

## МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГИДРОПЕРОКСОСТАНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2001 г. Д. А. Панкратов<sup>1</sup>, П. В. Приходченко<sup>2</sup>, Ю. Д. Перфильев<sup>1</sup>,  
Е. Г. Ишполитов<sup>2</sup>

Методом мессбауэровской спектроскопии при температурах 78 и 293 К изучены гексагидропероксостаннаты(IV) и гексагидроксостаннаты(IV) натрия, калия и рубидия, а также некоторые из их дейтерозамещенных аналогов. Установлена зависимость величины изомерного сдвига от природы катиона и изотопа водорода, входящего в состав лиганда.

Кислородные неорганические соединения олова, охарактеризованные методом мессбауэровской спектроскопии, в основном ограничиваются оксо- и гидроксостаннатами щелочных и щелочноземельных металлов. Синтезированные сравнительно недавно в лаборатории окислителей ИОНХа РАН [1, 2] комплексные гексагидропероксостаннаты щелочных металлов (содержащие ион  $[\text{Sn}(\text{OON})_6]^{2-}$  и являющиеся дикислородными соединениями олова) представляют новый класс кислородных соединений олова. Согласно предварительным данным [2, 3], строение этого комплекса аналогично строению гексагидроксостаннат-иона, с той лишь разницей, что во внутренней координационной сфере атома олова(IV) каждый гидроксолиганд замещен на более объемный гидропероксолиганд –  $\text{OON}^-$ . При этом предполагается, что координационный полиэдр атома олова остается октаэдрическим.

Ранее методом спектроскопии ЯГР при комнатной температуре был охарактеризован только гексагидропероксостаннат натрия [3]. Мессбауэровский спектр  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OON})_6$  представлял собой широкую одиночную линию, описанную в работе [3] неразрешенным дублетом с параметрами  $\delta = +0.19 \pm 0.01 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\Delta = 0.29 \pm 0.05 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  (относительно  $\text{SnO}_2$ ).

В настоящей работе представлены новые данные мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре и температуре жидкого азота для гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия, а также для калиевых солей их дейтерозамещенных аналогов. Помимо этого, в работе получены данные для соответствующих гексагидропероксостаннатов – исходных веществ при синтезе пероксостаннатов.

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

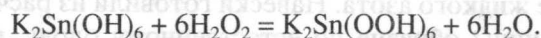
<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические гексагидропероксостаннаты натрия, калия и рубидия (далее обозначаются как соединения I, II и III) выделены из растворов соответствующих щелочей после растворения в них свежеприготовленного  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ :



Методом замещения гидроксогрупп в полученных гидроксокомплексах при их растворении в концентрированном (96%) пероксиде водорода при 0°C получены соответствующие поликристаллические гексагидропероксостаннаты натрия (I'), калия (II') и рубидия (III'):



Путем перекристаллизации из  $\text{D}_2\text{O}$  соединения II получен дейтерозамещенный гидроксостаннат калия  $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OD})_6$  (II<sub>d</sub>) [2]. При взаимодействии последнего с дейтерированным пероксидом водорода получено соответствующее дейтеропроизводное гидропероксокомплекса олова  $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOD})_6$  (II'<sub>d</sub>) [2].

Состав синтезированных соединений контролировали химическим анализом на олово, щелочной катион и активный кислород. Индивидуальность выделенных веществ подтверждена данными рентгенофазового анализа [2].

Полученные поликристаллические образцы помимо мессбауэровской спектроскопии изучали методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ), колебательной спектроскопии [2], с помощью которых контролировали полноту замещения гидроксогрупп на гидропероксид-ионы.

Абсорбционные мессбауэровские спектры получали на экспрессном мессбауэровском спектрометре MC1101Э (производства "MosTec", г. Ростов-на-Дону). В качестве источника  $\gamma$ -излучения использовали стандартный источник  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  в виде станната кальция с активностью 0.3 мКи. Изомерные сдвиги в настоящей работе представлены относительно  $\text{BaSnO}_3$ . Съемку мессбауэровских

