

УДК 541.49+547.26 118+541.6+539.1

**СПЕКТРОСКОПИЯ ЯГР КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ГАЛОГЕНИДОВ ОЛОВА С ФОСФОРОГАНИЧЕСКИМИ
ЛИГАНДАМИ**

*Башкиров Ш. Ш., Курамшин И. Я., Храмов А. С.,
Пудовик А. Н.*

Проанализированы мессбауэровские параметры (изомерный сдвиг δ , квадрупольное расщепление ΔE , вероятность безотдачного поглощения f') для большого количества (свыше двухсот) комплексов моно- и бидентатных фосфороганических соединений с тетра- и алкилгалогенидами олова. Показано, что метод ядерного гамма-резонанса может быть использован для определения центров локализации дононо-акцепторной связи в комплексах фосфороганических соединений с тетрагалогенидами олова и установления геометрического строения комплексов. Обнаружено, что на величины δ , ΔE , f' соединений $[R'R''R'''P(Y)]_{2(1)}SnR_nX_{4-n}$ определенное влияние оказывает природа заместителей в лиганде и акцепторе. Это влияние может быть описано с помощью реакционных констант заместителей σ^{Φ} и σ^* .

Библиография — 109 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1437
II. Изомерный сдвиг	1438
III. Квадрупольное расщепление	1450
VI. Вероятность эффекта Мессбауэра	1456

I. ВВЕДЕНИЕ

Эффект Мессбауэра или ядерный гамма-резонанс (ЯГР) в последнее время чрезвычайно широко используется в самых различных областях науки и техники. Наибольшее применение метод гамма-резонансной спектроскопии (ГРС) получил в химии: в физической химии, химии координационных соединений, ядерной химии и т. д. [1].

Широкое и эффективное применение ЯГР в химии, в частности, химии элементоорганических соединений, обусловлено тем, что наибольшее распространение в ЯГР получили мессбауэровские изотопы ^{57}Fe и ^{119}Sn (эти изотопы относительно доступны, источники на их основе характеризует простота в изготовлении и осуществлении эксперимента). Химия же этих элементов вследствие огромного значения железо- и оловосодержащих соединений в науке и технике исследована чрезвычайно подробно. Это счастливое совпадение привело к широкому использованию эффекта Мессбауэра для исследования элементоорганических соединений.

Накопление обширного экспериментального материала по ЯГР за последнее двадцатилетие (эффект был открыт Мессбауэром в 1958 г. [2]) повлекло за собой появление целого ряда монографий и обзоров, в которых достаточно полно раскрыты принципы и области применения ЯГР [1, 3, 4]. Однако, к сожалению, ни одна из этих работ не рассматривает исследования такого класса элементоорганических соединений, как комплексы галогенидов олова с фосфороганическими лигандами.

Интерес же к координационным соединениям фосфора обусловлен тем, что многообразие элементоорганических соединений, содержащих фосфор, и уникальный набор свойств, которыми они обладают, делает эти вещества чрезвычайно ценными как для науки, так и для практики. Среди фосфорорганических соединений (ФОС) и их комплексов найдены эффективные лекарственные вещества, многие ФОС являются флотореагентами, присадками к маслам, пластификаторами. Координационные соединения ФОС находят применение при получении материалов в различных областях (квантовая электроника, микроэлектроника и т. д.).

Наиболее важными параметрами ЯГР для химии являются изомерный или химический сдвиг δ и квадрупольное расщепление ΔE , знание которых позволяет судить о строении валентной электронной оболочки и о геометрической структуре ближайшего окружения мессбауэровского атома, о природе химической связи и т. п. Несомненный интерес также представляет еще один мессбауэровский параметр — вероятность безотдачного поглощения f' ; этот параметр позволяет изучать динамические свойства кристаллов, которые зависят от масс атомом и от силовых постоянных, характеризующих взаимодействие между ними.

Цель настоящей работы — попытка обобщить имеющиеся данные по ЯГР-спектроскопии комплексов галогенидов олова с фосфорорганическими лигандами и рассмотрение взаимосвязей между мессбауэровскими параметрами, реакционной способностью и структурой изученных соединений. Нами не рассматриваются экспериментальные особенности ГРС ^{119}Sn . Они достаточно полно описаны в работах [1, 5—7].

Во всех случаях изомерные сдвиги, квадрупольные расщепления и ширины резонансных линий (Γ) приведены в скоростных единицах (мм/с). Изомерные сдвиги указаны относительно SnO_2 при комнатной температуре; если в оригинальной работе сдвиг указан относительно другого соединения, то сделан соответствующий пересчет. Так как практически во всех работах точность определения δ , ΔE и Γ указывается в пределах $\pm 0,03$ — $0,05$ мм/с, то мы будем считать, что экспериментальная ошибка определения этих параметров лежит в данном интервале. Точность определения равна $\pm 0,03$. Мессбауэровские спектры обсуждаемых ниже соединений, если это специально не оговаривается, получены в области температур жидкого азота ($78\div 90\text{ K}$).

II. ИЗОМЕРНЫЙ СДВИГ

1. Влияние донорного атома

Изомерным или химическим сдвигом называется разность энергий ядерного перехода в ядрах-поглотителях и ядрах-излучателях. В спектрах ЯГР это проявляется в виде смещения резонансной линии поглощения относительно резонансной линии испускания (рис. 1).

В общем случае изомерный сдвиг определяется следующим образом [1, 3, 4]:

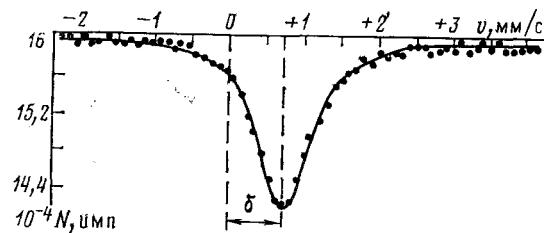
$$\delta = \frac{4}{5} \pi e^2 z R^2 \frac{\Delta R}{R} \{ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2 \} \quad (1)$$

где e — заряд электрона, z — заряд ядра, R — средний зарядовый радиус ядра, ΔR — его изменение при переходе от основного состояния к возбужденному, $|\psi(0)|_a^2$ и $|\psi(0)|_s^2$ — плотности электронов на ядре в поглотителе и источнике соответственно. Так как вклад внутренних оболочек в соединениях олова остается приблизительно постоянным [1, 4], то величина δ будет зависеть от заселенности валентной оболочки мессбауэровского атома.

уэровского атома. Более того, теоретический анализ [1, 4, 8] и многочисленные экспериментальные результаты [9—12] показали, что в случае соединений Sn(IV) в первом приближении можно пренебречь заселенностью $5p$ -состояний атома олова и взаимным экранированием s -электронов p - и d -электронами,

Таким образом, состояние мессбауэровского атома в различных химических соединениях определяется прежде всего структурой внешних валентных электронных оболочек, и основной вклад в величину δ оловосодержащих соединений вносит разность $|\Psi_{5s}(0)|_a^2 - |\Psi_{5s}(0)|_s^2$. Следовательно, по изменению δ можно судить об относительном изменении заселенности валентных $5s$ -оболочек атома олова в ряду различных пологателей (при фиксированном источнике).

Рис. 1. Мессбауэровский спектр комплекса $[(C_2H_5)_2P(S)S]_2SnCl_2$ при 85 К (сплошная линия — расчет)



Поскольку для ^{119}Sn величина $\Delta R/R > 0$ [1, 4, 13, 14], то можно однозначно утверждать, что в случае оловосодержащих соединений большей величине δ соответствует большая заселенность $5s$ -оболочки атома олова. Так, если принять, что в $\alpha\text{-Sn}$ 100%-ная ковалентная связь ($\delta = -2,1$ мм/с) — заселенность $5s$ -орбитали равна 1,0—1,2 электрона [5, 15, 16], а в случае SnF_4 — 50%-ная ионная связь ($\delta = -0,25$ мм/с) [4], то очевидно, что чем ближе значение δ для какого-либо оловосодержащего соединения к величине δ для SnF_4 , тем меньше заселенность $5s$ -оболочки атома олова в исследуемом объекте.

Таким образом, величина изомерного сдвига позволяет судить о химическом окружении мессбауэровского атома в различных соединениях. Особенно прост подобный анализ для установления валентного состояния олова. Так, для двухвалентного олова изомерный сдвиг относительно $\alpha\text{-Sn}$ больше нуля, а для четырехвалентного — меньше нуля [17]. Если рассматривать сдвиги относительно SnO_2 (общепризнанный стандарт в ЯГР-спектроскопии на ^{119}Sn), то для Sn(II) будет $\delta > 2,1$ мм/с, а для Sn(IV) будет $\delta < 2,1$ мм/с. Необходимо отметить, что в некоторых комплексах типа $L\text{SnCl}_3$ величина изомерного сдвига ($\delta > 2,1$ мм/с) не позволяет оценить формальную валентность олова [18].

