

Электронные эффекты замещения и изменения координационного полиэдра в галогенсодержащих аддуктах непереходных элементов IV группы

Э.А.Кравченко, Ю.А.Буслаев

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
117907 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)954–1279*

Систематизированы и обобщены данные ядерного квадрупольного резонанса и рентгеноструктурного анализа по эффектам замещения ацидолигандов и перестройки координационного полиэдра аддуктов (комплексов) тетрагалогенидов олова(IV), германия(IV) и кремния(IV), связанным с изменением координационного числа центрального атома. Обсуждено перераспределение электронной плотности по атомным σ - и π -орбиталям в связях центральный атом–галоген в результате замещения или изменения координации аддуктов от псевдооктаэдрической к тригонально-бипирамидальной.

Библиография — 55 ссылок.

Оглавление

I. Введение	787
II. Электронные эффекты замещения в галогенсодержащих аддуктах олова(IV)	788
III. Электронные характеристики связей М–Hal в шести- и пятикоординированных аддуктах тетрагалогенидов олова(IV); аналогии и различия	795
IV. Пяти- и шестикоординированные аддукты тетрагалогенидов кремния и германия	799
V. Заключение	804

I. Введение

Перераспределение электронной плотности в результате замещения лигандов или перестройки координационного полиэдра центрального атома в координационных соединениях составляет одну из основных проблем химии и стереохимии гетеролигандных комплексов. Если в координационной химии переходных металлов важность этой проблемы давно и хорошо известна, то соответствующие электронные эффекты в химии элементов главных подгрупп представляют менее исследованную область. Электронные эффекты замещения, как и их стерические проявления, отличаются в этих соединениях разнообразием и определяются электронным строением всего комплекса — центрального атома, лигандов и заместителей. В большинстве опубликованных работ данные об электронном механизме влияния заместителей получены из рассмотрения положения лигандов в различных рядах соединений, электронных заселенностей АО, найденных в приближенных квантово-химических

расчетах, данных рентгеновской спектроскопии. Все эти характеристики лишь косвенно отражают изучаемое явление, поскольку вклад эффектов замещения в их изменение является не единственным, а зачастую и не основным. Полученные результаты часто не позволяют определить не только величину, но и направление эффекта, так что многие вопросы, относящиеся к электронному механизму влияния заместителей в координационных соединениях непереходных элементов, до сих пор остаются невыясненными. В частности, скудны количественные данные о перераспределении электронной плотности по системе атомных σ - и π -орбиталей как при замещении ацидолигандов, так и при изменении геометрии аддукта, связанном с изменением координационного числа центрального атома.

Настоящий обзор написан с целью привлечь внимание исследователей к возможности количественной оценки эффектов перераспределения электронной плотности в координационных соединениях непереходных элементов IV группы на основе данных спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Обсуждение ограничено статическим влиянием заместителей, отражающим свойства системы в основном состоянии. Естественно, при этом условием мерой электронного влияния заместителей должны служить параметры, характеризующие систему в ее основном состоянии и изменяющиеся главным образом в результате этого влияния. Такими параметрами являются параметры спектров ЯКР, поскольку они описывают систему в основном состоянии и непосредственно определяются распределением электронной плотности вблизи исследуемого ядра.

Спектроскопия ЯКР изучает взаимодействия между ядром атома, имеющим отличный от нуля квадрупольный момент Q (таким моментом обладают все ядра со спином

Э.А.Кравченко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии фторидов ИОНХ РАН.
E-mail: ekravch@ionchran.rinet.ru

Область научных интересов: спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса, строение и химическая связь в координационных и неорганических соединениях.

Ю.А.Буслаев. Академик, заведующий той же лабораторией.

Телефон: (095)952–2278, e-mail: buslaev@ionchran.rinet.ru

Область научных интересов: координационная и неорганическая химия, химическая связь, спектроскопические методы исследования.

Дата поступления 1 декабря 1998 г.

$I > 1/2$), и его электронным окружением. Это окружение характеризуется градиентом электрического поля (ГЭП)

$$q_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial j} = \frac{\partial^2 U}{\partial ij},$$

где E_i — напряженность, U — потенциал электрического поля в точке ядра, $i, j = x, y, z$. Измеряемыми величинами являются константа квадрупольной связи ядра (QCC)

$$QCC = \frac{e^2 Q q_{zz}}{h},$$

где e — заряд электрона, h — постоянная Планка, и параметр асимметрии ГЭП

$$\eta = \frac{|q_{xx} - q_{yy}|}{q_{zz}}.$$

Поскольку значения QCC и η непосредственно зависят от распределения электронной плотности вокруг исследуемого ядра, любое слабое возмущение электронной плотности при введении заместителя приводит к регистрируемому в эксперименте изменению спектральных параметров ЯКР. Физические основы явления ЯКР, возможности метода и его ограничения при решении различных задач неорганической и координационной химии изложены в обзоре¹.

Другим методом экспериментального изучения влияния заместителей является рентгеноструктурный анализ (РСА). Однако следует иметь в виду, что изменение межатомных расстояний определяется целым рядом факторов, которые, формируя оптимальную упаковку молекул в кристалле, могут быть и не связаны с эффектами замещения. Сравнение данных ЯКР и рентгеноструктурных исследований позволяет определить изменение эффективных зарядов на атомах при изменении межатомных расстояний, что помогает уточнить возможные пределы изменения структурных параметров под влиянием заместителей. Сочетание двух экспериментальных методов, дающих независимую информацию о таких важных свойствах соединений, как распределение электронной плотности и пространственное строение соединений, позволяет избежать косвенных оценок при изучении проблемы на количественном уровне.

В настоящем обзоре приведены полученные с помощью спектроскопии ЯКР данные о перераспределении σ - и π -электронной плотности в области связей металл–галоген в комплексах и галогеносодержащих аддуктах олова(IV), германия(IV) и кремния(IV) в результате замещения ацидוליгандов и/или изменения координационного числа их центрального атома. Рассмотрены ряды: $MHal_4 \rightarrow MHal_4L \rightarrow MHal_4L_2$, $SnHal_4L_2 \rightarrow R_nSnHal_{4-n}L_2$ и $[SnHal_6]^{2-} \rightarrow [R_nSnHal_5]^{2-}$, где $M = Sn, Ge, Si$; $Hal = Cl, Br, I$; $R = Alk, Ph$; L — кислород- и азотсодержащие лиганды.

II. Электронные эффекты замещения в галогеносодержащих аддуктах олова(IV)

При изучении эффектов замещения в комплексах олова(IV) типа $SnHal_4L_2$ ($[SnHal_6]^{2-} \rightarrow R_nSnHal_{4-n}L_2$ ($[R_nSnHal_5]^{2-}$)) наиболее интересным представляется вопрос о перераспределении электронной плотности по системе атомных σ - и π -орбиталей, участвующих в связях металл–галоген. Для его исследования необходим полный набор спектральных данных ЯКР для комплексов и аддуктов исходных незамещенных галогеностаннатов, включая значения параметров асимметрии η на ядрах атомов галогена. В этом отношении для изучения методом ЯКР особенно удобны иодостаннаты, поскольку спин ядра иода $I = 5/2$, и спектры ЯКР ^{127}I позволяют в случае обнаружения обоих резонансных переходов с частотами ν_1 ($\Delta m = 1/2 - 3/2$) и ν_2 ($\Delta m = 3/2 - 5/2$) опреде-

лить значения QCC и η в иодосодержащих аддуктах без проведения дополнительных экспериментов.¹ Однако для хлоростаннатов такие эксперименты необходимы, так как наличие у ядра хлора ($I = 3/2$) лишь двух вырожденных квадрупольных уровней и одной частоты перехода не позволяет одновременно определить QCC и η из известного соотношения

$$\nu = \frac{e^2 Q q_{zz}}{2h(1 + \eta^2/3)^{1/2}}.$$

Определение параметра асимметрии ГЭП дополняет информацию о распределении электронной плотности вокруг исследуемого ядра, поскольку η является мерой аксиальной асимметрии электронного облака связи. Поэтому задача измерения η на наиболее широко исследуемых в спектроскопии ЯКР ядрах ^{35}Cl и ^{37}Cl со спином $I = 3/2$ всегда рассматривалась как актуальная, и попытки ее решения предпринимались многими спектроскопистами. Большинство значений η на ядрах ^{35}Cl было получено в зеемановских экспериментах на монокристаллах.^{1,2} Такие измерения обеспечивают высокую точность значений η и, кроме того, позволяют определить ориентацию осей ГЭП относительно кристаллографических осей образца. Однако указанный подход существенно сужает круг исследуемых соединений, исключая из их числа неустойчивые к действию воздуха или влаги, а также те, для которых трудно вырастить монокристаллы.

Для порошковых образцов число работ, посвященных определению η , значительно меньше, и большинство результатов зарубежных исследователей получены на спектрометрах с непрерывным облучением (CW-technique), что, как правило, приводит к большой погрешности измерений.² Преимущества импульсных методов перед стационарными в экспериментах по измерению η на порошковых образцах описаны в обзоре¹. Один из подходов основан на Фурье-анализе спектра медленных биений огибающей квадрупольного спинового эха во внешних магнитных полях напряженностью 15–100 Э. Он позволяет измерять η для порошков хлоросодержащих соединений с точностью, находящейся в разумном согласии с точностью измерений на монокристаллах.³ Указанный подход использовался при определении η для органических и элементоорганических соединений.^{4–7} В дальнейшем он был модифицирован⁸ и применялся для измерений параметров асимметрии в большом числе аддуктов тетрахлоридов олова, германия и кремния.^{9–12}

Определение η для обсуждаемых соединений позволяет выйти за рамки σ -приближения, учесть распределение в них электронной плотности по системам σ - и π -орбиталей связей олово–галоген и сопоставить тенденции к перераспределению электронной плотности при замещении ацидוליгандов различными заместителями. В рамках теории Таунса и Дейли связь между измеряемыми параметрами спектров ЯКР (QCC и η), заселенностями валентных p -орбиталей атомов галогенов ($Np_i, i = x, y, z$) и электронными характеристиками связей металл–галоген определяется соотношениями

$$U_p = \frac{e^2 Q q_{zz}}{e^2 Q q_0} = \left| \frac{Np_x + Np_y}{2} - Np_z \right| = \sigma - \frac{\pi}{2}, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} = \frac{3(Np_x - Np_y)}{2Np_z - (Np_x + Np_y)} = \frac{3(\pi_x - \pi_y)}{2U_p}, \quad (2)$$

где $e^2 Q q_{zz}$ — QCC для атома галогена, $e^2 Q q_0$ — атомная QCC, создаваемая одним неспаренным электроном на валентной p_z -орбитали атома галогена;

$$Np_z = 2 - \sigma,$$

$$Np_x = 2 - \pi_x,$$

$$Np_y = 2 - \pi_y;$$

$$\pi_x + \pi_y = \pi; i + \sigma + \pi = 1,$$

где i , σ и π — составляющие связи.

В отличие от подобных соединений переходных металлов, где взаимное влияние лигандов проявляется в основном как *транс*-влияние, сопровождаемое некоторым изменением *цис*-связей, результирующее изменение связей Sn—Hal при введении в $[\text{SnHal}_6]^{2-}$ или SnHal_4L_2 заместителя R оказывается чувствительным к деталям электронного строения всего аддукта — к значениям энергий АО центрального атома, атомов галогена и заместителей, а также к состоянию окисления центрального атома. В зависимости от состояния окисления центрального атома и его положения в периодической таблице может преобладать *цис*-ослабление, либо *транс*-ослабление, либо *цис*-ослабление, сопровождаемое относительно более слабым *транс*-влиянием, которое, в принципе, может проявляться как ослабление или упрочнение *транс*-связи. Для описания характера влияния заместителей (лигандов) в комплексах непереходных элементов было развито несколько теоретических подходов.

В подходе, основанном на модели эквивалентных орбиталей, применяемой для описания соединений с ковалентными двухэлектронными двухцентровыми связями, механизм взаимного влияния лигандов рассматривается как чисто индуктивный.¹³ В результате введения заместителей связи M—Hal должны измениться с превалированием *цис*-влияния над *транс*-влиянием. В подходе, использующем канонические σ -МО в рамках теории возмущений, предполагается близость энергий орбиталей галогенсодержащих лигандов и заместителей.¹⁴ Согласно этому подходу с ростом вклада *np*-орбиталей атома M следует ожидать преобладания *транс*-влияния над относительно слабым *цис*-эффектом. Теоретическое рассмотрение с учетом всех переходов между занятыми и вакантными МО предполагает, что основное участие в связях с лигандами принимают валентные *ns*- и *np*-орбитали, а не вакантные *nd*-АО.¹⁵ При этом результирующее изменение характера связей M—Hal при введении заместителя определяется соотношением энергий уровней валентных *ns*- и *np*-АО центрального атома и *s*-АО типичных лигандов, т.е. результаты должны быть существенно различными для соединений элементов II—IV (тип I) и VII (тип II) групп периодической системы. Так, в комплексах элементов IV группы при замещении $[\text{MHal}_6]^{2-} \rightarrow [\text{R}^+\text{MHal}_5]^{2-}$ более электроположительным, чем Hal, лигандом R октаэдр $[\text{MHal}_6]^{2-}$ будет сжиматься по оси z и расширяться в экваториальных направлениях, тогда как замещение атома галогена на относительно более электроотрицательный лиганд R должно удлинять октаэдр по оси z и сжимать его по экватору.

Модель гипервалентных (HV) орбитально-дефицитных связей¹⁶ в применении к соединениям олова(IV)¹⁷ предполагает, что валентный базис центрального атома включает только *5s*- и *5p*-орбитали, так что в исходном комплексе $[\text{SnHal}_6]^{2-}$ *5s*-орбитали олова участвуют в образовании трех эквивалентных трехцентровых *sp*-гибридных гипервалентных (HV-I) связей Hal—Sn—Hal, каждая из которых вовлекает в химическое связывание лишь одну *5p*-орбиталь атома олова. Энергии *s*-уровней заместителей R в аддуктах (комплексах) $\text{R}_n\text{SnHal}_{4-n}\text{L}_2$ и $[\text{R}^+\text{SnHal}_5]^{2-}$ близки к энергиям *p*-уровней центрального атома, а энергии *s*-уровней ацидолигандов близки к энергиям *p*-уровней атома олова.

В алкил- и диалкилзамещенных комплексах происходит заполнение разрыхляющих МО a_1^* , являющихся антисвязывающими по отношению к экваториальным лигандам. Поскольку МО a_1^* содержат значительный вклад *s*-орбитали центрального атома, *s*-характер экваториальных связывающих орбиталей уменьшается, так что соответствующие связи (HV-II) в них ослабляются по сравнению со связями HV-I в исходном незамещенном комплексе $[\text{SnHal}_6]^{2-}$. В то же время алкильные заместители R не могут образовывать

устойчивых гипервалентных связей с атомом олова, так как они менее электроотрицательны, чем атом олова, в результате чего связи Alk—Sn оказываются обычными ковалентными двухэлектронными двухцентровыми связями.

Таким образом, для аддуктов и комплексов $\text{R}_n\text{SnHal}_{4-n}\text{L}_2$ и $[\text{R}^+\text{SnHal}_5]^{2-}$ модель гипервалентных орбитально-дефицитных связей предсказывает ослабление связей Sn—Hal в *цис*-положении к алкильным заместителям по сравнению со связями в исходной системе SnHal_4L_2 или $[\text{SnHal}_6]^{2-}$. Ослабление может сопровождаться эффектом *транс*-влияния, предположительно, упрочнением связей Sn—Hal в *транс*-положении к заместителю R.

При экспериментальном изучении электронных эффектов замещения методом ЯКР были получены данные о направлении *транс*-влияния в обсуждаемых соединениях и о количественном соотношении эффектов *транс*- и *цис*-влияния. Наиболее наглядные результаты получены для псевдооктаэдрических комплексов типа $[\text{R}^+\text{SnHal}_5]^{2-}$ и молекулярных аддуктов $\text{R}_n\text{SnHal}_{4-n}\text{L}_2$, в которых один или два ацидолиганда (Hal) замещены на алкильные группы (R), значительно превышающие ацидолиганды по σ -донорной способности, а центральный атом находится в высшем состоянии окисления. Для них эффекты замещения проявлялись особенно отчетливо, и в настоящем разделе обсуждается, как в результате замещения σ - и π -электронная плотность перераспределяется в молекулах аддукта (комплекса).

Результаты измерений спектров ЯКР соединений Sn(IV), исходных незамещенных гексагалогеностаннатов $\text{Cat}_2\text{SnHal}_6$ (где Cat — катион) и псевдооктаэдрических аддуктов тетрагалогенидов олова SnHal_4L_2 приведены в табл. 1 и 2, куда включены также значения межатомных расстояний Sn—Hal. Из таблиц видно, что эффекты *цис*- и *транс*-влияния заместителей отчетливо обнаруживаются в экспериментах ЯКР, и можно провести количественное сопоставление их относительных вкладов в результирующее перераспределение электронной плотности.

