

А. А. Селина, С. С. Карлов, Э. Х. Лермонтова, Г. С. Зайцева

## МЕТАЛЛОКАНЫ ЭЛЕМЕНТОВ 14 ГРУППЫ

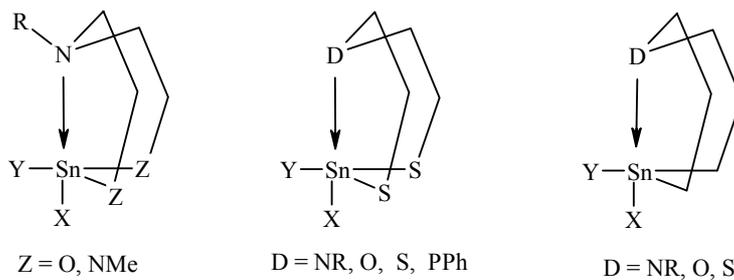
### 2\*. ПРОИЗВОДНЫЕ ОЛОВА

#### (ОБЗОР)

Обобщены и систематизированы результаты по синтезу станноканов – восьмичленных гетероциклов общей формулы  $D(CH_2CH_2Z)_2SnXY$ , исследованию химического поведения этих веществ и изучению свойств трансаннулярной связи олово–азот в этих соединениях.

**Ключевые слова:** олово, станноканы, гипервалентное взаимодействие.

При рассмотрении производных олова окановой структуры хочется отметить гораздо большее разнообразие лигандного окружения изученных соединений по сравнению с кремниевыми и германиевыми аналогами. К настоящему времени описаны 1,3-диокса-6-аза-, 1,3-дитиа-6-аза-, 1,3-дитиа-6-фосфа-, 1,3,6-триаза- и 1,3,6-тритиа-2-станноканы, 1-окса-4,6-дитиа-5-станноканы, а также 1-аза-, 1-окса- и 1-тиа-5-станноканы. Определение молекулярной массы, проведенное в большинстве работ, как правило, криоскопическим методом в бензоле или циклогексане, свидетельствует о мономерном строении полученных станноканов в растворе.



Все диалкилзамещенные производные хорошо растворимы в обычных органических растворителях. Наличие при атоме олова двух атомов галогена сильно снижает растворимость соединений в неполярных средах. Из таких растворителей как ДМСО и пиридин станноканы обычно могут

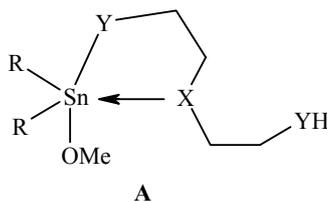
\* Сообщение 1 см. [1].

быть выделены без образования аддуктов, что свидетельствует о преиму-

щественном насыщении олова как кислоты Льюиса за счет внутримолекулярной координации донорного атома [2, 3]. Отмечена склонность диоксаастанноканов с алкильными заместителями при олове к гидролизу, тогда как большинство тиастанноканов стабильны на воздухе. Диодпроизводные чувствительны к свету и разлагаются в растворе.

## 1. Методы получения станноканов

При всей схожести синтетических подходов к станноканам с уже рассмотренными для силоканов и гермоканов следует обратить внимание на некоторое смещение акцента в сторону метода, основанного на реакции галогенидов олова с динатриевыми солями различных лигандов. Вне зависимости от используемых реагентов предполагаемая схема образования станноканов включает три стадии [2–5]. На примере взаимодействия диметоксидостаннана с  $X(CH_2CH_2YH)_2$  эти стадии могут быть представлены следующим образом: 1) образование связи Sn–Y с отщеплением 1 моль MeOH; 2) пространственная фиксация атомов Sn и X, приводящая к интермедиату А; 3) замыкание цикла с отщеплением еще 1 моль MeOH. Вторая стадия является критической для формирования восьмичленного гетероцикла.



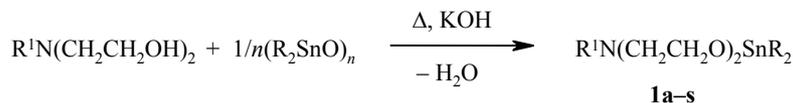
Существование интермедиата А и его важная роль в процессе реакции косвенно подтверждаются в целом высокими выходами станноканов, обычно не характерными для синтеза больших циклов, а также зависимостью выходов от природы донорного атома X. Для серии однотипных соединений выход, как правило, увеличивается в ряду  $X: PR \sim S < O < NR$ , что отражает, по-видимому, увеличение донорной способности элемента X по отношению к атому олова. (В ряде случаев в зависимости от природы заместителей R и Y при атоме олова указанная последовательность может изменяться.)

Повышение концентрации растворов часто ведет к снижению выходов целевых станноканов. Это свидетельствует о немаловажном значении "принципа разбавления", использование которого позволяет свести к минимуму процесс образования олигомерных частиц [4–8]. В работе [5] обнаружена зависимость выхода продуктов реакции от порядка смешения реагентов, однако причины такого различия остаются неясными.

### 1.1. Взаимодействие диэтаноламинов, бис(2-меркаптоэтил)аминов

## И ИМИНОУКСУСНЫХ КИСЛОТ С ОКСИДАМИ ОЛОВА

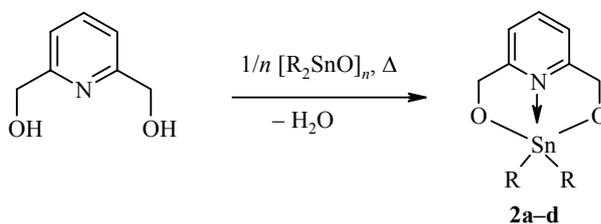
Для синтеза 1,3-диокса-6-азастанноканов наиболее часто используемым методом является взаимодействие эквимольных количеств полимерного оксида диорганилстаннана и диэтаноламина [9–13].



**a**, **b**  $\text{R}^1 = \text{H}$ , **a**  $\text{R} = n\text{-Bu}$ , **b**  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ; **c-f**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ , **c**  $\text{R} = \text{Et}$ , **d**  $\text{R} = n\text{-Bu}$ , **e**  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ,  
**f**  $\text{R} = n\text{-гексил}$ ; **g-k**  $\text{R}^1 = \text{Et}$ , **g**  $\text{R} = \text{Et}$ , **h**  $\text{R} = n\text{-Bu}$ , **i**  $\text{R} = t\text{-Bu}$ , **j**  $\text{R} = n\text{-гексил}$ , **k**  $\text{R} = n\text{-октил}$ ;  
**l-n**  $\text{R}^1 = n\text{-Pr}$ , **l**  $\text{R} = \text{Et}$ , **m**  $\text{R} = n\text{-Bu}$ , **n**  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ; **o**  $\text{R}^1 = n\text{-Bu}$ ,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ; **p**  $\text{R}^1 = i\text{-Bu}$ ,  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ;  
**q**  $\text{R}^1 = \text{R} = t\text{-Bu}$ ; **r**  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R} = n\text{-Bu}$ ; **s**  $\text{R}^1 = m\text{-толил}$ ,  $\text{R} = n\text{-Bu}$

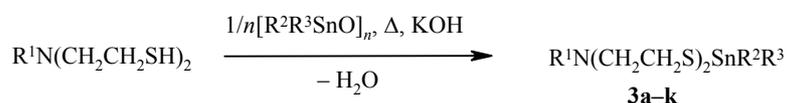
Реакцию проводят в присутствии каталитических количеств гидроксида калия; выделяющаяся в ходе превращения вода удаляется азеотропной отгонкой с толуолом или ксилолом. Выходы соединений, полученных этим методом, составляют 72–96%.

Стерически более жесткие аналоги 1,3-диокса-6-азастанноканов, в которых атом азота включен в  $\pi$ -систему пиридинового кольца, образуются при введении в реакцию 2,6-дигидроксиметилпиридина [14, 15].



**2 a**  $\text{R} = \text{Et}$ , **b**  $\text{R} = n\text{-Bu}$ , **c**  $\text{R} = t\text{-Bu}$ , **d**  $\text{R} = \text{Ph}$

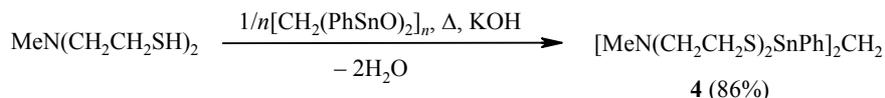
Использование в аналогичных условиях диэтантiolaминов приводит к дитиастанноканам с выходами 87–96% [9, 12, 16].



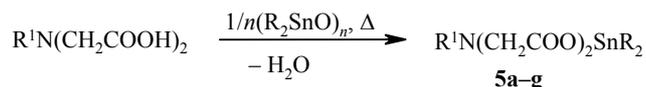
**3 a-e**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ , **a**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ , **b**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$ , **c**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = n\text{-Bu}$ , **d**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = t\text{-Bu}$ , **e**  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  
 $\text{R}^3 = t\text{-Bu}$ ; **f-i**  $\text{R}^1 = \text{Et}$ , **f**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$ , **g**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Bu}$ , **h**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = n\text{-гексил}$ , **i**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = n\text{-октил}$ ,  
**j, k**  $\text{R}^1 = n\text{-Pr}$ , **j**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$ , **k**  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = n\text{-Bu}$

Этим же методом было получено соединение **4**, содержащее два стан-

нокановых фрагмента в молекуле [17].



Станноканы, содержащие карбонильные группы в цикле (дикарбоксилаты диалкилолова(IV)), легко образуются при взаимодействии оксида диалкилолова(IV) с иминоуксусными кислотами [18–20].

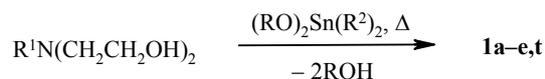


5 a, b R<sup>1</sup> = H, a R = Me, b R = *n*-Bu, c, d R<sup>1</sup> = Me, c R = Me,  
d R = *цикло*-гексил; e, f R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, e R = *n*-Bu, f R = *n*-октил,  
g R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, R = *n*-Bu

Комплексы аналогичного строения были получены также при использовании в качестве лигандов 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты [21–23] и этилендиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетата [23]. Реакции проводили как в органических растворителях [19–22], так и в водной среде [23]. Большинство дикарбоксилатов выделено в виде моногидратов.