Систематизация и анализ литературных [10—12, 19—24] и собственных данных авторов [25—43], суммированных в табл. 1—9, позволяют утверждать, что величины δ соединений вида $L_2(L')\text{SnX}_4$ и отношение изомерных сдвигов $L_2(L')\text{SnBr}_4(\delta_{Br})$ и $L_2(L')\text{SnCl}_4(\delta_{Cl})$ определяются в первую очередь природой ближайшего окружения атома олова (табл. 1) и это дает возможность использовать метод ядерного гамма-резонанса для определения центров локализации донорно-акцепторной связи в комплексах фосфороганических соединений как с хлорным, так и с бромным оловом.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что имеет место определенная зависимость между δ и электроотрицательностью (χ) атомов, окружающих мессбауэровский изотоп, которая позволяет определять донорный атом в лигандах, имеющих два и более донорных центра, и

Таблица 1

Изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления в мессбауэровских спектрах соединений тетра-, алкил- и арилгалогенидов олова сmono- и бидентатными фосфорорганическими лигандами $L_2(L')SnX_4$, $L_2SnR_nX_{4-n}$ ($n = 1, 2$), $LSnR_3Cl$ и оловоорганических солей L_2SnX_2 при 78-90К [38,40]

Номер	$L(L'=5-8)$	Акцептор	$\delta, \text{мм/с}$		$\left(\frac{\delta_{\text{Br}}}{\delta_{\text{Cl}}}\right)_{\text{cp}}$	$\Delta E, \text{мм/с}$		$\rho = \Delta E / \delta$		Число соединений	
			$X=\text{Cl}$	$X=\text{Br}$		$X=\text{Cl}$	$X=\text{Br}$	$X=\text{Cl}$	$X=\text{Br}$	$X=\text{Cl}$	$X=\text{Br}$
1	$R'R''R'''P(O)$	SnX_4^*	0,24-0,51	0,55-0,65	2,0	0,5-1,6 (транс); 0,5*** (цик)	0,6-1,11 (транс); 0,4 (цик)	1,6-3,1	1-1,9	56	22
	»	$SnRX_3$	0,80-1,15	1,00-1,05	1,36	1,99-2,36	2,02-2,31	1,91-2,64	2,02-2,20	10	2
	»	SnR_2X_2	1,20-1,60	1,56	1,09	3,81-4,37	4,40	2,54-3,24	2,81	18	1
	»	SnR_3X	1,29-1,52	-	-	3,07-3,85	-	2,41-2,64	-	9	-
2	$R'R''R'''P(S)$	SnX_4	0,58-0,71	0,88-1,07	1,4	$\leq 0,50$	$\leq 0,40$	$\leq 0,95$	$\leq 0,4$	21	9
3	$R'R''R'''P(Se)$	SnX_4	0,73-0,82	-	-	$\leq 0,32$	-	$\leq 0,43$	-	4	-
4	$R'R''R'''P$	SnX_4	0,56-0,91	0,83-1,13	1,3	$\leq 1,48$	$\leq 1,43$	$\leq 1,5$	$\leq 1,3$	32	5
	»	$SnRX_3$	1,23	-	-	1,73	-	1,41	-	1	-
5	$R_2'P(CH_2)_{1(2)}R_{2(1)}''N$	SnX_4	0,50-0,70	-	-	$\leq 0,50$	-	≤ 1	-	3	-
6	$R_2'P(O)(CH_2)_{1(2)}R_{2(1)}''N$	SnX_4	0,38-0,48	0,60-0,70	1,7	$\leq 0,50$	$\leq 0,50$	≤ 1	$\leq 0,8$	5	4
7	$R_2'P(S)(CH_2)_{1(2)}R_{2(1)}''N$	SnX_4	0,45-0,52	-	-	$\leq 0,40$	-	0,8	-	3	-
8	$R_3'PNR''$	SnX_4	0,29-0,36	-	-	0,0	-	0,0	-	3	-
9	$R'R''P(O)O^-$	SnX_2^{**}	0,09-0,15	0,16-0,22	-	$\leq 0,32$	0,50-0,63	0-10	3,4-4,4	7	2
10	$R'R''P(S)S^-$	SnX_2	0,69-0,73	0,91	-	$\leq 0,38$	0,0	$\leq 0,53$	0	3	1

* и ** При $X=I$ значения δ равны 0,93 и 0,40-0,45 мм/с соответственно, значения $\Delta E = 0$ и 0,65-0,79 мм/с, число соединений равно единице.

*** Для $[Cl_3P(O)]_2 SnCl_4$ значение $\Delta E = 1,12$ мм/с.

ТАБЛИЦА 2

Параметры мессбауэровских спектров комплексов хлорного олова с фосфорильными соединениями $[R'R''R'''P(O)]_2SnCl_4$ при 78–90 К

Номер	R'	R''	R'''	δ , мм/с	ΔE , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	Ссылки
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,28	0,51	0,99	0,99	[75]
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	0,32	0,25	0,98	0,98	[74]
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃ S	0,31	—	1,38	—	[25, 32]
4	CH ₃	CH ₃	Cl	0,36	0,57	1,24	1,15	[74]
5	CH ₃	CH ₃	H	0,29	0,41	0,86	0,86	[96, 97]
6	CH ₃	Cl	Cl	0,87	0,50	1,66	—	[26]
7	CH ₃	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	0,25	0,52	0,90	0,85	[34, 36]
8	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0,31	0,68	0,92	0,89	[36, 38]
9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0,24	0,00	1,19	—	[24]
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ S	0,32	—	1,28	—	[25, 34]
11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ S	0,35	0,50	1,80	—	[25, 36]
12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ S	0,37	—	1,38	—	[25]
13	C ₂ H ₅	Cl	Cl	0,46	0,78	1,05	1,05	[54]
14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	0,34	0,46	1,22	1,22	[36, 38]
15	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	0,26	0,53	0,83	0,85	[34, 36]
16	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0,36	—	0,95	—	[110]
17	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	(C ₂ H ₅) ₂ N	0,38	0,64	0,96	0,94	[110]
18	н-C ₃ H ₇	н-C ₃ H ₇	CH ₃ S	0,37	—	1,28	—	[25, 36]
19	изо-C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	CH ₃ S	0,32	0,83	2,02	—	[25, 36]
20	н-C ₄ H ₉	н-C ₄ H ₉	н-C ₄ H ₉	0,24	—	1,15	—	[24, 23]
	»	»	»	0,25	0,25	0,89	0,89	[74]
21	н-C ₄ H ₉	н-C ₄ H ₉	H	0,36	0,39	0,84	0,86	[110]
22	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	0,37	0,53	0,95	0,95	
23	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃	0,37	0,53	0,95	0,95	[109]
24	CH ₃ O	CH ₃ O	(CH ₃) ₂ N	0,36	0,96	0,92	0,92	[34, 36]
25	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₆ H ₅	0,31	0,49	0,84	0,84	[96, 97]
26	CH ₃ O	CH ₃ O	n-ClC ₆ H ₄	0,26	0,53	0,89	0,89	[96, 97]
27	CH ₃ O	CH ₃ O	H	0,46	0,40	0,86	0,87	[110]
28	CH ₃ O	CH ₃ O	Cl	0,35	0,68	0,86	0,83	[110]
29	CH ₃ O	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	0,36	0,35	1,04	1,04	[36]
30	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	CH ₃ S	0,37	—	1,38	—	[25, 34]
31	н-C ₃ H ₇ O	н-C ₃ H ₇ O	CH ₃ S	0,32	0,83	2,02	—	[25, 36]
32	изо-C ₃ H ₇ O	изо-C ₃ H ₇ O	CH ₃ S	0,37	1,06	2,27	—	[25, 34, 36]
33	н-C ₄ H ₉ O	н-C ₄ H ₉ O	CH ₃ S	0,37	0,4	1,57	—	[25, 34, 26]
34	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0,27	0,51	0,82	0,84	[24, 23]
35	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N	0,27	0,77	0,80	0,80	[36]
36	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	0,37	0,78	0,96	0,96	[36]
	»	»	»	0,42	0,78	0,92	0,92	[110]
37	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Br	0,35	0,68	0,85	0,87	[110]
38	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	0,28	0,61	0,86	0,85	[31, 36]
39	C ₆ H ₅	Cl	Cl	0,46	1,60	1,10	1,10	[24, 23]
	»	»	»	0,46	1,45	1,10	1,10	[26, 35, 36]
40	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	0,34	0,71	0,74	0,79	[24, 23]
41	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	Cl	0,38	0,75	0,89	0,83	[21, 23]
42	C ₆ H ₅ O	Cl	Cl	0,42	1,13	0,84	0,83	[21, 23]
43	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	0,31	0,70	—	—	[10, 23]
	»	»	»	0,33	0,69	0,91	0,90	[31, 36, 74]
	»	»	»	0,23	0,75	0,79	0,79	[96, 97]
44	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	0,27	0,70	0,83	0,83	[36]
	»	»	»	0,28	0,63	0,93	0,93	[96, 97]
45	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	0,28	0,63	0,93	0,93	[36]
46	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	n-ClC ₆ H ₄	0,30	0,72	0,89	0,89	[36]
	»	»	»	0,295	0,72	0,89	0,89	[96, 97]
47	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	H	0,38	—	1,15	—	[110]
48	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	CH ₂ Cl	0,45	0,79	0,91	0,87	[31, 36]
49	Cl	Cl	Cl	0,51	1,12	0,88	0,99	[21, 23]
50	Cl	Cl	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	0,41	0,98	0,96	0,96	[36]
	»	»	»	0,41	0,96	0,98	0,98	[96, 97]
51	Cl	Cl	n-ClC ₆ H ₄	0,42	0,97	0,88	0,88	[36]
52	Cl	Cl	CH ₂ Cl	0,45	1,12	0,91	0,92	[31]

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Номер	R'	R''	R'''	δ , мм/с	ΔE , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	Ссылки
53	Cl	Cl	C_5H_4S	0,44	1,51	1,00	1,00	[109]
54	$n-(CH_3)_2NC_6H_4$	$n-(CH_3)_2NC_6H_4$	$n-(CH_3)_2NC_6H_4$	0,28	0,52	0,90	0,90	[109]
55	Cl	Cl	C_5H_5N	0,35	0,45	0,81	0,81	[109]
56	CH_3	CH_3O	H	0,35	—	1,11	—	[110]
57	C_2H_5O	C_2H_5O	Cl	0,40	0,52	0,94	0,94	[110]
58	$n-C_4H_9O$	$n-C_4H_9O$	Cl	0,34	0,72	0,90	0,90	[110]
59	C_2H_5O	C_2H_5O	$(C_2H_5)_2N$	0,37	—	1,10	—	[110]
60	C_6H_5	C_6H_5	$(C_6H_5)_2P$	0,30	0,49	1,13	1,13	[110]

Примечание. Для комплексов 5, 25, 26, 43, 44, 46 и 50 значения f'_{85} соответственно равны 0,31; 0,31; 0,15; 0,36; 0,23; 0,26 и 0,29 [96,97].