Значения заселенностей (Np_z) валентных *p_σ*-орбиталей и разности заселенностей ($\Delta Np_\pi = Np_x - Np_y$) валентных *p_π*-орбиталей атомов галогенов в исходных незамещенных, а также моно- и диалкил(фенил)замещенных галогенидах олова $[\text{R}^+\text{SnHal}_5]^{2-}$, $\text{R}_n\text{SnHal}_{4-n}\text{L}_2$, $\text{R}_2\text{SnHal}_2\text{L}_2$, полученные из данных ЯКР, приведены в табл. 3 и 4. Основные источники погрешностей в определении экспериментальных параметров и интерпретации спектральных данных проанализированы в обзоре³. На основе данных по заселенностям атомных орбиталей оценены эффективные заряды (ρ) на атомах галогенов и определено относительное изменение ($\Delta\rho$) этих зарядов в результате введения заместителей R

$$\Delta\rho = \frac{\rho(\text{R}_n\text{SnHal}_{4-n}\text{L}_2) - \rho(\text{SnHal}_4\text{L}_2)}{\rho(\text{SnHal}_4\text{L}_2)}. \quad (3)$$

Аналогичным образом оценено изменение длин (Δd) связей Sn—Hal в структурно изученных соединениях

$$\Delta d = \frac{d(\text{R}_n\text{SnHal}_{4-n}\text{L}_2) - d(\text{SnHal}_4\text{L}_2)}{d(\text{SnHal}_4\text{L}_2)}. \quad (4)$$

Значения Δd также приведены в табл. 3, 4.

Спектры ЯКР свидетельствуют о существенном перераспределении электронной плотности при замещении. На атомах галогена в *цис*-положении к заместителю R отрицательный эффективный заряд по абсолютной величине возрастает, поэтому значения $\Delta\rho$ положительны (см. табл. 3, 4). В то же время на атомах галогенов в *транс*-положении к заместителю абсолютные значения зарядов убывают по сравнению с зарядом в исходном незамещенном аддукте. Отрицательные значения $\Delta\rho$, полученные для *транс*-галогенов во всех исследованных аддуктах, показывают, что *транс*-влияние заместителей R проявляется в изученных соедине-

Таблица 1. Частота ЯКР ^{35}Cl ($\nu(^{35}\text{Cl})$, МГц) и ^{81}Br ($\nu(^{81}\text{Br})$, МГц) в спектрах SnHal_4L_2 , $[\text{SnHal}_6]^{2-}$, $\text{R}_n\text{SnHal}_{4-n}\text{L}_2$ и $[\text{R}_n\text{SnHal}_5]^{2-}$ при 77 К, параметры асимметрии ГЭП (η) и длины связей $\text{Sn}-\text{Hal}$ (d).^{9–11, 18, 19–22, 23}

Соединение	$\nu(^{35}\text{Cl})$	η , %	$d(\text{Sn}-\text{Cl})$, Å	Отнесение	$\nu(^{81}\text{Br})$	η , %	$d(\text{Sn}-\text{Br})$, Å	Отнесение
(NMe ₄) ₂ SnHal ₆ ^a	16.683	—	2.424(3)	Cl—Sn—Cl	115.07	—	2.605(1)	Br—Sn—Br
(NMe ₄) ₂ RSnHal ₅ ^a	12.329	{10.0}	2.516(10)	Cl—Sn—Cl	81.94	{10.0}	2.699(5)	Br—Sn—Br
	18.070	—	2.407(3)	Cl—Sn—Et	133.36	—	2.566(2)	Br—Sn—Bu
(MeNH ₃) ₂ SnCl ₆ ^a	15.815	—	2.417(3)	Cl—Sn—Cl				
(MeNH ₃) ₂ EtSnCl ₅ ^a	12.072	11.7(3)	2.507(1)	Cl—Sn—Cl				
	11.537	14.6(3)	2.531(1)	Cl—Sn—Cl				
	10.770	15.4(3)	2.497(1)	Cl—Sn—Cl				
	9.969	17.1(3)	2.549(1)	Cl—Sn—Cl				
	17.032	5.6(3)	2.426(1)	Cl—Sn—Et				
(PyH) ₂ SnCl ₆ ^a	16.588	—	2.431(1)	Cl—Sn—Cl				
(PyH) ₂ EtSnCl ₅ ^a	11.322	{14.0}	2.518(1)	Cl—Sn—Cl				
	17.926	—	2.401(2)	Cl—Sn—Et				
L = HMPT					L = HMPT			
<i>trans</i> -SnHal ₄ L ₂	17.91	10.6	2.388(1)	Cl—Sn—Cl	127.75	{10.6}	2.55(1)	Br—Sn—Br
<i>trans</i> -RSnHal ₃ L ₂	20.02	{0—5.0}	2.379(1)	Cl—Sn—Et	132.60	{> 6.5}	2.529(1)	Br—Sn—Bu
	—	—	2.491(1)	Cl—Sn—Cl	93.82	{10.6}	2.633(1)	Br—Sn—Br
<i>trans</i> -PhSnCl ₃ L ₂	18.525	{> 6.7}	—	Cl—Sn—Ph				
	14.045	{10.6}	—	Cl—Sn—Cl				
<i>trans</i> -Me ₂ SnHal ₂ L ₂	9.450	{10.6}	2.570(1)	Cl—Sn—Cl	60.61	{10.6}	2.74(1)	Br—Sn—Br
L = THF					L = THF			
<i>trans</i> -SnHal ₄ L ₂	19.02	13.5	—	Cl—Sn—Cl	132.44	{13.5}	—	Br—Sn—Br
MeSnHal ₃ L ₂	20.17	{> 7.0}	—	Cl—Sn—Me	141.12	{> 6.2}	—	Br—Sn—Me
	15.45	{13.5}	—	Cl—Sn—Cl	104.70	{13.5}	—	Br—Sn—Br
Me ₂ SnBr ₂ L ₂					99.04	{13.5}	—	Br—Sn—Br
L = TMU					L = TMU			
<i>trans</i> -SnHal ₄ L ₂	18.24	7.5	2.391(1)	Cl—Sn—Cl	124.44	{7.5}	—	Br—Sn—Br
<i>trans</i> -SnHal ₃ L ₂	19.35	{> 1.4}	2.374(4)	Cl—Sn—Et				
	13.47	{7.5}	2.491(4)	Cl—Sn—Cl				
<i>trans</i> -Et ₂ SnBr ₂ L ₂					75.71	{7.5}	—	Br—Sn—Br
L = DMSO					L = DMSO			
<i>cis</i> -SnHal ₄ L ₂	18.36	{3.0}	2.382(3)	Cl—Sn—Cl	118.17	{3.0}	—	Br—Sn—Br
	17.045	{14.0}	2.391(3)	Cl—Sn—O	127.73	{14.0}	—	Br—Sn—O
<i>cis</i> -EtSnCl ₃ L ₂	13.52	14.0	2.456(4)	Cl—Sn—O				
	16.96	3.0	2.398(3)	Cl—Sn—Et				
<i>cis</i> -Me ₂ SnCl ₂ L ₂	10.40	{14.0}	2.51(1)	Cl—Sn—O				
<i>trans</i> -Me ₂ SnBr ₂ L ₂					59.46	{14.0}	2.752(1)	Br—Sn—Br
L = Me ₂ CO								
<i>cis</i> -SnHal ₄ L ₂	19.75	1.2	—	Cl—Sn—Cl				
	19.135	7.0	—	Cl—Sn—O				
L = DMF								
<i>trans</i> -SnCl ₄ L ₂	17.77	5.7	—	Cl—Sn—Cl				
<i>cis</i> -Me ₂ SnCl ₂ L ₂	11.13	{5.7}	2.47(1)	Cl—Sn—O				
					L = DPSO			
<i>cis</i> -SnBr ₄ L ₂					116.63	—	2.556(1)	Br—Sn—Br
					128.30	—	2.527(2)	Br—Sn—O
<i>cis</i> -BuSnBr ₃ L ₂ ^b					90.72	—	2.627(2)	Br—Sn—Br
					102.40	—	2.559(1)	Br—Sn—O
L = py					L = py			
<i>trans</i> -SnHal ₄ L ₂	17.70	15.4		Cl—Sn—Cl	122.66	{15.4}		Br—Sn—Br
<i>trans</i> -Me ₂ SnHal ₂ L ₂					65.76	{15.4}	2.719(5)	Br—Sn—Br
<i>trans</i> -Et ₂ SnHal ₂ L ₂					64.61	{15.4}	—	Br—Sn—Br
					L = bipy			
<i>cis</i> -SnBr ₄ L					118.87	{0.0}	2.565(1)	Br—Sn—Br
					129.92	{15.4}	2.540(1)	Br—Sn—N
<i>cis</i> -Bu ₂ SnBr ₂ L ₂					74.69	{15.4}	2.714(1)	Br—Sn—N

Примечание. Значения частот химически эквивалентных атомов галогена усреднены по кристаллографически неэквивалентным позициям для всех соединений, кроме $(\text{MeNH}_3)_2\text{EtSnHal}_5$; в фигурных скобках приведены значения параметров, ожидаемые на основе аналогий с измеренными для родственных соединений. Приняты следующие обозначения: HMPT — гексаметилфосфотриамид, THF — тетрагидрофуран, TMU — тетраметилмочевина, DMSO — диметилсульфоксид, DMF — диметилформамид, DPSO — дифенилсульфоксид, py — пиридин, bipy — бипиридил. ^a Данные ЯКР получены при 300 К. ^b Заместитель R (Bu) расположен в *транс*-положении к лиганду DPSO.²⁴

Таблица 2. Параметры спектров ЯКР ^{127}I ($\nu_1, \nu_2, e^2Qq_{zz}/h$, МГц; η) аддуктов SnI_4L_2 и $\text{R}_n\text{SnI}_{4-n}\text{L}_2$ при 77 К и длины связей $\text{Sn}-\text{I}$ (d). ^{12, 18, 25, 26}

Соединение	ν_1	ν_2	e^2Qq_{zz}/h	η , %	d , Å	Отнесение
L = HMPT						
<i>cis</i> - SnI_4L_2	156.15	312.15 ^a	1040.59 ^a	{1.9}	—	I—Sn—I
	164.61	327.69 ^a	1093.11 ^a	{6.0}	—	I—Sn—O
<i>cis</i> - EtSnI_3L_2	166.40	—	—	—	2.634(4)	I—Sn—Et
	111.30	219.17	732.40	11.0	2.886(2)	I—Sn—O
	109.80	—	—	—	2.901(2)	I—Sn—O
<i>trans</i> - $\text{Et}_2\text{SnI}_2\text{L}_2$	70.51	140.26	467.90	6.5	3.016(1)	I—Sn—I
<i>trans</i> - $\text{Ph}_2\text{SnI}_2\text{L}_2$ (см. ^b) (I)	86.92	144.00	495.17	41.2	2.957(1)	I—Sn—I
(II)	88.46	146.60	504.08	41.2	2.938(1)	I—Sn—I
L = TMU						
<i>cis</i> - SnI_4L_2	157.27	314.39	1048.04	1.9	—	I—Sn—I
	164.93	328.35	1095.28	6.0	—	I—Sn—O
L = TPPO ^c						
<i>cis</i> - SnI_4L_2	158.36	—	—	—	2.813(2)	I—Sn—I
	163.42	—	—	—	2.782(2)	I—Sn—O
L = bipy						
<i>cis</i> - SnHal_4L	153.68	—	—	—	2.816(2)	I—Sn—I
	169.29	—	—	—	2.788(2)	I—Sn—N
L = DMSO						
<i>cis</i> - SnI_4L_2	150.65	—	—	—	—	I—Sn—I
	166.55	—	—	—	—	I—Sn—O
<i>cis</i> - $\text{Et}_2\text{SnI}_2\text{L}_2$	70.83	119.30	409.07	39.1	2.941(1)	I—Sn—O
	79.96	156.34	523.00	13.3	2.982(1)	I—Sn—O
$\text{Ph}_2\text{SnI}_2\text{L}_2$	103.17	192.00	647.32	24.3	—	—
	107.02	212.04	707.80	8.6	—	—
L = py						
<i>trans</i> - SnI_4L_2	162.66	—	—	—	—	I—Sn—I
$\text{Et}_2\text{SnI}_2\text{L}_2$	80.92	149.36	504.35	25.7	—	I—Sn—I
	82.01	162.38	542.13	8.8	—	I—Sn—I
$\text{Ph}_2\text{SnI}_2\text{L}_2$	98.11	187.68	630.03	18.9	—	I—Sn—I
L = DPPO						
<i>cis</i> - SnI_4L_2	154.41	305.00	1018.70	9.8	2.806(1)	I—Sn—I
	163.72	—	—	—	2.781(1)	—
	164.58	—	—	—	2.776(1)	—
	167.22	—	—	—	2.773(1)	—
<i>cis</i> - EtSnI_3L_2	130.50	—	—	—	2.869(1)	I—Sn—I
	136.50	268.00	895.10	12.4	2.840(1)	I—Sn—I
					2.821(1)	I—Sn—O

Примечание. Значения частот для химически эквивалентных атомов иода усреднены по кристаллографически неэквивалентным позициям. В фигурных скобках приведены значения параметров, ожидаемые на основе аналогий с измеренными для родственных соединений. ^a Рассчитанные значения. ^b В элементарной ячейке содержатся две кристаллографически независимые молекулы. ^c Трифенилфосфиноксид.

ниях только как *транс*-упрочнение связей $\text{Sn}-\text{Hal}$. Единственным исключением является аддукт $\text{EtSnCl}_3(\text{DMSO})_2$ (см. табл. 3), в котором сильные донорные лиганды компенсируют эффект *транс*-упрочнения (и соответственно *транс*-укорочения). В результате введения этильной группы в комплекс $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, синглетный спектр которого указывает на эквивалентность всех атомов хлора, образуется комплекс $[\text{EtSnCl}_5]^{2-}$, для которого спектральное расщепление между частотами ЯКР атомов хлора в *цис*- и *транс*-положениях к заместителю R достигает 6 МГц, а эффективные заряды на соответствующих атомах хлора отличаются в среднем на 0.1 е. Для комплекса $[\text{BuSnBr}_5]^{2-}$ различие в характеристиках *цис*- и *транс*-атомов брома еще больше: расщепление в спектре ЯКР ^{81}Br превышает 50 МГц, а разность эффективных зарядов составляет 0.16 е (см.³).

Очевидно, что подобные величины сдвигов частот и результирующих спектральных расщеплений в основном обусловлены внутрикомплексными электронными эффек-

тами, а не кристаллическим полем. Авторы работы¹⁹ сопоставили частоты в спектрах ЯКР ^{35}Cl и межатомные расстояния $\text{Sn}-\text{Cl}$ для большого числа хлорсодержащих соединений олова, включая соединения шестикординатного олова(IV) типа $\text{Cat}_2\text{SnCl}_6$ и $\text{Cat}_2\text{RSnCl}_5$ с различными анионами и катионами, электронейтральные аддукты типа SnCl_4L_2 и $\text{R}_2\text{SnCl}_2\text{L}_2$ и соединения типа $\text{R}_n\text{SnCl}_{4-n}$, где атом олова четырехкоординационный, а среди атомов хлора имеются как концевые, так и мостиковые. В рассмотрение были также включены соединения олова(II) типа $\text{SnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0, 1.5, 2$. Результаты анализа позволили заключить, что максимальные вклады кристаллического поля в изменение частот и длин связей $\text{Sn}-\text{Cl}$ в указанных соединениях не превышают соответственно 2 МГц и 0.05 Å. Естественно, что для кристаллохимически более сходных хлорсодержащих соединений, приведенных в табл. 3 и 4, эти вклады меньше, и при переходе к более ковалентным соединениям олова(IV) с бромом и иодом происходит их даль-

Таблица 3. Изменение характера связей Sn—Hal в аддуктах тетрагалогенидов олова в результате замещения $\text{SnHal}_4\text{L}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{SnHal}_2\text{L}_2$.

