На правах рукописи

Приходченко Петр Валерьевич

Синтез и строение гидропероксостаннатов щелочных металлов

02.00.01-Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2002

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
и на химическом факультете Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова

Научные руководители: член-корреспондент РАН,
профессор Ипполитов Е.Г., Евгений Георгиевич
кандидат химических наук
(МГУ) Панкратов Д.А. Денис Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Нефедов С.Е., Сергей Евгеньевич
доктор химических наук,
профессор Устынюк Ю.А. Юрий Александрович (МГУ)

Ведущая организация: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 19 февраля 2002 года в 11 часов на заседании диссертационного совета К 002.021.01. в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан «17» января 2002 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук Очертянова Л.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Гидропероксокомплексы непереходных элементов известны достаточно давно. В литературе имеются данные о координации гидропероксогрупп такими элементами как бор, алюминий, сурьма, олово. Однако большинство работ посвящено изучению этих соединений в растворах. В 1994 году в лаборатории окислителей ИОНХ РАН был синтезирован поликристаллический гексагидропероксостаннат натрия. На основании результатов его изучения кинетическими, термохимическими методами и методом мессбауэровской спектроскопии было предположено, что атом олова(IV) в этом соединении находится в октаэдрическом окружении координированных гидропероксогрупп. Вместе с тем систематические исследования строения подобных соединений до настоящего времени не проводились. В частности, отсутствуют работы по анализу структуры какого-либо представителя соединений класса гидропероксокомплексов непереходных элементов - неорганических соединений, в которых ближайшее окружение центрального атома образовано координированными гидропероксогруппами. В связи с этим вопрос о возможности формирования внутренней координационной сферы атома непереходного элемента гидропероксогруппами оставался открытым. Поэтому представляется актуальным в рамках данной работы на примере гидропероксостаннатов щелочных металлов доказать существование гидропероксокомплексов непереходных элементов и изучить их строение.

Цель работы. Получение и исследование строения гидропероксостаннатов щелочных металлов, в том числе, особенностей координации гидропероксогрупп с атомом олова(IV).

Научная новизна. В рамках данной работы впервые синтезированы гексагидропероксостаннаты калия и рубидия.

Изучено комплексообразование олова(IV) в водно-пероксидных растворах методом ЯМР ^{119}Sn и ^{17}O и показано, что реакция замещения гидроксогрупп в исходном гексагидроксостаннате $M_2Sn(OH)_6$ на гидропероксогруппы обратима и проходит постадийно с образованием смешанных гидроксо(гидропероксо)комплексов олова(IV). При взаимодействии гексагидроксостаннатов щелочных металлов с концентрированным (96%) пероксидом водорода в условиях синтеза (т.е. при максимальном соотношении

$[H_2O_2]:[H_2O]$) происходит полное замещение гидроксогрупп в исходных соединениях на гидропероксогруппы.

Это установлено в результате сравнительного изучения гексагидроксо- и гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия с использованием различных физико-химических методов. Доказано, что координационный полиэдр атома олова(IV) в полученных гексагидропероксокомплексах представляет собой малоискаженный октаэдр, образованный шестью монодентатно координированными гидропероксогруппами, причем расстояние Sn-O близко к таковому в исходных гексагидроксостаннатах. Предположено, что в ряду изученных комплексов $M_2Sn(OOH)_6$ (M = Na, K, Rb) искажение октаэдрического окружения атома олова в анионе $[Sn(OOH)_6]^{2-}$ больше в случае натриевого аналога. Показано, что электронная плотность на атомных орбиталях олова(IV) в гидропероксостаннатах повышена по сравнению с таковой в исходных гидроксостаннатах, т.е. координированные гидропероксогруппы являются донорами электронной плотности. Обнаружена высокая подвижность атомов водорода в гексагидропероксокомплексах олова(IV) при комнатной температуре.

На примере гексагидропероксостанната рубидия методом рентгеноструктурного анализа впервые охарактеризована кристаллическая структура представителя класса гидропероксокомплексов непереходных элементов. Обнаружено, что при координации гидропероксогрупп происходит значительное уменьшение расстояния O-O по сравнению с таковым в свободном пероксиде водорода. На основании полученных данных высказано предположение о существовании в кристаллической решетке гексагидропероксостанната рубидия межанионных водородных связей, а также об изоструктурности соединений $K_2Sn(OOH)_6$ и $Rb_2Sn(OOH)_6$.

Практическая ценность. Синтезированные гексагидропероксостаннаты щелочных металлов могут быть использованы в производстве в качестве инициаторов радикальных процессов. Методические подходы, использованные при получении гидропероксостаннатов, вероятно, послужат основой для разработки способов синтеза гидропероксокомплексов других непереходных элементов. При обсуждении строения подобных соединений, по-видимому, будут востребованы спектральные параметры, определенные в данной работе для изученных комплексов олова(IV). Рентгеноструктурные данные гексагидропероксостанната

рубидия могут быть использованы при анализе структуры других гидропероксокомплексов.

На защиту выносятся следующие положения:

- Результаты изучения комплексообразования олова(IV) в водно-пероксидных растворах методом ЯМР ^{119}Sn, ^{17}O.
- Строение синтезированных поликристаллических гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия по данным рентгенографии и нейтронографии порошка, термогравиметрии, ИК-, мессбауэровской, EXAFS- и ЯМР (^{2}H, ^{23}Na, ^{39}K, ^{87}Rb, ^{119}Sn)- спектроскопии.
- Результаты исследования кристаллической структуры гексагидропероксостанната рубидия методом рентгеноструктурного анализа.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на IV конференции молодых ученых и специалистов ОИЯИ (г. Дубна, 2000 г.), II Национальной кристаллохимической конференции (п. Черноголовка, 2000 г.), Международной конференции "Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика" (г. Казань, 2000 г.), Международной конференции Solid State Chemistry (г. Прага, 2000 г.), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Ростов-на Дону, 2001 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 99-03-32552а, 00-15-97285, 01-03-06221), а также Президиума РАН (проект №146 VI конкурса-экспертизы молодых ученых РАН) и отмечена первой премией на конкурсе научных работ ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН 2001 года.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ (6 статей и тезисы 3 докладов).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и библиографии (90 наименований). Общий объем диссертации 104 страницы, в том числе 29 рисунков и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, выбор объектов и цели исследования; кратко излагается структура работы.