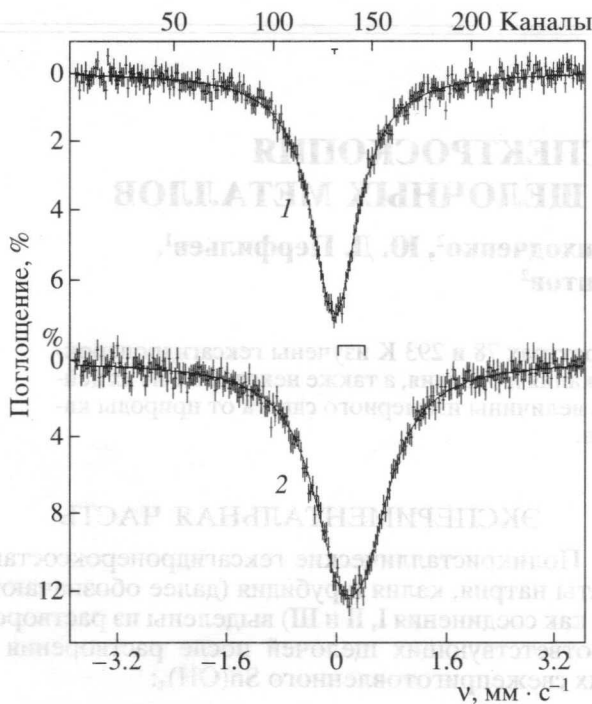


Рис. 1. Мессбауэровские спектры: 1 – гексагидроксо-( $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ) и 2 – гидропероксо-станнатов ( $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ ) натрия.

спектров проводили как при комнатной температуре (без термостатирования), так и при температуре жидкого азота. Навески готовили из расчета толщины образца по естественному олову, равной  $20 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ . Полученные спектры обрабатывали с помощью программы “UNIVEM v. 4.50” (МНПП “МосТек”) “подгонкой” предполагаемой модели по методу наименьших квадратов.

Параметры мессбауэровских спектров для гексагидроксо- и гексагидропероксо-станнатов натрия, калия и рубидия

Образец	T, K	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$
$\text{Sn}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	293	$-0.01 \pm 0.01$	$0.54 \pm 0.01$	$0.97 \pm 0.03$
$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	293	$-0.04 \pm 0.01$		$0.84 \pm 0.01$
	78	$0.02 \pm 0.01$		$0.88 \pm 0.01$
$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$	293	$0.17 \pm 0.01$	$0.26 \pm 0.02$	$0.85 \pm 0.01$
	78	$0.21 \pm 0.01$	$0.41 \pm 0.02$	$0.95 \pm 0.03$
$\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	293	$-0.03 \pm 0.01$		$0.96 \pm 0.01$
	78	$0.07 \pm 0.01$	$0.59 \pm 0.01$	$1.16 \pm 0.02$
$\text{K}_2\text{Sn}(\text{OD})_6$	293	$-0.01 \pm 0.01$		$1.02 \pm 0.01$
$\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$	293	$0.19 \pm 0.01$		$0.87 \pm 0.01$
	78	$0.21 \pm 0.01$	$0.47 \pm 0.02$	$1.17 \pm 0.02$
$\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOD})_6$	293	$0.17 \pm 0.01$		$1.05 \pm 0.01$
	78	$0.19 \pm 0.01$	$0.52 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.01$
$\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	293	$0.01 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	$0.82 \pm 0.01$
$\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$	293	$0.23 \pm 0.01$		$0.97 \pm 0.01$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в работе данные мессбауэровской спектроскопии представлены в таблице.

На мессбауэровских спектрах при комнатной температуре твердых гидроксокомплексов щелочных металлов, как правило, присутствует единственная синглетная линия с изомерным сдвигом около нуля. В случае гидропероксо-станнатов щелочных металлов наблюдается увеличение изомерного сдвига по сравнению со сдвигом исходного гидроксо-соединения олова (рис. 1), что свидетельствует об увеличении, по сравнению с исходными комплексами, электронной плотности на атомных орбиталях олова для гексагидропероксо-комплексов. Это связано с большой подвижностью электронов на разрыхляющих орбиталях пероксо-группы  $\text{O}_2^{2-}$ , которые в данном случае выступают в качестве доноров электронной плотности, что приводит к увеличению степени ковалентности связи олова с гидропероксолигандами, обладающими большей донорной способностью, чем гидроксо-ионы. При этом обнаружено, что с увеличением массы щелочного металла изомерный сдвиг также возрастает (рис. 2). Это коррелирует с данными термического анализа [1, 2] об увеличении устойчивости в ряду комплексных гидропероксо-соединений натрия, калия и рубидия.