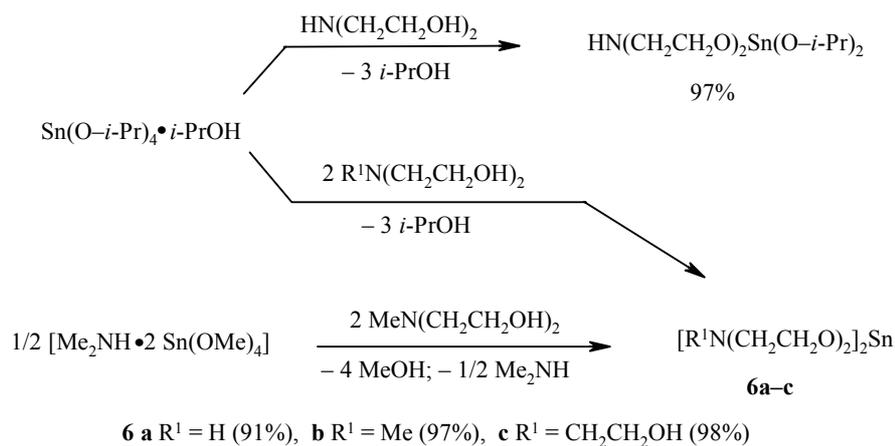
### 1.2. Взаимодействие диэтанолamines, иминоуксусных кислот и их амидов с алкоксидами олова

Еще одним удобным, хотя и реже используемым реагентом для синтеза алкилзамещенных 1,3-диокса-6-азастанноканов являются алкоксистаннаны. Так, станноканы типа 1 получены с выходами 87–98% взаимодействием диалкилдиалкоксистаннанов с диэтаноломином и его производными [11, 12, 24].

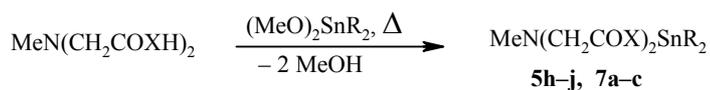


t R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, R<sup>2</sup> = *n*-Bu

Нагревание тетраизопропоксистаннана с эквимолярным количеством диэтаноломина привело к 2,2-диизопропокси-1,3-диокса-6-азастаннокану, а введение в реакцию 2 экв. ди- или триэтаноломина позволило выделить спироциклические бисоканы 6 [24]. В работе [25] реакция переэтерификации с образованием спиро(бисокана) 6b (R<sup>1</sup> = Me) была проведена с использованием тетраметоксистаннана в виде аддукта с диметиламином состава 2 : 1.

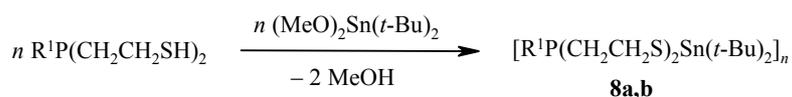


При обработке диалкилдиметоксистаннана эквимольным количеством N-метилиминодиуксусной кислоты с выходами 93–96% получены станноканы **5** [19]. Позже показано [26], что помимо самой кислоты в реакции может быть использован ее диметилдиамид. Выходы азастанноканов **7**, образующихся в этом случае, заметно ниже по сравнению с кислородсодержащими аналогами и составляют 55–87%.



**5 h-j** X = O, **h** R = Et, **i** R = *n*-Bu, **j** R = *t*-Bu;  
**7 a-c** X = NMe, **a** R = Me, **b** R = Et, **c** R = *t*-Bu

Попытка получить этим методом тиастанноканы, содержащие в качестве потенциального донора электронов атом фосфора, оказалась неудачной. Реакция приводит к образованию смеси различных олигомеров **8** [27].

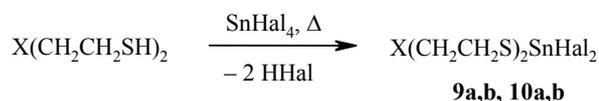


**8 a** R<sup>1</sup> = Me, **b** R<sup>1</sup> = Ph

Путем многократной перекристаллизации из бензола из смеси удалось выделить соединения димерной структуры **8** ( $n = 2$ , R<sup>1</sup> = Me (8%), R<sup>1</sup> = Ph (10%)). Последние, по данным спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P и <sup>119</sup>Sn, не содержат координационного взаимодействия Sn←P. Отсутствие мономерного продукта реакции R<sup>1</sup>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Sn(*t*-Bu)<sub>2</sub> авторы объясняют низкой по отношению к атому фосфора льюисовской кислотностью фрагмента (*t*-Bu)<sub>2</sub>SnS<sub>2</sub>.

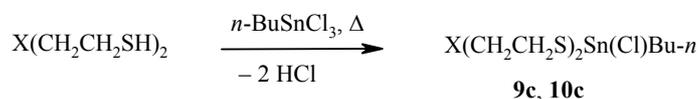
### 1.3. Взаимодействие бис(2-меркаптоэтил)сульфидов и -оксидов с галогенидами олова

Дихлор- и дибромзамещенные тиастанноканы **9** и **10** получены взаимодействием тетрагалогенидов олова со свободными дитиолами (59–86%) [28–30].



**9 a, b** X = S, **a** Hal = Cl, **b** Hal = Br; **10 a, b** X = O, **a** Hal = Cl, **b** Hal = Br

Реакцию проводят в хлороформе или бензоле при длительном кипячении реакционной смеси (60–80 ч). Рассматриваемый метод применим и для синтеза хлоралкилзамещенных тиастанноканов [31]:



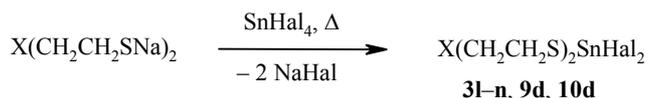
**9 c** X = S; **10 c** X = O

Авторы работ [32, 33] указывают на получение спироциклического бисокана  $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]_2\text{Sn}$  (**6c**) реакцией безводного  $\text{SnCl}_4$  с триэтаноломином, однако подробности эксперимента ни в одной из работ не приводятся.

### 1.4. Взаимодействие динатриевых солей бис(2-меркаптоэтил)сульфидов, -оксидов, -аминов и -фосфинов, а также диэтанолламинов с галогенидами олова

Реакция динатриевых производных перечисленных выше лигандов с галогенстаннанами является универсальным способом получения соединений ряда станноканов. Наиболее широкое применение этот метод нашел в синтезе тиастанноканов, обеспечив удобнейший подход к диорганил-, дигалоген- и к смешанным органилгалогенпроизводным.

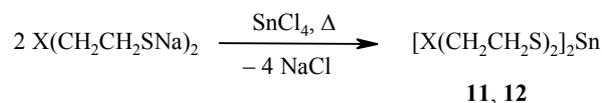
Обработка дитиолятов натрия тетрагалогенидом олова приводит к недоступным другими стандартными методами дииодзамещенным соединениям, а в случае дитиаазастанноканов **3** также к дихлор- и дибромзамещенным аналогам [28].



**3 l-n** X = MeN, **l** Hal = Cl, **m** Hal = Br, **n** Hal = I (29–37%);  
**9 d** X = S, Hal = I (40%); **10 d** X = O, Hal = I (53%)

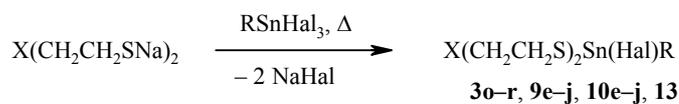
Спироциклические бисоканы **11** и **12** образуются при наличии 2 экв.

динатриевой соли в реакционной смеси [34].



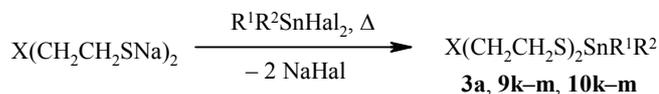
**11** X = S (45%); **12** X = O (52%)

Большой набор фенилгалоген- и метилгалогентиастанноканов получен нагреванием дитиолов с соответствующими галогенидами олова в этаноле или в смеси этанол–бензол [5, 27, 35, 36].



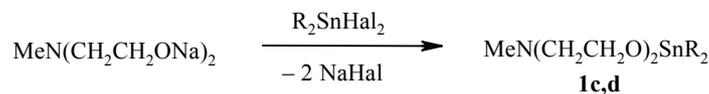
**3 o-r** X = MeN, **o** R = Ph, Hal = Cl (80%); **p-r** R = Me, **p** Hal = Cl, **q** Hal = Br, **r** Hal = I (24–57%); **9 e-j** X = S, **e-g** R = Ph, **e** Hal = Cl, **f** Hal = Br, **g** Hal = I (52–61%); **h-j** R = Me, **h** Hal = Cl, **i** Hal = Br, **j** Hal = I (30–50%); **10 e-j** X = O, **e-g** R = Ph, **e** Hal = Cl, **f** Hal = Br, **g** Hal = I (54–72%), **h-j** R = Me, **h** Hal = Cl, **i** Hal = Br, **j** Hal = I (50–64%); **13** X = PhP, R = Ph, Hal = Cl (63%)

Подобным же образом динатриевые производные дитиолов реагируют с диорганилдихлорстаннанами, образуя соответствующие станноканы [5, 6, 35, 37]:



**3 a** X = MeN, **R**<sup>1</sup> = **R**<sup>2</sup> = Me (63%); **9 k-m** X = S, **k** **R**<sup>1</sup> = **R**<sup>2</sup> = Me, **l** **R**<sup>1</sup> = Me, **R**<sup>2</sup> = Ph, **m** **R**<sup>1</sup> = **R**<sup>2</sup> = Ph (37–96%); **10 k-m** X = O, **k** **R**<sup>1</sup> = **R**<sup>2</sup> = Me, **l** **R**<sup>1</sup> = Me, **R**<sup>2</sup> = Ph, **m** **R**<sup>1</sup> = **R**<sup>2</sup> = Ph (41–66%)

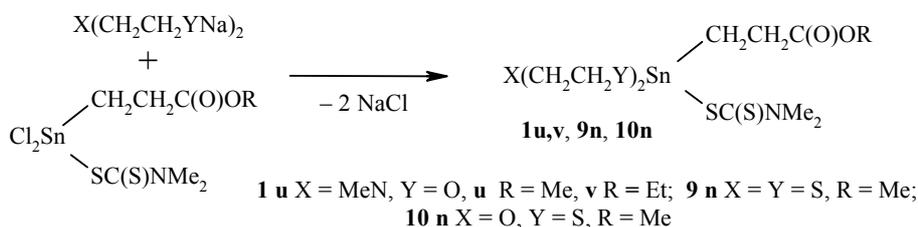
Как показано в работе [12], данный метод с успехом может быть использован и для получения 2,2-диалкил-1,3-диокса-6-азастанноканов типа **1**.



