa H., Ichimura S., Nishihara Y., Miyoshi K., Nakashima S., Sakai H. // Organometallics. 1998. Vol. 17. N 23. P. 5061. doi.org/10.1021/om980433z
28. Poleshchuck O.Kh., Latosinska J.N., Yakimov V.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2. P. 1877. doi 10.1039/B000039F
29. Полещук О.Х., Латошинска И., Якимов В.Г. // ЖСХ. 2000. Т. 41. № 4. С. 848; Poleshchuck O.Kh., Latosinska J.N., Yakimov V.G. // J. Struct. Chem. 2000. Vol. 41. P. 697. doi 10.1007/BF02683934
30. Nemykin V.N., Hadt R.G. // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45. N 20. P. 8297. doi 10.1021/ic061176q
31. Bochevarov A.D., Friesner R.A., Lippard S.J. // J. Chem. Theory Comput. 2010. Vol. 6. N 12. P. 3735. doi 10.1021/ct100398m
32. Полещук О.Х., Латошинска И., Якимов В.Г. // ЖСХ. 2000. Т. 41. № 4. С. 853; Poleshchuck O.Kh., Latosinska J.N., Yakimov V.G. // J. Struct. Chem. 2000. Vol. 41. P. 701. doi 10.1007/BF02683935
33. Poleshchuck O.K., Branchadell V., Ritter R.A., Fateev A.V. // Hyperfine Interact. 2008. Vol. 181. N 1–3. P. 27. doi 10.1007/s10751-008-9698-5
34. Ohya T., Takeda J., Kobayashi N.N., Sato M. // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. N 19. P. 3734. doi 10.1021/ic00344a020
35. Karpati S., Szalay R., Csaszar A.G., Siivegh K., Nagy S. // J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 111. N 50. P. 13172. doi 10.1021/jp075628b
36. Barone G., Silvestri A., Ruisi G., La Manna G. // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. N 21. P. 6185. doi 10.1002/chem.200401156
37. Krogh J.W., Barone G., Lindh R. // Chem Eur. J. 2006. Vol. 12. N 19. P. 5116. doi 10.1002/chem.200501352
38. Janesco B.G., Gallek C.J., Yaron D. // J. Phys. Chem. (A). 2003. Vol. 107. N 10. P. 1655. doi 10.1021/jp027576q
39. Egorochkin A.N., Kuznetsova O.V., Khamaletdinova N.M., Domratcheva-Lvova L.G. // J. Organomet. Chem. 2012. Vol. 710. P. 12. doi 10.1016/j.jorganchem.2012.03.001
40. Crowe A.J., Smith P.J. // J. Organomet. Chem. 1982. Vol. 224. N 3. P. 223. doi 10.1016/S0022-328X(00)85834-9

