

Член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ,  
В. Я. РОЧЕВ, В. В. ХРАПОВ, Д. Н. КРАВЦОВ, Е. М. РОХЛИНА

### ПРИМЕНЕНИЕ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КООРДИНАЦИИ В РАСТВОРАХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ МОНОГАЛОГЕНИДОВ

Ранее <sup>(1)</sup> с помощью метода гамма-резонансной (г.р.) спектроскопии (эффект Мёссбауэра) были исследованы растворы дихлорида дибутилолова в ряде диполярных апротонных растворителей, заведомо отличающихся по своей сольватирующей способности. Было показано, что при незначительном изменении изомерных сдвигов ( $\delta$ ) г.р. спектров разбавленных растворов  $(C_4H_9)_2SnCl_2$  квадрупольные расщепления (к.р.)  $\Delta$  систематически варьируют от растворителя к растворителю, что позволило составить шкалу сольватирующей способности различных растворителей  $P_s$  по отношению к дихлориду дибутилолова.

С целью проверки справедливости полученной шкалы для оловоорганических моногалогенидов в данной работе были изучены растворы  $R_3SnX$ , где  $R = C_2H_5, C_6H_5, CH_3$ , а  $X = F, Cl, Br, I$  в ряде растворителей\*.

Растворы исследовались при молярных соотношениях  $n$  (растворитель) /  $(R_3SnX) \geq 4$ , так как, согласно <sup>(1)</sup>, при  $n \geq 4$  наступает состояние сольватационной насыщенности, и дальнейшее разбавление растворов не приводит к увеличению квадрупольного расщепления. В настоящем исследовании молярное отношение растворителя к моногалогениду было не меньше 14,0, для большинства растворов оно равнялось 20,0, а для плохо растворимых фторидов достигало 130—360. Методика получения г.р. спектров была описана ранее <sup>(2)</sup>. В качестве источника использовался сплав  $Sn^{119m} - Pd$ . Параметры г.р. спектров исследованных нами разбавленных растворов оловоорганических моногалогенидов приведены в табл. 1, из данных которой видно, что значения квадрупольных расщеплений г.р. спектров разбавленных растворов бромидов и иодидов триэтил- и трифенилолова, а также хлорида трифенилолова возрастают в соответствии с установленной в работе <sup>(1)</sup> шкалой сольватирующей способности растворителей: диэтиловый эфир < хлороформ < пиридин, тетрагидрофуран < < диметоксиэтан < диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО). При этом для замороженных растворов указанных выше оловоорганических моногалогенидов квадрупольные расщепления оказываются весьма близкими для одного и того же растворителя при фиксированном углеводородном радикале, т. е. почти не зависят от природы галогенида, связанного с атомом олова. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о близости ионности связей олова с различными галоидами в разбавленных растворах в данном растворителе, хотя в индивидуальных моногалогенидах степень ионности связей олово — галоид заметно меняется в зависимости от электроноакцепторных свойств галогенида.

Если, как и ранее <sup>(1)</sup>, принять за единицу сольватирующую способность

\* В данной статье не затрагивается вопрос о наличии и характере асимметрии квадрупольных дублетов в г.р. спектрах исследованных оловоорганических моногалогенидов и о влиянии растворителей на подобную асимметрию. Этим вопросам будет посвящено отдельное сообщение.

диэтилового эфира, то по соотношению:

$$P_s = (\Delta_{p-pa} - \Delta_{R,SnX}) / \Delta_{\text{эфира}} - \Delta_{R,SnX}$$

можно количественно оценить координирующую способность каждого из исследованных растворителей по отношению к различным оловоорганическим галогенидам. Сопоставление величин  $P_s$  соответствующих растворителей для различных соединений позволяет расположить некоторые из исследованных нами в данной работе и в работе (1) оловоорганических