Соединение	$N\rho_\sigma$	$\Delta N\rho_\pi$	$-\rho, e$	$\Delta\rho, \%$	$\Delta d, \%$	Отнесение
(NMe ₄) ₂ SnCl ₆	1.696	0.0 ^a	0.696	—	—	Cl—Sn—Cl
(NMe ₄) ₂ EtSnCl ₅	1.670	0.0 ^a	0.670	−3.7	−0.7	Cl—Sn—Et
	1.768	0.015	0.753	+8.2	+3.8	Cl—Sn—Cl
(NMe ₄) ₂ SnBr ₆	1.642	0.0 ^a	0.642	—	—	Br—Sn—Br
(NMe ₄) ₂ EtSnBr ₅	1.585	0.0 ^a	0.585	−8.9	−1.5	Br—Sn—Et
	1.733	0.017	0.716	+11.5	+3.6	Br—Sn—Br
(MeNH ₃) ₂ SnCl ₆	1.712	0.0 ^a	0.712	—	—	Cl—Sn—Cl
(MeNH ₃) ₂ EtSnCl ₅	1.684	0.012	0.672	−5.6	+0.4	Cl—Sn—Et
	1.772	0.017	0.755	—	—	Cl—Sn—Cl
	1.780	0.020	0.760	+8.0	+4.3	Cl—Sn—Cl
	1.794	0.020	0.774	(ср.)	(ср.)	Cl—Sn—Cl
	1.809	0.021	0.788	—	—	Cl—Sn—Cl
(PyH) ₂ SnCl ₆	1.698	0.0 ^a	0.698	—	—	Cl—Sn—Cl
(PyH) ₂ EtSnCl ₅	1.673	0.0 ^a	0.673	−3.6	−1.2	Cl—Sn—Et
	1.785	0.019	0.766	+9.7	+2.8	Cl—Sn—Cl
L = TMU						
SnCl ₄ L ₂	1.659	0.017	0.642	—	—	Cl—Sn—Cl
EtSnCl ₃ L ₂	1.645	>0.003	<0.642	<0.0	−0.7	Cl—Sn—Et
	1.748	0.012	0.736	+14.6	+4.2	Cl—Sn—Cl
L = DMSO						
SnCl ₄ L ₂	1.662	0.007	0.655	—	—	Cl—Sn—Cl
	1.676	0.029	0.647	—	—	Cl—Sn—O
EtSnCl ₃ L ₂	1.688	0.006	0.682	+4.1	+0.7	Cl—Sn—Et
	1.743	0.023	0.720	+11.2	+2.7	Cl—Sn—O
L = HMPT						
SnCl ₄ L ₂	1.663	0.023	0.640	—	—	Cl—Sn—Cl
EtSnCl ₃ L ₂	1.630	0.097	0.620 ^b	−3.2	−0.4	Cl—Sn—Et
				+4.3		Cl—Sn—Cl
PhSnCl ₃ L ₂	1.655	<0.015	<0.640	<0.0	—	Cl—Sn—Ph
	1.735	0.019	0.716	+11.9	—	Cl—Sn—Cl
SnBr ₄ L ₂	1.589	0.028	0.561	—	—	Br—Sn—Br
BuSnBr ₃ L ₂	1.579	>0.018	<0.561	<0.0	−0.8	Br—Sn—Bu
	1.698	0.020	0.678	+20.8	+3.2	Br—Sn—Br
L = THF						
SnCl ₄ L ₂	1.639	0.031	0.607	—	—	Cl—Sn—Cl
MeSnCl ₃ L ₂	1.624	>0.017	<0.607	<0.0	—	Cl—Sn—Me
	1.707	0.025	0.682	+12.3	—	Cl—Sn—Cl
SnBr ₄ L ₂	1.571	0.037	0.534	—	—	Br—Sn—Br
MeSnBr ₃ L ₂	1.552	>0.018	<0.534	<0.0	—	Br—Sn—Me
	1.661	0.029	0.632	+18.3	—	Br—Sn—Br

^a В отсутствие экспериментальных данных предполагалось, что $\eta = 0$; из соображений симметрии реальная величина η не должна превышать 5–10%. ^b Данные для $\eta = 4\%$.

нейшее уменьшение. Кроме того, критерием влияния заместителей в обсуждаемых соединениях служат не абсолютные значения эффективных зарядов на атомах, а их относительные изменения в результате замещения. Например, электронное влияние этильного заместителя в пентахлорэтилстаннате оценивается по изменению эффективных зарядов на атомах хлора по сравнению с исходным гексахлоростаннатом при том же катионе, так что вклады поля кристалла в частоты в спектрах ЯКР ³⁵Cl пентахлорэтилстанната и гексахлоростанната практически одинаковы.^{20, 21}

Как видно из данных табл. 3 и 4, преобладающим эффектом замещения является, в согласии с выводами¹⁷, ослабление связей Sn—Hal в *цис*-положении к заместителю R по сравнению со связями Sn—Cl в незамещенных комплексах (аддуктах). Удлинение связи Sn—Hal на 0.1 Å сопровождается увеличением отрицательного эффективного заряда на

Таблица 4. Изменение характера связей Sn—Hal в аддуктах тетрагалогенидов олова в результате замещения $\text{SnHal}_4\text{L}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{SnHal}_2\text{L}_2$.

Соединение	$N\rho_\sigma$	$\Delta N\rho_\pi$	$-\rho, e$	$\Delta\rho, \%$	$\Delta d, \%$	Отнесение
L = HMPT						
SnCl ₄ L ₂	1.663	0.023	0.640	—	—	Cl—Sn—Cl
Me ₂ SnCl ₂ L ₂	1.822	0.012	0.810	+26.6	+7.6	Cl—Sn—Cl
SnI ₄ L ₂	1.543	0.006	0.537	—	—	I—Sn—I
	1.514	0.019	0.495	—	—	I—Sn—O
Et ₂ SnI ₂ L ₂	1.791	0.009	0.782	+51.5	+7.8 ^a	I—Sn—I
Ph ₂ SnI ₂ L ₂ (I)	1.754	0.059	0.695	+34.7	+5.7 ^a	I—Sn—I
(II)	1.750	0.060	0.689	+33.5	+5.0 ^a	I—Sn—I
SnBr ₄ L ₂	1.589	0.028	0.561	—	—	Br—Sn—Br
Me ₂ SnBr ₂ L ₂	1.805	0.014	0.791	+41.0	+7.4	Br—Sn—Br
L = TMU						
SnI ₄ L ₂	1.540	0.006	0.534	—	—	I—Sn—I
	1.512	0.019	0.493	—	—	I—Sn—O
SnBr ₄ L ₂	1.604	0.018	0.586	—	—	Br—Sn—Br
Et ₂ SnBr ₂ L ₂	1.759	0.011	0.748	+27.6	—	Br—Sn—Br
L = DMF						
SnCl ₄ L ₂	1.670	0.012	0.658	—	—	Cl—Sn—Cl
Me ₂ SnCl ₂ L ₂	1.793	0.008	0.785	+19.3	—	Cl—Sn—O
L = DMSO						
Et ₂ SnI ₂ L ₂	1.798	0.046	0.752	+52.5 ^b	+5.0 ^c	I—Sn—O
	1.762	0.020	0.742	+50.5 ^b	+6.4 ^c	I—Sn—O
Ph ₂ SnI ₂ L ₂	1.695	0.046	0.649	+31.6 ^b	—	—
	1.682	0.018	0.665	+34.9 ^b	—	—
SnBr ₄ L ₂	1.629	0.007	0.622	—	—	Br—Sn—Br
	1.586	0.037	0.549	—	—	Br—Sn—O
Me ₂ SnBr ₂ L ₂	1.807	0.017	0.790	+35.0	+7.7 ^d	Br—Sn—Br
SnCl ₄ L ₂	1.662	0.007	0.655	—	—	Cl—Sn—Cl
	1.676	0.029	0.647	—	—	Cl—Sn—O
Me ₂ SnCl ₂ L ₂	1.802	0.017	0.785	+21.3	+5.0	Cl—Sn—O
L = bipy						
SnBr ₄ L	1.630	0.004	0.630	—	—	Br—Sn—Br
	1.577	0.041	0.536	—	—	Br—Sn—N
Bu ₂ SnBr ₂ L	1.757	0.024	0.733	+36.7	+6.8	Br—Sn—N
L = THF						
SnBr ₄ L ₂	1.571	0.037	0.534	—	—	Br—Sn—Br
Me ₂ SnBr ₂ L ₂	1.679	0.028	0.651	+21.9	—	Br—Sn—Br
L = py						
Et ₂ SnI ₂ L ₂	1.761	0.038	0.723	—	—	I—Sn—I
	1.757	0.014	0.742	—	—	I—Sn—I
Ph ₂ SnI ₂ L ₂	1.708	0.035	0.673	—	—	I—Sn—I
SnBr ₄ L ₂	1.601	0.038	0.563	—	—	Br—Sn—Br
Et ₂ SnBr ₂ L ₂	1.790	0.020	0.770	+36.8	—	Br—Sn—Br
Me ₂ SnBr ₂ L ₂	1.786	0.020	0.766	+36.1	—	Br—Sn—Br

^a Относительно SnI₄(Ph₃PO)₂. ^b Относительно SnI₄(Me₂N)₂CO]₂.

^c Относительно SnI₄(bipy). ^d Относительно SnBr₄(Ph₂SO)₂.²³

атомах хлора, брома и иода соответственно на 0.08, 0.1 (см.¹⁸) и 0.12 е (см.¹²). Интересно, что (в соответствии с данными PCA) связи Sn—Hal в *цис*-положении к заместителю R во всех аддуктах моноалкилзамещенных галогеностаннатов удлиняются на ~0.1 Å независимо от природы галогена. Однородное удлинение связей сопровождается приращением отрицательного заряда на соответствующем атоме галогена, которое свидетельствует о возрастании влияния заместителя в ряду Cl < Br < I.^{12, 18}

Введение фенильных заместителей также ослабляет соответствующие связи Sn—Hal, хотя и в меньшей степени. По оценкам авторов работы¹² различие в значениях эффективных зарядов на атомах иода в аддуктах диалкил- и дифенилзамещенных иодидов R₂SnI₂L₂ составляет в среднем 0.08 е. В

аддуктах монозамещенных галогеностаннатов *цис*-ослабление и *транс*-упрочнение связей также проявляются более заметно для алкильных заместителей, чем для фенильных (см. табл. 1, 3). Отчетливо сопоставимы масштабы изменений эффективных зарядов на атомах галогенов в *цис*- и *транс*-положениях относительно заместителя R, а также заселенностей их валентных p_π -орбиталей в результате введения заместителя. Соотношения абсолютных величин $\Delta\rho$ показывают (см. табл. 3), что эффект приращения отрицательного заряда на атомах галогена, т.е. *цис*-ослабления связи Sn—Hal в результате замещения, в 2–3 раза превосходит эффект *транс*-упрочнения. Из сравнения же соответствующих значений ΔN_{p_π} видно, что π -связи в моноалкилзамещенных аддуктах практически не участвуют в *цис*-ослаблении, тогда как эффект *транс*-упрочнения осуществляется с участием как σ -, так и π -связей. В большинстве соединений $R\text{SnHal}_3L_2$ *транс*-упрочнение связи Sn—Hal осуществляется лишь при отличном от нуля значении η , указывающем на возмущение π -системы атома галогена. При этом для хлорсодержащих аддуктов прослеживается тенденция к увеличению значений η , при которых наступает *транс*-упрочнение, с уменьшением донорной способности как заместителя R при заданном лиганде L, так и лиганда L при данном заместителе. Так, в аддукте $\text{PhSnCl}_3(\text{HMPT})_2$ *транс*-упрочнение возникает лишь при значениях η для соответствующего атома хлора, превышающих 6.7%, тогда как в аддукте $\text{EtSnCl}_3(\text{HMPT})_2$ оно имеет место уже при $\eta = 0$ и достигает 3% при $\eta = 4\%$. В то же время в аддукте $\text{EtSnCl}_3(\text{THF})_2$ *транс*-упрочнение возможно лишь при значениях $\eta > 7\%$. Несмотря на то, что абсолютная величина π -вклада в химическую связь в аддуктах олова невелика, отмеченная выше тенденция прослеживается достаточно четко.

В целом электронные эффекты замещения в структурно изученных аддуктах симбатны их структурным проявлениям, хотя в аддуктах монозамещенных хлоридов олова укорочение связи Sn—Cl в *транс*-положении к заместителю R очень мало и сравнимо с погрешностью эксперимента. Для соединения $(\text{MeNH}_3)_2\text{EtSnCl}_5$ рентгеноструктурный анализ не показал укорочения *транс*-связи Sn—Cl по сравнению с исходным незамещенным комплексом,¹⁹ в то же время абсолютная величина эффективного заряда на *транс*-лиганде уменьшается более чем на 5%, а соответствующий частотный сдвиг превышает 1 МГц. В спектрах ЯКР всех исследованных соединений частотные сдвиги на атомах хлора в *транс*-положении к заместителю существенно превышают погрешность измерения, и эффект *транс*-упрочнения уверенно выявляется по уменьшению величины эффективного заряда на соответствующем атоме хлора. Параметры ЯКР более чувствительны к влиянию заместителей, чем межатомные расстояния (см. табл. 3, 4); это, впрочем, естественно, поскольку влияние заместителей определяется электронными факторами, а параметры ЯКР непосредственно отражают изменение электронной плотности на исследуемом атоме.

Интересно сравнить перераспределение электронной плотности в аддуктах монозамещенных галогенидов олова для различного взаимного расположения лигандов L. Например, в табл. 1, 3 приведены данные для молекул *cis*- $\text{EtSnCl}_3(\text{DMSO})_2$ (**1**) и *trans*- $\text{PhSnCl}_3(\text{HMPT})_2$ (**2**), в которых сильные доноры L конкурируют по донорной способности с заместителями R. Видно, что *цис*-расположение лигандов DMSO в **1** уменьшает *цис*-ослабление связи Sn—Cl по сравнению с этилзамещенными аддуктами с более слабыми донорными лигандами L. При этом *транс*-упрочнение связи Sn—Cl, в согласии с рентгеноструктурными данными, сменяется *транс*-ослаблением; напротив, в молекуле **2** с *транс*-расположением лигандов HMPT, судя по сдвигу частот в спектре ЯКР, имеет место *транс*-упрочнение связи Sn—Cl, а *цис*-ослабление в **2** сильнее, чем в **1**, хотя фенильный за-

меститель является более слабо «влияющим» лигандом по сравнению с этильным заместителем.

Введение второго заместителя R и образование аддукта $R_2\text{SnHal}_2L_2$ аддитивно увеличивает эффект удлинения (ослабления) связи Sn—Hal. В результате он превышает 25, 40 и 50% соответственно в аддуктах диалкилзамещенных ди-хлоро-, дибromo- и диiodостаннатов и сопровождается удлинением связей Sn—Hal на $\sim 0.2 \text{ \AA}$. В то время как под влиянием фенильных заместителей связи Sn—Hal ослабляются в относительно меньшей степени, чем под влиянием алкильных заместителей, влияние различных алкильных групп на ослабление этих связей фактически одинаково, как видно из данных для $\text{Me}_2\text{SnBr}_2(\text{py})_2$, $\text{Et}_2\text{SnBr}_2(\text{py})_2$ и $\text{Bu}_2\text{SnBr}_2(\text{bipy})$ (см. табл. 4). Отсюда следует, что наблюдающиеся для аддуктов диалкилдибромостаннатов различия в *цис*-ослаблении связей Sn—Br от 22 до 41% обусловлены различием вкладов лигандов L в суммарный эффект *цис*-ослабления: $\text{THF} < \text{TMU} < \text{DMSO} \approx \text{py} \approx \text{bipy} < \text{HMPT}$.

При изучении аддуктов диалкил(фенил)диiodостаннатов обнаружено,^{12, 25} что ослабление связи Sn—I по сравнению с соответствующей связью в незамещенном аддукте сопровождается сильным ростом величины η на атомах иода. Такой рост наблюдается в пяти из шести изученных аддуктов (табл. 5) и означает, что валентные $5p_\pi$ -орбитали атомов иода при введении заместителей претерпевают возмущение, в результате которого разность заселенностей $\Delta N_{p_\pi} = N_{p_x} - N_{p_y}$ существенно возрастает. Для выяснения природы возмущения данные спектроскопии ЯКР для двух аддуктов были сопоставлены с данными РСА.²⁶

Как видно из табл. 5, наибольшее увеличение η при замещении двух атомов иода на группы R наблюдается для аддуктов $\text{Ph}_2\text{SnI}_2(\text{HMPT})_2$ (**3**) и $\text{Et}_2\text{SnI}_2(\text{DMSO})_2$ (**4**). Спектр ЯКР^{127I} аддукта **3** состоит из двух наборов линий, соответствующих двум кристаллографически неэквивалентным позициям атомов иода с близкими спектроскопическими параметрами. Введение фенильных групп приводит к удлинению связей Sn—I в среднем на $0.165 \text{ \AA}$ по сравнению с незамещенным структурно изученным аддуктом $\text{SnI}_4(\text{TPPO})_2$, который по спектральным характеристикам близок к $\text{SnI}_4(\text{HMPT})_2$ и структурно не изученному $\text{SnI}_4(\text{TMU})_2$ (см. табл. 2). Сопоставление заселенностей валентных орбиталей атомов иода в замещенных и незамещенных аддуктах (см. табл. 5) показывает, что замещение ведет к возрастанию заселенностей $5p_\sigma$ -орбиталей (N_{p_z}), являющемуся естественным следствием *цис*-ослабления связей Sn—I; последнее при этом сопровождается сильным увеличением разности заселенностей валентных $5p_\pi$ -орбиталей ($\Delta N_{p_\pi} = N_{p_x} - N_{p_y}$) от значения 0.019 в незамещенном аддукте $\text{SnI}_4(\text{TMU})_2$ до 0.060 в аддукте **3**.