ТАБЛИЦА 3

Параметры мессбауэровских спектров комплексов бромного олова с фосфорильными соединениями $[R'R''R'''P(O)]_2SnBr_4$ при 78—90 К

Номер	R'	R''	R'''	δ , мм/с	ΔE , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	Ссылки
1	CH_3	CH_3	CH_3O	0,65	0,4	1,51	—	[26, 27]
2	CH_3	CH_3	CH_3S	0,60	—	1,42	—	[25, 26, 34]
3	CH_3	CH_3	H	0,61	—	1,20	—	[110]
4	CH_3	CH_3	Cl	0,66	—	1,20	—	[26]
5	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	0,62	0,37	0,83	0,83	[38]
6	CH_3	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	0,64	—	1,03	—	[31]
7	C_2H_5	C_2H_5	CH_3S	0,63	—	1,11	—	[25]
8	C_2H_5	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	0,64	0,36	1,07	1,07	[31]
9	CH_3O	CH_3O	C_6H_5	0,64	1,04	0,92	0,92	
10	C_2H_5O	C_2H_5O	$CH_2CH_2C_6H_4N$	0,76	0,50	1,03	1,03	[36, 97, 109]
11	C_6H_5	C_6H_5	$(CH_3)_2N$	0,54	0,71	0,80	0,80	[31]
12	C_6H_5	C_6H_5	Br	0,67	0,61	0,79	0,79	[110]
13	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	0,56	0,76	—	—	[23]
	"	"	"	0,57	0,805	0,92	0,92	[96, 97]
14	$n-(CH_3)_2NC_6H_4$	$n-(CH_3)_2NC_6H_4$	$n-(CH_3)_2NC_6H_4$	0,56	0,52	0,91	0,91	[109]
15	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	0,79	—	1,24	—	[24]
16	$n-C_4H_9$	$n-C_4H_9$	$n-C_4H_9$	0,51	—	1,61	—	[24]
17	C_6H_5	C_6H_5	$(C_6H_5)_2N$	0,60	1,11	0,85	0,82	[110]
18	$n-C_3H_7$	C_6H_5	C_6H_5	0,64	0,05	1,45	—	[110]
19	C_6H_6	C_6H_6	Cl	0,67	—	0,86	—	[110]

Примечание. Значение f'_{85} К для комплекса 13 равно 0,40 [96,97].

оценивать порядок изменения изомерного сдвига при переходе от комплексов хлорного олова к комплексам бромного олова. Эта зависимость приблизительно описывается следующим эмпирическим соотношением [38] (α и β — коэффициенты, χ_Y — электроотрицательность донорного атома лиганда):

$$\frac{\delta_{Br}}{\delta_{Cl}} = \alpha \frac{\chi_{Br} - \chi_{Sn}}{\chi_{Cl} - \chi_{Sn}} + \beta \frac{\chi_{Br} - \chi_{Sn}}{\chi_Y - \chi_{Sn}} \quad (2)$$

Данные табл. 1 и выражение (2) позволяют предположить [38], что комплексы $[(C_5H_{10}N)P(S)]_2SnCl_4$ и $[(C_4H_8N)P(S)]_2SnCl_4$, изомерные сдвиги которых равны 0,49 и 0,43 мм/с соответственно, образованы за счет донорных свойств атома азота, а не за счет тиофосфорильной серы, как это предполагается в работе [23]. Сделанный вывод подтверждают данные, полученные для подобных систем при исследовании ЯКР ^{35}Cl и колебательных спектров [44].

ТАБЛИЦА 4

Параметры мессбауэровских спектров комплексов алкилгалогенидов олова с фосфорильными соединениями $[R'R''R'''P(O)]_2SnR_nCl_{4-n}$ при 78—90 К

Номер	R'	R''	R'''	R	n	δ , мм/с	ΔE , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	Ссылки
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	1,38	4,30	1,12	1,18	[26, 28, 74]
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	1	0,90	2,20	1,20	1,25	[26, 28, 74]
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	2	1,50	4,37	1,27	1,27	[26, 28, 74]
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃ S	CH ₃	2	1,45	4,20	1,20	1,20	[26]
5	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	1	1,04	2,26	1,15	1,24	[26, 28, 74]
6	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	2	1,58	4,10	1,06	1,28	[26, 28, 74]
7	CH ₃	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	1	1,17	2,25	1,11	1,10	[26, 28]
8	CH ₃	CH ₃	Cl	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1	1,06	2,30	1,23	1,32	[26, 28]
9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ S	CH ₃	2	1,45	4,45	1,35	1,36	[26]
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ S	C ₂ H ₅	1	1,10	2,10	1,25	1,25	[26]
11	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃ S	CH ₃	2	1,43	4,20	1,25	1,35	[26]
12	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	CH ₃ S	CH ₃	2	1,56	4,05	1,19	1,19	[26]
13	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	2	1,34	4,22	0,82	0,82	[74]
14	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	2	1,49	4,43	0,85	0,93	[20]
15	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	2	1,20	3,81	0,95	1,01	[20]
16	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	CH ₃ S	CH ₃	2	1,47	4,00	1,10	1,25	[26]
17	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	1	1,05	2,36	0,97	0,96	[20]
	»	»	»	»	1	1,10	2,32	—	—	[105, 106]
18	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	2	1,37	4,30	1,15	1,02	[88]
19	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	2	1,62	4,11	0,97	1,03	[20]
20	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1	0,80	2,01	1,19	1,38	[20]
21	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2	1,25	3,98	0,97	1,00	[20]
22	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	1	0,63	1,99	0,96	0,86	[96, 97]
23	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	2	1,26	3,95	0,80	0,80	
24	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	1	0,89	2,35	—	—	[24]
25	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	2	1,50	4,36	—	—	[24]
	»	»	»	»	»	1,32	4,28	1,27	1,06	[88]
	»	»	»	»	»	1,38	4,09	0,94	0,94	[96, 97]

Примечание. Значения f'_{85} К определены для комплексов 22 и 25 (0,29 и 0,38 [96, 97]).

ТАБЛИЦА 5

Параметры мессбауэровских спектров комплексов триалкил(арил)хлоридов олова $[R'R''R'''P(O)]_2SnR_3Cl$ при 78—90 К

R'	R''	R'''	R	δ , мм/с	ΔE , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	Ссылки
CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	1,38	3,65	1,20	1,10	[26, 28]
CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	1,52	3,50	1,25	1,28	[26, 28]
CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₆ H ₅	1,31	3,48	—	—	[107]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1,29	3,14	—	—	[107]
C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅	1,31	3,07	—	—	[107]
C ₆ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	1,30	3,15	—	—	[107]
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	CH ₃	1,45	3,49	—	—	[105, 106]
(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	1,44	3,52	—	—	[105, 106]
(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	C ₂ H ₅	1,43	3,47	0,77	0,77	[26]

При подборе коэффициентов α и β в уравнении (2) оказалось, что оптимальное соответствие вычисленных значений δ_{Br}/δ_{Cl} с экспериментальными (табл. 1) наблюдается, если лиганды разбиты на группы, близкие по электроотрицательностям:

а) электроотрицательности по Оллреду — Рохову [45, 46]:

Y=O, N, Cl : $\alpha=2,61$, $\beta=-0,88$;

Y=S, P, Br : $\alpha=1,69$, $\beta=-0,085$;

ТАБЛИЦА 6

Параметры мессбауэровских спектров комплексов тетрагалогенидов олова с фосфорорганическими соединениями, содержащими трехвалентный фосфор $[R'R''R'''P]_2SnX_4$ при 78–90 К