Hal = Cl, Br, **1 c** R = Et (86%), **d** R = *n*-Bu (84%)

Синтез станноканов, содержащих в качестве заместителей при атоме

олова потенциально бидентатные сложноэфирную и дитиокарбаматную группы, осуществлен в работе [38].

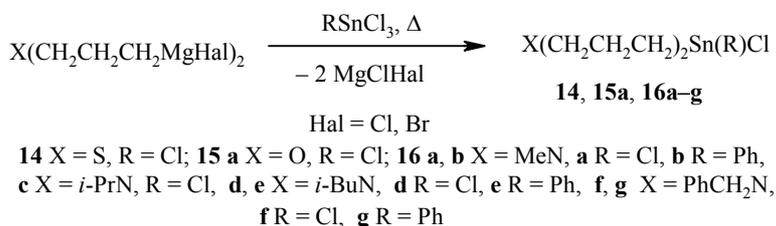


Все соединения выделены с хорошими выходами (74–80%). Стоит отметить более жесткие условия реакции в случае диоксазастанноканов **1** по сравнению с серусодержащими соединениями **9** и **10**.

### 1.5. Взаимодействие димагниевого производных бис(3-галогенпропил)-сульфидов, -оксидов и -аминов с галогенидами олова

Метод, основанный на использовании дифункциональных реактивов Гриньяра, был впервые предложен К. Юркшотом с сотр. в 1984 г. [8]. В дальнейшем этим способом были получены представители силоканов, гермоканов и станноканов, содержащие при атоме элемента вместо электроноакцепторных гетероатомов (N, O, S) метиленовую группу, что позволило существенно расширить базу соединений оканового типа.

В ряду таких станноканов осуществлен синтез дихлор- и хлорфенил-производных [4, 7, 8, 39]:

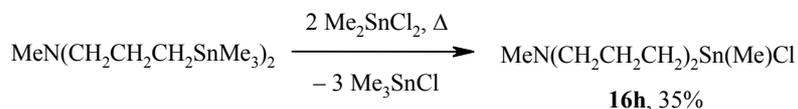


Аналогичным образом получен и дибромзамещенный станнокан  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_2$  (**15b**) [39]. Выходы в большинстве случаев низки и зависят от условий проведения реакции. Для достижения наилучших результатов необходимо работать с сильно разбавленными растворами; в качестве растворителя обычно используют смесь ТГФ–толуол.

В ряду X = S < O < NMe выход станноканов заметно возрастает, что объясняется увеличением способности гетероатома X образовывать достаточно сильное трансаннулярное взаимодействие Sn←X в предполагаемом интермедиате реакции **A**. Замена двух атомов хлора в SnCl<sub>4</sub> на две метильные группы, приводящая к понижению льюисовской кислотности на атоме металла, делает образование такого интермедиата гораздо менее благоприятным процессом [4].

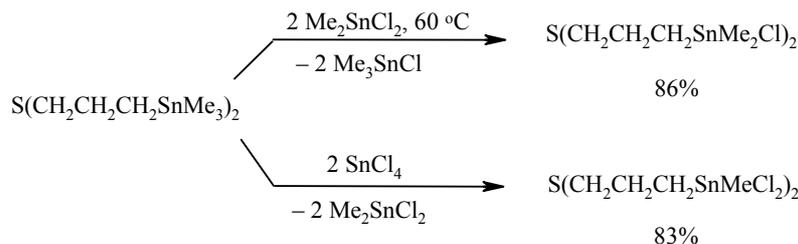
### 1.6. Другие методы

Еще один интересный, хотя и не нашедший широкого применения способ получения 1,5-азастанноканов, предложен в работе [40]. Найдено, что нагревание бис(триметилстаннильного) производного метилди(пропил)амин с диметилдихлорстаннаном при 150 °С в течение 12 ч приводит к его циклизации с выделением 3 экв. Me<sub>3</sub>SnCl.



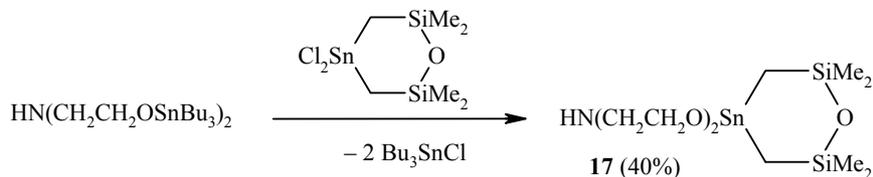
Выход вполне сравним с выходами 1,5-азастанноканов, полученных с использованием магнийорганических соединений. В промежуточной стадии процесса предполагается обмен лигандами между атомами олова с образованием ациклического соединения MeN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>, выделить которое не удастся.

Иначе ведет себя в этих условиях серный аналог станнированного амина – S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. При нагревании с диметилдихлорстаннаном (60 °С, 12 ч) с хорошим выходом образуется "промежуточное" дихлорзамещенное соединение, которое, однако, не подвергается дальнейшей циклизации даже при 200 °С.



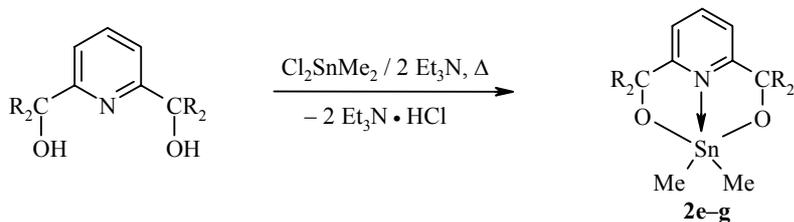
Столь непохожие результаты являются, по мнению авторов, проявлением различных способностей атомов азота и серы к комплексообразованию: в то время как атом серы в состоянии фиксировать оба оловянных центра одной молекулы, атом азота способен к одновременной координации только одного атома олова. В этом случае наиболее выгодным является образование трансаннулярного взаимодействия Sn←N, что и служит движущей силой процесса циклизации.

Реакция бис(трибутилстаннилового) эфира диэтаноламина с циклическим дихлорстаннаном приводит к спироциклическому станнокану **17** [41]:



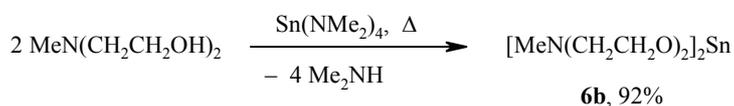
Станноканы, содержащие пиридиновый фрагмент, получены при обработке соответствующего дигидроксипроизводного диметилдихлорстанна-

ном в присутствии триэтиламина [42].



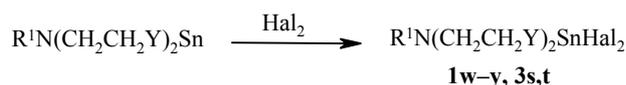
**2 e** R = Me (54%), **f** R = Ph (63%), **g** R = 4-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (95%)

Доступность спиро(бисокана) **6b** при нагревании смеси *N*-метилдиэтанолamina и тетра(диметиламино)станнана продемонстрирована в работе [25]. Выход близок к количественному.



Отдельно следует рассмотреть возможность получения станноканов из производных олова(II), также обладающих окановой структурой. Последние проявляют характер типичных станниленов, поэтому с точки зрения синтеза "классических" станноканов интерес представляют в первую очередь реакции окислительного присоединения.

Реакция бициклических станниленов со свободными галогенами протекает при комнатной температуре и приводит к соответствующим дигалогенстанноканам [2, 43]:



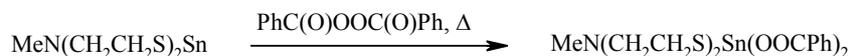
**1 w-y** R<sup>1</sup> = Me, Y = O, **w** Hal = Cl, **x** Hal = Br, **y** Hal = I (87–90%);  
**3 s, t** R<sup>1</sup> = *t*-Bu, Y = S, **s** Hal = Cl, **t** Hal = Br (65–79%)

Окислительное присоединение по связи C–Cl происходит при нагревании станниленов окановой структуры в хлороформе [2].

Дихлорзамещенные станноканы могут быть получены также в результате окислительно-восстановительных реакций с участием тетрахлорида олова [1] или хлорида висмута(III) [44].



какими-либо побочными процессами и уже при комнатной температуре приводит к продукту присоединения с почти количественным выходом [45].



## 2. Исследование станноканов физико-химическими методами

### 2.1. Рентгеноструктурный анализ

Из всех соединений окановой структуры элементов 14 группы рентгеноструктурные исследования производных олова являются самыми многочисленными и одновременно наиболее систематическими. Последовательное варьирование одного и двух экзоциклических заместителей при атоме олова, двух эндоциклических заместителей, а также донорных атомов в цикле позволило получить данные РСА для различных серий станноканов и проследить, как меняются структурные параметры цикла, в том числе конформация и сила трансаннулярного связывания, в зависимости от характера заместителей в молекуле. Наибольший вклад в изучение этого вопроса сделан М. Дрэгером с сотр., которыми выполнено большинство рентгеноструктурных экспериментов.