1. Литературный обзор. В этой главе обсуждаются известные к настоящему времени сведения о способах получения, строении и свойствах

соединений, содержащих в своем составе гидропероксогруппы, координированные с атомом непереходного элемента. Отмечаются отсутствие литературных данных о структурном анализе таких соединений и недостаток сведений, подтверждающих существование гидропероксокомплексов непереходных элементов в кристаллическом состоянии.

2. Экспериментальная часть. В этой главе приведены методики синтеза исходных комплексов $M_2Sn(OH)_6$ (M = Na, K, Rb) и характеристики использованных реагентов, а также описаны методики синтеза гексагидропероксостаннатов $M_2Sn(OOH)_6$. Приводятся результаты химического и термогравиметрического анализа для всех синтезированных соединений. Представлены результаты исследования гексагидропероксостаннатов щелочных металлов методом рентгенографии порошка, а в случае гексагидропероксостанната калия - методом нейтронографии порошка. Указаны основные характеристики приборов, использованных в данной работе.

Метод синтеза гексагидропероксостаннатов щелочных металлов основан на реакции замещения гидроксогрупп гидропероксогруппами в соответствующих гексагидроксокомплексах олова(IV) при взаимодействии последних с концентрированным (96%) пероксидом водорода при 0°С. Полученные гексагидропероксостаннаты натрия, калия и рубидия представляют собой бесцветные поликристаллические порошки, стабильные до 80°С (при более высоких температурах разлагаются со взрывом), растворимые в воде и пероксиде водорода и нерастворимые в стандартных органических растворителях.

В качестве основных методов исследования использовали методы химического анализа (определение содержания олова, щелочного металла и активного кислорода), термогравиметрии (дериватограф Q-1500D), рентгенографии порошка (дифрактометр ДРОН-2, CuK_α-излучение, Ni-фильтр), нейтронографии порошка (Фурье-дифрактометр высокого разрешения, лаборатория нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ), ИК-спектроскопии (Specord M 80), мессбауэровской спектроскопии (экспрессный спектрометр МС1101Э, изомерные сдвиги измеряли относительно $BaSnO_3$), ЯМР ^{119}Sn (74.62 МГц) и ^{17}O (27.13 МГц) высокого разрешения (радиоспектрометр Bruker AC-200, химические сдвиги по олову измеряли относительно внешнего эталона $Sn(CH_3)_4$, по кислороду – относительно H_2O), ЯМР на ядрах ^{119}Sn, ^{2}H, ^{23}Na, ^{39}K, ^{87}Rb (7.04 Тл) широких линий (импульсный радиоспектрометр Bruker MSL-300,

химические сдвиги по олову измеряли относительно $SnCl_4$), спектроскопии EXAFS (EXAFS-станция Центра Синхротронного Излучения СО РАН), рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Bruker Smart).

3. Обсуждение результатов

3.1. Комплексообразование олова(IV) в водно-пероксидных растворах

Изучение комплексообразования олова(IV) в водно-пероксидных растворах проводили для системы $Rb_2Sn(OH)_6$-H_2O-H_2O_2-$Rb_2Sn(OOH)_6$. Для этого методом ЯМР ^{119}Sn исследовали пять растворов с концентрацией по олову порядка 0.7 М и различным соотношением $[H_2O_2]$:$[H_2O]$, которое изменялось от 13:1 до 0:1.

На рис. 1 представлены спектры ЯМР ^{119}Sn высокого разрешения* указанных растворов, отражающие динамику химического равновесия в системе $Rb_2Sn(OH)_6$-H_2O-H_2O_2-$Rb_2Sn(OOH)_6$ с изменением соотношения $[H_2O_2]$:$[H_2O]$.

В спектре ЯМР ^{119}Sn водного раствора гексагидроксостанната рубидия (рис.1д) регистрируется один сигнал с химическим сдвигом δ=-590.5 м.д., относящийся согласно литературным данным к аниону $[Sn(OH)_6]^{2-}$. Однако уже при соотношении $[H_2O_2]$:$[H_2O]$ =0.6:1 (рис.1г) в спектре отсутствует сигнал при δ=-590.5 м.д. и появляется ряд резонансных сигналов в области сильного поля. Их интенсивность изменяется в соответствии с ростом соотношения $[H_2O_2]$:$[H_2O]$, при этом незначительно возрастают по абсолютной величине значения химических сдвигов.

Появление указанных резонансных сигналов, по-видимому, вызвано постадийным замещением гидроксогрупп гидропероксогруппами в координационном окружении атома олова(IV) по мере увеличения соотношения $[H_2O_2]$:$[H_2O]$ в данной системе. При максимальной концентрации H_2O_2 (рис.1а) относительная интегральная интенсивность резонансного сигнала с химическим сдвигом δ=-664.6 м.д. возрастает до 48%, однако новых сигналов в области более сильного поля не наблюдается, что позволяет отнести указанный резонансный сигнал к аниону гексагидропероксостанната $[Sn(OOH)_6]^{2-}$. Установленный факт повышения содержания аниона $[Sn(OOH)_6]^{2-}$ с ростом концентрации пероксида водорода в данной системе коррелирует с необходимостью использования

---

* Спектры ЯМР ^{119}Sn, ^{17}O высокого разрешения измерены к.ф.-м.н. Приваловым В.И. в ИОНХ РАН.