Объяснить подобное возрастание η в последнем соединении можно, предположив наличие в его структуре вторичных невалентных меж- или внутримолекулярных контактов с участием атомов иода. Однако данные РСА этого предположения не подтверждают: существенные невалентные взаимодействия в аддукте **3** отсутствуют.²⁶

Структурное исследование кристалла аддукта **4**, в котором имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции атомов иода (судя по спектрам ЯКР, эти атомы имеют существенно разные электронные характеристики) показало, что координационным полиэдром атомов олова является октаэдр с *транс*-расположением этильных групп и *цис*-расположением молекул диметилсульфоксида (рис. 1, а). Молекулы DMSO разупорядочены в кристалле: в одной молекуле атом серы может занимать позиции по разные стороны плоскости O(1)C(5)C(6), в другой — разные позиции могут занимать как атомы серы, так и кислорода. В табл. 6 приведены длины связей и углы, относящиеся к преобладающей конфигурации молекулы аддукта. В структуре аддукта **4** обнаружены укороченные внутримолекулярные $(\text{S}(2) \cdots \text{O}(1) = 3.06 \text{ \AA}$, $\text{S}(1) \cdots \text{I}(1) = 4.11 \text{ \AA})$ и межмолеку-

Таблица 5. Параметры спектров ЯКР ^{127}I аддуктов $\text{R}_2\text{SnI}_2\text{L}_2$ и SnI_4L_2 при 77 К и характеристики связей $\text{Sn}-\text{I}$.²⁶

Соединение	e^2Qq_{zz}/h , МГц	a/e	η , %	Np_z	$\Delta Np_\pi = Np_x - Np_y$ ($Np_x = 2$)	$-\rho$, e	d , Å
<i>cis</i> - $\text{Et}_2\text{SnI}_2(\text{DMSO})_2$	409.1		39.1	1.798	0.046	0.752	2.941
	523.0		13.3	1.762	0.020	0.742	2.982
$\text{Ph}_2\text{SnI}_2(\text{DMSO})_2$	647.3		24.3	1.695	0.046	0.649	
	707.8		8.6	1.682	0.018	0.665	
<i>trans</i> - $\text{Et}_2\text{SnI}_2(\text{HMPT})_2$	467.9		6.5	1.791	0.009	0.782	3.016
<i>trans</i> - $\text{Ph}_2\text{SnI}_2(\text{HMPT})_2(\text{I})$ (II)	495.2		41.2	1.754	0.059	0.695	2.957
	504.1		41.2	1.750	0.060	0.689	2.938
<i>cis</i> - $\text{SnI}_4(\text{TMU})_2$	1048.0	a	1.9	1.540	0.006	0.534	
	1095.3	e	6.0	1.512	0.019	0.493	
<i>cis</i> - $\text{SnI}_4 \cdot \text{bipy}$		a					2.816
		e					2.788
$\text{Et}_2\text{SnI}_2(\text{py})_2$	504.35		25.7	1.761	0.038	0.723	
	542.1		8.8	1.757	0.014	0.742	
$\text{Ph}_2\text{SnI}_2(\text{py})_2$	630.03		18.9	1.708	0.035	0.673	

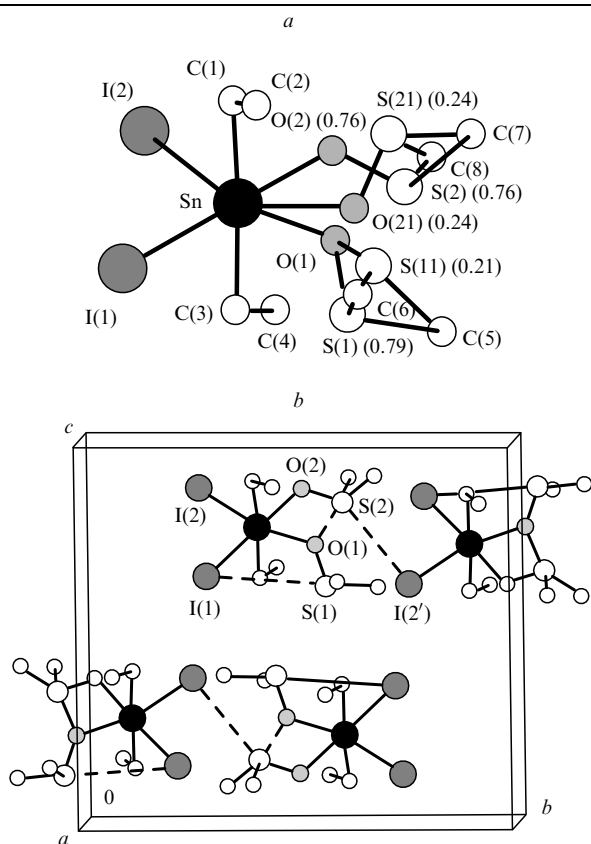
Примечание. Здесь и в других таблицах приняты обозначения: a — аксиальные, e — экваториальные атомы галогена; остальные обозначения см. в табл. 3.^a См. текст.

лярные ($\text{S}(2) \cdots \text{I}(2') = 3.79 \text{ Å}$) контакты (рис. 1, b). Таким образом, выясняется по крайней мере одна из причин, приводящих к возрастанию η (до 39.1%) в аддукте **4**.

На графике корреляции между эффективными зарядами на атомах иода и длинами связей $\text{Sn}-\text{I}$ (рис. 2) точка 7, соответствующая атому I(1) в аддукте **4**, максимально

отклоняется от корреляционной прямой. При построении этой корреляции эффективные заряды на атомах иода оценивались в предположении, что заселенность одной из его $5p_\pi$ -орбиталей (Np_x) равна двум;²⁶ полученная корреляционная прямая показывает, что это предположение допустимо для всех атомов иода в изученных аддуктах, кроме атома I(1) в соединении **4**. Чтобы точка 7 при тех же экспериментальных значениях QСС и η лежала на корреляционной прямой, значение эффективного заряда на атоме I(1) должно быть равно -0.690 e (см. табл. 5); тогда заселенности валентных орбиталей этого атома будут: $Np_z = 1.778$, $Np_x = 1.979$ и $Np_y = 1.933$. Отклонение точки 7 от обнаруженной корреляции служит косвенным указанием на то, что значение $Np_x = 2$ переоценивает величину π -электронной плотности на атоме I(1), участвующем в образовании вторичного контакта с атомом серы. Образование такого контакта предполагает перенос электронной плотности $\sim 0.042 \text{ e}$ с валентных $5p_\pi$ -орбиталей атома иода.

Для выявления возможной причины роста параметра асимметрии ГЭП в аддукте **3**, где укороченные контакты между атомами иода и другими атомами не обнаружены, проведен анализ вкладов заселенностей $5p$ -орбиталей атома иода в измеряемую величину η . Результаты показали, что несмотря на близость значений η на атомах иода в **3** и на атоме I(1) в **4**, разность $\Delta Np_\pi = Np_x - Np_y$ в первом случае больше, чем во втором. Как было сказано выше, алкильные заместители ослабляют связь $\text{Sn}-\text{Hal}$ сильнее, чем фениль-

**Рис. 1.** Строение аддукта $\text{Et}_2\text{SnI}_2(\text{DMSO})_2$.²⁶

a — схема строения молекулы $\text{Et}_2\text{SnI}_2(\text{DMSO})_2$, иллюстрирующая разупорядоченность позиций атомов в молекулах лиганда DMSO; в скобках приведены заселенности позиций атомов в кристалле; b — кристаллическая структура аддукта с указанием невалентных (пунктир) контактов; изображена преобладающая конфигурация аддукта.

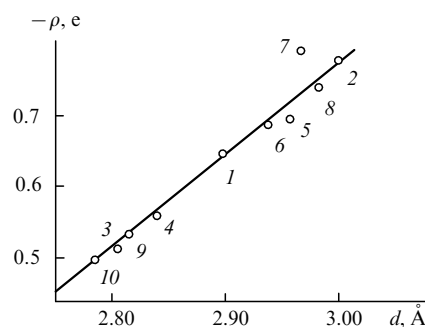
**Рис. 2.** Корреляция между эффективными зарядами на атомах иода ($-\rho$) и межатомными расстояниями $\text{Sn}-\text{I}$ (d);¹² 1 — $\text{EtSnI}_3(\text{HMPT})_2$, 2 — $\text{Et}_2\text{SnI}_2(\text{HMPT})_2$, 3 — $\text{EtSnI}_4(\text{Ph}_2\text{SO})$, 4 — $\text{EtSnI}_3(\text{Ph}_2\text{SO})_2$, 5, 6 — $\text{Ph}_2\text{SnI}_2(\text{HMPT})_2$, 7, 8 — $\text{Et}_2\text{SnI}_2(\text{DMSO})_2$, 9, 10 — $\text{SnI}_4(\text{TMU})_2$.

Таблица 6. Межатомные расстояния (d) и валентные углы (α) в аддукте **4**.²⁶

Связь	d , Å	Угол	α , град	Угол	α , град
Sn—I(1)	2.982(1)	I(1)—Sn—I(2)	100.40(4)	O(1)—Sn—O(2)	80.2(3)
Sn—I(2)	2.941(1)	I(1)—Sn—O(1)	95.4(2)	O(1)—Sn—C(1)	88.9(3)
Sn—O(1)	2.220(6)	I(1)—Sn—O(2)	173.9(2)	O(1)—Sn—C(3)	92.0(4)
Sn—O(2)	2.253(8)	I(1)—Sn—C(1)	90.7(3)	O(2)—Sn—C(1)	85.0(4)
Sn—O(21)	2.16(2)	I(1)—Sn—C(3)	84.6(3)	O(2)—Sn—C(3)	99.7(4)
Sn—C(1)	2.164(10)	I(2)—Sn—O(1)	163.9(2)	C(1)—Sn—C(3)	175.3(4)
Sn—C(2)	2.174(10)	I(2)—Sn—O(2)	83.8(2)		
		I(2)—Sn—C(1)	87.7(3)		
		I(2)—Sn—C(3)	92.7(3)		

ные, создавая более высокую заселенность $5p_{\sigma}$ -орбиталей иода. При фиксированном значении $\Delta Np_{\pi} = Np_x - Np_y$ увеличение σ -электронной плотности на атоме иода (Np_z) приводит к резкому росту измеряемой величины η (рис. 3), т.е. рост *цис*-ослабления связи Sn—I в результате замещения приводит при заданном значении ΔNp_{π} к увеличению параметра асимметрии η и к возрастанию вклада в величину η валентных $5p_{\sigma}$ -орбиталей иода. Действительно, в **4** величина η на атоме I(1), близкая к значениям η в **3**, достигается при меньшей разности заселенностей $5p_{\pi}$ -орбиталей атома иода, так как приращение σ -электронной плотности на этом атоме под влиянием алкильного заместителя больше, чем под влиянием фенильного.

Таким образом, возрастание η в аддукте **4** (см. табл. 5) обусловлено совместным действием двух факторов — вкладом $5p_{\sigma}$ -орбитали иода, заселенность которой возрастает в результате замещения, и образованием укороченных контактов I...S, ответственных за увеличение ΔNp_{π} . Что касается аддукта **3**, то в нем возрастание ΔNp_{π} может быть обусловлено π — π -взаимодействием атомов иода с фенильными кольцами. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что в диалкилзамещенном аналоге **3** — аддукте $\text{Et}_2\text{SnI}_2(\text{HMPT})_2$, не содержащем циклических фрагментов в составе заместителей или лигандов, — присутствие алкильных групп не вызывает роста ΔNp_{π} и, следовательно, увеличения параметра асимметрии. Замена же этильных заместителей на фенильные существенно отражается на спектральных параметрах ЯКР ^{127}I , но не сопровождается структурными проявлениями, достаточными для обнаруже-

ния их методом РСА. Это один из немногих примеров, когда с помощью ЯКР регистрируются электронные эффекты, структурные проявления которых лежат ниже точности рентгеновского эксперимента. Другим примером являются эффекты *транс*-упрочнения, о которых говорилось выше. Точность их обнаружения в рентгеновском эксперименте сравнима с величинами стандартных отклонений в длинах связей, тогда как соответствующие изменения параметров ЯКР заметно превышают погрешность измерения. Следует, однако, отметить, что известно достаточно большое число систем, в которых π — π -взаимодействия надежно регистрируются методами РСА. Например, π — π -взаимодействия между атомами иода и фенильными кольцами были обнаружены с помощью РСА в нескольких солях имидазопиридина.²⁷

Количественные сопоставления данных спектроскопии ЯКР и РСА представляются весьма полезными и эффективными: они помогают уточнить существующие представления об электронных эффектах замещения в галогенсодержащих аддуктах и комплексах олова(IV) и дополнить их сведениями об относительной роли σ - и π -электронных систем в перераспределении электронной плотности.

III. Электронные характеристики связей М—Hal в шести- и пятикоординированных аддуктах тетрагалоидов олова(IV); аналогии и различия

В настоящем разделе обсужден характер изменения химических связей М—Hal в аддуктах тетрагалогенидов олова(IV) при изменении координационного числа центрального атома. Данные об электронной реорганизации аддукта в результате изменения его геометрии в литературе довольно скудны, особенно для соединений кремния и германия. Литература по исследованию методом ЯКР ^{35}Cl шести- и пятикоординированных аддуктов тетрагалоидов олова более обширна. Однако существование шестикоординированных аддуктов олова(IV) в виде *цис*- и *транс*-изомеров затрудняло сравнительное исследование электронных характеристик связей в указанных соединениях, поскольку отсутствовал надежный спектроскопический критерий изомерии аддуктов и отнесения частот в спектрах ЯКР ^{35}Cl к аксиальным и экваториальным атомам хлора в *цис*-изомерах.

Псевдооктаэдрические аддукты SnCl_4L_2 изучали методом ЯКР особенно интенсивно. Исследователи уделяли внимание их строению,^{28–34} распределению заряда во фрагменте акцептора,^{33–39} сопоставлению на основе спектральных данных донорной способности лигандов и прочности образующихся аддуктов,⁴⁰ проблеме идентификации изомеров по спектрам ЯКР.^{40–42} Библиографию публикаций по этим вопросам с 1980 г. до начала 90-х годов можно найти в обзоре⁴³.

При исследовании изомерии псевдооктаэдрических аддуктов тетрагалоидов олова отмечено,⁴⁰ что расщепление в спектрах ЯКР *цис*-изомеров (т.е. различие между частотами

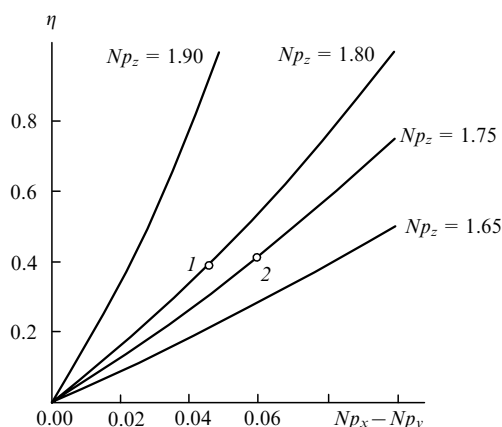


Рис. 3. Экспериментальные значения параметра асимметрии ГЭП (η) в зависимости от разности заселенностей валентных π -орбиталей ($Np_x - Np_y$) при различных значениях заселенностей (Np_z) валентных σ -орбиталей атома;²⁶ точка 1 соответствует точке 7 и точка 2 — точкам 5, 6 на рис. 2.

экваториальных и аксиальных атомов хлора) не может служить надежным критерием изомерии, поскольку оно уменьшается с ростом донорной способности лигандов L. Для прочных аддуктов это затрудняет идентификацию *цис*- и *транс*-изомеров по спектрам ЯКР. Трудности отнесения возрастают, если для *транс*-изомеров велик вклад поля кристалла, приводящий к росту расщеплений в спектрах ЯКР и маскирующий их отличие от спектров *цис*-изомеров. Температурные зависимости частот ЯКР аксиальных и экваториальных атомов хлора в таких случаях не всегда проясняют картину.^{41,42} Отнесение резонансных частот ЯКР к экваториальным и аксиальным атомам хлора в случае изомеров с установленной *цис*-конфигурацией также не является очевидным. Среди сравнительно небольшого числа структурно изученных *цис*-изомеров аддукты, в которых экваториальные связи длиннее аксиальных, встречались почти так же часто, как те, в которых длиннее аксиальные связи. Исходя из предположения о том, что частоты в спектрах ЯКР ³⁵Cl линейного фрагмента Cl—Sn—Cl как в *транс*-, так и в *цис*-изомерах близки, если донорные свойства лигандов L близки, в работе⁴⁰ был проведен анализ спектров ЯКР большого числа аддуктов SnCl₄L₂. В результате к линейным фрагментам Cl—Sn—L были ошибочно отнесены более высокие значения частот в спектрах ЯКР ³⁵Cl *цис*-изомеров.

Таким образом, из обширного экспериментального материала следует, что ни мультиплетность или частотные расщепления спектров, ни температурные зависимости частот ЯКР не могут служить надежными критериями определения типа изомера. Из соображений симметрии, однако, вытекает, что таковыми могут быть параметры асимметрии ГЭП для аксиальных и экваториальных атомов хлора, хотя наличие у ядра ³⁵Cl со спином $I = 3/2$ лишь двух вырожденных квадрупольных уровней и одной частоты перехода не позволяет одновременно определить QCS и η без дополнительных экспериментов. Проведение экспериментов по Зееман-анализу монокристаллов было бы чрезвычайно сложным и трудоемким, учитывая продолжительность каждого эксперимента и трудности, связанные с выращиванием монокристаллов аддуктов тетрахлоридов олова, большинство из которых гигроскопичны.

Авторами работы⁸ предприняты попытки определить значения η на ядрах атомов хлора в порошковых образцах, для чего был модифицирован подход,³ основанный на Фурье-анализе спектра медленных биений огибающей квадрупольного спинного эха во внешнем магнитном поле. В эксперименте, проводившемся с использованием схемы спектрометр ЯКР ↔ программатор и аналого-цифровой преобразователь (АЦП) → накопитель → компьютер, использовали программатор и АЦП, адаптированные к ламповым уровням сигналов импульсного спектрометра ЯКР и осуществляющие связь с накопителем и компьютером. Вместо преобразования Фурье, обычно используемого в спектроскопии ЯМР, производили разложение сигнала на гармоники и путем численного интегрирования находили коэффициенты разложения Фурье. Это повышало точность анализа спектра, причем его время оставалось короче времени накопления. Программа преобразования Фурье позволяла представить в графическом виде как накопленный спектр биений, так и результат его разложения на гармоники, что обеспечивало наглядную документацию результатов, давая возможность отслеживать изменения, в том числе связанные с ошибкой эксперимента. В результате точность определения η даже на относительно слабых сигналах ядер ³⁵Cl была достаточно высокой.