В целом на сегодняшний день методом РСА исследованы структуры более сорока станноканов и аналогичных им соединений, при этом почти все они принадлежат к оксадитиа- и тритиапроизводным, а также к 1,5-аза(окса, тиа)станноканам – классам, почти не встречающимся среди производных кремния и германия. Небольшое, в противоположность силоканам и гермоканам, количество структурно охарактеризованных диоксаазастанноканов обусловлено, по всей видимости, слабой растворимостью этих соединений в органических растворителях, что значительно усложняет получение монокристаллов [28].

Наиболее существенные геометрические параметры станноканов и спироциклических бистанноканов представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Данные РСА большинства собранных в табл. 1 станноканов свидетельствуют о пентакоординации атома олова в этих соединениях за счет образования внутримолекулярного взаимодействия Sn–элемент. Координационное окружение олова в общем случае представляет собой характерную для структур оканового типа искаженную тригональную бипирамиду. Ковалентно связанные с атомом олова атомы серы (в соединениях **3**, **4**, **9** и **10**) или углерода (в соединениях **14–16**), а также один из заместителей находятся в экваториальных положениях, тогда как атом донора D и второй заместитель при олове занимают аксиальные позиции. Редкий пример экваториального расположения трансаннулярной связи Sn←N обнаружен в соединении  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}(t\text{-Bu})_2$  (**1e**). Атомы кислорода в этом соединении находятся в аксиальных положениях тригональной бипирамиды, геометрия которой, однако, сильно искажена по сравнению с

идеальной (среднее значение угла O–Sn–O для трех независимых молекул составляет 150.5(5)°). Общее расположение лигандов в молекуле **1e** позволяет говорить о том, что "правило полярности"\* , изначально сформулированное для соединений фосфора, остается справедливым и в случае производных пентакоординированного олова. Интересно, что структуры силоканов и гермоканов не подчиняются этому принципу. Возможно, диэкваториальное расположение атомов кислорода связано с меньшими искажениями восьмичленного цикла, что в случае кремния и германия приобретает решающее значение [9].

Аксиальные позиции двух атомов кислорода и экваториальная связь Sn←N найдены также в молекулах **2f** и **2g**, однако здесь такое распределение лигандов в тригональной бипирамиде является скорее вынужденным и обусловлено жесткостью пиридинового фрагмента. Аксиальный угол O–Sn–O (138.2(1)° для соединения **2f**, 140.6(1)° для **2g**), как и в молекуле **1e**, сильно уменьшен по сравнению с идеальным значением.

В общем случае степень перехода координации атома олова от тетраэдрической к тригонально-бипирамидальной определяется силой трансаннулярного связывания Sn←D, которая, в свою очередь, зависит от электроотрицательности как экзо-, так и эндоциклических заместителей при олове, а также от природы донорного атома D. Анализ данных табл. 1 показывает, что все станноканы, содержащие в качестве заместителей при атоме Sn атомы галогенов, обладают сильным трансаннулярным взаимодействием Sn←D. Так, в дихлорзамещенных станноканах **9a** и **10a** расстояния Sn←O и Sn←S лишь на 15% превышают значения соответствующих одинарных связей. Еще меньшая разница между значениями координационного и обычного ковалентного взаимодействия наблюдается для расстояния Sn←N в соединениях **1e**, **2f,g**. Это согласуется, с одной стороны, с экваториальным расположением связи Sn←N в тригональной бипирамиде, а с другой стороны, с наличием при атоме олова более электроотрицательных по сравнению с серой атомов кислорода.

В ряду оксидитиа- и тритиастанноканов замена одного из двух атомов галогенов на алкильную или фенильную группу приводит к небольшому ( $\Delta = 0.03\text{--}0.10 \text{ \AA}$ ) увеличению расстояния Sn←D, тогда как последующая замена второго галогена при переходе к диметил-, дифенил- и метилфенилпроизводным значительно ослабляет трансаннулярное связывание ( $\Delta = 0.25\text{--}0.35$  для D = O и  $\Delta = 0.44\text{--}0.67 \text{ \AA}$  для D = S). Особенно сильное ослабление взаимодействия, отмеченное в случае дифенил- и диметилзамещенных тритиастанноканов, является причиной изменения геометрии лигандного окружения. В соединении **9m** приближение к тригональной бипирамиде минимально, и координацию атома олова следует рассматривать

---

\* Это правило гласит, что если тригонально-бипирамидальное окружение атома содержит различные по природе лиганды, то наиболее электроотрицательные из них стремятся занять аксиальные позиции, тогда как для лигандов с меньшей электроотрицательностью более предпочтительными являются экваториальные положения.

Т а б л и ц а 1

## Ключевые структурные характеристики станноканов

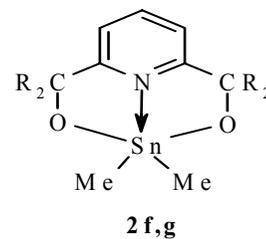
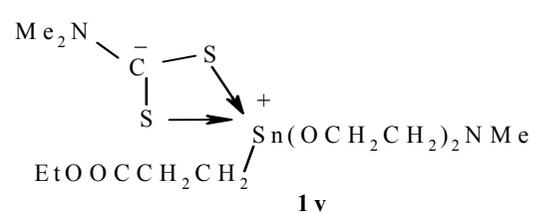
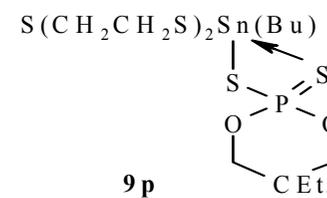
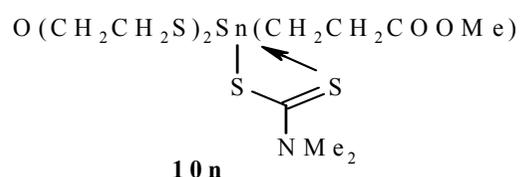
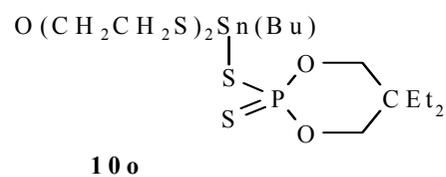
№	Соединение*	l, Å			Угол D-Sn-X <sub>ак</sub> , град	Конфор- мация **	Лит.
		Sn←D	Sn-X <sub>ак</sub>	Sn-X <sub>еқ</sub>			
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>10a</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	2.359(3)	2.376(3)	2.346(3)	170.9(2)	КК	[47]
<b>10c</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(Cl)Bu	2.409(7)	2.407(3)	2.14(2)	169.70(2)	ВК	[31]
<b>10b</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	2.41(1)	2.536(2)	2.477(2)	165.8(2)	КК	[28]
<b>10e</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(Cl)Ph	2.411(1)	2.420(5)	2.11(1)	167.3(4)	ВК↔КВ	[36]
<b>10h</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(Cl)Me	2.42(2)	2.413(1)	2.17(4)	168.3(5)	КК + ВК	[35]
<b>10d</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub>	2.431(5)	2.738(1)	2.682(1)	166.4(1)	КК	[28]
<b>10i</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(Br)Me	2.440(4)	2.561(1)	2.126(7)	166.5(1)	КК	[35]
<b>10j</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(I)Me	2.466(3)	2.762(1)	2.143(6)	167.0(1)	КК	[35]
<b>10o</b>		2.468(8)	2.509(3)	2.132(9)	163.0(2)	ВК	[48]
<b>10n</b>		2.615(2)	2.492(1)	2.147(3)	159.9(1)	–	[38]
<b>10m</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnPh <sub>2</sub>	2.660(7)	2.147(7)	2.127(7)	168.8(3)	КК↔ВК	[6]
<b>10l</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(Me)Ph	2.676(6)	2.150(6)	2.127(8)	168.0(2)	КК	[37]
<b>10k</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub>	2.774(5)	2.133(8)	2.119(7)	163.6(3)	КК	[35]
<b>9a</b>	S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	2.760(3)	2.392(3)	2.348(3)	165.6(1)	ВК	[49]
<b>9b</b>	S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	2.767(2)	2.545(1)	2.491(1)	174.5(1)	ВК	[28]
<b>9d</b>	S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub>	2.779(2)	2.786(1)	2.700(1)	177.6(1)	ВК	[28]
<b>9c</b>	S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(Cl)Bu	2.786(2)	2.446(2)	2.128(6)	170.22(6)	ВК	[31]
<b>9e</b>	S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(Cl)Ph	2.806(2)	2.453(2)	2.129(5)	174.2(1)	ВК	[50]
<b>9i</b>	S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(Br)Me	2.835(2)	2.582(1)	2.138(6)	168.52(4)	ВК	[35]
<b>9h</b>	S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(Cl)Me	2.863(1)	2.444(1)	2.122(3)	168.64(3)	ВК	[35]
<b>9p</b>		2.940	2.538(2)	2.127(5)	166.0	ВК	[48]

<b>9m</b>	S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnPh <sub>2</sub>	3.246(1)	2.156(3)	2.139(3)	170.8(1)	BK	[5]
<b>9k</b>	S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub>	3.514(1)	2.147(3)	2.134(3)	169.3(1)	BK	[35]
<b>1e***</b>	MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sn- <i>t</i> -Bu <sub>2</sub>	2.30(2)	2.04(1)	2.22(2)	74.5(5)	–	[9]
			2.06(1)	2.37(3)	75.9(5)		
		2.33(1)	2.04(1)	2.18(2)	74.5(5)		
			2.05(1)	2.19(2)	75.7(5)		
		2.34(2)	2.01(1)	2.17(2)	74.5(6)		
			2.02(1)	2.19(2)	74.5(6)		
<b>1v</b>		2.322(7)	2.10(1)	2.627(2)	173.5(4)	–	[38]
<b>17***</b>	HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sn(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	2.345(6)	2.14(1)	2.14(1)	157.2(7)	–	[41]
		2.385(7)	2.15(1)	2.15(1)	158.2(7)		
<b>3a*<sup>4</sup></b>	MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub>	2.566(6)	2.159(9)	2.139(9)	165.8(3)	BK	[51]
		2.58(1)	2.16(1)	2.15(1)	167.0(4)		[9]
<b>4</b>	[MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(Ph)] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2.651(7)	2.179(8)	2.129(8)	162.8(3)	BK	[17]
		2.654(7)	2.162(7)	2.153(7)	166.4(3)	KK↔BK	
<b>15b</b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	2.421(7)	2.574(1)	2.509(1)	–	KK	[39]
<b>15a*<sup>4</sup></b>	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	2.38(4)	2.546(7)	2.499(6)	170.4(9)	KK	[4]
		2.448(8)	2.465(2)	2.410(3)	–		[39]
<b>16a</b>	MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	2.441(8)	2.455(3)	2.382(2)	176.8(2)	BK	[4]
<b>16b</b>	MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sn(Ph)Cl	2.435(5)	2.550(1)	2.134(6)	–	BK	[39]
<b>16d</b>	<i>i</i> -BuN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	2.462(3)	2.474(1)	2.379(1)	–	BK	[39]
<b>16f</b>	PhCH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	2.470(5)	2.487(2)	2.420(1)	–	KK	[39]
<b>16o</b>	<i>i</i> -BuN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sn(OSiPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.494(3)	2.026(2)	1.969(2)	–	BK	[39]
<b>16p</b>	PhCH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sn(OSiPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.530(7)	2.017(5)	1.965(5)	–	BK	[39]
<b>14</b>	S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	2.851(3)	2.449(3)	2.375(3)	178.9(1)	BB	[4]

