

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РУТЕНИЯ С ОЛОВОГИДРОКСИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Эхтиёр Худоёрович Атоев

Бухарский инженерно-технологический институт

Аннотация. Изучены термические твердофазовые превращения комплексных соединений рутения с оловогидроксидными лигандами. Выявлено, что пониженное давление сохраняет продукт дегидратации комплексного соединения в координированном состоянии. Однако, нагрев при атмосферном давлении уже при низких температурах приводит к окислению и выделению олова в виде кристаллического SnO_2

Ключевые слова: изомеризация, дисперсность, рентгеноаморфность, квадрупольная расщепления, Дифрактограмма, эндоэффект, экзоэффект, термопревращение, рентгенофазовый анализ, симметричный дублет.

Комплексные соединения платиновых металлов с оловосодержащими лигандами представляют интерес в качестве высокоактивных и селективных катализаторов реакции гидрирования, изомеризации, а также фиксации азота мягких условиях. Их широко применяют в качестве активаторов в процессах химического металлирования диэлектриков. Актуальными являются вопросы, связанные с разработкой мер повышения устойчивости к окислению олово (II) лиганда при нагревании. Накопленная к настоящему времени большая информация в основном относится к строению и свойствам исходных комплексов. Особый интерес представляют комплексы платиновых металлов с кислородсодержащими заместителями у олово-лиганда. Однако, определенные трудности исследованию твердофазовых термически инициированных превращений таких комплексов накладывают их высокая

дисперсность, рентгеноаморфность, склонность к термоокислительным реакциям и т.п. Поэтому при исследовании твердофазовых термопревращений целесообразно сочетать методы ДТА в широком интервале давлений ядерно-гамма-резонансную спектроскопию и рентгенофазовый анализ. Ядерный гамма-резонансные спектры ^{119}Sn регистрировались на спектрометре ЯГРС-4 в комплекте с многоканальным анализатором Аи-4096. Прибор калибровали по стандартным поглотителям ($\beta\text{-Sn}$ и SnO_2) В качестве излучателя использовалась CaSnO_3 содержащий изотоп ^{119}Sn испускающий гамма-лучи с энергией 23,8 кэВ. Измерения проводились при 80 К в специальном пенопластовом криостате. Твердые вещества таблетировали в полиэтилене. Толщина поглотителей по природному олову составляли 10-15 мг/см². Параметры ЯГР спектров представлены относительно SnO_2 . На рис 1 представлены ядерный гамма-резонансные спектры диоксида олова в качестве стандарта (кривая 1), у которого химический сдвиг $\delta = 0$, $\Gamma_1 \approx 1$ мм/с (Γ -полуширина линий компонент спектра) и хлоридов олова (IV), олова (II), платинооловянного комплекса (соответственно кривые [2-4]) в растворах HCl. Ядерный гамма-резонансный спектр хлорида олова (IV) представляет собой синглет с изомерным сдвигом $\delta_2 = 0,45$ мм/с, $\Gamma_2 \approx 1,2$ мм/с (кривая 2), хлорида олова (II) не связанного с платиной-симметричный дублет с изомерным сдвигом $\delta_3 = 3,51$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta_3 = 1,20$ мм/с, $\Gamma_3 \approx 0,8$ мм/с. Спектр платинооловянного комплекса в растворе HCl также представляет собой симметричный дублет, но с меньшей величиной изомерного сдвига $\delta_4 = 1,75$ мм/с и с большей величиной квадрупольного расщепления $\Delta_4 = 1,87$ мм/с, $\Gamma_4 \approx 1$ мм/с. Такое изменение изомерного сдвига обусловлено уменьшением 5s электронной плотности на атоме олова(II), в результате образования биметаллической связи олова с платиной. Симметричность дублета свидетельствует о том, что все лиганды олова в биметаллическом комплексе имеют одинаковый состав и близки по строению.

О структурной однородности образцов свидетельствуют также величины полуширин линий, сопоставимые с полушириной для SnO₂.