Номер	R'	R''	R'''	δ , мм/с	ΔE , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	Ссылки
1	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	0,87	0,95	0,52	0,54	[20, 23]
2	C_2H_5	C_2H_5	$\mu\text{-}C_3H_7S$	0,82	0,91	0,97	0,97	[32]
	»	»	»	0,81	0,96	1,09	1,09	[96, 97]
3	C_2H_5	C_2H_5	C_6H_5	0,88	0,99	0,74	0,71	[19]
4	C_2H_5	C_2H_5	Cl	0,75	0,49	0,89	0,89	[32]
	»	»	»	0,71	0,60	1,03	1,03	[96, 97]
5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5S	0,80	0,50	1,70	—	[26]
6	C_2H_5	$\mu\text{-}C_2H_7$	$\mu\text{-}C_3H_7S$	0,62	0,53	0,84	0,84	[32]
	»	»	»	0,63	0,57	0,91	0,91	[96, 97]
7	C_2H_5	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	0,85	1,10	1,25	0,86	[31]
	»	»	»	0,85	1,02	1,03	1,03	[32]
8	C_2H_5	$\mu\text{-}C_3H_7$	Cl	0,70	0,57	0,97	0,97	[32]
9	C_2H_5	C_6H_5	Cl	0,57	0,46	0,84	0,84	[32]
10	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_5	0,63	0,46	0,83	0,86	[19]
11	C_2H_5O	C_2H_5O	$(C_2H_5)_2N$	0,64	0,4	1,30	—	[110]
12	$\mu\text{-}C_3H_7$	$\mu\text{-}C_3H_7$	$\mu\text{-}C_3H_7$	0,89	0,95	0,78	0,73	[19, 23]
13	$\mu\text{-}C_3H_7$	$\mu\text{-}C_3H_7$	CH_3S	0,83	0,38	0,92	0,92	[32]
	»	»	»	0,83	0,37	1,04	1,04	[96, 97]
14	$\mu\text{-}C_4H_9$	$\mu\text{-}C_4H_9$	$\mu\text{-}C_4H_9$	0,85	1,02	0,78	0,76	[19, 23]
	»	»	»	0,85	1,17	1,28	1,06	[24]
	»	»	»	0,86	1,02	1,17	1,28	[31, 34]
	»	»	»	0,87	1,07	0,97	0,97	[97]
15	CH_3O	CH_3O	CH_3O	0,63	0,54	1,01	1,01	[32, 38]
16	$\mu\text{-}C_3H_7S$	$\mu\text{-}C_3H_7S$	$\mu\text{-}C_3H_7S$	0,66	0,52	0,86	0,86	[32]
	»	»	»	0,68	0,51	1,00	1,00	[96, 97]
17	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	0,75	—	0,81	—	[19, 23]
	»	»	»	0,66	0,31	0,87	0,87	[97]
18	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	0,95	—	—	—	[23]
	»	»	»	0,85	—	0,95	—	
19	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	0,81	0,58	0,66	0,64	[19, 23]
20	C_6H_5	C_6H_5	CH_3O	0,81	0,45	0,72	0,68	[19, 23]
21	C_6H_5	C_6H_5	$C=CCH_3$	0,77	—	0,89	—	[19, 23]
22	C_6H_5	C_6H_5	$(CH_3)_2N$	0,83	0,50	1,07	1,07	[32, 108]
23	C_6H_5	C_6H_5	Cl	0,70	—	1,45	—	[26]
24	C_6H_5	C_6H_5	Cl	0,86	—	0,96	—	[38]
25	C_6H_5	C_6H_5	Br	0,89	—	0,92	—	[38]
26	C_6H_5	C_6H_5	$CH_2CH_2C_5H_4N$	0,69	—	0,97	—	[109]
27	C_6H_5	CH_3	CH_3	0,85	0,97	0,68	0,68	[10, 23]
	»	»	»	0,91	1,18	1,24	1,12	[24]
28	C_6H_5	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	0,80	1,20	1,10	1,15	[31, 36]
29	C_6H_5	C_6H_5	$(C_2H_5)_2N$	0,85	—	1,10	—	
30	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	0,74	0,59	0,90	0,90	[97]
	»	»	»	0,74	0,58	0,97	0,97	[32, 38]
31	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	$n\text{-}CH_3OC_6H_4$	0,79	0,75	0,96	0,96	[34]
	»	»	»	0,79	0,70	0,96	0,96	[32]
32	$(CH_3)_2N$	$(CH_3)_2N$	$n\text{-}ClC_6H_4$	0,77	0,69	0,94	0,94	[32]
	»	»	»	0,77	0,72	0,94	0,89	[36]
33	$(CH_3)_2N$	Cl	Cl	0,56	0,4	1,45	—	[108]
34	CH_3	CH_3	C_2H_5	1,13	1,13	1,41	1,07	[24]
35	C_8H_{17}	C_8H_{17}	C_8H_{17}	0,72	1,08	0,94	1,17	[24]
36	C_8H_{17}	C_8H_{17}	C_8H_{17}	0,94	0,89	—	—	[24]

Примечание. В комплексах 18, 24, 25, 34 и 35 X=Br, в остальных X=Cl. Значения f_{85} К для комплексов 2, 4, 6, 13, 14, 16, 17 и 30 равны соответственно 0,41; 0,31; 0,22; 0,21; 0,25; 0,25; 0,31 и 0,29 [96, 97].

ТАБЛИЦА 7

Параметры мессбауэровских спектров комплексов тетрагалогенидов олова с тио- и селенофосфорильными соединениями $[R'R''P(Y)]_2SnX_4$ при 78—90 К

Номер	R'	R''	R'''	X	δ , мм/с	ΔE , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	Ссылки
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	Cl	0,65	—	1,40	—	[26, 28, 36]
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	Br	1,07	—	1,38	—	[26, 28]
3	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ N	Cl	0,66	0,32	1,00	1,00	[36]
4	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	0,64	—	1,20	—	[26, 28, 36]
5	CH ₃	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	Cl	0,67	—	0,92	—	[31]
6	CH ₃	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	Br	0,86	0,31	0,99	0,99	[31]
7	CH ₃	(CH ₃) ₂ N	Cl	Cl	0,66	0,42	0,97	0,97	[31]
8	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ S	Cl	0,69	—	1,05	—	[26, 36]
9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ S	Cl	0,71	—	1,25	—	[25, 26]
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ S	Br	0,88	—	1,27	—	[25, 26]
11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	h-C ₃ H ₇ S	Cl	0,60	—	1,20	—	[26]
12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N	Cl	0,66	—	1,10	—	[108]
13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N	Br	0,96	—	0,89	—	[108]
14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	Cl	0,65	0,50	1,20	1,20	[35]
15	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	Cl	0,66	0,32	0,91	0,91	[31, 36]
16	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	Br	0,94	—	1,15	—	[31]
17	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N	Cl	Cl	0,67	—	1,20	—	[36]
18	h-C ₃ H ₇	h-C ₃ H ₇	CH ₃ S	Cl	0,60	—	1,25	—	[25, 26]
19	h-C ₃ H ₇	h-C ₃ H ₇	CH ₃ S	Br	0,99	0,4	1,56	—	[25, 26]
20	h-C ₄ H ₉	h-C ₄ H ₉	h-C ₄ H ₉	Cl	0,64	—	1,40	—	[31]
21	h-C ₄ H ₉	h-C ₄ H ₉	CH ₃ S	Br	0,88	—	1,36	—	[25, 26]
22	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N	Cl	0,60	0,3	1,28	—	[108]
23	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N	Br	0,95	0,3	1,35	—	[108]
24	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ C ₅ H ₄ N	Cl	0,53	0,32	0,92	—	[109]
	»	»	»	Cl	0,53	—	1,00	—	[109]
25	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	Cl	0,70	0,35	0,90	0,90	[31, 36]
26	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	Cl	0,65	—	0,83	—	[31]
27	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	n-ClC ₆ H ₄	Cl	0,62	0,39	1,08	1,01	[36]
	»	»	»	Cl	0,62	0,59	1,01	1,01	
28	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	Cl	0,82	0,27	1,07	1,06	[31]
29	h-C ₄ H ₉	h-C ₄ H ₉	h-C ₄ H ₉	Cl	0,74	0,32	0,93	0,93	[31]
30	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N	Cl	0,75	—	0,93	—	[31]
31	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	Cl	0,73	—	1,18	—	[31]

Примечание. Для соединений 28—31 Y=Se, для остальных Y=S.

б) электроотрицательности по Полингу [45, 47, 48]:

$$Y=O, N, Cl : \alpha=2,94, \beta=-0,85;$$

$$Y=S, P, Br : \alpha=2,82, \beta=-0,055;$$

в) электроотрицательности по Малликену [23, 49—51]:

$$Y=O, N, Cl : \alpha=4,90, \beta=-2,89;$$

$$Y=S, P, Br : \alpha=2,55, \beta=-0,48.$$

Отметим, что наличие корреляций между изомерным сдвигом и групповыми молекулярными электроотрицательностями лигандов (χ_L) по Малликену в подобных комплексах отмечалось также в работе [23]. Использование в выражении (2) χ_L из [23] вместо χ_Y приводит также к удовлетворительным результатам.