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>2f</b>		2.209(3)	2.056(3) 2.073(3)	2.092(4) 2.103(4)	73.2(1) 73.2(1)	–	[42]
<b>2g</b>		2.204(4)	2.028(3) 2.036(3)	2.095(5) 2.104(5)	73.6(1) 73.7(1)	–	[42]

\*



**f** R = Ph, **g** R = 4-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

\*\* Конформации: КК – кресло–кресло, ВК – ванна–кресло, ВВ – ванна–ванна.

\*\*\* Две (в случае **1 e** три) независимые молекулы.

\*<sup>4</sup> Данные разных авторов.

как тетраэдр, над одной из граней которого расположен центральный атом серы\* [5]. В соединении **9k** слишком слабая внутримолекулярная координация Sn←S приводит к появлению двух дополнительных межмолекулярных взаимодействий Sn←S, образованных за счет связанных с оловом циклических атомов серы. В результате атом Sn становится гептакоординированным, а его координационный полиэдр усложняется и может быть описан как тетраэдр, над тремя гранями которого находятся три атома серы (*tricapped tetrahedron*) [35].

Таким образом, станноканы с различными заместителями в молекуле равномерно заполняют всю область возможных координационных состояний между идеальными структурами тетраэдра и тригональной бипирамиды. Для количественной характеристики положения конкретной молекулы на пути перехода тетраэдр↔тригональная бипирамида в работах, посвященных станноканам, часто используется разница сумм экваториальных и аксиальных углов при атоме олова  $\Delta\Sigma\theta$  ( $90^\circ$  для тригональной бипирамиды и  $0^\circ$  для тетраэдра), а также такие параметры как рассчитанные по Полингу порядки связей Sn←D и Sn←X, удлинение связей Sn←D и Sn←X по сравнению с обычными одинарными связями и выход атома олова из плоскости, образованной экваториальными заместителями. Стоит отметить, как правило, хорошую корреляцию между порядком координационной связи Sn←D и значением  $\Delta\Sigma\theta$  [4, 51].

Используя все вышеуказанные величины, авторы работы [28] попытались выяснить, какое влияние оказывает природа галогена, а также донорного атома D на степень трансаннулярного связывания Sn←D в дигалогенстанноканах. Оказалось, что данные, полученные по различным параметрам, часто противоречат друг другу. По-видимому, изменение отдельных геометрических параметров не учитывает всю совокупность факторов, влияющих на силу координации. Согласно характеристикам, определяемым длиной связи Sn—Hal<sub>ax</sub>, сила взаимодействия Sn←D уменьшается при вариации галогенов в ряду Br > I > Cl. При одном и том же галогене донорная сила атома D уменьшается в ряду NMe > S ≥ O. Очевидно, различие между атомами серы и кислорода, выступающими в роли доноров электронов, невелико, особенно в случае сильных электроноакцепторных заместителей (галогенов) при атоме олова.

Закономерности, соответствующие нормальному поведению при тригонально-бипирамидальной координации и уже отмеченные при рассмотрении особенностей строения силоканов и гермокано, остаются в силе и для соединений класса станноканов. При наличии у атома Sn двух различных заместителей более электроотрицательный из них всегда занимает аксиальную позицию в тригональной бипирамиде. В случае симметричного замещения с экваториально-аксиальным расположением одинаковых лигандов X выполняется известное неравенство Sn—X<sub>ax</sub> > Sn—X<sub>eq</sub>, хотя разница значений в некоторых структурах может быть и невелика.

---

\* В англоязычной литературе такой тип окружения носит название "*monocapped tetrahedron*".

В работе [39] на примере станноканов типа  $D(CH_2CH_2CH_2)_2SnX_2$  подробно изучена взаимосвязь между длинами связей  $Sn\leftarrow D$  и  $Sn-X_{ax}$ , которые находятся в *транс*-положении друг к другу. Показано, что зависимость между этими величинами имеет сложную природу и определяется двумя противодействующими составляющими: обычным "*транс*-эффектом", согласно которому усиление взаимодействия  $Sn\leftarrow D$  приводит к ослаблению связи  $Sn-X_{ax}$  в результате донирования электронной плотности с атома  $D$  по  $\sigma$ -типу, и обращенным "*транс*-эффектом", возникающим вследствие переноса заряда по  $\pi$ -типу с лиганда  $X_{ax}$  на НСМО станнокана и приводящим к укорочению связи  $Sn-X_{ax}$ . Обращенный *транс*-эффект является вторичным и, как правило, лишь частично нейтрализует доминирующий нормальный *транс*-эффект. Инверсия *транс*-эффекта, все же наблюдаемая в ряде случаев, приводит к тому, что в серии однотипных соединений более сильному внутримолекулярному взаимодействию  $Sn\leftarrow D$  соответствуют и более короткие длины связей  $Sn-X_{ax}$  (см. табл. 1).

Что касается связей олова с экваториальными заместителями, то их длины меняются нерегулярно и могут как увеличиваться, так и уменьшаться при усилении трансаннулярного связывания. Замена циклических экваториальных атомов серы в дигалогенстанноканах **9a** и **10a,b** на менее акцепторные метиленовые группы приводит к небольшому ( $\Delta = 0.01\text{--}0.09 \text{ \AA}$ ) увеличению расстояний  $Sn\leftarrow D$ .

Конформация восьмичленных гетероциклов  $Sn-Z-C-C-D-C-C-Z$  в общем случае определяется природой атома  $D$ , участвующего в образовании дополнительного координационного взаимодействия. Все тритиастанноканы имеют конформацию *ванна-кресло*, которая является хиральной. Кристаллы таких соединений содержат два энантиомера, молекулы которых кристаллографически эквивалентны и имеют одинаковые длины связей и углы. Для оксадитиапроизводных более характерной становится конформация *кресло-кресло*. В то же время замена одного из атомов хлора в станнокане **10a** на алкильную группу приводит к тому, что в соединении **10c** с бутильным заместителем, а также в родственном **10o** восьмичленный цикл приобретает форму *ванна-кресло*, а в кристаллах станнокана **10h** с метильной группой при олове присутствуют обе конформации *кресло-кресло* и *ванна-кресло*.

Интересные случаи промежуточной монопланарной конформации, соответствующей переходу между *кресло-кресло* и *ванна-кресло*, и дипланарной конформации, отвечающей взаимному превращению двух энантиомеров конформации *ванна-кресло*, зафиксированы в дифенил- и хлорфенилпроизводных **10m** и **10e**. Совокупность этих результатов не позволяет сделать однозначного заключения о том, протекают ли процессы конформационных переходов в молекулах станноканов согласованно или нет.

Наличие разупорядоченности циклических атомов углерода в некоторых структурах 1-D-5-станноканов часто затрудняет корректное отнесение формы восьмичленного гетероцикла к той или иной конформации [39]. Тем не менее, тенденция молекул с  $D = O$  принимать конформацию

*кресло-кресло*, а молекул с  $D = N$  – конформацию *ванна-кресло* четко прослеживается в ряду этих производных. В соединении **4**, содержащем

два станнокановых фрагмента, один из циклов принимает форму *ванна–кресло*, тогда как структура другого, аналогично ситуации в **10m**, является переходной между *кресло–кресло* и *ванна–кресло* [17].

Следует отметить, что в станноканах с конформацией *кресло–кресло* самый большой из экваториальных углов в тригонально-бипирамидальном окружении атома олова является эндоциклическим, тогда как в станноканах с конформацией *ванна–кресло* – эндо-экзоциклическим. Это свидетельствует о том, что, рассматривая степень приближения координационного полиэдра атома Sn к тригональной бипирамиде, помимо электронных следует учитывать и стерический фактор заместителей при олове, контролирующий форму молекулы в целом [31, 35].

Необычная конфигурация связей вокруг пятикоординированного атома олова найдена в спиробисстаннокане **17**. Координационный полиэдр можно рассматривать как переходный от квадратной пирамиды в сторону тригональной бипирамиды с аксиальным расположением атома азота и одного из атомов углерода шестичленного цикла. При проведении количественной оценки выяснилось, что искажение координации на пути квадратная пирамида ↔ тригональная бипирамида составляет ~50% и в точности соответствует механизму псевдовращения по Берри [41].

Замена атома хлора в соединениях **10с** и **9с** на циклический дитиофосфатный лиганд приводит к небольшому увеличению расстояния Sn←O ( $\Delta = 0.06 \text{ \AA}$ ) в случае оксадитиастаннокана **10о** и более существенному удлинению связи Sn←S ( $\Delta = 0.15 \text{ \AA}$ ) в случае тритиапроизводного **9р**. Таким изменениям отвечают монодентатный характер дитиофосфатного заместителя в **10о** и его анизобидентатное поведение в **9р**. Наличие слабого координационного взаимодействия Sn←(S=P) в последнем приводит к искажению геометрии вокруг атома олова, которую можно рассматривать как промежуточную между тригональной бипирамидой и тетраэдром, над двумя гранями которого расположены два координирующих атома серы [48].