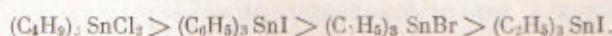
Таблица 1

Параметры г. р. спектров растворов оловоорганических моногалогенидов

Растворитель	Соединение							
	$(C_4H_9)_2SnF$		$(C_4H_9)_2SnCl$		$(C_4H_9)_2SnBr$		$(C_4H_9)_2SnI$	
	$\Delta$	$\delta$	$\Delta$	$\delta$	$\Delta$	$\delta$	$\Delta$	$\delta$
—	3,70	-0,79	2,67	-0,80	2,60	-0,70	2,35	-0,75
Гептан	—	—	—	—	2,60	-0,70	2,40	-0,70
Диэтиловый эфир	—	—	2,90	-0,70	2,70	-0,65	2,60	-0,70
Хлороформ	—	—	2,60	-0,80	2,60	-0,70	2,60	-0,75
Пиридин	3,25	-0,75	3,25	-0,80	3,25	-0,80	3,30	-0,80
Тetraгидрофуран	—	—	3,20	-0,80	3,25	-0,75	3,20	-0,65
Диметоксизтан	—	—	3,25	-0,75	3,30	-0,75	3,35	-0,75
Диметилформамид (ДМФА)	3,35	-0,80	3,30	-0,80	3,40	-0,75	3,40	-0,75
Диметилсульфоксид (ДМСО)	3,35	-0,80	3,30	-0,75	3,35	-0,75	3,40	-0,80
—	$(C_4H_9)_2SnF$		$(C_4H_9)_2SnCl$		$(C_4H_9)_2SnBr$		$(C_4H_9)_2SnI$	
—	3,95	-0,64	3,73	-0,44	3,40	-0,50	3,10	-0,40
Гептан	—	—	3,73	-0,44	3,40	-0,47	3,10	-0,40
Диэтиловый эфир	—	—	3,65	-0,55	3,55	-0,45	3,50	-0,40
Хлороформ	—	—	3,90	-0,50	3,60	-0,45	3,60	-0,40
Пиридин	3,90	-0,67	3,60	-0,54	3,65	-0,50	3,70	-0,45
Тetraгидрофуран	—	—	3,50	-0,55	3,70	-0,55	3,65	-0,45
Диметоксизтан	—	—	3,76	-0,54	3,80	-0,55	3,80	-0,45
Диметилформамид (ДМФА)	3,90	-0,67	3,73	-0,56	4,00	-0,50	4,00	-0,45
Диметилсульфоксид (ДМСО)	3,95	-0,65	3,73	-0,56	4,05	-0,45	4,00	-0,45
—	$(CH_3)_2SnF$		$(CH_3)_2SnCl$		$(CH_3)_2SnBr$		$(CH_3)_2SnI$	
—	4,02	-0,74	3,60	-0,65	3,45	-0,60	3,20	-0,60
Диметилсульфоксид	3,92	-0,78	3,80	-0,65	3,80	-0,65	4,05	-0,65

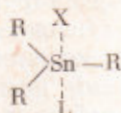
Значения  $\Delta$  и  $\delta$  даны в мм/сек, точность определения всюду составляла  $\pm 0,05$  мм/сек. Величины  $\delta$  приведены относительно  $\alpha$ -Sn. Изомерный сдвиг  $\alpha$ -Sn относительно фисточкина Sn — Pd принят равным 0,64 мм/сек.

галогенидов по способности к образованию сольватов в растворах в следующий ряд:



Полученный ряд согласуется с качественными представлениями о понижении комплексообразующей способности атома олова в оловоорганических галогенидах при замене атома галоида на углеводородный радикал, а также при переходе к менее электроотрицательным галоидам и менее электроотрицательным углеводородным радикалам (3). Увеличение квадрупольного расщепления г. р. спектров разбавленных растворов бромидов и иодидов триэтил- и трифенилолова и хлорида трифенилолова по сравнению с его значениями для индивидуальных галогенидов свидетельствует об изменении координационного состояния молекул этих соединений в растворах в сольватирующих растворителях. В соответствии с данными (4-6),