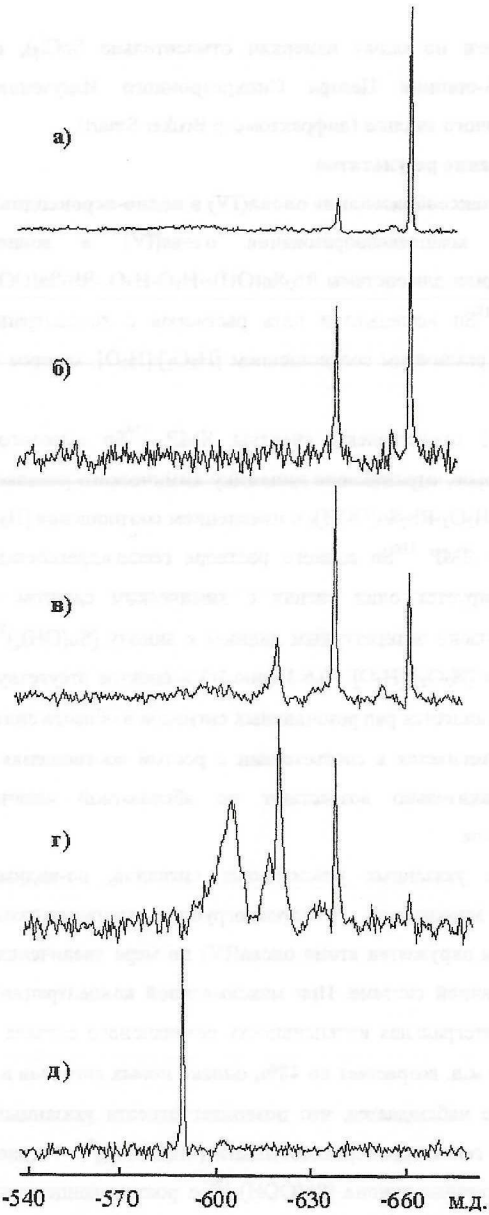

Рис.1 Спектры ЯМР ^{119}Sn системы $Rb_2Sn(OH)_6$-H_2O-H_2O_2-$Rb_2Sn(OOH)_6$. при 298 К с различным соотношением $[H_2O_2]:[H_2O]$ – (а) 13:1; (б) 5:1; (в) 1.6:1; (г) 0.6:1; (д) 0:1

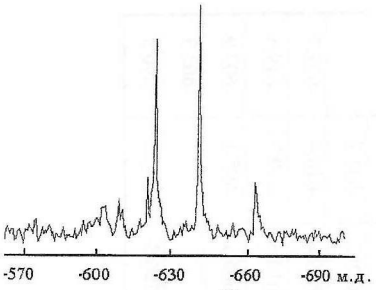

Рис.2 Спектры ЯМР ^{119}Sn системы $Rb_2Sn(OH)_6$-H_2O-H_2O_2-$Rb_2Sn(OOH)_6$ с соотношением $[H_2O_2]$:$[H_2O]$=1.6:1 при 255 К

пероксида водорода высокой концентрации (96%) в ходе синтеза гексагидропероксостаннатов.

С использованием модели парной аддитивности (цис- и транс-модели) рассчитаны химические сдвиги резонансных сигналов различных комплексных форм олова(IV) и их геометрических изомеров для системы $Rb_2Sn(OH)_6$-H_2O-H_2O_2-$Rb_2Sn(OOH)_6$ с соотношением $[H_2O_2]$:$[H_2O]$=1.6:1 в рамках ранее сделанных отнесений, а также предположения, что резонансный сигнал при δ=-653.2 м.д. относится к аниону $[Sn(OOH)_5(OH)]^{2-}$ (табл.1). Резонансный сигнал при δ=-602.3 м.д., регистрируемый в спектре данного раствора при T=255 К (рис.2), отнесение которого не представляется возможным сделать в рамках указанных моделей, по-видимому, можно отнести к олигомерным формам типа $[(OH)_5SnOOSn(OH)_5]^{4-}$, поскольку существование последних при таких высоких концентрациях по олову вполне вероятно.

Методом ЯМР ^{17}O высокого разрешения исследовали раствор гексагидроксостанната рубидия в воде и систему $Rb_2Sn(OH)_6$-H_2O-H_2O_2-$Rb_2Sn(OOH)_6$. с соотношением $[H_2O_2]$:$[H_2O]$=0.6:1. Данные растворы готовили с использованием воды, обогащенной по ^{17}O до 0.3%, из расчета концентрации по олову порядка 0.7 М.

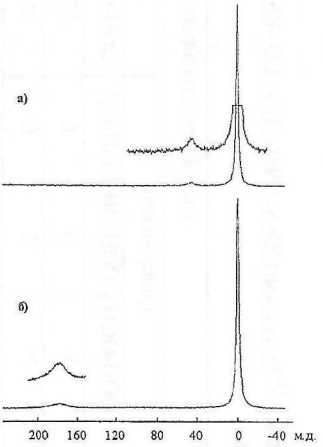

Рис.3 Спектры ЯМР ^{17}O при 298 К: а) раствора $Rb_2Sn(OH)_6$ в H_2O; б) системы $Rb_2Sn(OH)_6$-H_2O-H_2O_2-$Rb_2Sn(OOH)_6$

В спектре ЯМР ^{17}O водного раствора гексагидроксостанната рубидия (рис.3а) помимо интенсивного сигнала при δ=0.4 м.д., отвечающего воде, удалось зарегистрировать сигнал с химическим

Таблица 1

Результаты анализа спектра ЯМР ^{119}Sn системы $Rb_2Sn(OH)_6$-H_2O-H_2O_2-$Rb_2Sn(OOH)_6$ с соотношением $[H_2O_2]$:$[H_2O]$=1.6:1 при 255 К