Наряду с мессбауэровскими спектрами молекулярных комплексов галогенидов олова с фосфорорганическими соединениями в работе [26] изучены ЯГР-спектры солевых продуктов $[R'R''P(Y)Y]_2SnX_2$ (табл. 8). Близость значений δ комплексов $[R'R''P(O)O_2]_2SnCl_2$ к величинам δ для SnO_2 и $BaSnO_3$ позволяет предполагать для этих комплексов также ок-

ТАБЛИЦА 8

Параметры мессбауэровских спектров солей $[R_2P(Y)Y_2SnX_2]$ при 78—90 К

Номер	R	Y	X	δ , мм/с	ΔE , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	f'_{85} К	Ссылки
1	CH ₃	O	Cl	0,07	—	1,20	—	—	[26]
2	$\frac{1}{2}(CH_3)(CH_3O)$	O	Cl	0,02	—	1,43	—	—	[26]
3	C ₂ H ₅	S	Cl	0,73	—	1,18	—	—	[26]
	»	S	Cl	0,76	—	0,92	—	0,37	[96, 97]
4	η -C ₃ H ₇	S	Cl	0,71	—	1,46	—	—	[26]
	»	S	Cl	0,72	0,38	1,03	1,03	0,36	[96, 97]
5	η -C ₄ H ₉	O	Cl	0,00	—	1,45	—	—	[26]
	»	O	Cl	0,03	0,32	0,92	0,92	0,57	[96, 97]
6	CH ₃ O	O	Cl	0,04	—	1,42	—	—	[26]
7	C ₆ H ₅	O	Cl	0,05	—	1,43	—	—	[26]
8	C ₆ H ₁₁	O	Cl	0,66	—	1,27	—	—	[26]
9	C ₆ H ₅	O	Br	0,16	0,5	1,70	—	—	[26]
	»	O	Br	0,18	0,63	0,81	0,81	0,52	[96, 97]
10	C ₂ H ₅ O	O	Br	0,13	0,53	0,86	0,87	—	[54]
11	C ₂ H ₅ O	O	Cl	0,02	—	1,33	—	—	[54]
12	изо-C ₃ H ₇ O	S	Cl	0,72	0,21	0,85	0,85	—	[110]
13	изо-C ₃ H ₇ O	S	Br	0,91	—	0,95	—	—	[110]
14	C ₆ H ₅	O	I	0,40	0,65	0,87	0,87	—	[110]

ТАБЛИЦА 9

Параметры мессбауэровских спектров комплексов тетрагалогенидов олова с бидентатными фосфорорганическими соединениями $LSnX_4$ при 78—90 К

Номер	L	δ , мм/с	ΔE , мм/с	Γ_1 , мм/с	Γ_2 , мм/с	Ссылки
1	2,3-бис-(Диэтилфосфон)бутадиен	0,29	0,44	0,82	0,82	[96, 97]
2	2,3-бис-(Диэтилфосфон)бутадиен	0,63	0,52	0,80	0,80	[96, 97]
3	2,3-бис-(Дифенилфосфон)бутадиен	0,35	0,66	—	—	[27]
4	2,3-бис-(Дифенилфосфон)бутадиен	0,66	0,67	—	—	[27]
5	(CH ₃) ₂ P(S)P(CH ₃) ₂	0,67	—	1,04	—	[28]
6	(CH ₃) ₂ P(S)(S)P(CH ₃) ₂	0,70	—	1,13	—	[28]
7	изо-CH ₃ C ₂ H ₅ P(S)(S)PC ₂ H ₅ C ₂ H ₅	0,70	—	1,10	—	[28]
8	Рацемат-CH ₃ C ₂ H ₅ P(S)(S)PC ₂ H ₅ CH ₃	0,65	—	1,20	—	[28]
9	Рацемат-CH ₃ C ₆ H ₅ P(S)(S)PC ₆ H ₅ CH ₃	0,67	—	0,99	—	[96, 97]
10	(CH ₃ O) ₂ P(O)(C ₆ H ₅) ₂	0,42	—	1,30	—	[28]
11	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)CH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ N	0,38	0,45	0,83	0,83	[109]
12	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)CH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ N	0,60	0,45	0,99	0,99	[109]
13	(C ₆ H ₅) ₂ P(S)CH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ N	0,52	0,44	0,84	0,84	[109]
14	(C ₆ H ₅) ₂ P(CH ₂)(C ₂ H ₅) ₂ N	0,48	0,46	0,88	0,88	[109]
15	σ -Пиридин P(O)Cl ₂	0,35	—	1,00	—	[109]
16	(C ₆ H ₅) ₂ P(S)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ N	0,45	—	1,00	—	[109]
17	(C ₆ H ₅) ₂ PC ₂ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₄ N	0,69	—	0,97	—	[109]
18	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ N	0,43	—	1,08	—	[109]
	»	0,42	0,40	0,96	0,96	[96, 97]
19	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ N	0,70	0,46	0,96	0,96	[109]
20	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)(O)P(C ₆ H ₅) ₂	0,39	0,41	0,88	0,88	[110]
21	(CH ₃) ₂ P(O)(O)P(CH ₃) ₂	0,28	0,41	0,88	0,88	[110]
22	(C ₆ H ₅) ₂ P(O)(O)P(C ₆ H ₅) ₂	0,73	0,51	0,85	0,85	[110]
23	(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)(O)P(C ₂ H ₅ O) ₂	0,37	0,60	0,94	0,94	[110]
24	(CH ₃)(C ₆ H ₅)P(S)(S)P(C ₆ H ₅)(CH ₃)	0,67	—	0,99	—	[96, 97]

Примечания. В комплексах 2, 4, 12, 19 и 22 X=Br, в остальных — X=Cl. Значения f'_{85} К для комплексов 1, 2, 9, 18 и 24 соответственно равны: 0,23; 0,24; 0,22; 0,23; 0,21 и 0,22.

таэдрическое строение ближайшего окружения атома олова [52, 53]. Такая структура возможна при полимерном строении $[R'R''P(O)O]_2SnCl_2$, что полностью согласуется с данными, полученными для указанных и подобных соединений методами колебательной спектроскопии [54].

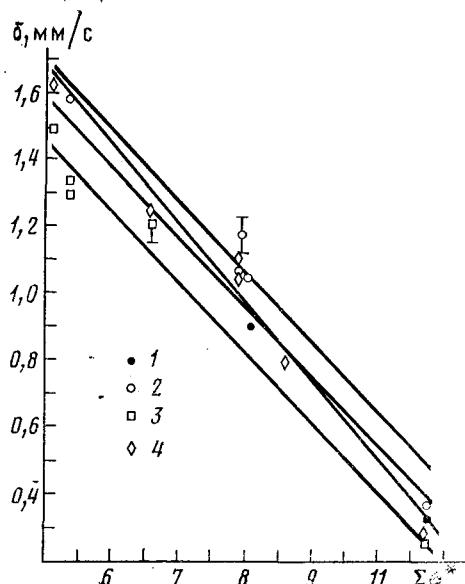
2. Эффекты заместителей

Наряду с рассмотрением влияния на изомерный сдвиг ближайшего окружения атома олова в комплексах $[R'R'''P(Y)]_{2(1)}SnR_nX_{4-n}$ представляется также несомненный интерес исследование влияния заместителей в $R'R''R'''P(Y)$ и SnR_nX_{4-n} на величину изомерного сдвига комплексов $L_2SnR_nX_{4-n}$ и оценка степени их влияния на заселенность $5s$ -оболочки атома олова. Наличие тенденций к линейной зависимости δ от суммы констант заместителей в лиганде и акцепторе отмечалась ранее нами [26, 31, 32, 40—42, 54] и авторами работ [55, 56].

Рис. 2. Зависимости δ от $\sum \sigma_{R,Cl}^*$ для

комплексов:

- 1 — $[(CH_3)_2(CH_3O)P(O)]_2Sn(CH_3)_nCl_{4-n}$,
- 2 — $[(CH_3)_2ClP(O)]_2SnR_nCl_{4-n}$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$),
- 3 — $[(n-C_4H_9)_3P(O)]_2SnR_nCl_{4-n}$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$),
- 4 — $[(C_6H_5)_3P(O)]_2SnR_nCl_{4-n}$ ($R = C_4H_9, C_6H_5$)



Анализ зависимости δ от суммы констант Тафта [57, 58] заместителей у атома олова ($\Sigma\sigma^*$) приводит к следующим корреляционным уравнениям¹ (рис. 2):

$$[(CH_3)_2(CH_3O)P(O)]_2Sn(CH_3)_nX_{4-n} (n = 0, 1, 2; X = Cl, Br) \quad (3a)$$

$$\delta = -0,206 \Sigma \sigma^* + 2,600 \quad (r = 0,984, S = 0,076, P \leq 0,0027, m = 4),$$

$$[(CH_3)_2ClP(O)]_2SnR_nX_{4-n} (n = 0, 1, 2; X = Cl, Br; R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9) \quad (3b)$$

$$\delta = -0,213 \Sigma \sigma^* + 2,770 \quad (r = 0,984, S = 0,0067, P < 0,0005, m = 7),$$

$$[(n-C_4H_9)_3P(O)]_2SnR_nCl_{4-n} (n = 0, 1, 2; R = CH_3, C_4H_9, C_6H_5) \quad (3b)$$

¹ Двухпараметрические линейные корреляционные уравнения получены методом наименьших квадратов [59]. Здесь и ниже приняты следующие обозначения: r — коэффициент корреляции; S — основная ошибка; P — уровень значимости, m — число экспериментальных точек.

$$\delta = -0,210 \Sigma \sigma^* + 2,501 (r = 0,994, S = 0,057, P \leq 0,0008, m = 6),$$

$$[(C_6H_5)_3P(O)]_2SnR_nX_{4-n} (n = 0, 1, 2; X = Cl, Br; R = CH_3, C_4H_9, C_6H_5) \quad (3g)$$

$$\delta = -0,206 \Sigma \sigma^* + 2,606 (r = 0,972, S = 0,094, P < 0,0005, m = 8).$$

Видно, что угловые коэффициенты в уравнениях (3a) — (3 г) незначительно меняются при переходе от серии к серии. Это позволяет утверждать, что основной вклад в заселенность валентной 5s-оболочки атома олова комплексов $[R'R''R'''P(O)]_2SnR_nX_{4-n}$ вносят связи Sn—Cl, Sn—Br и Sn—C. Такое заключение согласуется с выводами, сделанными из зависимостей δ от χ [23, 51] и с данными рентгеноструктурного анализа [60].