наиболее вероятной конфигурацией образующихся в растворах сольваток комплексов оловоорганических моногалогенидов является тригональная бипирамида, в которой координационное число атома олова возрастает до пяти:



В то же время для разбавленных растворов фторидов триэтил- и трифенилолова и хлорида триэтилолова уже не наблюдается симбатного роста квадрупольного расщепления при увеличении сольватирующей способности растворителя. В этом случае квадрупольное расщепление в г. р. спектрах растворов меньше или, в крайнем случае, равно квадрупольному расщеплению соответствующих индивидуальных соединений. Об этом свидетельствует приведенная на рис. 1 концентрационная зависимость значений квадрупольного расщепления для растворов хлорида триэтилолова, кото-

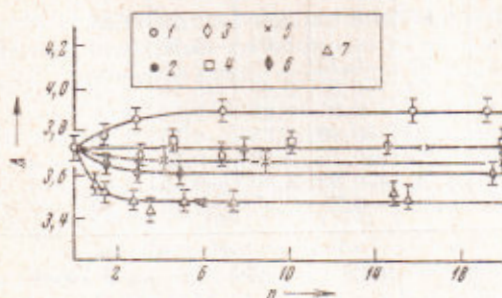


Рис. 1. Концентрационная зависимость квадрупольного расщепления для растворов хлорида триэтилолова в различных растворителях. 1 — хлороформ, 2 — диметилсульфоксид, 3 — диметилформамид, 4 — диметоксизтан, 5 — эфир, 6 — пиридин, 7 — тетрагидрофуран.  $n$  — молярное отношение растворителя к исследуемому соединению

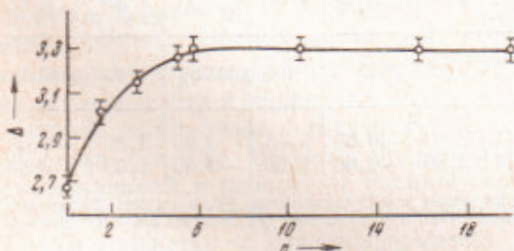


Рис. 2. Концентрационная зависимость квадрупольного расщепления для растворов хлорида трифенилолова в диметилформамиде

возрастают с увеличением интенсивности межмолекулярных взаимодействий<sup>(9, 10)</sup>, то большие значения  $af'$  для фторида (0,94) и хлорида (принято за 1,00) триэтилолова по сравнению с бромидом (0,82) и иодидом (0,75) служат дополнительным доводом в пользу более интенсивной координации в кристаллах первых двух соединений. Вследствие того, что такие сильно сольватирующие растворители, как ДМФА и ДМСО, по-видимому, разрывают галогидные мостики в кристаллах оловоорганических фторидов, значения квадрупольного расщепления для растворов этих соединений в названных растворителях менее отличаются от других галогенидов, чем в индивидуальном состоянии.

Для большинства растворителей резко отличается от аналогичной зависимости для растворов дихлорида дибутилолова<sup>(1)</sup>. Весьма наглядно специфика хлорида триэтилолова проявляется и при сравнении концентрационных зависимостей квадрупольного расщепления для растворов  $(C_2H_5)_3SnCl$  (рис. 1) и  $(C_6H_5)_3SnCl$  (рис. 2) в ДМФА (к. р. для растворов  $(C_6H_5)_3SnCl$  растет с выходом на плато, а для растворов  $(C_2H_5)_3SnCl$  — остается неизменным). Отмеченные особенности фторидов триэтил- и трифенилолова, а также хлорида триэтилолова могут быть объяснены тем, что в кристаллическом состоянии эти соединения являются не мономерами, как, например, хлорид трифенилолова<sup>(7)</sup>, а полимерами, в которых координационное число атома олова равно пяти уже за счет галогидных мостиков<sup>(8)</sup>:  $Sn \dots Hal \dots Sn$ .