Анион	Коэффициенты аддитивности						$\delta_{вычисл.}$, м.д		$\delta_{эксперим.}$, м.д.
	транс-модель			цис-модель			транс-модель	цис-модель	
	OOH-OOH	OOH-OH	OH-OH	OOH-OOH	OOH-OH	OH-OH			
$[Sn(OOH)_6]^{2-}$	3	0	0	12	0	0	-662.6	-662.6	-662.6
$[Sn(OOH)_5(OH)]^{2-}$	2	1	0	8	4	0	-653.2	-653.2	-653.2
цис $[Sn(OOH)_4(OH)_2]^{2-}$	1	2	0	5	6	1	-643.8	-642.5	-640.2
транс $[Sn(OOH)_4(OH)_2]^{2-}$	2	0	1	4	8	0	-638.6	-643.8	
гран $[Sn(OOH)_3(OH)_3]^{2-}$	0	3	0	3	6	3	-634.4	-630.5	-633.0
реберн $[Sn(OOH)_3(OH)_3]^{2-}$	1	1	1	2	8	2	-629.2	-631.7	
цис $[Sn(OOH)_2(OH)_4]^{2-}$	0	2	1	1	6	5	-619.8	-618.4	-622.7
транс $[Sn(OOH)_2(OH)_4]^{2-}$	1	0	2	0	8	4	-614.5	-619.7	-619.5
$[Sn(OOH)\ (OH)_5]^{2-}$	0	1	2	0	4	8	-605.1	-605.1	-607.9
$[(OH)_5Sn\text{-}OO\text{-}Sn(OH)_5]^{4-}$									-602.3
$[Sn(OH)_6]^{2-}$	0	0	3	0	0	12	-590.5	-590.5	-590.5

сдвигом δ=47.0 м.д и относительной интегральной интенсивностью 4.5%, который, по-видимому, относится к атому кислорода гидроксогруппы, координированной с атомом олова(IV). В спектре ЯМР ^{17}O системы $Rb_2Sn(OH)_6$-H_2O-H_2O_2-$Rb_2Sn(OOH)_6$ (рис.3б) регистрируются два резонансных сигнала: интенсивный сигнал, относящийся к воде (δ=4.0 м.д.), и сигнал при δ=178.0 м.д. (относительная интегральная интенсивность 9 %), который отвечает, согласно литературным данным, некоординированному пероксиду водорода и проявляется за счет естественного содержания в нем изотопа ^{17}O, поскольку, как известно, кислородного обмена между пероксидом водорода и водой не происходит. Резонансный сигнал, отнесенный нами к координированной гидроксогруппе, в спектре ЯМР ^{17}O водно-перкосидного раствора не проявился, что, вероятно, связано с недостаточно высокой концентрацией комплексных форм олова, обогащенных по изотопу ^{17}O.

3.2. Физико-химическое исследование поликристаллических гексагидропероксостаннатов щелочных металлов

ИК-спектроскопия

ИК-спектры гексагидроксостаннатов натрия, калия и рубидия (табл.2) характеризуются наличием полосы, отвечающей, согласно литературным данным, деформационным колебаниям δ(Sn-O-H), которая в спектрах дейтерированных аналогов претерпевает ожидаемое смещение в область низких частот.

Таблица 2

ИК-спектры гексагидроксостаннатов щелочных металлов и их дейтеропроизводных ($см^{-1}$)

Соединение	ν(O-H)	δ(Sn-O-H)	ν(Sn-O)
$Na_2Sn(OH)_6$	3600	892	500; 512
$Na_2Sn(OD)_6$	2648	664	500; 512
$K_2Sn(OH)_6$	3440	980	488; 512
$K_2Sn(OD)_6$	2528	725	488; 512
$Rb_2Sn(OH)_6$	3400	968	512
$Rb_2Sn(OD)_6$	2512	736	512

В ИК-спектрах гексагидропероксокомплексов олова(IV) (табл. 3) эта полоса поглощения отсутствует, но появляются полосы в области 860, 1430, 2800 и 3100 $см^{-1}$, отвечающие, согласно литературным данным для других гидропероксосоединений, соответственно колебаниям ν(O-O), δ(O-O-H), ν(O-O-H) и ν(OO-H) гидропероксогруппы. Для трех последних полос в колебательных спектрах дейтерозамещенных гексагидропероксостаннатов щелочных металлов наблюдается смещение, соответствующее ожидаемому для группы O-O-D. Помимо этого, в ИК-спектрах $Na_2Sn(OOH)_6$, $K_2Sn(OOH)_6$ и $Rb_2Sn(OOH)_6$ присутствует также полоса при 630, 760 и 784 $см^{-1}$ соответственно, которая в спектрах дейтеропроизводных $K_2Sn(OOD)_6$ и $Rb_2Sn(OOD)_6$ смещается до 570 и 600 $см^{-1}$ соответственно, что позволяет отнести ее также к колебаниям гидропероксогруппы. В случае $Na_2Sn(OOD)_6$ наблюдать аналогичное смещение не удается, вероятно, вследствие перекрывания указанной полосы с полосой при 492 $см^{-1}$.

Приведенные данные, а также отсутствие в спектрах гидропероксокомплексов олова(IV) расщепления полосы в области 490 $см^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям связи Sn-O, по-видимому, свидетельствуют о полном замещении гидроксогрупп на гидропероксогруппы в полученных гидропероксостаннатах щелочных металлов.

Таблица 3

ИК-спектры гексагидропероксостаннатов щелочных металлов и их дейтеропроизводных ($см^{-1}$)

Соединение	ν(OO-H)	ν(O-O-H)	δ(O-O-H)	ν(O-O)	(O-O-H)	ν(Sn-O)
$Na_2Sn(OOH)_6$	3180	2816	1416	868	630	492
$Na_2Sn(OOD)_6$	2336	2092	1044	868	(?)перекрыв.	492
$K_2Sn(OOH)_6$	3096	2800	1432	856	760	488
$K_2Sn(OOD)_6$	2288	2072	1048	856	570	488
$Rb_2Sn(OOH)_6$	3078	2784	1436	856	784	488
$Rb_2Sn(OOD)_6$	2260	2064	1056	856	600	488

Мессбауэровская спектроскопия

Параметры мессбауэровских спектров изученных комплексов представлены в табл. 4.