Для оценки влияния на величину изомерного сдвига ЯГР-спектров комплексов $[R'R''R'''P(O)]_2SnR_nX_{4-n}$ заместителей как у атома олова, так и у атома фосфора нами [40] рассмотрена зависимость δ от $\Sigma \sigma^*$ заместителей у атома олова и суммы констант Кабачника ($\Sigma \sigma^\Phi$) [57, 58] заместителей у атома фосфора²:

$$\delta = -0,208 \Sigma \sigma^* + 0,018 \Sigma \sigma^\Phi + 2,635 (r = 0,976, S = 0,095, P < 0,0005, m = 90). \quad (4)$$

Сопоставление выражений (3) и (4) показывает, что учет влияния на δ наряду с заместителями у атома олова природы заместителей у атома фосфора не вносит существенных изменений в величины свободного члена и коэффициента при $\Sigma \sigma^*$.

Рассмотрение мессбауэровских параметров комплексов $[R'R''R'''P(Y)]_2SnCl_4$ показывает, что для них также обнаруживается тенденция к линейному измерению δ в зависимости от суммы констант заместителей у атома фосфора [32, 37, 40, 54] (рис. 3):

$$[R'R''R'''P(O)]_2SnCl_4 \quad (5a)$$

$$\delta = 0,030 \Sigma \sigma^\Phi + 0,381 (r = 0,78, S = 0,039, P < 0,0005, m = 48),$$

$$[R'R''R'''P(S)]_2SnCl_4 \quad (5b)$$

$$\delta = 0,66 \pm 0,06,$$

$$[R'R''R'''P]_2SnCl_4 \quad (5b)$$

$$\delta = 0,056 \Sigma \sigma^\Phi + 0,646 (r = 0,75, S = 0,061, P < 0,0005, m = 28),$$

$$[R'R''R'''P]_2SnR_nX_{4-n} (X = Cl, Br; n = 0,1; R = C_4H_9) \quad (5c)$$

$$\delta = -0,196 \Sigma \sigma^* - 0,055 \Sigma \sigma^\Phi + 2,768 (r = 0,84,$$

$$S = 0,075, P < 0,0005, m = 32).$$

Из уравнений (5) видно, что с изменением природы донорного центра от $Y = O$ к $Y = \text{НЭП}$ (неподеленная электронная пара) происходит изменение знака углового коэффициента. В изученных реакционных сериях чувствительность к природе заместителей у атома фосфора лигандов падает в следующей последовательности: $R'R''R'''P > R'R''R'''P(O) > R'R''R'''P(S)$. Чувствительность же энталпии комплексообразования (ΔH) к влиянию заместителей убывает в ряду: $R'R''R'''P(S) > R'R''R'''P > R'R''R'''P(O)$ [62, 63]. Наблюданное различие может быть объяснено небольшими (по абсолютной величине) изменениями ΔH в ряду изученных с помощью ГР-спектроскопии комплексов тиофосфорильных соединений ($\Delta \Delta H \leq 5$ ккал/моль) [62, 63].

Так как для всех реакционных серий $[R'R''R'''P(Y)]_2SnX_4$ ($Y = O, S, Se, \text{НЭП}$) энталпия образования комплексов увеличивается с

² Множественные корреляционные уравнения получены по способу Чебышева [61].

уменьшением «электронооттягивающего» действия заместителей при атоме фосфора [62, 63], то одной из возможных причин различия знаков ρ в уравнениях (4), (5а) и (5в), (5г) может быть, по-видимому, дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие в $[R'R''R'''P]_2SnX_4$ между неподеленной парой электронной атома галогена молекулы акцептора и вакантными d -орбиталами атома фосфора молекулы лиганда [32, 40, 63]. С увеличением основности атома фосфора в $R'R''R'''P$ сила этого взаимодействия должна возрастать, так как перенесенная с донора электронная плотность концентрируется на атомах галогена [64, 65] и, как следствие, приводит к увеличению δ .

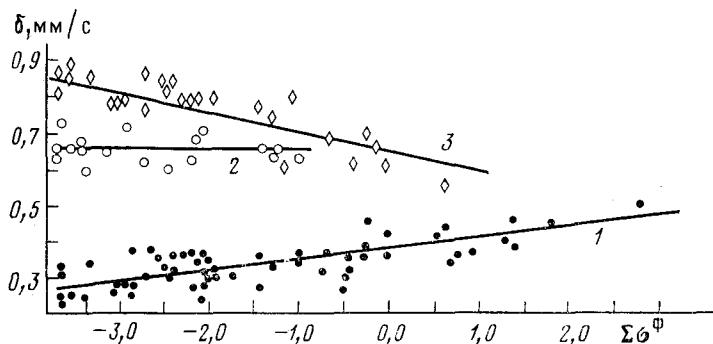


Рис. 3. Зависимости δ от $\Sigma\sigma^\Phi$ для комплексов $[R'R''R'''P(Y)]_2SnCl$: 1 — $Y=0$, 2 — $Y=S$, 3 — $Y=НЭП$

Как известно [1, 4, 20, 23, 26, 61], галогениды олова способны образовывать наряду с октаэдрическими комплексами тригонально-бипирамидальные. В связи с этим нами [26, 40] исследован характер влияния на δ природы заместителей у атома олова и фосфорорганического лиганда в пятикоординированных комплексах галогенидов олова. С этой целью был проведен корреляционный анализ изомерных сдвигов мессбауэровских спектров комплексов $LSnR_3Cl$ (табл. 5) с реакционными константами заместителей у атомов фосфора и олова. Полученные корреляционные уравнения имеют следующий вид:

$$\delta = -0,076 \Sigma\sigma^* + 1,648 (r = 0,892, S = 0,036, P \leq 0,002, m = 8), \quad (6)$$

$$\delta = -0,093 \Sigma\sigma^* + 0,020 \Sigma\sigma^\Phi + 1,740 (r = 0,919, S = 0,031, P < 0,0005, m = 8). \quad (7)$$

Как видно из уравнений (4), (5а), (6), (7), в случае пятикоординированных соединений чувствительность изомерного сдвига к природе заместителей у атома олова значительно ниже, чем в октаэдрических комплексах, тогда как вклад фосфорорганического лиганда в δ остается практически тем же. Указанный факт связан, по нашему мнению, с тем, что в октаэдрических системах имеется относительно симметричное распределение лигандов вокруг ядра. В тригонально-бипирамидальных же комплексах эта симметричность в аксиальной плоскости ($L-Sn-Cl$) нарушается, что, видимо, приводит к увеличению чувствительности δ к природе L [40, 60, 67].

Таким образом, изомерные сдвиги соединений $[R'R''R'''P(Y)]_{2(1)} \cdot SnR_nX_{4-n}$ хорошо описываются с помощью реакционных констант заместителей у атомов олова и фосфора. Полученные корреляционные уравнения могут быть использованы для предсказания величин изомерных сдвигов в мессбауэровских спектрах подобных соединений и

других их спектральных характеристик [23—44]; для оценки констант Тафта и Кабачника заместителей в лиганде и акцепторе; для определения заселенности валентной $5s$ -оболочки атома олова в комплексах тетра- и алкилгалогенидов олова с фосфорограническими лигандами; для установления координационного числа олова в изучаемых соединениях. Так как энталпии образования комплексов $[R'R''R'''P(Y)]_{2(1)} \cdot SnR_nCl_{4-n}$, характеризующие энергию донорно-акцепторного взаимодействия, также линейно связаны с $\Sigma\sigma^*$ и $\Sigma\sigma^F$ [62, 63], то ЯГР-спектроскопия может быть использована и для оценки энталпий комплексообразования тетра- и алкилгалогенидов олова с $R'R''R'''P(Y)$.

III. КВАДРУПОЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

1. Влияние геометрического строения комплексов

Электрическое квадрупольное взаимодействие в мессбауэровских спектрах проявляется в виде сверхтонкой структуры, компоненты которой отвечают гамма-переходам между расщепленными уровнями. Для мессбауэровских ядер ^{57}Fe и ^{119}Sn , у которых спин возбужденного состояния равен $3/2$, а основного — $1/2$, эта сверхтонкая структура в спек-

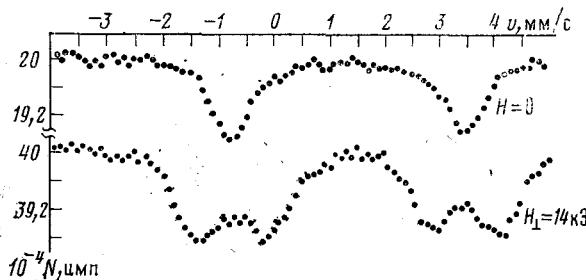


Рис. 4. Мессбауэровские спектры $\{[(CH_3)_2N]_3P(O)\}_2 \cdot Sn(CH_3)_2Cl_2$ при $H=0$ и $H_1=14$ кЭ

tre проявляется в виде дублета. Появление дублета связано с расщеплением только верхнего уровня на два состояния с проекциями спина $m_i = \pm 3/2$ и $m_i = \pm 1/2$, тогда как основное состояние со спином $1/2$ не расщепляется [1, 4]. Типичный мессбауэровский спектр при квадрупольном расщеплении представлен на рис. 4.