Последующие измерения η для большого числа *цис*- и *транс*-изомеров аддуктов SnCl₄L₂ показали,¹¹ что по величинам параметров асимметрии ГЭП действительно можно идентифицировать изомеры (табл. 7, 8). Так, для аксиальных атомов хлора в *цис*-изомерах значения η были равны нулю или отличались от нуля на несколько процентов, характеризующих вклад в η поля кристалла. Для экваториальных же атомов хлора обоих изомеров значения η были существенно выше и изменялись вблизи 10%.

Для сравнения в табл. 7, 8 включены данные, полученные для нескольких шестикоординированных аддуктов с помощью Зееман-анализа монокристаллов при температурах 297, 293 и 235 К.^{44–46} Сопоставление этих данных с данными для порошковых образцов показывает, что найденные обоими методами значения орбитальных заселенностей и эффективных зарядов на атомах хлора хорошо согласуются.

Таблица 7. Параметры спектров ЯКР ³⁵Cl *транс*-изомеров шестикоординированных аддуктов тетрахлорида олова при 77 К и характеристики связей M—Cl.⁹

L	ν , МГц	η , %	e^2Qq_{zz}/h , МГц	$N\rho_\sigma$	$\Delta N\rho_\pi$	$-\rho$, e	$ \sum\rho $, e
Diox	19.41	6.1 ± 1.5	38.80	1.639	0.014	0.625	2.500
DMF	17.77	5.7 ± 1.0	35.52	1.670	0.012	0.658	2.632
TMU	18.36	8.4 ± 0.5	36.68	1.656	0.019	0.637	2.568
	18.16	6.7 ± 1.9	36.29	1.662	0.015	0.647	
THF	19.39	15.8 ± 3.0	38.62	1.628	0.037	0.591	2.426
	19.25	13.4 ± 1.1	38.38	1.634	0.031	0.603	
	18.91	12.2 ± 1.1	37.73	1.641	0.028	0.613	
	18.54	12.8 ± 1.2	36.98	1.648	0.029	0.619	
DEE	19.44	13.6 ± 3.1	38.76	1.630	0.032	0.598	2.390
	19.47	13.6 ± 3.1	38.82	1.629	0.032	0.597	
	19.341 ^a	11.4	38.600				
	19.440 ^a	11.6	38.793				
HMPT	17.77	10.8 ± 2.1	35.47	1.665	0.023	0.642	2.558
	18.04	10.4 ± 1.4	36.02	1.660	0.023	0.637	
py	17.76	15.4 ± 2.6	35.38	1.660	0.033	0.627	2.512
	17.64	15.4 ± 2.6	35.14	1.662	0.033	0.629	
DBS	18.48	15.2 ± 4.1	36.81	1.647	0.034	0.613	2.464
	18.18	15.5 ± 3.4	36.22	1.653	0.034	0.619	
асас	19.94(2)	5.5 ± 0.9	39.86	1.630	0.013	0.617	2.493
	19.48	5.2 ± 1.0	38.94	1.639	0.012	0.627	
	18.28	10.5 ± 2.1	36.49	1.655	0.023	0.632	

Примечание. Приняты следующие обозначения: Diox — диоксан, DEE — диэтиловый эфир, DBS — дибензилсульфид, асас — ацетилацетон; $|\sum\rho|$ — суммарный эффективный заряд на атомах хлора в аддукте. ^a Данные Зееман-анализа монокристалла при 235 К.⁴⁴

Таблица 8. Параметры спектров ЯКР ^{35}Cl *цис*-изомеров шестикординированных аддуктов тетрахлорида олова при 77 К и характеристики связей М—Cl.⁹

L	a/e	ν , МГц	η , %	e^2Qq_{zz}/h , МГц	$N\rho_\sigma$	$\Delta N\rho_\pi$	$-\rho$, e	$ \sum \rho $, e
POCl_3	a	21.13	2.3 ± 0.5	42.26	1.612	0.006	0.606	2.425
	e	19.79	11.1 ± 2.0	39.50	1.627	0.027	0.600	
	e	19.03	11.7 ± 2.4	37.97	1.640	0.027	0.613	
	a ^a	20.924	1.2 ± 0.1	41.847	1.617	0.003	0.614	2.475
	e ^a	19.093	8.8 ± 0.4	38.134	1.642	0.020	0.622	
	e ^a	18.852	9.2 ± 0.1	37.651	1.646	0.021	0.625	
$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$	a	22.05	4.8 ± 1.6	44.08	1.592	0.013	0.579	2.351
	a	21.87	5.6 ± 1.6	43.72	1.594	0.015	0.579	
	e	19.77	12.8 ± 3.0	39.43	1.625	0.031	0.594	
	e	18.49	19.6 ± 2.1	36.74	1.643	0.044	0.599	
Me_2O^b	a	20.287	2.7	40.569	1.627	0.007	0.620	2.520
	e	18.807	4.9	37.600	1.651	0.011	0.640	
MeCN	a	20.67	5.6 ± 1.5	41.32	1.616	0.014	0.602	2.477
	a	19.87	3.4 ± 1.5	39.73	1.643	0.008	0.635	
	e	19.59	7.3 ± 2.2	39.14	1.634	0.017	0.617	
	e	19.20	7.8 ± 2.2	38.36	1.641	0.018	0.623	2.504
	a ^c	20.466	3.1	40.93	1.623	0.008	0.615	
	a ^c	19.752	2.5	39.45	1.637	0.006	0.631	
	e ^c	19.513	5.3	39.01	1.638	0.013	0.625	
Bu^tCN^c	e ^c	19.207	4.9	38.40	1.644	0.011	0.633	2.523
	a	20.039	2.8	40.07	1.632	0.007	0.625	
	a	19.426	1.3	38.85	1.644	0.003	0.641	
	e	18.981	7.8	37.92	1.645	0.018	0.627	
	e	18.859	8.1	37.68	1.648	0.018	0.630	
Me_2CO	a	20.09	1.2 ± 0.8	40.17	1.632	0.003	0.629	2.524
	a	19.48	1.2 ± 0.8	38.96	1.644	0.003	0.641	
	e	19.43	7.3 ± 1.3	38.82	1.637	0.017	0.620	
	e	18.84	6.6 ± 1.2	37.65	1.649	0.015	0.634	
MeOH	a	20.32	2.1 ± 0.4	40.64	1.627	0.005	0.622	2.525
	a	19.87	3.1 ± 0.5	39.73	1.634	0.0075	0.627	
	e	17.87	13.1 ± 1.5	35.63	1.661	0.028	0.633	
	e	17.50	12.2 ± 0.1	34.91	1.669	0.026	0.643	
EtOH	a	20.57	3.8 ± 1.5	41.13	1.620	0.009	0.611	2.455
	a	20.12	3.9 ± 1.2	40.23	1.629	0.010	0.619	
	e	17.75	19.4 ± 3.5	35.27	1.657	0.042	0.615	
	e	17.50	23.2 ± 3.2	34.69	1.659	0.049	0.610	
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{CN})_2$	a	20.30	1.8 ± 0.5	40.60	1.623	0.004	0.623	2.502
	e	19.06	7.1 ± 1.8	38.08	1.644	0.016	0.628	
SeOCl_2^a	a	17.030	39.5 ± 0.2	33.219	1.657	0.080	0.577	2.394
	e	19.551	6.9 ± 0.3	39.069	1.636	0.016	0.620	
$\text{BrCH}_2\text{COOMe}$	a	21.91	1.7 ± 0.5	43.82	1.598	0.005	0.598	2.480
	a	18.57	1.7 ± 0.5	37.14	1.660	0.004	0.660	
	e	19.59(2)	9.0 ± 1.6	39.13	1.632	0.021	0.611	
$\text{ClCH}_2\text{COOMe}$	a	21.82	1.1 ± 0.5	43.64	1.601	0.003	0.601	2.487
	a	18.53	1.7 ± 0.5	37.06	1.660	0.004	0.660	
	e	19.51(2)	9.0 ± 0.8	38.97	1.634	0.021	0.613	

Данные Зееман-анализа монокристаллов: ^a при 297 К (см.⁴⁵); ^b при 293 К (см.⁴⁴); ^c при 235 К (см.⁴⁶).

Измерение η на порошковых образцах привело к существенному упрощению и сокращению времени эксперимента. Серьезным преимуществом этого метода является возможность избежать длительной и трудоемкой процедуры выращивания монокристаллов больших размеров, необходимых для Зееман-анализа спектров ЯКР.

Определение полного набора спектральных параметров ЯКР (частот резонансного перехода ν , значений QCS и η) для большого числа аддуктов, ставшее возможным благодаря использованию порошковых образцов, выявило закономерности (рис. 4), позволившие в дальнейшем идентифицировать *цис*- и *транс*-изомеры ряда структурно не изученных аддуктов только на основе измерения частот в спектрах ЯКР.¹⁰

Частоты ЯКР аксиальных атомов хлора в *цис*-изомерах всех без исключения исследованных аддуктов¹⁰ оказались выше, а σ -электронная плотность на этих атомах соответственно ниже, чем на экваториальных атомах хлора. При этом диапазоны частот, в которых расположены сигналы ядер ^{35}Cl экваториальных и аксиальных атомов хлора, практически не перекрывались, так что для *цис*-изомеров соответствующие частоты (МГц) располагались в интервалах $17.5 < \nu_e < 19.8 < \nu_a < 22.0$, в то время как для *транс*-изомеров — в интервале $17.2 < \nu_e < 19.4$. При этом эффективные заряды на атомах хлора оказались практически не чувствительными к характеру изомерии аддуктов, поскольку их значения на аксиальных и экваториальных атомах хлора в изомерах обоих типов были примерно одинаковы (см. табл. 7, 8).

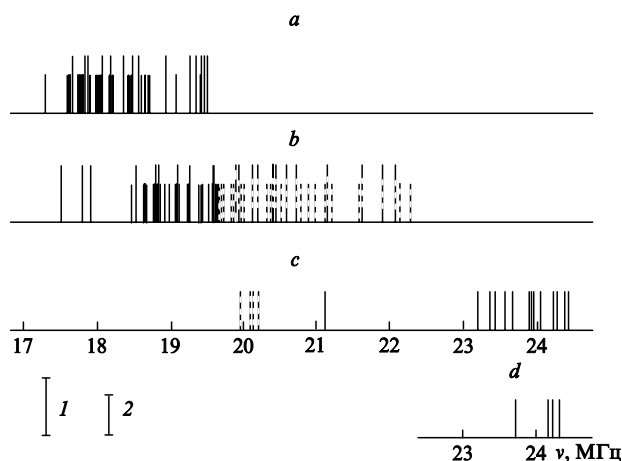


Рис. 4. Штрих-диаграммы частот в спектрах ЯКР ^{35}Cl псевдооктаэдрических аддуктов: *trans*- SnCl_4L_2 (a), *cis*- SnCl_4L_2 (b), тригонально-бипирамидальных аддуктов SnCl_4L (c) и исходного тетрахлорида олова (d). Значения частот аддуктов с измеренными (1) и с неизвестными (2) значениями ν ; штриховые линии — частоты аксиальных, сплошные — экваториальных атомов хлора.

Результаты работы¹⁰ свидетельствуют о том, что отличительным признаком *цис*-изомера аддукта SnCl_4L_2 является присутствие в его спектре ЯКР ^{35}Cl линий на частотах выше 19.8 МГц, которые должны быть отнесены к аксиальным фрагментам $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$. Среди проанализированных соединений более 80% *транс*-изомеров имели средние значения частот в спектрах ЯКР ниже 18.3 МГц, тогда как в 80% спектров ЯКР *цис*-изомеров средние частоты превышали 19.3 МГц. Однако следует подчеркнуть, что речь здесь идет о характере распределения электронной плотности в молекулярных аддуктах, в которых каждый атом хлора связан только с одним (центральным) атомом и не участвует в дополнительных меж- или внутримолекулярных взаимодействиях.

Результаты PCA таких соединений находятся в согласии с выводами, основанными на данных спектроскопии ЯКР: аксиальные связи $\text{Sn}-\text{Cl}$ в них короче, чем экваториальные. Понятно, что при участии, например, аксиального атома хлора фрагмента акцептора в дополнительных (меж- или внутримолекулярных) взаимодействиях, как это происходит в аддукте $\text{SnCl}_4(\text{SeOCl}_2)_2$,⁴⁵ параметр асимметрии на этом атоме возрастает, соответствующая частота в спектре ЯКР понижается, и относительное расположение частот, как и соотношение длин аксиальных и экваториальных связей $\text{Sn}-\text{Cl}$, может оказаться инвертированным (см. табл. 8).

Установленные для изомеров хлорсодержащих аддуктов спектральные закономерности не универсальны. В спектрах ЯКР аддуктов тетрабромидов и тетраиодидов олова соотношения частот между экваториальными и аксиальными атомами галогена были иными, поскольку для этих аддуктов меняется соотношение между донорными (акцепторными) свойствами лигандов L и галогенов, а влияние кристаллического поля заметно меньше по сравнению с влиянием собственных валентных орбиталей. Сказанное можно проиллюстрировать результатами исследования шестикоординированных аддуктов SnBr_4L_2 .²³ Несмотря на то, что в спектрах ЯКР ^{81}Br *цис*-изомеров исследованных аддуктов частоты экваториальных и аксиальных атомов брома тоже практически не перекрываются (табл. 9), частотные диапазоны для этих атомов инвертированы по отношению к частотным диапазонам в спектрах ЯКР аналогичных хлороаддуктов, т.е. частоты ЯКР ^{81}Br аксиальных атомов брома всех *цис*-изомеров ниже частот экваториальных атомов брома: $112 < \nu_a < 126$ МГц; $128 < \nu_e < 142$ МГц. В согласии с данными ЯКР все имеющиеся результаты струк-

Таблица 9. Частоты ЯКР ^{81}Br в спектрах изомеров шестикоординированных аддуктов тетрабромида олова при 77 К.²³

L	ν , МГц	L	a/e	ν , МГц
<i>транс</i> -Изомеры		<i>цис</i> -Изомеры		
TMU	125.30(2)	bipy	a	119.07
	123.68		a	118.67
	123.47		e	128.78
DMF	124.57	NC(CH ₂) ₄ CN	a	130.95(2)
	122.18			
DPF	125.22			
	124.72	DESО	e	141.29
DBS	127.63			
	127.18			
Diox	136.20	DPSO	a	118.24
	122.66			
2,3-Меру	119.54(2)			
	117.26	DMSO	e	127.07
	115.74			
TPPO	127.91			
	121.14	CH ₃ OH	a	118.17
HMPT	127.73			
	135.31			
Et ₂ O	135.58	C ₂ H ₅ OH	a	120.90
	135.82			
Me ₂ O	136.47			
	136.72	(C ₂ H ₅ Ph) ₂ CO	e	125.75
	137.27			
THF	128.28			
	131.26	(C ₂ H ₅ Ph) ₂ CO	a	113.83(2)
	134.30			
	135.93			
			e	140.46
				141.44
				112.57
				133.62

Примечание. Приняты следующие обозначения: DPF — дифенилформамид; DESO — диэтилсульфоксид; в скобках приведены относительные интенсивности резонансных линий.

турных исследований аддуктов *cis*- SnBr_4L_2 показывают удлинение аксиальных связей $\text{Sn}-\text{Br}$ по сравнению с экваториальными.²³ Область частот в спектрах ЯКР ^{81}Br *транс*-изомеров относительно более широкая, чем для хлороаддуктов, и охватывает почти весь диапазон частот ($\nu_e + \nu_a$) для *цис*-изомеров: $115 < \nu_e < 138$ МГц. Частотные диапазоны спектров ЯКР *цис*- и *транс*-изомеров бромсодержащих аддуктов SnBr_4L_2 перекрываются, поэтому для определения типа изомера аддукта по спектрам ЯКР необходимо измерение (в отличие от хлорсодержащих аддуктов) параметров асимметрии ГЭП на атомах брома. Относительное расположение сигналов экваториальных и аксиальных атомов брома на шкале частот свидетельствует об определяющей роли электронного влияния лигандов в перераспределении электронной плотности в *цис*- и *транс*-изомерах аддуктов SnBr_4L_2 .

В целом результаты исследований изомеров шестикоординированных аддуктов SnHal_4L_2 методом ЯКР показали,^{9, 11, 18, 23} что измерение параметров асимметрии ГЭП, дополненное анализом сдвигов, расщеплений и температурных зависимостей частот, дает возможность определить тип изомера аддуктов по спектрам ЯКР, даже если в последних наблюдается сложный характер сдвигов и расщеплений частот. Сдвиги средних значений частот атомов галогена в аддуктах относительно частот в спектрах ЯКР исходного SnHal_4 характеризуют прочность образовавшихся аддуктов, если полагать, что рост суммарной величины σ -электронной плотности на атомах галогена акцептора обусловлен главным образом внутримолекулярными электронными эффектами, в то время как вклад поля кристалла в изменение спектральных параметров существенно меньше.