В мессбауэровских спектрах гексагидроксокомплексов натрия, калия и рубидия при комнатной температуре присутствует единственная синглетная линия с изомерным сдвигом около нуля (рис. 4а). В случае гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия при комнатной температуре квадрупольного расщепления резонансной линии также не наблюдается. При этом происходит смещение резонансного поглощения в область положительных значений изомерного сдвига (рис. 4б), причем величина последнего возрастает в ряду $Na_2Sn(OOH)_6$, $K_2Sn(OOH)_6$, $Rb_2Sn(OOH)_6$. В мессбауэровских спектрах образцов изученных соединений, охлажденных до температуры жидкого азота, одиночный сигнал (рис. 4в) уширен и может быть представлен в виде неразрешенного дублета, что свидетельствует о проявлении квадрупольного взаимодействия. При этом также происходит систематическое незначительное смещение резонансного поглощения в область бóльших значений скорости.

Таблица 4

Параметры[1] мессбауэровских спектров для гексагидроксо- и гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия

Образец	т-ра, K	δ, мм/с	Δ, мм/с	$\Gamma_{эксп}$, мм/с
$Na_2Sn(OH)_6$	298	-0.04±0.01		0.84±0.01
	77	0.02±0.01		0.88±0.01
$K_2Sn(OH)_6$	298	-0.03±0.01		0.96±0.01
	77	0.07±0.01	0.59±0.01	1.16±0.02
$Rb_2Sn(OH)_6$	298	0.01±0.01	0.28±0.01	0.82±0.01
	77	0.04±0.01	0.58±0.01	1.32±0.02
$Na_2Sn(OOH)_6$	298	0.17±0.01	0.26±0.02	0.85±0.01
	77	0.21±0.01	0.41±0.02	0.95±0.03
$K_2Sn(OOH)_6$	298	0.19±0.01		0.87±0.01
	77	0.21±0.01	0.47±0.02	1.17±0.02
$Rb_2Sn(OOH)_6$	298	0.23±0.01		0.97±0.01

[1]δ - изомерный сдвиг; Δ – квадрупольное расщепление; $\Gamma_{эксп}$ – ширина линии.

Отсутствие квадрупольного расщепления в мессбауэровских спектрах гексагидропероксостаннатов при комнатной температуре свидетельствует как о

сохранении октаэдрического окружения атома олова, так и об однородности его лигандного окружения, т.е. о полном замещении гидроксогрупп в исходных гексагидроксостаннатах гидропероксо-группами. Смещение резонансного поглощения в область бóльших значений скорости в случае гидропероксокомплексов обусловлено увеличением электронной плотности на атомных орбиталях олова по сравнению с таковой в исходных гидроксостаннатах. Проявляющееся при температуре 77 К в мессбауэровских спектрах гидроксо- и гидропероксостаннатов квадрупольное взаимодействие, очевидно, связано с наличием в данных соединениях незначительных искажений координационного полиэдра атома олова, что и проявляется при охлаждении.

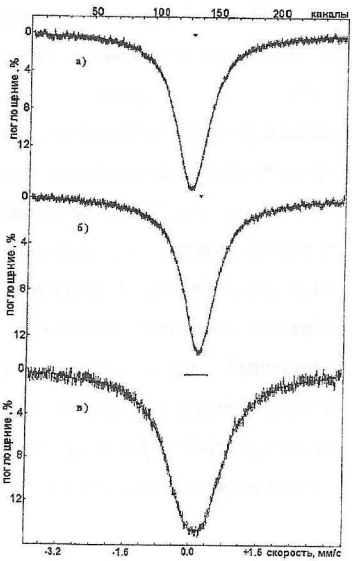

Рис.4 Мессбауэровские спектры:
а) $K_2Sn(OH)_6$ при 298 К;
б) $K_2Sn(OOH)_6$ при 298 К;
в) $K_2Sn(OOH)_6$ при 77 К

Спектроскопия EXAFS

Методом спектроскопии EXAFS* исследованы гексагидроксостаннат рубидия и гексагидропероксостаннаты натрия, калия и рубидия. Характер полученных спектров аналогичен друг другу. Для всех исследованных соединений наблюдается интенсивный пик на кривой (ρ) радиального распределения атомов (РРА), соответствующий расстоянию Sn-O 2.08±0.04 Å и координационному числу атома олова, равному шести (рис.5).

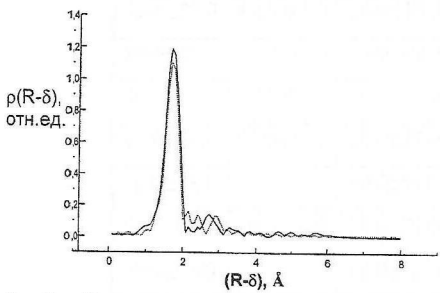

Рис.5 Кривые РРА, характеризующие окружение атома олова в $Na_2Sn(OOH)_6$: (——) – эксперимент, (·····) – теория

* Спектры EXAFS измерены д.ф.-м.н. Д.И.Кочубеем и м.н.с. Б.Н.Новгородовым в Центре Синхротронного Излучения СО РАН, г. Новосибирск.

Пики, соответствующие бóльшим расстояниям (до тяжелых атомов), имеют малую амплитуду и с трудом поддаются моделированию и отнесению. Например, для $Rb_2Sn(OH)_6$ наблюдается пик, отвечающий расстоянию Sn-Sn порядка 3.77 Å, хотя ввиду неоднозначности определения такого небольшого пика не исключено, что он может относиться к расстоянию Sn-Rb или являться результатом наложения и того и другого. Для $Rb_2Sn(OOH)_6$ расстояний Sn-Sn не выявлено. В спектрах $Na_2Sn(OOH)_6$ и $K_2Sn(OOH)_6$ для пиков, соответствующих расстояниям Sn-Sn, ввиду весьма малой амплитуды достоверно определить расстояние не представляется возможным.