Энергетический промежуток между расщепленными подуровнями (или квадрупольное расщепление ΔE) в случае ^{57}Fe и ^{119}Sn может быть представлен следующим образом [1, 4]:

$$\Delta E = -\frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{1/2}, \quad (8)$$

где Q — квадрупольный момент ядра, характеризующий степень отклонения распределения усредненной плотности заряда ядра в состоянии с $I=3/2$ (для ^{57}Fe и ^{119}Sn от сферической симметрии); $q=V_{zz}/e$ — градиент электрического поля (ГЭП) на мессбауэровском ядре; $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ — параметр асимметрии; V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} — главные компоненты диагонализированного тензора ГЭП, выбранные так, чтобы выполнялось условие $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$, при котором значения η лежат в интервале $0 \leq \eta \leq 1$.

Валентная оболочка свободного атома олова имеет строение $5s^25p^2$. Но, поскольку s -электроны имеют сферическую симметрию (без учета

экранирования), они не создают градиента электрического поля на ядре и в случае ^{119}Sn величина ГЭП будет зависеть от распределения p -электронов. При различных типах гибридизации в величину ГЭП могут вносить вклад s - и d -электроны [1, 4], но определяющим будет p -характер связи; следовательно, ΔE позволяет оценить распределение электронов в валентной p -оболочке.

Квадрупольное расщепление, как и изомерный сдвиг, является характерным параметром для определения валентного состояния атома олова. Во всех случаях, когда олово находится в двухвалентном состоянии, спектры поглощения имеют дублетную структуру [1, 4, 17, 68, 69] ($\Delta E = 0,5 \div 2,5$ мм/с) (за исключением SnCl_2 [1, 48], что обусловлено наличием в соединениях $\text{Sn}(\text{II})$ несбалансированных p -электронов, создающих ГЭП на ядре).

В соединениях четырехвалентного олова возможно образование четырех (sp^3 -гибридизация) или шести (sp^3d^2 -гибридизация) эквивалентных связей, которые обеспечивают равные заселенности состояний p_x , p_y , p_z и, как следствие, отсутствие градиента поля на ядре ^{119}Sn . В то же время верхний предел изменения ΔE в случае соединений $\text{Sn}(\text{IV})$ может быть больше, чем для соединений двухвалентного олова: $\Delta E = 0 \div 5,4$ мм/с [1, 4, 10—12, 17—43, 70]. В табл. 1 приведены пределы изменения квадрупольного расщепления в ЯГР-спектрах комплексов $[\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{P}(\text{Y})]_{2(1)}\text{SnR}_n\text{X}_{4-n}$.

Анализ данных ЯГР-спектров, приведенных в табл. 1—9, в совокупности с данными по геометрической структуре [10, 26, 60, 67, 71] и энталпиям образования [62, 63] комплексов $[\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{P}(\text{Y})]_{2}\text{SnX}_4$ и комплексов фосфорорганических соединений с алкилгалогенидами олова позволяет констатировать, что основные вклады в возникновение градиента электрического поля (ГЭП) на ядре олова, следовательно, и в квадрупольное расщепление ΔE соединений этого типа вносят следующие факторы [42]: 1) геометрическая конфигурация комплексов (*цис*-, *транс*-изомерия), 2) пространственная конфигурация фосфорорганического лиганда, 3) донорная способность атома Y группы $\text{P}=\text{Y}$ и природа заместителя у атома олова R_nX_{4-n} .

Рассмотрим более подробно влияние каждого из перечисленных факторов на ΔE исследуемых соединений.

Анализ данных табл. 1 показывает, что в случае комплексов фосфорорганических соединений с галогенидами олова к структурной изомерии чувствительны мессбауэровские параметры только тех соединений, которые образованы за счет донорных свойств кислорода фосфорильной группы $[\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{P}(\text{O})]_{2}\text{SnX}_4$ и атома фосфора $[\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{P}]_{2}\cdot\text{SnX}_4$. Для *транс*-комплексов фосфорильных соединений квадрупольное расщепление изменяется от 0,5 до 1,6 мм/с, в то время как для *цис*-соединений оно, как правило, меньше 0,5 мм/с (исключение составляют *цис*-комpleксы хлорного олова с хлорокисью фосфора и дихлорангидридами фосфорных и фосфоновых кислот). Изменение геометрии комплексов $[\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{P}(\text{O})]_{2}\text{SnX}_4$ с *транс*- приводит к уменьшению ΔE в 2 раза [72, 73] (при условии, что $\Sigma\sigma^\Phi$ и ΣE_s заместителей в лиганде приблизительно равны). Это достаточно четко иллюстрируют мессбауэровские спектры комплексов (табл. 2, 3): *цис*- $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\cdot(\text{SCH}_3)\text{P}(\text{O})]_2\text{SnCl}_4$ ($\Delta E = 0,41$ мм/с), *транс*- $[(\text{n-C}_5\text{H}_7\text{O})_2(\text{SCH}_3)\cdot\text{P}(\text{O})]_2\text{SnCl}_4$ ($\Delta E = 0,83$ мм/с), *цис*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})]_2\text{SnBr}_4$ ($\Delta E = 0,37$ мм/с), *транс*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})]_2\text{SnCl}_4$ ($\Delta E = 0,68$ мм/с).

Для комплексов с близкими энталпиями комплексообразования (с близкими значениями $\Sigma\sigma^\Phi$ заместителей у атома фосфора) с увеличением объема заместителей у атома фосфора наблюдается увели-

ТАБЛИЦА 10

Вычисленные (ΔE_T) и экспериментальные значения (ΔE_9) квадрупольного расщепления комплексов $L_2Sn(CH_3)_nX_{4-n}$

Номер	L	n	ΔE_9 , мм/с	ΔE_T
1	$(CH_3)_3P(O)$	0	0,51	+0,22
2	$(CH_3)_3P(O)$	2	4,30	+4,32
3	$(CH_3)_2(CH_3O)P(O)$	0	0,25	-0,56 (транс); +0,28 (цис)
4	$(CH_3)_2(CH_3O)P(O)$	0	0,40	+0,26
5	$(CH_3)_2(CH_3O)P(O)$	1	2,20	+2,37
6	$(CH_3)_2(CH_3O)P(O)$	2	4,37	+4,39
7	$(CH_3)_2ClP(O)$	0	0,57	-0,38 (транс); +0,19 (цис)
8	$(CH_3)_2ClP(O)$	0	0,35	-0,34
9	$(CH_3)_2ClP(O)$	1	2,26	+2,25
10	$(CH_3)_2ClP(O)$	2	4,10	+4,28
11	$[(CH_3)_2N]_3P(O)$	0	0,69	-0,52
12	$[(CH_3)_2N]_3P(O)$	0	0,93	-0,48
13	$[(CH_3)_2N]_3P(O)$	1	2,35	+2,34
14	$[(CH_3)_2N]_3P(O)$	2	4,36	+4,36
15	$(n-C_4H_9)_3P(O)$	0	0,25	+0,16
16	$(n-C_4H_9)_3P(O)$	0	0,00	+0,14
17	$(n-C_4H_9)_3P(O)$	2	4,15	+4,25

Примечания. В комплексах 4, 8, 12 и 16 $X=Br$, в остальных — $X=Cl$. Для комплексов 1 и 15 характерна цис-структура, 3 и 7 смесь цис- и транс-изомеров, для остальных — транс-структуры [65, 66]. Парциальные квадрупольные расщепления (PQS_L) для комплексов 1, 3, 7, 11 и 15 соответственно равны: -0,10; -0,13; -0,085; -0,12 [22] и -0,07 мм/с. Значения PQS для CH₃, Cl и Br равны 1,03 [22]; 0,01 и 0,00 мм/с соответственно.

чение ΔE (например, для транс-[$(C_2H_5)_2ClP(O)$]₂SnCl₄ величина $\Delta E = 0,46$ мм/с, для транс-[$(n-C_3H_7O)_2(SCH_3)P(O)$]₂SnCl₄ — $\Delta E = 0,83$ мм/с; транс-[изо- C_3H_7O]₂(SCH₃)P(O)₂SnCl₄ — $\Delta E = 1,06$ мм/с (табл. 2), т. е. увеличение объема радикалов у атома фосфора лигандов R'R''R'''P(O) вызывает ГЭП на ядрах олова как за счет геометрической изомерии комплексов, так и за счет стерического эффекта [11, 25, 31].

На возможность использования ΔE для определения геометрического строения комплексов тетра- и алкилгалогенидов олова с фосфорильными соединениями указывает также тот факт, что структура комплексов [R'R''R'''P(O)]₂Sn·R_nX_{4-n} ($n=0 \div 2$) удовлетворительно описывается на основе модели точечных зарядов [22, 74]. Согласно этой модели общий ГЭП (q) может быть представлен в виде суммы независимых вкладов каждого лиганда [75]. Поскольку $\Delta E \sim q$, то принцип аддитивности можно распространить и на квадрупольное расщепление и рассматривать его как сумму парциальных квадрупольных расщеплений (PQS) лигандов.

В табл. 10 приведены вычисленные нами по методике, предложенной в работах [75, 76], значения PQS некоторых фосфорорганических лигандов в комплексах $L_2Sn(CH_3)_nCl_{4-n}$ и ΔE для указанных комплексов. Как видно из табл. 10, в большинстве случаев наблюдается хорошее совпадение между рассчитанными и экспериментальными значениями ΔE .