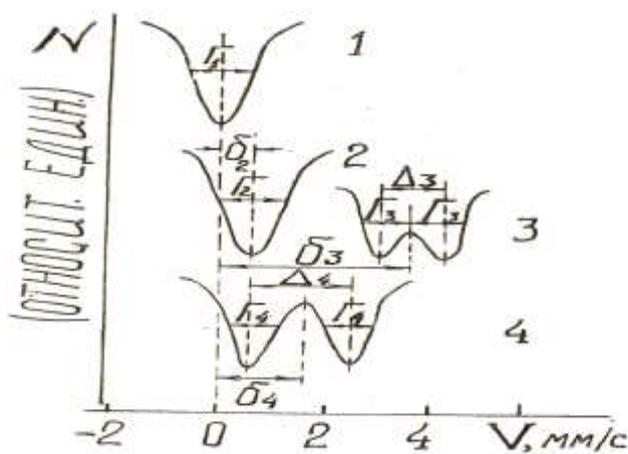


Рис. 1. Определение величин химического сдвига (δ) и квадрупольного расщепления (Δ) ЯГР спектров соединений олова: 1-диоксид олова, 2- и 3-растворы хлоридов олова (IY) и олова (II), 4-платина-оловяного комплекса при 80 К. Аналогичные зависимости химического сдвига и квадрупольного расщепления наблюдаются и для ядерный гамма-резонансных спектров комплексов выделенных в твердую фазу. Так, при образовании комплексного соединения значение химического сдвига уменьшается на 1-2 мм/с; на пример, для (ТЭА)₃ [Pt(SnCl₃)₅] $\delta = 1,7$ мм/с, что является следствием уменьшения 5s электронной плотности, которое связана с частичным переходом 5s электронов атома олова к атому платинового металла, зачет образования σ -связи. Увеличение значение квадрупольного расщепления происходит в следствие возрастания ассиметричности химического окружения ядра олова, при переносе электронов с d – орбиталей платинового металла на p – орбитали олово-лиганда при образовании π -дативной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрченко Э.Н. Применение мессбауэровской спектроскопии для изучения Sn – содержащих катализаторов// Успехи химии, 1986. Том 55, Вып. 3. С. 477-498.
2. Антонов П.Г. Биметаллические комплексы платиновых металлов с оловом: Автореф. дис. ... д-ра. хим. наук. - Л., 1984. - 41 с.
3. Гамма-резонансные спектры координационных соединений олова(II) //В.И. Гольданский, В.В. Храпов, В.Я. Рочев и др. //Докл. АН СССР. - 1968. - Т. 183, N2. - С. 364-367.
4. Исследование оловосодержащих лигандов в комплексах платиновых металлов методом ЯГР, рентгеноэлектронной и ИК-спектроскопии и МО ЛКАО /Э.Н. Юрченко, В.А. Варнек, Г.Л. Елизарова и др. //Коорд. химия. - 1975. -Т.1, вып. 10. -С. 1406-1414.
5. Юрченко Э.Н. Молекулярная спектроскопия и структурная химия новых биметаллических координационных соединений и катализаторов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. –Новосибирск. 1984. –45 с.
6. Берг Л.Г. Введение в термографию - М.: Наука, 1969. - 396 с.
7. Рубкси Х.П. Окислы и гидроокислы алюминия и железа //В кн. Рентгеновские методы изучения структуры глинистых минералов. /Ред. Г. Браун - М.: Мир, 1965. - С. 405-451.
8. Бурмистрова Н.П., Прибылов К.П., Савельев В.П. Комплексный термический анализ - Казань : Казан. ун-т, 1981. - 110 с.
9. Paylik J., Paylik F. Comprehensive analytical chemistry. V. 12. Thermal analysis. Part A. Simultaneous thermoanalytical examinations by means of the derivatograph. (A.Subseries of Monographs on Thermal Analysis). - Amsterdam etc., 1981. - 277 p.
10. Практическое руководство по термографии /Л.Г. Берг, Н.П. Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г. Цуринов. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1976. - 222 с.
11. Пособие к практическим занятиям по физико-химическому анализу /В.Я. Аносов, Н.П. Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г. Цуринов - Казань. Изд-во Казан. ун-та, 1971. - 173 с. А