Спектроскопия ЯМР (^{119}Sn, ^{2}H, ^{23}Na, ^{39}K, ^{87}Rb)

Методом спектроскопии ЯМР* (^{119}Sn, ^{2}H, ^{23}Na, ^{39}K, ^{87}Rb) исследованы при 298 К поликристаллические образцы гексагидроксо- и гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия. Некоторые из полученных спектральных параметров представлены в табл.5.

Спектры ЯМР ^{119}Sn всех исследованных соединений аналогичны друг другу и имеют единственный резонансный сигнал (рис. 6), который в случае гексагидропероксостаннатов калия и рубидия смещается в область сильного поля относительно его положения в спектрах исходных гексагидроксокомплексов, что согласуется с данными ЯМР ^{119}Sn для водно-пероксидных растворов. Резонансный сигнал ^{119}Sn в спектре гексагидропероксостанната натрия заметно уширен по сравнению с таковыми в спектрах других гидропероксокомплексов олова(IV), что, по-видимому, вызвано относительно высокой магнитной анизотропией данного соединения. Указанная особенность спектра ЯМР ^{119}Sn $Na_2Sn(OOH)_6$, а также необычно высокое абсолютное значение химического сдвига в спектре поликристаллического образца $Na_2Sn(OH)_6$ позволяют говорить о сохранении в спектрах ЯМР ^{119}Sn гексагидропероксокомплексов олова(IV) описанной выше для растворов этих

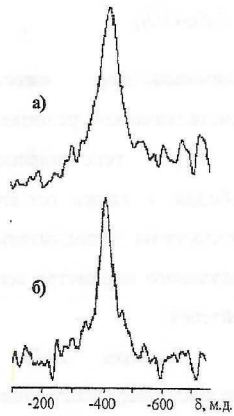

Рис. 6 Спектры ЯМР ^{119}Sn порошков:
а) $K_2Sn(OOH)_6$;
б) $K_2Sn(OH)_6$

* Спектры ЯМР (^{119}Sn, ^{2}H, ^{23}Na, ^{39}K, ^{87}Rb) широких линий измерены д.ф.-м.н. Тарасовым В.П. и к.ф.-м.н. Муравлевым Ю.Б. в ИОНХ РАН.

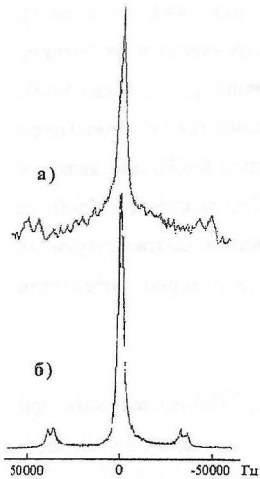

Рис 7 Спектры ЯМР ^2H порошков: ***а)*** *$K_2Sn(OOD)_6$;* ***б)*** *$K_2Sn(OD)_6$*

соединений тенденции смещения резонансного поглощения в область более сильного поля по сравнению с исходными гексагидроксостаннатами (табл.5). Сохраняется также описанная ранее для мессбауэровских спектров зависимость величины химического сдвига гексагидропероксостаннатов от природы катиона.

В спектрах ЯМР ^2H поликристаллических гексагидроксо- и гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия выделяется центральная компонента, отвечающая атомам дейтерия, находящимся в динамическом обмене (рис.7). В спектрах соединений $K_2Sn(OH)_6$, $Rb_2Sn(OH)_6$, $K_2Sn(OOH)_6$ и $Rb_2Sn(OOH)_6$ наблюдаются симметрично расположенные боковые компоненты, которые характеризуют квадрупольное взаимодействие «жестко закрепленных» в кристаллической решетке атомов дейтерия. При этом в случае гексагидропероксостаннатов калия и рубидия, а также гексагидроксостанната калия эти компоненты дополнительно расщеплены вследствие ненулевого параметра асимметрии в позиции атомов дейтерия.

Спектры ЯМР ^{23}Na гексагидроксо- и гексагидропероксостаннатов натрия аналогичны друг другу и характеризуются наличием единственного сигнала. Отсутствие квадрупольного расщепления в указанных спектрах, по-видимому, вызвано подвижностью катионов натрия в кристаллической решетке данных соединений при комнатной температуре. Форма линии ЯМР ^{39}K в спектре гексагидроксостанната калия (рис.8) характеризуется квадрупольным взаимодействием 2-го порядка с нулевым параметром асимметрии и константой

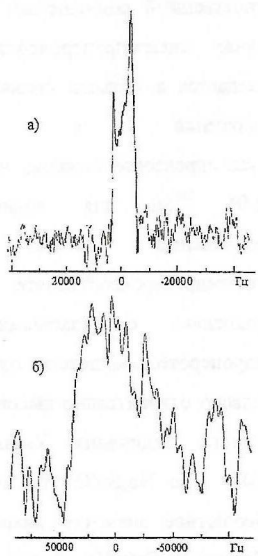

Рис. 8 Спектры ЯМР ^{39}K порошков: ***а)*** *$K_2Sn(OH)_6$;* ***б)*** *$K_2Sn(OOH)_6$*

квадрупольной связи $C_Q(^{39}K)$=0.83 МГц. В случае гексагидропероксокомплекса олова(IV) спектр ЯМР ^{39}K значительно сложнее. По-видимому, это связано с ненулевым параметром асимметрии η в позиции атомов калия. В спектре ЯМР ^{87}Rb гексагидроксостанната рубидия присутствует сигнал, отвечающий незначительной (<1%) примеси хлорида рубидия, что затрудняет дальнейшую интерпретацию спектра. Форма линии ЯМР ^{87}Rb в спектре гексагидропероксокомплекса олова(IV) характеризуется квадрупольным взаимодействием 2-го порядка с нулевым параметром асимметрии и константой квадрупольной связи $C_Q(^{87}Rb)$=5.00 МГц.