Таблица 10. Параметры спектров ЯКР ^{35}Cl пятикоординированных аддуктов тетрахлорида олова при 77 К и характеристики связей $\text{M}-\text{Cl}$.⁹

L	a/e	ν , МГц	η , %	Np_σ	ΔNp_π	$-\rho$, e	$ \sum \rho $, e
MeNO_2	e	24.39	10.6 ± 0.7	1.540	0.031	0.509	2.145
	e	24.26	14.0 ± 1.2	1.537	0.041	0.496	
	e	24.01	8.4 ± 0.4	1.550	0.025	0.525	
	a	20.21	4.5 ± 0.6	1.626	0.011	0.615	
$4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	e	23.34	14.2 ± 1.0	1.555	0.040	0.515	2.192
	e	23.89(2)	9.6 ± 1.0	1.551	0.028	0.523	
	a	19.91	1.5 ± 0.5	1.635	0.004	0.631	
	e	23.85	12.0 ± 1.0	1.548	0.035	0.513	
PhOMe	e	23.66	9.2 ± 1.0	1.556	0.026	0.530	2.189
	e	23.39	13.3 ± 1.0	1.555	0.038	0.517	
	a	20.18	0.9 ± 0.5	1.631	0.002	0.629	
	e	23.90	13.0 ± 3.0	1.546	0.038	0.508	
$2,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OMe}$	e	23.56	12.5 ± 3.0	1.553	0.036	0.517	2.192
	e	23.19	10.5 ± 3.0	1.563	0.030	0.533	
	a	20.11	0.0	1.634	0.0	0.634	
	e	24.22	5.5 ± 2.0	1.551	0.016	0.535	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{COCl}$	e	21.38(2)	4.6 ± 1.5	1.548	0.014	0.534	2.205
	a	21.04	0.9 ± 0.5	1.604	0.002	0.602	
SnCl_4^a		24.30	2.9 ± 0.5	< 1.557	> 0.02	< 0.54	< 2.15
		24.23	2.9 ± 0.5				
		24.14	2.9 ± 0.5				
		23.72	2.9 ± 0.5				

^a Данные для исходного тетрахлорида взяты из работы ⁴⁷.

Параметры спектров ЯКР ^{35}Cl тригонально-бипирамидальных аддуктов олова(IV) с координационным числом 5, которые содержат триплет от экваториальных атомов хлора в области частот, близких к частотам исходного тетрахлорида, и синглет от аксиальных атомов, смещенный в низкочастотную область, приведены в табл. 10. Они существенно отличаются от параметров спектров псевдооктаэдрических аддуктов (см. табл. 7, 8). Заряд с лигандов L в таких аддуктах переносится в основном на аксиальные атомы хлора.

В тригонально-бипирамидальных аддуктах, как и в псевдооктаэдрических, значения параметров асимметрии на экваториальных атомах хлора выше, чем на аксиальных, причем пределы изменения η для экваториальных атомов хлора в аддуктах обоих типов близки. Соответственно близки и значения разности заселенностей их валентных $3p_\pi$ -орбиталей. Главное различие между аддуктами двух типов состоит в заселенностях $3p_\sigma$ -орбиталей экваториальных атомов хлора. Для тригонально-бипирамидальных аддуктов их абсолютные значения в среднем на 0.1 меньше, чем для псевдооктаэдрических, а спектральные и электронные характеристики аксиальных связей $\text{Sn}-\text{Cl}$ незначительно отличаются друг от друга. Как видно из табл. 7, 8, 10, суммарные значения эффективных зарядов на атомах хлора ($|\sum \rho|$) в октаэдрических аддуктах существенно больше, чем в исходном тетрахлориде SnCl_4 , а для тригонально-бипирамидальных аддуктов разность соответствующих величин незначительна. Это подтверждает принятое представление об относительно большей степени переноса заряда в октаэдрических аддуктах. Данные ЯКР при этом указывают на несколько более высокую в среднем суммарную величину σ -электронной плотности на атомах хлора в *транс*-изомерах псевдооктаэдрических аддуктов по сравнению с *цис*-изомерами.

IV. Пяти- и шестикоординированные аддукты тетрахлоридов кремния и германия

Параметры спектров ЯКР ^{35}Cl аддуктов MCl_4L ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) и сравнительные характеристики связей $\text{M}-\text{Cl}$ приведены в табл. 11. Отчетливо прослеживается аналогия между струк-

турами спектров этих соединений и соединений олова: спектры ЯКР аддуктов всех трех элементов содержат триплет от экваториальных атомов хлора с небольшим сдвигом относительно частот исходного тетрахлорида MCl_4 и низкочастотный синглет от аксиального атома хлора. Однако электронные характеристики экваториальных связей $\text{M}-\text{Hal}$ в аддуктах с различными центральными атомами M значительно различаются. Так, значения η на экваториальных атомах хлора заметно возрастают в ряду $\text{Sn} < \text{Ge} < \text{Si}$. В спектрах ЯКР ^{35}Cl аддуктов кремния помимо повышенных значений η на экваториальных атомах хлора обращает на себя внимание значительное понижение частот по сравнению как с SiCl_4 , так и с аддуктами германия и олова. Такое понижение можно объяснить увеличением π -компоненты связей $\text{Si}-\text{Cl}$. Участие $3p_\pi$ -орбиталей атома хлора в химической связи приводит к уменьшению заселенностей их $3p_\pi$ - и $3p_\sigma$ -орбиталей, входящих в уравнение (1) с разными знаками. Естественно, что U_p при этом будет меньше, а частота в спектрах ЯКР — более низкой, чем когда связи $\text{M}-\text{Cl}$ имеют чистый σ -характер.

В последнем случае величина $e^2 Q q_{zz} / h$ является мерой электронной заселенности валентных $3p_\sigma$ -орбиталей атомов хлора.

Очевидно, что нельзя дать независимую оценку σ - и π -характера связей $\text{M}-\text{Cl}$, т.е. определить три величины σ , π_x и π_y из двух уравнений (1) и (2). Однако возможна ситуация, когда существуют геометрические условия для взаимодействия атома M лишь с одной p_π -орбиталью атома хлора ($3p_x$), тогда как заселенность другой p_π -орбитали ($3p_y$) не изменяется ($Np_y = 2$). Обозначив $\pi_x = \pi$, получим уравнение (2) в виде:

$$\eta = \frac{3\pi}{2U_p}, \quad (5)$$

так что величина η становится мерой π -характера связи $\text{M}-\text{Cl}$. С помощью уравнений (1) и (5) можно оценить два параметра — σ и π . Подобная ситуация реализуется в тригонально-бипирамидальных аддуктах MCl_4L . Проведенные для них оценки σ - и π -характера связей $\text{M}-\text{Cl}$ (см. табл. 11) показывают, что относительное понижение частот

Таблица 11. Параметры спектров ЯКР ^{35}Cl пятикоординированных аддуктов тетрахлоридов кремния и германия при 77 К и характеристики связей $\text{M}-\text{Cl}$.⁴⁷

Соединение	a/e	ν , МГц	η , %	e^2Qq_{zz}/h , МГц	Np_σ	ΔNp_π	$-\rho$, e	$ \sum \rho $, e
$\text{SiCl}_4 \cdot \text{Me}_3\text{N}$	e	21.50	42.1 ± 7.2	41.78	1.566	0.107	0.459	2.081
	e	21.30(2)	36.6 ± 4.0	41.68	1.574	0.093	0.481	
	a	18.86	1.7 ± 0.5	37.77	1.654	0.004	0.650	
$\text{SiCl}_4 \cdot \text{TMU}^a$	e	21.65	43.1 ± 4.1	42.02	1.562	0.110	0.452	2.248
	e	21.16	38.8 ± 2.6	41.30	1.575	0.097	0.478	
	a	18.45	7.5 ± 2.0	36.86	1.656	0.017	0.639	
	a	17.34	1.7 ± 0.5	34.68	1.682	0.003	0.679	
SiCl_4		20.464	2.9 ± 0.5	40.77	< 1.59	> 0.07	< 0.52	< 2.08
		20.415	2.9 ± 0.5					
		20.408	2.9 ± 0.5					
		20.273	2.2 ± 0.5					
$\text{GeCl}_4 \cdot \text{Me}_3\text{N}$	e	24.83(2)	25.3 ± 3.9	48.92	1.516	0.075	0.441	1.948
	e	24.66	24.1 ± 3.3	48.85	1.519	0.071	0.448	
	a	20.59	2.0 ± 0.9	41.17	1.623	0.005	0.618	
$\text{GeCl}_4 \cdot \text{TMU}$	e	25.09	26.4 ± 5.0	49.06	1.510	0.079	0.431	1.914
	e	24.86	25.3 ± 4.2	49.19	1.514	0.076	0.438	
	e	24.34	27.0 ± 3.8	48.10	1.522	0.079	0.443	
	a	20.67	5.6 ± 1.0	41.33	1.616	0.014	0.602	
$\text{GeCl}_4 \cdot \text{HMPA}$	e	24.92	31.8 ± 5.0	49.02	1.506	0.095	0.411	1.890
	e	24.66	28.0 ± 4.3	48.69	1.515	0.083	0.432	
	e	24.57	28.0 ± 4.3	48.51	1.516	0.083	0.433	
	a	20.53	3.4 ± 0.5	41.05	1.622	0.008	0.614	
GeCl_4		25.745	2.2 ± 0.5	51.32	< 1.51	> 0.04	< 0.47	< 1.89
		25.739	2.2 ± 0.5					
		25.715	2.2 ± 0.5					
		25.450	2.2 ± 0.5					
		25.745 ^b	—	—	—	—	—	—
		25.735 ^b	7.8					
		25.713 ^b	3.7					
		25.449 ^b	3.4					

^a Лиганд TMU расположен в экваториальной плоскости аддукта. ^b Данные Зееман-анализа монокристалла при 77 К.⁴⁸

ЯКР экваториальных атомов хлора в соединениях кремния, как и увеличение η , обусловлены значительным ростом π -характера связей $\text{Si}-\text{Cl}$. В аддуктах с $\text{M} = \text{Ge}$ также имеет место π -связывание, но более слабое, а для аддуктов SnCl_4L значения η намного меньше, чем для соединений германия. При этом для аддуктов с $\text{M} = \text{Sn}$ вклад внешних зарядов больше, чем для аддуктов с $\text{M} = \text{Si}$, Ge , поскольку связи $\text{Sn}-\text{Cl}$ имеют более ионный характер. Об этом, в частности, свидетельствуют значения η на аксиальных атомах хлора в аддуктах SnCl_4L , относительно более высокие в сравнении со значениями на экваториальных атомах в аналогичных аддуктах кремния и германия.

Немногочисленные результаты спектроскопических исследований псевдооктаэдрических аддуктов тетрагалогенидов кремния и германия методом ЯКР, полученные к настоящему времени, приведены в табл. 12. Наиболее важными среди них являются результаты измерения параметров асимметрии η на атомах хлора в единственном *цис*-изомере аддукта тетрахлорида кремния. Они позволяют провести отнесение частот в спектрах ЯКР ^{35}Cl к экваториальным и аксиальным атомам хлора, которое показывает, что эти частоты инвертированы относительно частот в аналогичных аддуктах с $\text{M} = \text{Sn}$: к аксиальным атомам хлора в аддуктах с $\text{M} = \text{Si}$ следует отнести низкочастотные компоненты спектра. К сожалению, данные ЯКР, имеющиеся лишь для единственного *цис*-изомера этого аддукта, не позволяют судить, является ли такое соотношение частот закономерным.

Характеристики связей $\text{M}-\text{Hal}$ и значения эффективных зарядов на атомах галогенов для всех изученных к настоящему времени псевдооктаэдрических (MHal_4L_2) и тригонально-бипирамидальных (MHal_4L) аддуктов тетрахлоридов

кремния и германия приведены в табл. 13. В таблицу включены также усредненные по всем имеющимся данным соответствующие характеристики для SnCl_4L_2 и SnCl_4L . Видно, что для шестикоординированных аддуктов всех трех элементов (Si , Ge , Sn) значения разности заселенностей валентных $3p_\pi$ -орбиталей экваториальных атомов хлора ($\Delta Np_\pi = Np_x - Np_y$) близки, и основное различие между аддуктами состоит в заселенностях $3p_\sigma$ -орбиталей атомов хлора. Абсолютные значения эффективных зарядов на экваториальных атомах хлора ρ изменяются в ряду $\text{Sn} \sim \text{Si} > \text{Ge}$. При переходе от псевдооктаэдрических к тригонально-бипирамидальным аддуктам характеристики аксиальных связей $\text{M}-\text{Cl}$ претерпевают минимальные изменения, экваториальные же связи $\text{M}-\text{Cl}$ существенно меняются, причем характер их изменения сильно зависит от центрального атома. С увеличением координационного числа центрального атома абсолютная величина эффективного заряда на экваториальных атомах хлора заметно возрастает (табл. 14). При этом в аддуктах с $\text{M} = \text{Sn}$ увеличение заряда практически полностью обусловлено ростом заселенности $3p_\sigma$ -орбитали атома хлора, тогда как в аддуктах с $\text{M} = \text{Ge}$ и особенно с $\text{M} = \text{Si}$ оно является следствием как роста заселенности $3p_\sigma$ -орбиталей атома хлора, так и уменьшения ΔNp_π , что может быть связано с повышением локальной симметрии атома хлора в кристалле и с удлинением связи $\text{M}-\text{Cl}$. С повышением координационного числа центрального атома в аддуктах тетрахлоридов германия вклады $3p_\sigma$ - и $3p_\pi$ -систем в увеличение эффективного заряда на атоме хлора по абсолютной величине составляют соответственно 0.104 и 0.059, а в аддуктах тетрахлорида кремния вклад $3p_\pi$ -орбиталей атома хлора в увеличение заряда уже превышает вклад $3p_\sigma$ -орбиталей (соответственно 0.079 и 0.069).

Таблица 12. Частоты ЯКР ^{35}Cl и ^{81}Br (ν) в спектрах псевдооктаэдрических аддуктов тетрагалогенидов кремния и германия при 77 К и параметры асимметрии ГЭП.

L	e/a	ν , МГц	η , %
SiCl₄L₂			
<i>trans</i> -py	e	19.15	6.6 ± 0.6
<i>trans</i> -TPPO	e	18.29	
<i>cis</i> -4,4'-Me ₂ - α , α -bipy	e	19.03(2)	13.0 ± 1.0
	a	18.4	2.0 ± 0.7
GeCl₄L₂ (см.⁴⁹)			
<i>trans</i> -py	e	20.45	6.7 ± 1.0
<i>trans</i> -HMPT	e	21.10	7.8 ± 1.2
<i>trans</i> -DMF	e	20.67	8.2 ± 0.8
	e	20.32	{5.7}
<i>cis</i> -DMSO	e	20.82	{13.0}
	a	19.69	
<i>cis</i> -DESO	e	20.56	
	a	19.59	
GeBr₄L₂ (см.⁴⁹)			
<i>trans</i> -py	e	139.78	
HMPT	—	135.09	
		146.46	
DMF	—	138.43	
		145.46	

Таким образом, данные ЯКР для тригонально-бипирамидальных аддуктов SiCl₄L и GeCl₄L свидетельствуют о значительной величине π -характера экваториальных связей Si—Cl и Ge—Cl, который составляет в среднем соответственно 0.1 и 0.08. Однако следует заметить, что из данных ЯКР можно получить лишь информацию о сравнительной мере участия в связях $3p_\pi$ -электронов экваториальных атомов хлора, тогда как вопрос о механизме π -взаимодействия остается открытым. Кроме того, значения ΔNp_π в псевдооктаэдрических аддуктах SiCl₄L₂ и GeCl₄L₂ могут не совпадать с оценкой π -характера связей M—Cl, если акцептирование электронной плотности происходит с обеих $3p_\pi$ -орбиталей атома хлора; тогда реальная величина π -характера связи будет выше. Это справедливо и для молекул исходных тетрахлоридов, строение которых мало отличается от правильного тетраэдра.⁴⁸

Чтобы проанализировать изменения заселенностей валентных p -орбиталей атомов хлора при образовании аддуктов, авторы работ^{37,38} предприняли расчет модельных молекул акцепторов и некоторых аддуктов MCl₄L и MCl₄L₂ (M = Si, Ge, Sn) методом PM3. При этом они отождествили определенную из экспериментов ЯКР величину ΔNp_π в исходных тетрахлоридах⁴⁷ с π -характером связи M—Cl.

Для SiCl₄ и GeCl₄ такая оценка дает $\pi = 0.007$, что приводит к существенно завышенной абсолютной величине отрицательного заряда на атоме хлора: $\rho(\text{Cl}) = 0.618$ в SiCl₄ и 0.525 е в GeCl₄. В результате в SiCl₄ суммарный заряд на хлоре $|\sum \rho(\text{Cl})|$ равен 2.472, а в GeCl₄ — 2.1е, что по абсолютной величине значительно превышает суммарные заряды в аддуктах MCl₄L: 1.983 в SiCl₄·NMe₃ и 1.912 е в GeCl₄·NMe₃.