На примере гидропероксо-станната калия показано, что по мере его спонтанного разложения (при длительном хранении при комнатной температуре) синглетная линия на мессбауэровском спектре сначала преобразуется в дублет, что, очевидно, вызвано понижением симметрии комплекса, поэтому, возможно, натриевая соль, как менее стабильная, на самом деле представляет собой ча-

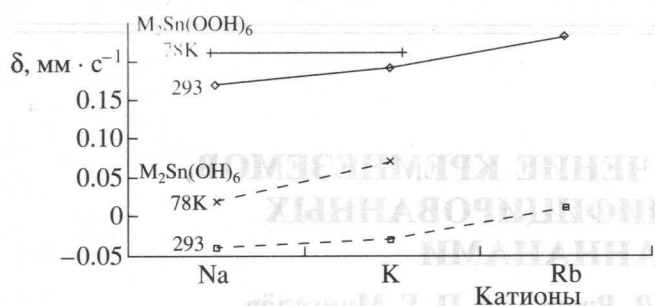


Рис. 2. Зависимость изомерного сдвига <sup>119</sup>Sn для соединений M<sub>2</sub>(SnOH)<sub>6</sub> и M<sub>2</sub>(SnOOH)<sub>6</sub> от природы катиона.

стично замещенный гидропероксолигандами комплекс, вследствие чего он оказывается искаженным, что и обуславливает наличие квадрупольного расщепления. Помимо частичного разложения соединения искажение комплекса может быть также вызвано наличием в кристаллической решетке как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии на <sup>2</sup>H [2, 3]. При этом явно проявляется влияние размера катиона на их прочность и, как следствие, на степень искажения координационного полиэдра. Вероятно, в случае натриевого гидропероксостанната водородные связи настолько сильно искажают координационный полиэдр атома олова, что это начинает проявляться в мессбауэровских спектрах уже при комнатной температуре.

По данным мессбауэровской спектроскопии, наблюдается слабое, но систематическое уменьшение величины изомерного сдвига для дейтерированных комплексов калия в сравнении с аналогичными протонированными комплексами калия на 0.02 мм·с<sup>-1</sup> (рис. 3). Так, значение изомерного сдвига при комнатной температуре для K<sub>2</sub>Sn(OOD)<sub>6</sub> равно 0.17 ± 0.01 мм·с<sup>-1</sup>, тогда как у K<sub>2</sub>Sn(OOH)<sub>6</sub> оно 0.19 ± 0.01 мм·с<sup>-1</sup>. Аналогичное явление наблюдается и при температуре жидкого азота. Причиной изменения изомерного сдвига для дейтерированных комплексов является уменьшение электронной плотности, вероятно, на s-орбиталях центрального атома вследствие образования дейтерием более прочной связи O–D по сравнению с O–H (известно, что связи O–D более короткие, чем O–H).

Таким образом, методом мессбауэровской спектроскопии в совокупности с другими физико-химическими методами подтверждено, что в получен-

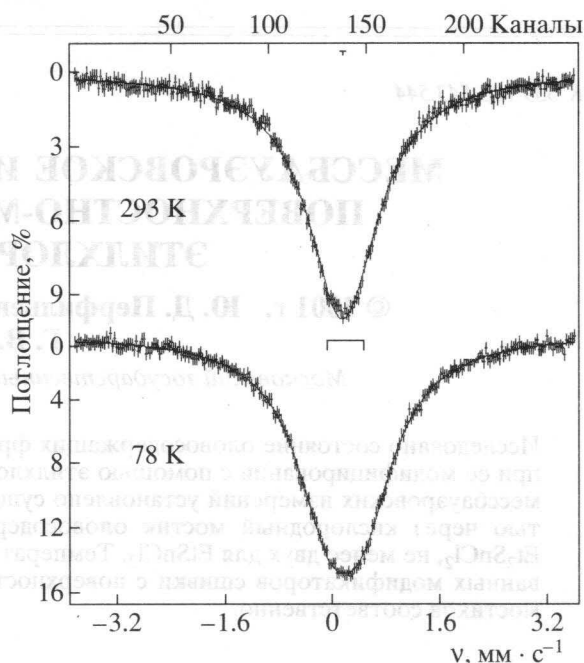


Рис. 3. Мессбауэровские спектры дейтерозамещенного гидропероксостанната калия K<sub>2</sub>Sn(OOD)<sub>6</sub> при 293 и 78 К.

ных гексагидростаннатах щелочных металлов координационный полиэдр атома олова (аналогично соответствующим гексагидроксостаннатам) представляет собой октаэдр из координированных гидропероксогрупп, являющихся донорами электронной плотности.

Работа выполнялась в рамках проекта 6-го конкурса-экспертизы 1999 г. научных проектов молодых ученых РАН по фундаментальным и прикладным исследованиям № 146, поддержан РФФИ (проекты № 01-03-06180 и 01-03-06221).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Пилипенко Г.П. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 7. С. 1214.
2. Ипполитов Е.Г., Приходченко П.В., Панкратов Д.А. и др. Журн. неорган. химии 2001. Т. 46. № 6. С. 946.
3. Ипполитов Е.Г., Бузник В.М., Трипольская Т.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 9. С. 1419.