Аналогичное расширение координационной сферы, которое можно представить как добавление к изначально тригонально-бипирамидальной структуре слабой дативной связи Sn←(S=C), найдено в станнокане **10n** с дитиокарбаматным заместителем. В то же время увеличение льюисовской кислотности атома Sn при замене двух атомов серы в цикле на более электроотрицательные атомы кислорода приводит к тому, что в соединении **1v** дитиокарбаматный лиганд координируется изобидентатным образом, а распределение связей вокруг атома олова показывает четкую октаэдрическую геометрию [38]. Следует отметить, что в обоих станноканах **1v** и **10n** потенциально бидентатная сложноэфирная группа не участвует в хелатирующем взаимодействии с оловянным центром.

Ситуация в спироциклических бисоканах **6с**, **11** и **12** во многом напоминает только что рассмотренную для станноканов с дитиолятными заместителями. В спиро(бистритиастаннокане) **11** и спиро(бисоксадитиастаннокане) **12** средней силы трансаннулярные взаимодействия Sn←S и

## Ключевые структурные характеристики бисстанноканов

№	Соединение	l, Å		Угол, град		Лит.
		Sn←D	Sn-X	D-Sn-X	X-Sn-X	
6c	$\alpha$ -[HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn	2.33(1)	2.024(8)	<i>транс</i> -	<i>транс</i> -157.4(3)	[33]
		2.38(1)	2.03(1) 2.041(8) 2.043(8)	164.6(3) 165.0(3) <i>цис</i> -78.3(3)–89.4(3)	<i>цис</i> -90.4(3)–103.8(3)	
6c	$\beta$ -[HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn	2.33(1)	2.01(1) 2.04(1)	–	–	[32]
11	[S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn	3.074(2)	2.407(2)–2.434(2)	<i>транс</i> -	93.21(9)–126.08(9)	[34]
		3.241(3)		167.8(1) 170.7(1) <i>цис</i> -73.00(8)–77.82(8)		
12*	[O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn	2.758(4)	2.389(2)–2.416(2)	<i>транс</i> -	94.38(6)–118.89(6)	[34]
		2.900(4)		164.1(1) 166.5(1) <i>цис</i> -71.52(9)–77.42(8)		
		2.776(4)	2.397(2)–2.412(2)	<i>транс</i> -	93.19(6)–118.36(6)	
		2.837(4)		163.6(1) 165.4(1) <i>цис</i> -72.1(1)–78.7(1)		

\* Две независимые молекулы.

Sn←O повышают координационное число олова до шести, однако вызывают при этом сравнительно небольшие искажения геометрии тетраэдра SnS<sub>4</sub> [34]. Наличие же четырех атомов кислорода в бисокане **6c** приводит к сильному трансаннулярному связыванию Sn←N и октаэдрической координации олова [32, 33]. Следует отметить, что это соединение способно образовывать две кристаллические модификации с близкими структурными параметрами молекул. В обоих случаях атомы азота занимают *цис*-положения в искаженном октаэдре, а свободные гидроксильные группы не принимают участия в координации атома олова. С точки зрения молекулярной структуры **6c** наиболее существенным отличием между α- и β-модификациями является форма восьмичленных гетероциклов. Если в первом случае оба цикла имеют конформацию *ванна-кресло*, то во втором – энергетически менее выгодную форму *ванна-ванна*. По всей видимости, это объясняет тот факт, что α-модификация всегда образуется из β-модификации, но не наоборот [32]. В обеих структурах молекулы связаны между собой водородными связями.

Структурные характеристики в твердой фазе определены также для производных, содержащих в качестве лиганда остатки иминодиуксусной [20, 23], этилендиаминтетрауксусной [23] и 2,6-пиридиндикарбоновой [22, 23, 52] кислот. Эти соединения, как правило, кристаллизуются в виде моногидратов и содержат гептакоординированный атом олова. Расстояния Sn←N лежат в диапазоне 2.25–2.45 Å, что свидетельствует о довольно сильной внутримолекулярной координации олово–азот. В результате межмолекулярной координации за счет карбоксильных атомов кислорода молекулы образуют димеры или (реже) бесконечные полимерные цепочки. Молекула кристаллизационной воды занимает седьмое место в координационной сфере атома олова. Окружение последнего, таким образом, представляет собой более или менее искаженную пентагональную бипирамиду, причем органические заместители (Me, Et, Ph) при олове находятся в аксиальных положениях.

## 2.2. Колебательная спектроскопия

Систематическое исследование станноканов методами рамановской и ИК спектроскопии было начато в 1985 г. М. Дрэггером с сотр. [50, 53]. Спектры этих соединений подразделяют, как правило, на две области. Первая из них, охватывающая диапазон от 400 до 3100 см<sup>-1</sup>, включает колебания восьмичленного оканового гетероцикла –Z–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–D–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–Z–, а также фенильных заместителей при атоме Sn (если таковые имеются). Полосы в области 100–400 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям координационного полиэдра атома олова R<sub>2</sub>SnZ<sub>2</sub>←D, которые в грубом приближении можно разделить на валентные (280–400) и деформационные (100–250 см<sup>-1</sup>). Последние частично перекрываются с колебаниями фрагмента SnPh. Частоты валентных колебаний Sn–Cl и Sn–S сильно перекрываются между собой, в связи с чем фрагмент координационного полиэдра Cl<sub>n</sub>SnS<sub>2</sub> (n = 0–2) следует рассматривать как единую колебательную систему.

Возрастание числа атомов Cl при олове от 0 до 2, а также замена донорного атома S на атом O приводит к сдвигу соответствующих полос в область более высоких волновых чисел.

Валентные колебания координационной связи Sn←D наиболее отчетливо проявляются в дигалогенпроизводных [28, 50] (это согласуется с наиболее сильным взаимодействием Sn←D, найденным для этих соединений методом РСА в твердой фазе). К трансаннулярному взаимодействию Sn←S относят полосы в области ~130, к взаимодействию Sn←O – в районе 320, а к связи Sn←N – полосы в районе 375 см<sup>-1</sup>. Сопоставление рас-стояний Sn←D, найденных методом РСА, с частотами соответствующих колебаний позволило заключить, что в ряду оксадитиа- и тритиастанноканов удлинение связи Sn←D на 0.05 Å вызывает уменьшение энергии колебаний, соответствующее 40 см<sup>-1</sup> [50].

Изучение ИК спектров дикарбоксилатов диалкилолова R<sup>1</sup>N(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>SnR<sub>2</sub> (**5a–d, h–j**) позволяет судить о степени ассоциации молекул этих соединений [19, 20]. Присутствие в области валентных колебаний связи C=O только одной полосы при 1680 см<sup>-1</sup> для соединений с R = *t*-Bu, циклогексил свидетельствует об эквивалентности двух карбоксильных фрагментов и о мономерном строении этих производных в твердой фазе. Очевидно, ассоциации молекул препятствует большой объем циклогексильных и *трет*-бутильных заместителей. ИК спектры соединений с R = Me, Et, Bu, напротив, содержат две полосы колебаний C=O при 1600 и 1650 см<sup>-1</sup>, что позволяет сделать вывод о существовании молекул этих станноканов в виде димеров, образованных за счет мостиковых атомов кислорода карбоксильных групп. Этот вывод подтверждается данными РСА, полученными для соединений R<sup>1</sup>N(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**5 a** R<sup>1</sup> = H [20], **с** R<sup>1</sup> = Me [23]). Кроме того, с найденным в кристалле *транс*-расположением метильных групп согласуется большая интенсивность полос несимметричных валентных колебаний Sn–C(Me) в ИК спектрах по сравнению с интенсивностью соответствующих симметричных колебаний [20].

В работе [35] на основании данных колебательных спектров были вычислены энергии заполненных орбиталей, отвечающих аксиальным и экваториальным заместителям при атоме олова. На основании полученных результатов проведен полуколичественный анализ энергетической диаграммы молекулярных орбиталей, соответствующей модели 3с–4е взаимодействия.

Детальный анализ спектров ИК и комбинационного рассеяния для большого числа производных пента- и гексакоординированного олова, в том числе окановой структуры, проведен авторами [54]. Из значений частот валентных колебаний координационного полиэдра атома олова были рассчитаны силовые постоянные для различных пар атомов. Построенные зависимости силовых постоянных от соответствующих длин связей, найденных методом РСА, позволяют определять структурные характеристики молекул, основываясь на данных только колебательных спектров.

### 2.3. Спектроскопия ЯМР

В результате спектрального исследования станноканов методами ЯМР было показано, что трансаннулярное взаимодействие Sn←D, найденное методом РСА в твердой фазе, в большинстве случаев сохраняется и в растворе. Увеличение координации атома олова установлено на основании следующих фактов.

1. Резонансные сигналы метиленовых –CH<sub>2</sub>D-, а также метильных CH<sub>3</sub>N-протонов станноканов в большей или меньшей степени смещены в слабое поле по сравнению с соответствующими сигналами модельных соединений (свободные лиганды, либо, для диоксиазостанноканов, N-метилморфолин). Такое дезэкранирование протонов аналогично описанному для силоканов и гермокано и вызвано участием неподеленной пары электронов гетероатома D во внутримолекулярной координации оловянного центра [12, 13, 25, 38].

2. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений MeN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Sn(*t*-Bu)<sub>2</sub> (**1e**) и MeN(CH<sub>2</sub>C(O)NMe)<sub>2</sub>SnR<sub>2</sub> (**7**) наблюдаются константы <sup>3</sup>J(<sup>117/119</sup>Sn–<sup>1</sup>H) = ~13–15 Гц, обусловленные спин-спиновым взаимодействием протонов с ядрами олова по цепочке связей Sn←N–C–H [10, 11, 26]. Аналогично, наличие прямой константы <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>31</sup>P) = 1185 Гц в спектре ЯМР <sup>31</sup>P свидетельствует о сильном трансаннулярном взаимодействии Sn←P в станнокане PhP(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Sn(Cl)Ph (**13**) [27].