Таблица 5

Параметры[1] спектров ЯМР поликристаллических гексагидроксо- и гексагидропероксостаннатов щелочных металлов

Соединение	δ, м.д. (спектры ЯМР ^{119}Sn)	спектры ЯМР ^{2}H	
		ККС, кГц	η
$Na_2Sn(OH)_6$	-428±5	5	0
$K_2Sn(OH)_6$	-410±5	96	0.04
$Rb_2Sn(OH)_6$	-406±5	230	0
$Na_2Sn(OOH)_6$	-426±5		
$K_2Sn(OOH)_6$	-439±5	127	0.08
$Rb_2Sn(OOH)_6$	-439±5	157	0.06

[1] ККС - константа квадрупольной связи.

3.3. Рентгеноструктурный анализ гексагидропероксостанната рубидия

Осаждением из разбавленного раствора гексагидропероксостанната рубидия в 96%-ном пероксиде водорода под действием паров этанола получены игольчатые кристаллы $Rb_2Sn(OOH)_6$, тригональные, a=7.454(2), c=10.066(3) Å, V=484.4(2) Å^3, пространственная группа P-3c1, Z=2.

По данным рентгеноструктурного исследования*, кристаллы гексагидропероксостанната рубидия состоят из катионов рубидия Rb^+ и комплексных гексагидропероксостаннат-анионов $[Sn(OOH)_6]^{2-}$. Координационный полиэдр атома олова представляет собой слегка вытянутый

* Рентгеноструктурный анализ $Rb_2Sn(OOH)_6$ выполнен к.х.н. Чураковым А.В. в ИНЭОС РАН.

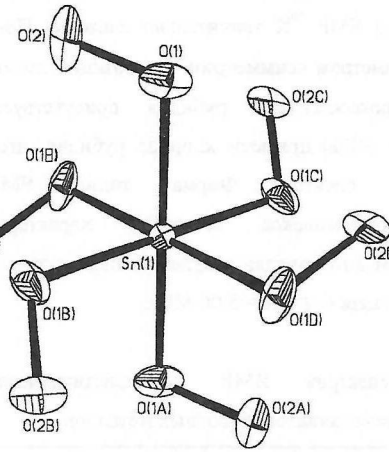

Рис.9 Координационное окружение атома олова в структуре гексагидропероксостанната рубидия

вдоль оси третьего порядка октаэдр (рис.9), образованный шестью монодентатно координированными гидропероксогруппами. При этом все расстояния Sn-O(1) одинаковы и составляют 2.06(2) Å, что согласуется с результатами изучения гексагидропероксостанната рубидия методом спектроскопии EXAFS. Углы OSnO составляют соответственно 87.5(7)° и 92.5(7)°.

Длина связи Sn-O и углы OSnO близки к таковым в структуре гексагидроксостанната калия [Троянов С.И., Кострикин А.В. и др. // Журн. неорган. химии, 2001, т.46, №4, с.572]. Найденное в гексагидропероксостаннате рубидия расстояние O-O (1.35(2) Å) значительно меньше, чем в пероксиде водорода (1.455 Å) и органическом пероксопроизводном олова(IV) (1.54(1) Å) $[\{Me_3Si)_2CH\}_2Sn]_2(\mu^2\text{-}O)(\mu^2\text{-}O_2)$ [Cardin C.J. et al. // Chem. Commun., 1990, no.21, p.1461] и является примером одной из самых коротких для пероксосоединений непереходных элементов. Существенное уменьшение длины связи O-O в координированной гидропероксогруппе по сравнению с пероксидом водорода зафиксировано впервые. (В описанной ранее структуре комплекса меди(II), содержащего координированную гидропероксогруппу, расстояние O-O составляет 1.459 Å [Wada A., Harata M. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. (Engl.), 1998, vol.37, p.798]).

Атом рубидия в структуре $Rb_2Sn(OOH)_6$ расположен на простой оси третьего порядка и окружен шестью гидропероксогруппами, три из которых взаимодействуют с ним монодентатно и три – бидентатно, что отвечает координационному числу 9. Соответственно выделяются три группы расстояний Rb-O: 2.71(1), 2.76(2), и 2.88(2) Å.

Смежные координационные многогранники атомов олова и рубидия образуют слои, перпендикулярные оси *z* (рис.10). Наличие в структуре гексагидропероксостанната рубидия коротких контактов O(2)···O как внутри (2.69 Å), так и между (2.66 Å) анионами $[Sn(OOH)_6]^{2-}$ затрудняет обсуждение возможных положений атомов водорода, которые в данном эксперименте не локализованы. Однако, на наш взгляд, существование межанионных водородных связей в указанной структуре более вероятно.

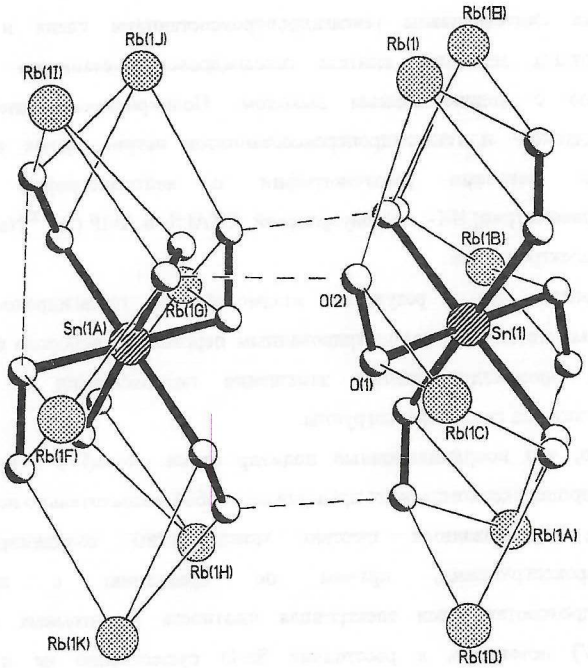

Рис.10 Короткие контакты O(2)···O в структуре гексагидропероксостанната рубидия

Анализ совокупности результатов рентгеноструктурного анализа для $Rb_2Sn(OOH)_6$ и данных нейтронографии порошка* и рентгенофазового анализа для $K_2Sn(OOH)_6$ позволяет предположить изоструктурность данных соединений.