Возникшие противоречия авторы объясняют тем, что симметрия молекул исходных тетрахлоридов (T_d) существенно отличается от симметрии образованных ими аддуктов (D_{3h} для MCl₄L и D_{4h} для MCl₄L₂). Методом PM3 они провели расчет гипотетических молекул MCl₄, симметрия и длины связей M—Cl которых не отличаются от тех, что имеют место в молекулах соответствующих аддуктов, и показали, что только в результате структурной перестройки (без переноса заряда) суммарный эффективный заряд на атомах хлора по абсолютной величине $|\sum \rho(\text{Cl})|$ умень-

Таблица 13. Средние значения эффективных зарядов ($-\rho$) и заселенностей валентных $3p$ -орбиталей атомов хлора ($Np_\sigma = Np_z$, $\Delta Np_\pi = Np_x - Np_y$) в аддуктах MCl₄L и MCl₄L₂.

M	Атом	a/e	Np_σ	ΔNp_π	$-\rho$, е
Аддукт MCl₄L₂					
Sn	Cl	e	1.645	0.025	0.620
	Cl	a	1.624	0.007	0.617
Ge	Cl	e	1.614	0.021	0.593
	Cl	a	1.641	0.0	0.641
Si	Cl	e	1.641	0.023	0.618
	Cl	a	1.662	0.005	0.657
Аддукт MCl₄L					
Sn	Cl	e	1.550	0.029	0.521
	Cl	a	1.627	0.005	0.622
Ge	Cl	e	1.510	0.080	0.430
	Cl	a	1.619	0.009	0.610
Si	Cl	e	1.572	0.102	0.470
	Cl	a	1.654	0.004	0.650

шается в SiCl₄ до 2.184 е и в GeCl₄ до 1.988 е. Однако суммарные эффективные заряды на хлоре в аддуктах SiCl₄·NMe₃ и GeCl₄·NMe₃, оцененные по рассчитанным величинам орбитальных заселенностей,^{37,38} при этом также уменьшаются:

Атом	a/e	Np_z	$Np_x + Np_y$	$Np_x - Np_y$	$-\rho$, е	$\sum \rho(\text{Cl})$, е
SiCl₄·Me₃N						
Cl	a	1.579	3.911	0.016	0.490	1.504
Cl	e	1.440	3.898	0.044	0.338	—
GeCl₄·Me₃N						
Cl	a	1.481	3.903	0.019	0.384	1.176
Cl	e	1.381	3.883	0.055	0.264	—

Значения η на экваториальных атомах хлора указанных аддуктов, оцененные в рамках метода PM3 (η равно 16.4 для SiCl₄·Me₃N и 20.7% для GeCl₄·Me₃N),^{37,38} даже качественно не отражают экспериментально наблюдаемых тенденций (см. экспериментальные значения η в табл. 11).⁴⁷ Наиболее высокие значения η получены при расчете гипотетических молекул MCl₄, имеющих симметрию D_{4h} и длины связей M—Cl, характерные для псевдооктаэдрических аддуктов MCl₄L₂.^{37,38} В этом случае для SiCl₄ $\eta \approx 31\%$, для GeCl₄ — 37% и для SnCl₄ — 33%. В то же время экспериментальные значения η на атомах хлора ни для одного из известных

Таблица 14. Усредненные значения эффективных зарядов на экваториальных атомах хлора и заселенностей валентных $3p(\text{Cl})$ -орбиталей в аддуктах MCl₄L и MCl₄L₂ и изменения абсолютных значений этих величин ($\delta\rho$, δNp_σ , $\delta\Delta Np_\pi$) при переходе MCl₄L → MCl₄L₂.

Аддукт	$-\rho(\text{Cl}), \text{e}$	Np_σ	ΔNp_π	$\delta\rho, \text{e}$	δNp_σ	$\delta\Delta Np_\pi$
SiCl ₄ L → SiCl ₄ L ₂						
SiCl ₄ L	0.470	1.572	0.102	+0.148	+0.069	−0.079
SiCl ₄ L ₂	0.618	1.641	0.023			
GeCl ₄ L → GeCl ₄ L ₂						
GeCl ₄ L	0.430	1.510	0.080	+0.163	+0.104	−0.059
GeCl ₄ L ₂	0.593	1.614	0.021			
SnCl ₄ L → SnCl ₄ L ₂						
SnCl ₄ L	0.521	1.550	0.029	+0.099	+0.095	−0.004
SnCl ₄ L ₂	0.620	1.645	0.025			

аддуктов MCl_4L_2 не превышают 15% (см. табл. 7, 8), если только соответствующий атом не образует вторичных меж- или внутримолекулярных контактов, как это имеет место в аддуктах $\text{SnCl}_4(\text{SeOCl}_2)_2$ и $\text{SnCl}_4(\text{EtOH})_2$ (см. табл. 8). Более того, средние значения η на экваториальных атомах хлора в аддуктах SiCl_4L_2 и GeCl_4L_2 существенно меньше, чем в соответствующих тригонально-бипирамидальных аддуктах SiCl_4L и GeCl_4L .

Не вызывает сомнения, что геометрическая перестройка молекулы-акцептора при образовании аддукта сопровождается перераспределением электронной плотности, однако полученные в расчете РМЗ орбитальные заселенности не объясняют ни указанного авторами статей^{37, 38} несоответствия между эффективными зарядами на атомах хлора в исходных акцепторах и их аддуктах, ни причин обнаруженного в экспериментах ЯКР (см.⁴⁷) роста π -характера экваториальных связей $\text{M}-\text{Cl}$ для аддуктов MCl_4L в ряду $\text{Sn} < \text{Ge} < \text{Si}$.

Между тем подобного несоответствия не возникает, если учесть, что симметрия T_d допускает участие в связывании обеих $3p_\pi$ -орбиталей атомов хлора в исходных тетрахлоридах, а эксперимент ЯКР позволяет определить лишь разность их заселенностей. Поставим в соответствие измеренным в спектрах ЯКР частотам и η (например, для SiCl_4) значения N_{p_x} и N_{p_y} , которые приводят к π -характеру связей $\text{Si}-\text{Cl}$ того же порядка, что для экваториальных связей в аддуктах SiCl_4L (например, $\pi = 0.093$, $N_{p_x} = 1.957$, $N_{p_y} = 1.950$). Тогда эффективные заряды на атомах хлора в молекулах SiCl_4 ($\rho = -0.49$ е, $\sum \rho(\text{Cl}) = -1.96$ е) не противоречат переносу заряда с лиганда L на акцептор SiCl_4 , поскольку суммарные значения зарядов на атомах хлора в аддуктах SiCl_4L находятся в интервале от -2.1 до -2.3 е (см. табл. 11).

Проблеме распределения электронной плотности в хлорокомплексах непереходных элементов IV группы уделено значительное место в работах^{34–39}. Результаты полуэмпирических квантово-химических расчетов сопоставлены с данными ЯКР, ядерного гамма-резонанса (ЯГР) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС). Показано, что при образовании комплексов значение положительного заряда на центральном атоме акцептора растет по сравнению с его значением в свободной молекуле MCl_4 , что подтверждается в других работах.⁴³ При этом отмечено, что согласно данным РФС (ClK_α -сдвиги) электронная плотность на атомах хлора при образовании комплексов MCl_4L_2 либо не меняется, либо уменьшается по сравнению с электронной плотностью атомов хлора в свободной молекуле MCl_4 . В обзоре⁴³ критически проанализированы эти результаты, и мы не будем останавливаться на их обсуждении.

В работах^{49–52} проведены квантово-химические расчеты тригонально-бипирамидальных аддуктов $\text{SiCl}_4 \cdot \text{Me}_3\text{N}$ (**5**), $\text{SiCl}_4 \cdot \text{CO}(\text{Me}_2\text{N})_2$ (**6**) и псевдооктаэдрического аддукта $\text{SiCl}_4 \cdot (\text{py})_2$ (**7**) в приближении метода полного дифференциального перекрывания (МПДП). Проанализированы изменения заселенностей валентных p -орбиталей кремния, азота, кислорода и хлора, а также эффективных зарядов этих атомов при сближении компонентов аддуктов от бесконечного расстояния ($d = 200$ Å) до 1.5 Å. Расчет минимальных теплот образования аддуктов показал, что для **5** энергетически более выгодна структура с лигандом L в аксиальной, а для **6** — в экваториальной позиции бипирамиды, что согласуется с видом спектров ЯКР³⁵Cl аддуктов **5** и **6** (см. табл. 11).

При изменении формы молекулы SiCl_4 от тетраэдра к той, какую она имеет в аддукте **5** (при $d = 200$ Å), происходит уменьшение эффективного заряда атома кремния на 0.116 е и абсолютного значения заряда экваториального атома хлора на 0.059 е, тогда как отрицательный заряд аксиального атома хлора возрастает на 0.061 е. При сближении компонентов до расстояния $d = 2.25$ Å, соответствующего мини-

мальной теплоте образования аддукта **5**, положительный заряд на кремнии увеличивается. В то же время отрицательный заряд на азоте уменьшается, а на атомах хлора возрастает, причем в большей мере на экваториальных атомах хлора. По оценкам авторов работ^{50, 52}, всего с донора (в основном, с p_x -орбитали неподеленной пары электронов атома азота) на акцептор (в основном, на p_σ -орбитали экваториальных атомов хлора) при образовании аддукта **5** переносится 0.2 е, что неплохо согласуется с экспериментальными данными⁴⁷. Однако отмечена малая чувствительность использованного полуэмпирического расчетного метода к изменению заселенностей p_π -орбиталей атомов хлора. Рассчитанные заселенности валентных $3p_x$ - и $3p_y$ -орбиталей экваториальных атомов хлора в аддукте **5** различаются незначительно, тогда как в эксперименте⁴⁷ для этих атомов обнаружены большие значения параметров асимметрии η и, следовательно, большие значения ΔN_{p_π} , которые вносят существенный вклад в значение эффективного заряда на атомах хлора (см. табл. 11). В связи с этим оценка эффективных зарядов на атомах хлора по данным расчета орбитальных заселенностей^{50, 52} не представляется достаточно надежной.

Аналогичный расчет молекулы аддукта **6**^{51, 52} с лигандом тетраметилмочевины в экваториальной позиции показывает, что образование аддукта **6** также сопровождается переносом заряда с донора на атомы хлора акцептора, но в этом случае перенос осуществляется главным образом на аксиальные атомы хлора. Электронная плотность переносится на них с карбонильного атома углерода, одного из атомов азота и атомов водорода диметиламиногрупп, причем в переносе заряда участвуют как p_σ -, так и p_π -орбитали атомов карбонильной группы донора. При образовании аддукта растет положительный заряд атома кремния и отрицательный заряд атома кислорода, что авторы работ^{51, 52} объясняют поляризацией связей $\text{Si}-\text{Cl}$ и $\text{Si}-\text{O}$. Найденные из МПДП-расчетов заселенности p_σ -орбиталей аксиальных (1.591 е) и экваториальных (1.523 е) атомов хлора в аддукте **6** согласуются с экспериментально наблюдаемой тенденцией (см. табл. 11), тогда как значения N_{p_x} и N_{p_y} для экваториальных атомов хлора, как и для аддукта **5**, плохо согласуются с данными эксперимента.⁴⁷

В работе⁵² наряду с данными для молекул **5** и **6** приведены результаты расчета псевдооктаэдрического аддукта **7** в приближении МПДП. Согласно этим результатам образование **7**, как и образование **5** и **6**, сопровождается ростом положительного заряда на атоме кремния, что согласуется с данными ЯГР и РФС^{34–36} для аддуктов тетрахлоридов элементов подгруппы IVA. Рост положительного заряда на кремнии и отрицательного заряда на азоте свидетельствует о существенной роли электростатических взаимодействий в образовании аддуктов и, как следствие, поляризации их связей. Однако это не означает, что не происходит переноса заряда от донора к акцептору. По оценке, сделанной в работе⁵², фрагмент акцептора в аддукте имеет суммарный отрицательный заряд, а фрагмент донора — положительный.

Сопоставив результаты расчета орбитальных заселенностей атомов хлора в рамках метода МПДП с их оценками по данным ЯКР, авторы статьи⁵² предположили, что значения η для экваториальных атомов хлора в псевдооктаэдрических аддуктах SiCl_4L_2 имеют тот же порядок, что и в тригонально-бипирамидальных аддуктах SiCl_4L , и использовали для оценки N_{p_x} (при $N_{p_y} = 2$) значение $\eta = 0.4$. Полученная ими заселенность $N_{p_x} = 1.909$ соответствует величине $\Delta N_{p_\pi} = 0.09$. Однако, как отмечено выше, данные ЯКР показывают, что значение ΔN_{p_π} для экваториальных атомов хлора в аддуктах SiCl_4L_2 и GeCl_4L_2 существенно меньше, чем в соответствующих тригонально-бипирамидальных аддуктах. В частности, для хлора в $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ это значение равно 0.015 . Но по данным расчета⁵² $\Delta N_{p_\pi} = 0.004$, что соответствует практически нулевому параметру асимметрии ГЭП

Таблица 15. Изменение заселенностей валентных $3p_z$ -орбиталей атомов хлора (δNp_σ) и π -характера экваториальных связей $M-Cl$ ($\delta\pi$) в аддуктах MCl_4L в зависимости от изменения суммарного эффективного заряда на атомах хлора (Δ) в аддуктах по сравнению с исходным тетрахлоридом.

Соединение	$\sum \rho(Cl)$, e	$-\rho(Cl)$, e	a/e	Np_σ	π	Δ , e	δNp_σ	$\delta\pi$
SiCl ₄ L	2.07	0.473	e	1.571	0.098			
		0.650	a	1.654	0.004			
SiCl ₄	2.07	0.517	—	1.591	0.074	0.0	−0.020	+0.024
	1.96	0.490	—	1.582	0.092	0.11	−0.011	+0.006
	1.924	0.481	—	1.579	0.098	0.146	−0.008	0.0
	1.89	0.472	—	1.576	0.104	0.18	−0.005	−0.06
	1.86	0.465	—	1.573	0.109	0.21	−0.002	−0.11
	1.836	0.459	—	1.571	0.113	0.234	+0.00	−0.015
	1.77	0.442	—	1.566	0.124	0.30	+0.005	−0.026
GeCl ₄ L	1.89	0.425	e	1.512	0.087			
		0.614	a	1.622	0.008			
GeCl ₄	1.89	0.472	—	1.512	0.040	0.0	0.00	+0.047
	1.84	0.460	—	1.508	0.048	0.05	+0.004	+0.039
	1.607	0.402	—	1.489	0.087	0.283	+0.023	0.0
	1.53	0.382	—	1.482	0.100	0.36	+0.030	−0.013
SnCl ₄ L	2.15	0.511	e	1.543	0.032			
		0.615	a	1.626	0.011			
SnCl ₄	2.15	0.537	—	1.557	0.020	0.0	−0.014	+0.012
	2.052	0.513	—	1.545	0.032	0.098	−0.002	0.0
	1.96	0.490	—	1.537	0.047	0.19	+0.006	−0.015
	1.88	0.470	—	1.531	0.061	0.27	+0.012	−0.029

($\eta = 0.016$). Сравнение с измеренными величинами η (см. табл. 11, 12), таким образом, свидетельствует о плохом согласии рассчитанных величин η с экспериментальными.

Тем не менее расчеты в приближении МПДП могут дать существенно лучшее согласие с экспериментом при оценке η , если учесть, что ГЭП (q_{zz} , q_{xx} , q_{yy}) на квадрупольном атоме определяется не всей его валентной p -оболочкой, а лишь менее диффузной ее частью, которая может быть определена из расчетов *ab initio* большого числа молекул в расщепленном валентном базисе 6-31G* с полной оптимизацией их геометрии.⁵³

Интересно обсудить, как различия в характере связей $M-Cl$ могут отразиться на образовании тетрахлоридами кремния, германия и олова пентакоординационных аддуктов с лигандами различной донорной способности. Однако прежде чем перейти к обсуждению этого вопроса, следует подробнее остановиться на характере связей в соответствующих исходных тетрахлоридах. Отметим еще раз, что результаты измерения η на порошковых образцах для тетраэдрических молекул MCl_4 и аддуктов MCl_4L_2 приводят к значениям, согласующимся с результатами измерений η на монокристаллах,^{44–46, 48} в то время как ранние эксперименты^{54, 55} по измерению η на порошках MCl_4 ($M = Si, Ge, Sn$) с использованием спектрометров с непрерывным излучением давали нереальные по соображениям симметрии значения η , на порядок превышающие приведенные в табл. 10, 11. Невозможна и независимая оценка σ - и π -характера связей в этих молекулах с помощью уравнений (1) и (2), поскольку для атома хлора значение η равно нулю ($Np_x = Np_y$), и в уравнении (1) остаются два неизвестных, σ и π . Однако вероятные интервалы значений σ - и π -характера связей $M-Cl$ в MCl_4 были оценены с помощью данных, полученных для соответствующих аддуктов MCl_4L .⁴⁷ С этой целью суммарную величину заряда на атомах хлора в исходном тетрахлориде MCl_4 $|\sum \rho(Cl)|_{MCl_4}$ варьировали относительно аналогичной величины $|\sum \rho(Cl)|_{MCl_4L}$. Предполагалось, что при образовании аддукта величина $|\sum \rho(Cl)|_{MCl_4L}$ по крайней мере не убывает по сравнению с $|\sum \rho(Cl)|_{MCl_4}$, поскольку переход от MCl_4 к MCl_4L сопровождается возрастанием суммарного эффективного заряда на атомах хлора $|\sum \rho(Cl)|$, которое зависит от заряда, перенесенного с донора L.