Если учесть, что значения относительной вероятности эффекта Мёссбауэра ( $af'$ ) для од-

Аномально высокое значение квадрупольного расщепления для раствора хлорида триэтилолова в хлороформе может быть вызвано способностью этого растворителя к образованию водородных связей (11).

Известно, что хлороформ образует водородные связи как с галоидом при углероде, так и с ионами галоидов, причем в последнем случае прочность водородных связей значительно выше (12, 13). Так как электроотрицательность олова меньше, чем электроотрицательность углерода, связь олово — галоид поляризована больше, чем углерод — галоид, вследствие чего галоид при олове должен являться лучшим акцептором водорода при образовании водородной связи, чем галоид при углероде:  $R_3CCl \dots \dots HCCl_3$ ,  $R_3SnCl \dots \dots HCCl_3$ . Образование же водородной связи в свою очередь приводит к дальнейшей поляризации связи олово — галоид и росту квадрупольного расщепления.

В заключение заметим, что рассмотренные выше особенности фторидов триэтил- и трифенилолова, а также хлорида триэтилолова наблюдаются и в случае соединений триметилолова. Так, для фторида триметилолова, для которого наблюдается более интенсивная координация в кристалле, квадрупольное расщепление уменьшается при переходе к раствору в ДМСО, тогда как для остальных галогенидов триметилолова оно при этом возрастает.

Таким образом, исследование г.р. спектров растворов оловоорганических галогенидов в сильно сольватирующих растворителях позволяет обнаружить наличие координации в кристаллах индивидуальных соединений. Это обусловлено тем обстоятельством, что при переходе от индивидуальных оловоорганических галогенидов к их растворам в сильно сольватирующем растворителе изменение квадрупольного расщепления определяется разницей в интенсивности координационных взаимодействий в кристаллах индивидуального соединения и в растворе. Поэтому определение разности величин квадрупольного расщепления для индивидуального соединения и его раствора в таком сильно сольватирующем растворителе, как ДМСО, делает возможной оценку интенсивности межмолекулярной координации в кристаллах оловоорганических галогенидов, причем в растворе для оловоорганического галогенида, по-видимому, сохраняется координационное число 5. Для характеризующихся сильной координацией в кристалле оловоорганических фторидов и хлорида триэтилолова изменение квадрупольного расщепления при переходе от индивидуального соединения к раствору ДМСО отрицательно или близко к нулю, тогда как для бромидов и иодидов, обладающих более слабой координацией в кристалле, оно достигает 0,60—1,15 мм/сек. Анализ изменения квадрупольного расщепления при переходе от индивидуального соединения к раствору в ДМСО для оловоорганических моногалогенидов с фиксированным углеводородным радикалом позволяет сделать вывод, что интенсивность координационных взаимодействий в кристаллах соединений этого типа убывает в ряду  $F > Cl > Br > I$ .

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
18 IX 1969

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 V. I. Goldanskii, O. Yu. Okhlobystin et al., *J. Organomet. Chem.*, **4**, 160 (1965).
- 2 А. Н. Несмеянов, В. И. Гольданский и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 793.
- 3 Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн и др., *ДАН*, **136**, 1079 (1960).
- 4 I. R. Beattie, G. P. McQuillan, *J. Chem. Soc.*, 1963, 519.
- 5 R. Hulme, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1524.
- 6 N. A. Matwiyoff, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **3**, 337 (1964).
- 7 R. C. Poller, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **24**, 593 (1962).
- 8 H. C. Clark, R. J. O'Brien, J. Trotter, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 85.
- 9 R. H. Herber, H. A. Stöckler, Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1966, *Techn. Reprints, Series № 50*, p. 110.
- 10 H. A. Stöckler, H. Sano, R. H. Herber, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1567 (1967).
- 11 L. W. Reeves, W. G. Scheider, *Canad. J. Chem.*, **35**, 251 (1957).
- 12 G. J. Korinek, W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.*, **35**, 1157 (1957).
- 13 A. Allephand, P. R. Schleier, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1233 (1968).