3. В станноканах вида R<sup>1</sup>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Z)<sub>2</sub>SnR<sub>2</sub> (R, R<sup>1</sup> = Alk; Z = O, S, CH<sub>2</sub>) алкильные заместители, связанные с атомом олова, неэквивалентны, как было продемонстрировано на примере соединений с R = Me, R = *t*-Bu. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, как правило, при низких температурах сигналы этих групп проявляются в виде двух синглетов одинаковой интенсивности. В случае Z = O оба сигнала протонов групп *t*-Bu имеют одинаковые КССВ <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>1</sup>H), что свидетельствует о диэкваториальном расположении *трет*-бутильных заместителей вокруг пентакоординированного олова [11, 26]. Неэквивалентность групп *t*-Bu в этом случае обусловлена их различным расположением по отношению к заместителю при атоме азота, который также занимает экваториальную позицию. В соединениях с Z = S, CH<sub>2</sub> два сигнала метильных или *трет*-бутильных групп имеют существенно различные <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>1</sup>H) и <sup>3</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>1</sup>H), а также <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>13</sup>C) и <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn–<sup>13</sup>C). Это отвечает аксиально-экваториальному расположению групп SnMe<sub>2</sub> и Sn(*t*-Bu)<sub>2</sub> в тригонально бипирамидальном окружении атома олова [7, 8, 16]. В работах [3, 16, 26] предполагается существование равновесия между стереоизомерами с диэкваториальным и аксиально-экваториальным расположением экзоциклических заместителей, однако обмен происходит настолько быстро, что зафиксировать его методом ЯМР не удается даже при понижении температуры до –150°C.

При повышенной температуре наблюдается коалесценция сигналов метильных и *трет*-бутильных групп. Предполагается, что заместители становятся эквивалентными в результате процесса диссоциации – инверсии. Механизм псевдовращения по Берри представляется маловероятным вследствие высокой энергии промежуточных структур [3, 8, 10, 11, 16, 26, 41].

Следует отметить, что в станноканах  $D(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnMe}_2$  ( $D = \text{O}, \text{S}$ ) расщепление сигнала метильных групп в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  не происходит даже при  $-80^\circ\text{C}$  [7]. Это свидетельствует о более слабом взаимодействии  $\text{Sn}\leftarrow\text{D}$  в случае  $D = \text{O}, \text{S}$  по сравнению с  $D = \text{NMe}$  по причине меньшей донорной способности атомов кислорода и серы, уже отмеченной ранее при анализе структурных характеристик станноканов в твердой фазе.

На основании температурной зависимости спектров ЯМР  $^1\text{H}$  определены параметры активации ряда диметил- и ди(*трет*-бутил)станноканов в различных растворителях [10, 11, 16, 26]. Эти величины являются общей характеристикой всей совокупности процессов внутримолекулярной динамики, включая диссоциацию связи  $\text{Sn}\leftarrow\text{N}$ , инверсию атома азота, конформационные переходы восьмичленных циклов и предполагаемое равновесие между структурами с диэкваториальным и аксиально-экваториальным расположением экзоциклических заместителей. В связи с этим параметры активации не могут служить критерием для сравнения силы трансаннулярного связывания  $\text{Sn}\leftarrow\text{D}$  в станноканах различного типа. В то же время в случае соединений родственной структуры  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnR}_2$  (**3 a**  $\text{R} = \text{Me}$ , **d**  $\text{R} = t\text{-Bu}$ ) параметры активации диметилзамещенного станнокана заметно выше параметров активации ди(*трет*-бутил)производного. Это позволяет утверждать, что заместители *t*-Bu ослабляют внутримолекулярное взаимодействие  $\text{Sn}\leftarrow\text{N}$  по сравнению с диметильным аналогом, причем уменьшению связывания способствуют как электронный, так и стерический факторы [16].

4. Повышению координационного числа атома олова в станноканах отвечает смещение сигналов в спектрах ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  в более сильное поле по сравнению со значениями для соединений тетракоординированного олова с близкими по структуре заместителями. Кроме того, увеличение координации на пути перехода тетраэдр  $\rightarrow$  тригональная бипирамида приводит, как правило, к: а) возрастанию  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  с атомами, которые становятся экваториальными; б) уменьшению  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  с атомами, которые становятся аксиальными. Такое изменение КССВ согласуется с различным вкладом *s*-орбитали атома олова в соответствующие связи  $\text{Sn}-\text{C}$  при изменении гибридизации в результате внутримолекулярной атаки донорного атома [3, 8, 55].

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  атомы углерода оканового цикла проявляются в виде двух сигналов, малочувствительных к природе донорного атома и заместителей при атоме олова, а также к стереохимическим особенностям молекул. Подробный анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{119}\text{Sn}$  для фенил- и галогензамещенных станноканов представлен в работах [5, 28, 39].

Интересными объектами для изучения стереохимического поведения являются соединения, содержащие два станнокановых фрагмента. Восьмичленные гетероциклы в таких молекулах могут быть связаны друг с другом либо напрямую ( $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCl}]_2$ ) [7], либо посредством метиленового мостика ( $[\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnPh}]_2\text{CH}_2$  (**4**)) [17]. В растворе эти соединения существуют в виде смеси трех изомеров, различающихся взаимным расположением станнокановых фрагментов друг относительно друга. В результате спектры ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  содержат четыре сигнала:

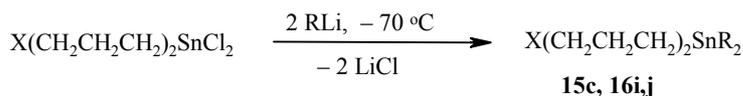
по одному для изомеров *aa* и *ee* и два сигнала для изомера *ae*. С использованием метода двумерной спектроскопии ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  2D NOESY однозначно показано, что стереоизомеризация оловянных центров протекает несогласованно [56].

Завершая рассмотрение физико-химических методов анализа станноканов, необходимо упомянуть мессбауэровскую спектроскопию как источник ценной информации о координационном числе и координационном полиэдре атома олова в твердой фазе. Использование этого метода применительно к станноканам описано в работах [13, 17, 25, 42, 57].

### 3. Реакционная способность станноканов

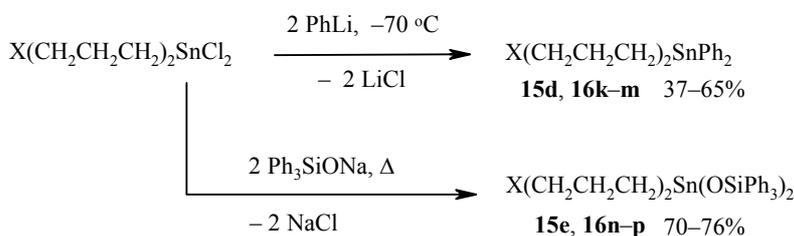
Химическое поведение станноканов, как и их германиевых аналогов, изучено слабо и представлено в основном реакциями обмена заместителей у атома олова.

Обработка дихлорзамещенных 1,5-аза(окса)станноканов 2 экв. метиллития или *трет*-бутиллития в эфире при охлаждении приводит к соответствующим диалкилпроизводным с хорошими выходами [4, 7, 8].



**15 c** X = O, R = Me (90%); **16 i, j** X = MeN, **i** R = Me (90%), **j** R = *t*-Bu (66%)

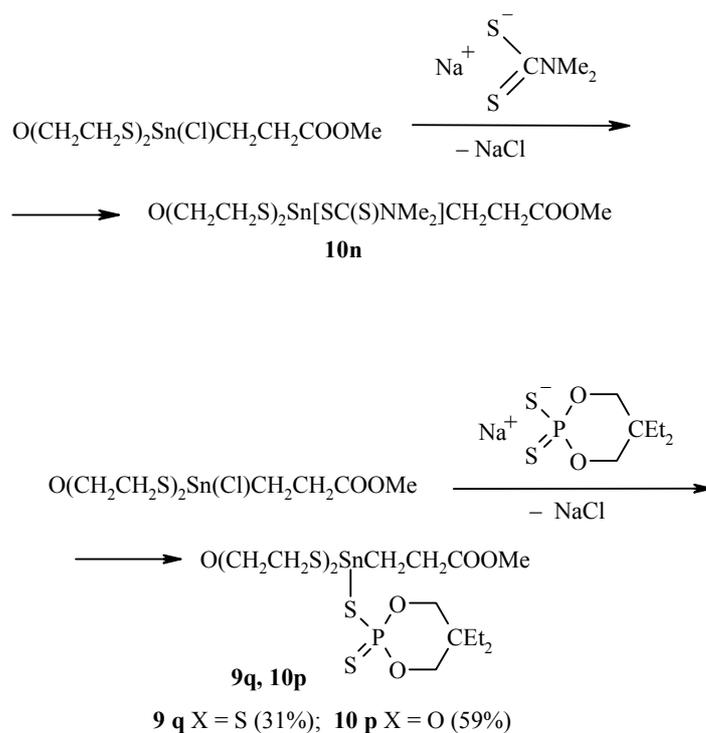
Аналогично, хотя и с меньшими выходами, могут быть получены дифенилстанноканы **15d**, **16k,m** [39]. В той же работе осуществлен синтез ряда бис(трифенилсилокси)станноканов **15e**, **16n-p**, при этом в качестве реагента использовали натриевое производное трифенилсиланола, взаимодействие с которым протекает при кипячении в толуоле.