Для соединений кремния результаты варьирования разности $\Delta = |\sum \rho(Cl)|_{SiCl_4L} - |\sum \rho(Cl)|_{SiCl_4}$ показали (табл. 15), что по мере роста Δ в интервале $0 < \Delta < 0.18$ e следует ожидать упрочнения экваториальных связей $Si-Cl$ в аддукте по сравнению с $SiCl_4$ с участием как σ -, так и π -орбиталей. Это означает, что при малом переносе заряда с лиганда L (например, для лигандов L со слабой донорной способностью) образование аддукта будет сопровождаться дополнительным переносом заряда по σ - и π -орбиталям с экваториальных атомов хлора на аксиальные. С увеличением степени переноса заряда, когда Δ меняется в интервале $0.18 < \Delta < 0.21$ e, следует ожидать ослабления экваториальных связей $Si-Cl$ аддукта по π -механизму, т.е. увеличивающаяся в аддукте электронная плотность будет частично локализовываться на $3p_\pi$ -орбиталях экваториальных атомов хлора, но акцептироваться с их $3p_\sigma$ -орбиталями до тех пор, пока разность зарядов Δ не достигнет значения 0.21 e, после чего начнется ослабление экваториальных связей $Si-Cl$ и по σ -механизму.

Очевидно, что пределы описанного варьирования Δ должны быть разумно ограничены. Ситуация, при которой π -характер связей в $SiCl_4$ может заметно превышать π -характер экваториальных связей в аддукте, представляется малореальной. Предположение о чистом σ -характере связей в $SiCl_4$ также приводит к нереалистичному выводу о заметном уменьшении суммарной величины σ -электронной плотности на атомах акцептора при образовании аддукта (см. табл. 15). Отсюда следует, что наиболее вероятной областью значений Δ , при которой возможно образование аддуктов $SiCl_4L$, является интервал $0 < \Delta < 0.30$ e.

Аналогично, в аддуктах $GeCl_4L$ по мере увеличения переноса заряда ($0 < \Delta < 0.22$ e) сначала следует ожидать упрочнения экваториальных связей $Ge-Cl$ по сравнению с $GeCl_4$, после чего ($\Delta > 0.22$ e) наступит их ослабление. Однако в отличие от предыдущего случая упрочнение здесь осуществляется только с участием системы π -связей, в то время как заселенность $3p_\sigma$ -орбитали атома хлора в аддукте при любом сколь угодно малом переносе заряда может лишь возрастать (см. табл. 15). Область значений Δ , в которой возможно образование аддуктов, для германия ($0 < \Delta < \sim 0.40$ e) шире, чем для кремния. В аддуктах

SnCl_4L экваториальные связи $\text{Sn} - \text{Cl}$ начнут ослабляться уже при $\Delta > 0.13$ е.

Таким образом, данные ЯКР, не претендуя на достоверность абсолютных значений электронных характеристик, свидетельствуют о существенных различиях в природе экваториальных связей $\text{M} - \text{Cl}$ в тригонально-бипирамидальных аддуктах тетрагалогенидов кремния, германия и олова, определяющих характер изменения σ - и π -компонент этих связей при переходе от аддукта с тригонально-бипирамидальной конфигурацией к аддукту с псевдооктаэдрической конфигурацией. Сравнительный анализ данных ЯКР предполагает целый ряд характерных отличий в перераспределении электронной плотности при образовании пятикоординированных аддуктов исходными тетрагалоридами, определяемых природой центрального атома и донорной способностью лиганда L.

V. Заключение

Использование данных спектроскопии ЯКР позволяет уточнить представления об электронных эффектах замещения и структурной перестройки координационных полиэдров в комплексах и аддуктах тетрагалогенидов олова, германия и кремния и значительно дополнить их информацией об относительной роли σ - и π -электронных систем в перераспределении электронной плотности как при замещении, так и при изменении структуры аддуктов. Данные исследований методом ЯКР дают возможность оценить и сопоставить вклады σ -электронной системы аддуктов и комплексов моноалкил(фенил)замещенных хлоро-, бром- и иодостаннатов в ослабление связей $\text{Sn} - \text{Hal}$ в *цис*-положении к заместителям. Определение эффективных зарядов атомов галогенов в *цис*- и *транс*-положениях к заместителям позволяет провести количественное сравнение вкладов *цис*-ослабления и *транс*-упрочнения в результирующее перераспределение электронной плотности при замещении ацидолигандов в аддукте, а также выявить участие π -электронной системы атомов галогенов в *транс*-упрочнении связей $\text{M} - \text{Hal}$. Спектры ЯКР показывают, что длина молекулярной цепи в алкильных заместителях слабо влияет на результирующий эффект *цис*-ослабления связей $\text{Sn} - \text{Hal}$. Поэтому можно выделить и оценить вклад лигандов L в ослабление связей $\text{Sn} - \text{Hal}$ в присутствии алкильных групп в диалкилдибромостаннатах. Анализ вклада заселенностей валентных орбиталей в параметр асимметрии ГЭП на атомах иода показывает, что увеличение σ -электронной плотности на атомах галогена в результате *цис*-ослабления приводит к росту η при неизменном значении разности $\Delta N_{p\pi} = N_{p\pi} - N_{p\sigma}$.

При сопоставлении данных ЯКР и рентгеноструктурных исследований выявлено количественное соотношение между изменением межатомных расстояний $\text{Sn} - \text{Hal}$ и соответствующим изменением эффективных зарядов на атомах галогена. Параметры спектров ЯКР более чувствительны к изменениям электронных характеристик связей $\text{M} - \text{Hal}$, чем межатомные расстояния, поскольку они непосредственно определяются распределением электронной плотности на атомах галогена. Однако данные структурных исследований (особенно при наличии изомеров) важны для правильного отнесения резонансных линий в спектрах ЯКР и, следовательно, для их корректной интерпретации. При этом известны примеры, когда с помощью метода ЯКР регистрировались электронные эффекты, структурные проявления которых лежали ниже границы точности рентгеновского эксперимента. Так, точность обнаружения структурных проявлений эффекта *транс*-упрочнения в аддуктах и комплексах монозамещенных хлоростаннатов сравнима с величинами стандартных отклонений, тогда как с помощью метода ЯКР электронные проявления эффекта *транс*-упрочнения определяли с точностью, значительно превышающей точность измерений ЯКР. Аналогично, метод РСА не обнаружил структурных проявлений каких-либо межмолекулярных или

межлигандных взаимодействий в аддукте $\text{Ph}_2\text{SnI}_2(\text{HMPT})_2$, тогда как спектры ЯКР ^{127}I выявили в нем сильное возмущение валентной π -системы атомов иода, связанное, по всей видимости, с $\pi - \pi$ -взаимодействиями этих атомов с фенильными кольцами заместителей.

Измерение параметров асимметрии ГЭП на атомах хлора в псевдооктаэдрических аддуктах типа SnCl_4L_2 позволило установить спектроскопический критерий *цис-транс*-изомерии аддуктов, с помощью которого для определения типа изомера достаточно измерения частот ЯКР ^{35}Cl в спектрах аддукта. Идентификация изомеров дает возможность определить характер электронной реорганизации аддуктов при изменении их геометрии от псевдооктаэдрической к тригонально-бипирамидальной. Установлено, что переход $\text{SnCl}_4\text{L}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4\text{L}$ сопровождается незначительным изменением характера аксиальных связей $\text{Sn} - \text{Cl}$. Система экваториальных π -связей $\text{Sn} - \text{Cl}$ при этом переходе также меняется слабо. Основное изменение претерпевают заселенности валентных $3p_\sigma$ -орбиталей экваториальных атомов галогенов, которые в результате перехода уменьшаются в среднем на 0.1.

Измерение значений η на атомах хлора в аналогичных аддуктах тетрагалогенидов германия и кремния выявляет аналогии и различия в характеристиках связей $\text{M} - \text{Cl}$. В аддуктах с тригонально-бипирамидальной геометрией данные спектроскопии ЯКР указывают на существенное возрастание π -характера экваториальных связей $\text{M} - \text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$) в ряду $\text{Sn} < \text{Ge} < \text{Si}$ (соответственно $0.03 < 0.08 < 0.1$). При переходе от аддуктов с тригонально-бипирамидальной структурой к аддуктам с псевдооктаэдрической конфигурацией характеристики аксиальных связей $\text{M} - \text{Cl}$ претерпевают минимальные изменения. Однако перераспределение электронной плотности по σ - и π -орбиталям атомов хлора в экваториальных связях $\text{M} - \text{Cl}$ сильно зависит от природы центрального атома: с увеличением его координационного числа эффективные заряды на экваториальных атомах хлора по абсолютной величине заметно возрастают, причем в аддуктах с $\text{M} = \text{Sn}$ рост эффективного заряда практически полностью обусловлен увеличением заселенности $3p_\sigma$ -орбиталей атомов галогена. В то же время в аддуктах $\text{M} = \text{Si}$ уменьшение разности заселенностей $3p_\pi$ -орбиталей атомов хлора дает вклад (0.079) в увеличение его заряда, превышающий вклад $3p_\sigma$ -орбитали (0.069).

При образовании исходными тетрагалоридами олова, германия и кремния тригонально-бипирамидальных аддуктов различие в характере связывания приводит к ряду отличий в перераспределении σ - и π -электронной плотности, определяемых донорной способностью лиганда L.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-4280).

Литература

1. Yu.A.Buslaev, E.A.Kravchenko, L.Kolditz. *Coord. Chem. Rev.*, **82**, 1 (1987)
2. K.V.Raman. *J. Mol. Struct.*, **345**, 31 (1995)
3. Ю.Е.Сапожников, Я.Б.Ясман. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **42**, 2148 (1978)
4. В.П.Фешин, Ю.Е.Сапожников, Г.В.Долгушин, Я.Б.Ясман, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **247**, 158 (1979)
5. V.P.Feshin, G.V.Dolgushin, M.G.Voronkov, Yu.E.Sapozhnikov, Ya.B.Yasman, V.I.Shiryaev. *J. Organomet. Chem.*, **295**, 15 (1985)
6. В.П.Фешин, М.Г.Воронков, Г.В.Долгушин, П.А.Никитин, И.М.Лазарев, Ю.Е.Сапожников, Я.Б.Ясман. *Докл. АН СССР*, **268**, 1163 (1983)
7. В.П.Фешин, Г.В.Долгушин, И.М.Лазарев, Ю.Е.Сапожников, Я.Б.Ясман, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **300**, 1181 (1988)
8. В.Г.Моргунов, Э.А.Кравченко. *Приборы и техн. эксп.*, (6), 199 (1988)

9. Э.А.Кравченко, В.Г.Моргунов, М.Ю.Бурцев, Ю.А.Буслаев. *Журн. общ. химии*, **60**, 1945 (1990)
10. E.A.Kravchenko, M.Yu.Burtsev. *Z. Naturforschch., A Phys. Sci.*, **47**, 134 (1992)
11. В.П.Фешин, Г.В.Долгушин, И.М.Лазарев, М.Г.Воронков, Э.А.Кравченко, В.Г.Моргунов, М.Ю.Бурцев. *Докл. АН СССР*, **301**, 1155 (1988)
12. E.A.Kravchenko, M.Yu.Burtsev. *Z. Naturforschch., A Phys. Sci.*, **51**, 641 (1996)
13. В.И.Нефедов. *Координац. химия*, **1**, 1299 (1975)
14. Н.А.Попов. *Координац. химия*, **2**, 1155 (1976)
15. А.А.Левин, С.П.Долин. *Координац. химия*, **5**, 320 (1979)
16. J.I.Musher. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1370 (1972)
17. Е.М.Шусторович, Ю.А.Буслаев. *Координац. химия*, **1**, 1020 (1975)
18. Yu.A.Buslaev, E.A.Kravchenko, M.Yu.Burtsev, L.A.Aslanov. *Coord. Chem. Rev.*, **93**, 185 (1989)
19. P.Stork, A.Weiss. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 179 (1990)
20. D.Borchers, P.C.Schmidt, A.Weiss. *Z. Naturforschch., A Phys. Sci.*, **43**, 643 (1988)
21. P.Stork, A.Weiss. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 454 (1989)
22. P.Stork, N.Weiden, A.Weiss. *Z. Naturforschch., A Phys. Sci.*, **45**, 229 (1990)
23. М.Ю.Бурцев, Э.А.Кравченко. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1694 (1994)
24. А.В.Яценко, С.В.Медведев, А.И.Турсина, Л.А.Асланов. *Журн. общ. химии*, **56**, 2330 (1986)
25. Э.А.Кравченко, М.Ю.Бурцев, Ю.А.Буслаев. *Докл. АН*, **340**, 334 (1995)
26. E.A.Kravchenko, M.Yu.Burtsev, A.V.Yatsenko, L.A.Aslanov. *Main Group Metal Chem.*, **20**, 339 (1997)
27. V.A.Tafeenko, K.A.Paseshnichenko, H.Schenk. *Z. Kristallogr.*, **211**, 457 (1996)
28. В.П.Фешин, Г.В.Долгушин, И.М.Лазарев, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **58**, 2267 (1988)
29. В.П.Фешин, Г.В.Долгушин, И.М.Лазарев, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **59**, 745 (1989)
30. В.П.Фешин, Г.В.Долгушин, И.М.Лазарев, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **60**, 1116 (1990)
31. V.P.Feshin, G.V.Dolgushin, I.M.Lazarev, M.G.Voronkov. *Z. Naturforschch., A Phys. Sci.*, **45**, 219 (1990)
32. В.П.Фешин, Г.В.Долгушин, И.М.Лазарев, М.Г.Воронков. *Координац. химия*, **16**, 1038; 1215 (1990)
33. А.И.Андреева, И.Я.Курамшин, А.А.Муратова, Д.Я.Осокин, А.Н.Пудовик, И.А.Сафин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **39**, 2590 (1975)
34. О.Х.Полещук, Г.Н.Доленко. *Журн. структ. химии*, **29** (4), 177 (1988)
35. O.Kh.Polishchuk, B.Nogaj, G.N.Dolenko, V.P.Elin. *Mol. Phys. Rep.*, **6**, 230 (1994)
36. Г.Н.Доленко, А.Л.Литвин, В.П.Елин, О.Х.Полещук. *Журн. структ. химии*, **33** (2), 67 (1992)
37. О.Х.Полещук, И.Н.Латошинска. *Координац. химия*, **22**, 33 (1996)
38. O.Kh.Polishchuk, J.N.Latosinska, B.Nogaj. *J. Mol. Struct.*, **380**, 277 (1996)
39. O.Kh.Polishchuk, V.P.Elin, J.Kopot, B.Nogaj, G.N.Dolenko. *J. Mol. Struct.*, **344**, 107 (1995)
40. А.И.Кузьмин, Г.Н.Звиададзе. *Координац. химия*, **6**, 1538 (1980)
41. P.G.Hugett, R.J.Lynch, T.C.Waddington, K.Wade. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1164 (1980)
42. J.Rupp-Bensadon, E.A.C.Lucken. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 495 (1983)
43. V.P.Feshin. *Main Group Metal Chem.*, **16**, 377 (1993)
44. M.Mishima, T.Okuda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2263 (1989)
45. M.Mishima. *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **A46**, 41(1982)
46. M.Mishima, T.Okuda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1206 (1990)
47. Ю.А.Буслаев, Э.А.Кравченко, В.Г.Моргунов, М.Ю.Бурцев, В.П.Фешин, Г.В.Долгушин, И.М.Лазарев, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **301**, 1408 (1988)
48. S.Sengupta, G.Litzistorf, E.A.C.Lucken. *J. Magn. Reson.*, **42**, 45 (1981)
49. Э.А.Кравченко, М.Ю.Бурцев, Ю.А.Буслаев. *Журн. хим. физики*, **17**, 21 (1998)
50. В.П.Фешин, М.Ю.Коньшин. *Журн. общ. химии*, **65**, 992 (1995)
51. В.П.Фешин, М.Ю.Коньшин. *Координац. химия*, **21**, 694 (1995)
52. V.P.Feshin, M.Yu.Konshin. *Main Group Metal Chem.*, **18**, 101 (1995)
53. V.P.Feshin, M.Yu.Konshin. *Z. Naturforschch., A Phys. Sci.*, **51**, 549 (1996)
54. J.Darville, A.Gerard, M.T.Calende. *J. Magn. Reson.*, **16**, 205 (1974)
55. J.D.Graybeal, P.J.Green. *J. Phys. Chem.*, **73**, 2948 (1969)

ELECTRON EFFECTS OF SUBSTITUTION AND RECONSTRUCTION OF THE COORDINATION POLYHEDRON IN MAIN GROUP IV ELEMENT HALOADDUCTS

E.A.Kravchenko, Yu.A.Buslaev

*N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 117907 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)954-1279*

The NQR and X-ray data on the effects of acido-ligand substitution and coordination polyhedron reconstruction in adducts (complexes) of tin(IV), germanium(IV) and silicon(IV) tetrahalogenides due to the change in the central metal coordination number, are surveyed and described systematically. The electron density redistribution over atomic σ - and π -orbitals in central metal-halogen bond due to substitution or reconstruction of the coordination polyhedron from pseudooctahedral to trigonal-bipyramidal configuration are discussed.

Bibliography — 55 references.

Received 1st December 1998