41. Yeats P.A., Sams J.R., Aubke F. // *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9. N 4. P. 740. doi 10.1021/ic50086a009
42. Honnick W.D., Zuckerman J.J. // *J. Organomet. Chem.* 1979. Vol. 178. N 1. P. 133. doi 10.1016/S0022-328X(00)87866-3
43. Bancroft G.M., Bulter K.D. // *Inorg. Chim. Acta.* 1975. Vol. 15. P. 57. doi 10.1016/S0020-1693(00)93912-4
44. Leung K.L., Herber R.H. // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10. N 5. P. 1020. doi 10.1021/ic50099a033
45. Грешишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. 263 с.
46. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972. 536 с.
47. Lucken E.A.C. Nuclear quadrupole coupling constants. New York: Academic Press, 1969. 360 p.
48. Кравченко Э.А., Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М. Ядерный квадрупольный резонанс в координационной химии. М.: КРАСАНД, 2013. 260 с.
49. Фешин В.П. Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 377 с.
50. Egorochkin A.N., Kuznetsova O.V., Khamaletdinova N.M., Domratcheva-Lvova L.G. // *Magn. Reson. Chem.* 2012. Vol. 50. N 1. P. 40. doi 10.1002/mrc.3795
51. Александров Ю.А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений. М.: Наука, 1978. 278 с.
52. Carriedo G.A., Howard J.A.K., Marsden K., Stone F.G.A., Woodward P. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. N 8. P. 1589. doi 10.1039/DT9840001589
53. Chojnowski J., Fortuniak W., Stanczyk W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. Vol. 109. N 25. P. 7776. doi 10.1021/ja00259a028
54. Mayr H., Basso N., Hagen G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. N 8. P. 3060. doi 10.1021/ja00034a044
55. Horn M., Schappele L.H., Lang-Wittkowski G., Mayr H., Ofial A.R. // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. N 1. P. 249. doi 10.1002/chem.201202839
56. Boué S., Gielen M., Nasielski J. // *J. Organomet. Chem.* 1967. Vol. 9. N 3. P. 443. doi 10.1016/S0022-328X(00)91016-7
57. Григорьева Н.Д. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ленинград, 1981. 20 с.
58. Su M.-D., Chu S.-Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. N 49. P. 11478. doi 10.1021/ja990954t
59. Asadi Z. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2011. Vol. 43. N 5. P. 247. doi 10.1002/kin.20552
60. Егорочкин А.Н., Кузнецова О.В., Хамалетдинова Н.М. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 11. P. 1877; Kuznetsova O.V., Egorochkin A.N., Khamaletdinova N.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 11. P. 2617. doi 10.1134/S1070363215110195
61. Voronkov M.G., Zelchan G.I., Lukevits E. *Silizium und Leben.* Berlin: Akademie-Verlag, 1975.
62. US National Library of Medicine (2008) ChemIDplus database. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/>
63. Воронков М.Г., Дьяков В.М. Силатраны, Новосибирск: Наука, 1978. 206 с.
64. Lukevics E., Ignatovich L. In: *The Chemistry of Organic Germanium, Tin, and Lead Compounds* / Ed. Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 2002. Vol. 2. P. 1653.
65. White W.E. // *SAR QSAR Environ. Res.* 1999. Vol. 10. N 2–3. P. 207. doi 10.1080/10629369908039176
66. Darlington W.A., Partos R.D., Ratts K.W. // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1971. Vol. 18. N 3. P. 542. doi 10.1016/S0041-008X(71)80007-8
67. Ruddick J.N.R., Sams J.R., Scott J.C. // *Inorg. Chem.* 1974. Vol. 13. N 6. P. 1503. doi 10.1021/ic50136a050
68. Lukevics E., Pudova O. In: *The Chemistry of Organic Germanium, Tin, and Lead Compounds* / Ed. Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 2002. Vol. 2. P. 1685.
69. Fukuto T.R., Metcalf R.L. // *J. Agric. Food Chem.* 1956. Vol. 4. N 11. P. 930. doi 10.1021/jf60069a001
70. Bundhun A., Ramasami P., Schaefer III H.F. // *J. Phys. Chem. (A).* 2009. Vol. 113. N 28. P. 8080. doi 10.1021/jp900735w
71. Bundhun A., Ramasami P., Gaspar P.P., Schaefer III H.F. // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. N 2. P. 851. doi 10.1021/ic201389y
72. Voronkov M.G., Egorochkin A.N. In: *The Chemistry of Organic Germanium, Tin, and Lead Compounds* / Ed. Z. Rappoport. Chichester: Wiley, 2002. Vol. 2. P. 131.
73. Егорочкин А.Н. // *Усп. хим.* 1992. Т. 61. № 6. С. 1092; Egorochkin A.N. // *Russ. Chem. Rev.* 1992. Vol. 61. N 6. P. 600. doi 10.1070/RC1992v061n06ABEH000987

Ion-Dipole Interaction (Polarization Effect) in Group 14 Elements Compounds (A Review)

O. V. Kuznetsova*, A. N. Egorochkin, and N. M. Khamaletdinova

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603950 Russia
**e-mail: olga@iomc.ras.ru*

Received July 6, 2021; revised July 6, 2021; accepted July 24, 2021

The review summarizes the data on dependence of the properties of compounds of the silicon subgroup elements on the reaction site and substituents. When an excess charge arises at the reaction site, the properties of compounds and their complexes depend not only on the inductive and resonance effect, but also on the polarization effect of the substituents. In some cases, the polarization effect has a predominant effect on the properties.

Keywords: organometallic compounds of group 14, classical electronic effects, polarization effect