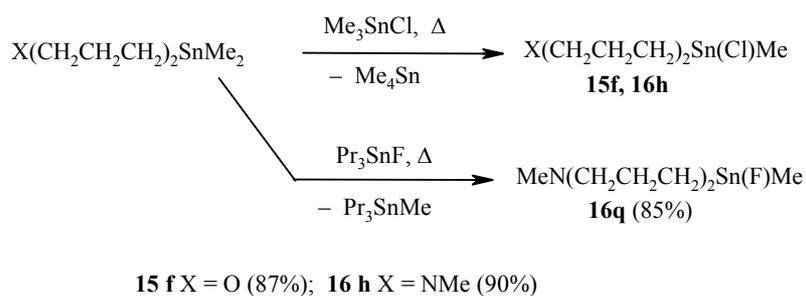
**15 d, e** X = O; **16 k, n** X = MeN, **l, o** X = *i*-BuN, **m, p** X = PhCH<sub>2</sub>N

Замена атома хлора в тиастанноканах на потенциально бидентатные

дитиокарбаматный и циклический дитиофосфатный лиганды проведена в работах [38, 48]:



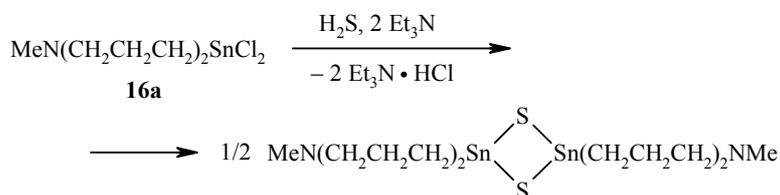
Отщепление одной из двух метильных групп в 5,5-диметил-1,5-аза-(окса)станноканах легко происходит под действием триалкилгалоген-станнанов. Результатом является образование с высокими выходами несимметричнозамещенных метилгалогенпроизводных [4, 55].



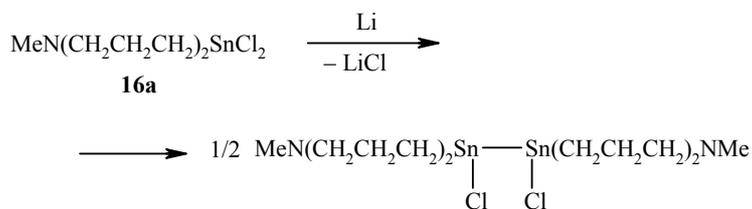
Метилфторстаннокан **16q** выделен в виде аддукта с одной молекулой воды, источником которой является влага воздуха. Попытки в абсолютно инертных условиях закристаллизовать безводное соединение оказались безуспешными [55].

Димерная структура, включающая четырехчленный циклический фраг-

мент  $\text{Sn}_2\text{S}_2$ , образуется при взаимодействии дихлорстаннокана **16a** с сероводородом в присутствии триэтиламина [7, 58].



В работе [7] упоминается также реакция восстановления дихлорида **16a** литием в ТГФ. Полученный дистаннан характеризуется значительной термической стабильностью (т. пл. 235 °С) по сравнению с  $\text{Me}_2\text{ClSn}-\text{SnClMe}_2$ , что обусловлено, очевидно, бóльшим значением электронной плотности между двумя атомами олова за счет двух дополнительных координационных взаимодействий  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$ .



В ряде случаев данные по реакционной способности позволяют оценить степень внутримолекулярного связывания в оканах. Так, попытки окислить атом фосфора в дитиастаннокане  $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Ph}$  (**13**) путем многочасового нагревания с серой к успеху не привели. В то же время родственные соединения  $[\text{R}^1\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(t\text{-Bu})_2]_2$  (**8 a**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ , **b**  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ), в которых атомы фосфора включены в 16-членный гетероцикл и не участвуют в координации, легко реагируют с серой и селеном, образуя, соответственно,  $\text{P}=\text{S}$ - и  $\text{P}=\text{Se}$ -производные. Инертность молекул **13** по отношению к сере свидетельствует, таким образом, о наличии сильного трансаннулярного взаимодействия  $\text{Sn} \leftarrow \text{P}$  в этом соединении [27].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. А. Селина, С. С. Карлов, Г. С. Зайцева, *XTC*, 1777 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 1518 (2006)].
2. A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **512**, 177 (1984).
3. A. Tzschach, K. Jurkschat, *Comments Inorg. Chem.*, **3**, 35 (1983).
4. K. Jurkschat, J. Schilling, C. Muegge, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics*, **7**, 38 (1988).
5. M. Dräeger, H. J. Guttmann, *J. Organomet. Chem.*, **212**, 171 (1981).
6. M. Dräeger, *Chem. Ber.*, **114**, 2051 (1981).

7. A. Tzschach, K. Jurkschat, *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 639 (1986).
8. K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, **272**, C13 (1984).
9. R. G. Swisher, R. R. Holmes, *Organometallics*, **3**, 365 (1984).
10. K. Jurkschat, C. Muegge, A. Tzschach, A. Zschunke, M. F. Larin, V. A. Pestunovich, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, **139**, 279 (1977).
11. A. Zschunke, A. Tzschach, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.*, **112**, 273 (1976).
12. A. Tzschach, K. Poenicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **404**, 121 (1974).
13. A. Tzschach, K. Poenicke, L. Korecz, K. Burger, *J. Organomet. Chem.*, **59**, 199 (1973).
14. M. Gielen, M. Boualam, M. Biesemans, B. Mahieu, R. Willem, *Heterocycles*, **34**, (1992).
15. C. Picard, P. Tisnes, L. Cazaux, *J. Organomet. Chem.*, **315**, 277 (1986).
16. C. Mügge, K. Jurkschat, A. Tzschach, A. Zschunke, *J. Organomet. Chem.*, **164**, 135 (1979).
17. R. Willem, M. Gielen, J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, **277**, 335 (1984).
18. A. Meriem, R. Willem, J. Meunier-Piret, M. Gielen, *Main Group Met. Chem.*, **12**, 187 (1989).
19. A. Tzschach, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *J. Organomet. Chem.*, **193**, 299 (1980).
20. F. L. Lee, E. J. Gabe, L. E. Khoo, W. H. Leong, G. Eng, F. E. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **166**, 257 (1989).
21. M. Gielen, M. Acheddad, B. Mahieu, R. Willem, *Main Group Met. Chem.*, **14**, 73 (1991).
22. M. Gielen, E. Joosen, T. Mancilla, K. Jurkschat, R. Willem, C. Roobol, J. Bernheim, G. Atassi, F. Huber, E. Hoffmann, H. Preut, B. Mahieu, *Main Group Met. Chem.*, **10**, 147 (1987).
23. S. Aizawa, T. Natsume, K. Natano, S. Funahashi, *Inorg. Chim. Acta*, **248**, 215 (1996).
24. R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, *Indian J. Chem.*, **5**, 643 (1967).
25. Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, В. И. Гольданский, В. В. Храпов, В. Я. Рочев, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 270 (1968).
26. A. Tzschach, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **488**, 45 (1982).
27. K. Jurkschat, W. Uhlig, C. Mügge, A. Tzschach, B. Schmidt, M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **556**, 161 (1988).
28. U. Kolb, M. Beuter, M. Dräger, *Inorg. Chem.*, **33**, 4522 (1994).
29. R. Engler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **406**, 74 (1974).
30. R. Engler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **407**, 35 (1974).
31. P. Garcia y Garcia, A. M. Cotero-Villegas, M. Lopez-Cardoso, V. Garcia-Montalvo, R. A. Toscano, A. Gomez-Ortiz, R. Ferrari-Zijlstra, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.*, **587**, 215 (1999).
32. R. Fiedler, H. Follner, *Monatsh. Chem.*, **108**, 319 (1977).
33. H. Follner, *Monatsh. Chem.*, **103**, 1438 (1972).
34. R. Cea-Olivares, V. Lomeli, S. Hernandez-Ortega, I. Haiduc, *Polyhedron*, **14**, 747 (1995).
35. U. Kolb, M. Beuter, M. Gerner, M. Dräger, *Organometallics*, **13**, 4413 (1994).
36. M. Dräger, *Z. Naturforsch.*, **36b**, 437 (1981).
37. M. Dräger, *Z. Naturforsch.*, **40b**, 1511 (1985).
38. O. S. Jung, J. H. Jeong, Y. S. Sohn, *Organometallics*, **10**, 761 (1991).
39. M. Beuter, U. Kolb, A. Zickgraf, E. Brau, M. Bletz, M. Dräger, *Polyhedron*, **16**, 4005 (1997).
40. K. Jurkschat, B. Schmid, M. Dybiona, U. Baumeister, H. Hartung, A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **560**, 110 (1988).
41. С. Н. Гуркова, С. Н. Тандура, А. И. Гусев, Н. В. Алексеев, А. Е. Чернышев, Е. М. Степина, Е. А. Ковалева, А. А. Грачев, В. И. Ширяев, *Металлоорг. химия*, **1**, 839 (1988).
42. E. Gomez, R. Flores, G. Huerta, C. Alvarez-Toledano, R. A. Toscano, V. Santes, N. Nava, P. Sharma, *J. Organomet. Chem.*, **672**, 115 (2003).
43. A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Zschunke, C. Mügge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **502**, 158 (1983).
44. J.-L. Faure, H. Gornitzka, R. Reau, D. Stalke, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2295 (1999).
45. A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **508**, 73 (1984).

46. U. Baumeister, H. Hartung, K. Jurkschat, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, **304**, 107

- (1986).
47. M. Dräger, R. Engler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **413**, 229 (1975).
  48. P. Garcia y Garcia, R. Cruz-Almanza, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.*, **598**, 160 (2000).
  49. M. Dräger, R. Engler, *Chem. Ber.*, **108**, 17 (1975).
  50. M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **527**, 169 (1985).
  51. M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **251**, 209 (1983).
  52. M. Gielen, M. Acheddad, E. R. T. Tiekink, *Main Group Met. Chem.*, **16**, 367 (1993).
  53. H. M. Hoffmann, M. Dräger, B. M. Schmidt, N. Kleiner, *Spectrochim. Acta*, **42A**, 1255 (1986).
  54. U. Kolb, M. Dräger, *Spectrochim. Acta*, **53A**, 517 (1997).
  55. U. Kolb, M. Dräger, M. Dargatz, K. Jurkschat, *Organometallics*, **14**, 2827 (1995).
  56. C. Wynants, G. Van Binst, C. Mügge, K. Jurkschat, A. Tzschach, H. Pepermans, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics*, **4**, 1906 (1985).
  57. L. Korecz, A. A. Saghier, K. Burger, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Inorg. Chim. Acta*, **58**, 243 (1982).
  58. D. Schollmeyer, J. Kalbitz, H. Hartung, A. Tzschach, K. Jurkschat, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **97**, 1075 (1988).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119899  
e-mail: sergej@org.chem.msu.ru

Поступило 01.12.2006