Выводы

1. Изучено методом ЯМР ^{119}Sn и ^{17}O комплексообразование олова(IV) в водно-пероксидных растворах с различным соотношением $[H_2O_2]:[H_2O]$. Найдено, что в данных системах одновременно существуют различные комплексные формы олова(IV), концентрация и состав которых зависит от соотношения $[H_2O_2]:[H_2O]$, т. е. реакция замещения гидроксогрупп в исходном гексагидроксостаннате гидропероксогруппами обратима и проходит постадийно с образованием смешанных гидроксо(гидропероксо)комплексов олова(IV).
2. Впервые синтезированы гексагидропероксостаннаты калия и рубидия. Разработаны методики синтеза гексагидропероксостаннатов щелочных металлов с количественным выходом. Поликристаллические образцы гексагидроксо- и гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия изучены методами рентгенографии и нейтронографии порошка, термогравиметрии, ИК-, мессбауэровской, EXAFS- и ЯМР (^2H, ^{23}Na, ^{39}K, ^{87}Rb, ^{119}Sn)- спектроскопии.
3. Установлено, что в результате взаимодействия гексагидроксостаннатов щелочных металлов с концентрированным пероксидом водорода в условиях синтеза происходит полное замещение гидроксогрупп в исходных соединениях на гидропероксогруппы.
4. Найдено, что координационный полиэдр атома олова(IV) в полученных гексагидропероксокомплексах представляет собой незначительно искаженный октаэдр, образованный шестью монодентатно координированными гидропероксогруппами, причем по сравнению с исходными гексагидроксостаннатами электронная плотность на атомных орбиталях олова(IV) повышена, а расстояние Sn-O существенно не изменяется. Предположено, что искажение координационного полиэдра атома олова в анионе $[Sn(OOH)_6]^{2-}$ больше в случае гексагидропероксостанната натрия.

---

* Нейтронографическое исследование порошка $K_2Sn(OOH)_6$ проведено д.ф.-м.н. Балагуровым А.М. и к.ф.-м.н. Сиколенко В.В. в ОИЯИ, г. Дубна.

5. Установлена кристаллическая структура гексагидропероксостанната рубидия – впервые для класса гидропероксокомплексов непереходных элементов. Найдено, что при координации происходит значительное уменьшение расстояния О-О в гидропероксогруппах.
6. Показано, что в гексагидропероксостаннате рубидия все расстояния Sn-O одинаковы, а искажение координационного полиэдра атома олова(IV) обусловлено отклонением от 90° углов OSnO. Высказано предположение о существовании межанионных водородных связей в кристаллической решетке $Rb_2Sn(OOH)_6$ и об изоструктурности гексагидропероксостаннатов калия и рубидия.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Ипполитов Е.Г.,Трипольская Т.А., Приходченко П.В., Панкратов Д.А. "Синтез и строение гексагидропероксостанната калия." // Журн. неорган. химии, 2001, т.46, №6, с.955-961.
2. Панкратов Д.А., Приходченко П.В., Перфильев Ю.Д., Ипполитов Е.Г. "Мессбауэровская спектроскопия гидропероксостаннатов щелочных металлов" // Изв. АН сер. физ., 2001, т.65, №7, с.1030-1032.
3. Приходченко П.В., Привалов В.И., Трипольская Т.А., Ипполитов Е.Г. "Комплексообразование олова(IV) в водно-пероксидных растворах по данным ЯМР-спектроскопии" // Журн. неорган. химии, 2001, т.46, №12, с.2076-2081.
4. Приходченко П.В., Привалов В.И., Трипольская Т.А., Ипполитов Е.Г. "Изучение системы $Rb_2Sn(OH)_6$-H_2O-H_2O_2-$Rb_2Sn(OOH)_6$ методом ЯМР (^{119}Sn, ^{17}O) –спектороскопии" // Доклады Акад. Наук, 2001, т.381, №3, с.1-3.
5. Чураков А.В., Приходченко П.В., Ипполитов Е.Г, Антипин М.Ю. "Кристаллическая структура гексагидропероксостанната рубидия" // Журн. неорган. химии, 2002, т.47, №1, с.73-76.
6. Приходченко П.В., Панкратов Д.А., Ипполитов Е.Г. "Строение поликристаллических гидроксо- и гидропероксокомплексов олова(IV) по данным ЯМР- и ЯГР-спектрскопии." // Труды IV научной конференции молодых ученых и специалистов ОИЯИ, Дубна, январь-февраль 2000 г., с.69-71.

7. Приходченко П.В., Ипполитов Е.Г, Тарасов В.П., Панкратов Д.А. "О строении гексагидропероксостанната калия" // Тезисы докладов II-ой Национальной кристаллохимической конференции, Черноголовка, 22-26 мая 2000 г., с.186.
8. Ippolitov E.G., Prikhodchenko P.V., Tarasov V.P., Pankratov D.A., Perfiliev Yu.D., Tripolskaya T.A. "On the structure of potassium hexahydroperoxostannate". Solid State Chemistry 2000, Prague, Czech Republic, September 3-8. Abstr. P.51.
9. Приходченко П.В., Панкратов Д.А., Привалов В.И., Трипольская Т.А., Ипполитов Е.Г. "Координационные соединения олова(IV) с гидроксо- и гидропероксолигандами". Тезисы докладов XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Ростов-на-Дону, 25-29 июня 2001 г., с.381.

Заказ №6 Тираж 200 экз.

ООО «НАКРА ПРИНТ»
www.nakra.ru
лиц. ИД №04016 от 12.02.2001 ИНН 7727185283
Балаклавский пр-т, 20-2-93 т. 318-40-68