Мессбауэровские спектры комплексов [R'R''R'''P]₂SnCl₄, имеющих транс-строение, также обнаруживают квадрупольное расщепление (табл. 1, 6). Однако в ЯГР-спектрах серии [R'R''R'''P]₂SnCl₄ наблюдается уменьшение ΔE с увеличением объема лигандов (например $\Delta E = 1,02$ мм/с для транс-[$(n-C_4H_9)_3P$]₂SnCl₄; $\Delta E = 0,58$ мм/с для транс-[$(CH_3)_2N$]₃P]₂SnCl₄, см. табл. 6), в то время как в случае комплексов

$[R'R''R'''P(O)]_2SnCl_4$ — наоборот. Наблюдаемое различие в характере влияния стерического эффекта заместителей у атома фосфора на ΔE комплексов $[R'R''P]_2SnCl_4$ и $[R'R''R'''P(O)]_2SnCl_4$ также может быть объяснено наличием в $[R'R''R'''P]_2SnCl_4$ дополнительного внутримолекулярного взаимодействия за счет d -орбиталей атома фосфора [32, 63]. С увеличением объема заместителя у атома фосфора в $R'R''R'''P$ сила этого взаимодействия должна убывать, что и приводит к уменьшению ΔE .

В ЯГР-спектрах комплексов, образованных за счет донорных свойств атомов S и Se, квадрупольное расщепление мало или отсутствует, хотя комплексы имеют *транс*-структуру (табл. 1, 7). Наряду с геометрическими и стерическими факторами на величину квадрупольного расщепления существенное влияние оказывает природа заместителей у атомов фосфора и олова в лиганде и акцепторе соответственно.

Прежде чем перейти к рассмотрению характера влияния электронных эффектов заместителей у атомов фосфора и олова на ΔE , укажем, что наличие столь большого числа переменных, определяющих величину ΔE в изученных соединениях, приводит к тому, что для комплексов $[R'R''R'''P(Y)]_2SnX_4$ не соблюдается правило Гербера [77]. Согласно этому правилу, величина отношения квадрупольного расщепления к изомерному сдвигу $\rho = \Delta E / \delta$ определяется координационным числом олова. Если $\rho < 1,8$, то атом олова четырехкоординирован, если $\rho > 2,1$ — окружение у атома олова октаэдрическое или тригонально-бипирамидальное. Данные, суммированные в табл. 1, показывают, что в случае комплексов фосфорорганических соединений с тетрагалогенидами олова правило Гербера справедливо лишь для *транс*-комплексов, образованных за счет донорных свойств фосфорильного кислорода.

2. Химические эффекты

Так как квадрупольное расщепление, как и изомерный сдвиг, характеризует электронную структуру мессбауэровского атома, то естественно ожидать [26, 31, 36, 41, 42, 47, 49, 51; 54, 77—82], что на величину

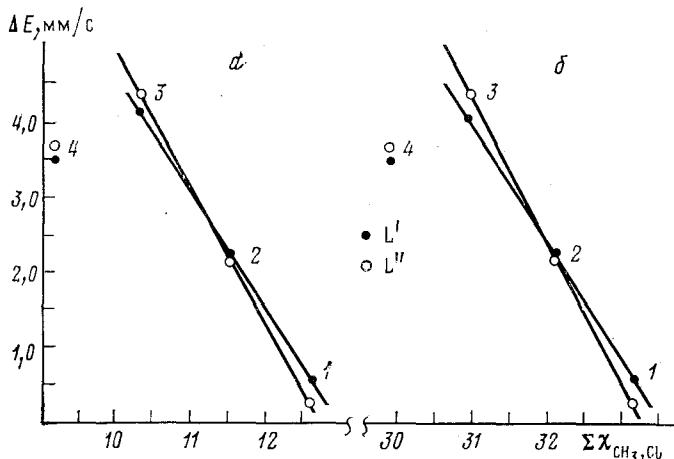
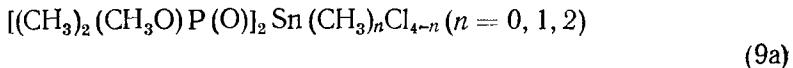


Рис. 5. Зависимости ΔE от ΣX_{SnCl_4} для комплексов $L_2Sn(CH_3)_nCl_{4-n}$, $n=0, 1, 2$ ($L'=(CH_3)_2ClP(O)$, $L''=(CH_3)_2\cdot(CH_3O)P(O)$, $n=1$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), a — электротриполярности по Полингу, b — по Малликену

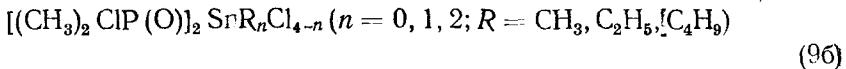
ΔE определенное влияние будут оказывать электроотрицательность лигандов и электронные эффекты заместителей в лиганде.

На рис. 5 представлено графическое изображение зависимости ΔE от $\Sigma \chi_{R,x}$ для комплексов $L_2Sn(CH_3)_nCl_{4-n}$. Видно, что квадрупольное расщепление увеличивается с уменьшением $\Sigma \chi_{R,x}$, т. е. уменьшение $\Sigma \chi_{R,x}$ заместителей у атома олова в октаэдрических комплексах $L_2Sn(CH_3)_nCl_{4-n}$ приводит к увеличению асимметрии p -электронов на ядре олова. Данные для тригонально-бипирамидальных комплексов $LSnR_nCl$ выпадают из приведенных на рис. 5 корреляционных зависимостей; это позволяет использовать ΔE совместно с δ для определения координационного числа олова в соединениях подобного типа [26, 54].

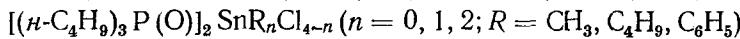
Влияние заместителей при атомах олова и фосфора на квадрупольное расщепление может быть описано также с помощью реакционных констант заместителей σ^* , σ^Φ [26, 31, 41, 42, 54, 78, 80, 83, 84]. Приведенный анализ корреляции величин ΔE с константами $\Sigma \sigma^*$, $\Sigma \sigma^\Phi$ показывает, что эти зависимости имеют линейный характер. Зависимости ΔE от $\Sigma \sigma^*$ для комплексов $L_2SnR_nCl_{4-n}$ имеют следующий вид:



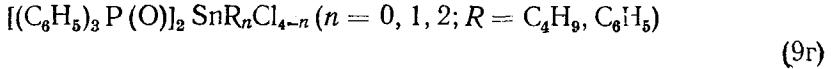
$$\Delta E = -0,77 \Sigma \sigma^* + 8,44 (r = 0,995, S = 0,17, P < 0,0025, m = 4),$$



$$\Delta E = -0,71 \Sigma \sigma^* + 7,94 (r = 0,992, S = 0,167, P < 0,0005, m = 6),$$



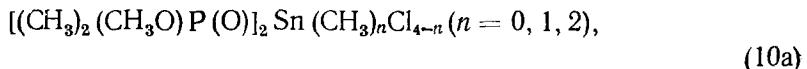
$$\Delta E = -0,75 \Sigma \sigma^* + 8,28 (r = 0,992, S = 0,24, P < 0,0005, m = 6), \quad (9b)$$



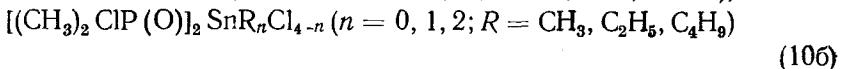
$$\Delta E = 0,69 \Sigma \sigma^* + 7,91 (r = -0,970, S = 0,30, P < 0,001, m = 6).$$

Полученные результаты показывают, что значение ΔE более чувствительно к природе фосфорорганического лиганда по сравнению с δ [32].

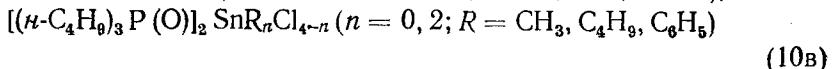
Поскольку ΔE и δ линейно зависят от $\Sigma \sigma^*$, то существует и линейная зависимость между этими мессбауэровскими параметрами [1, 4, 26, 41, 42, 54, 82]:



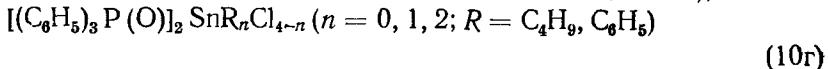
$$\delta = 0,28 \Delta E + 0,27 (r = 0,997, S = 0,04, P < 0,0025, m = 4),$$



$$\delta = 0,32 \Delta E + 0,31 (r = 0,982, S = 0,08, P < 0,0005, m = 6),$$



$$\delta = 0,27 \Delta E + 0,21 (r = 0,990, S = 0,07, P < 0,0005, m = 6),$$



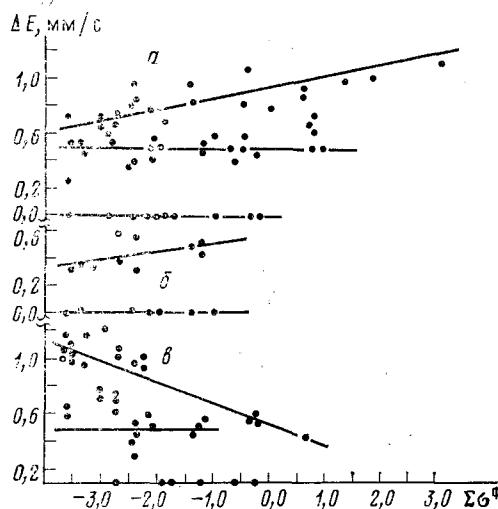
$$\delta = 0,32 \Delta E + 0,21 (r = 0,943, S = 0,14, P < 0,0025, m = 6).$$

Тенденция к линейному изменению ΔE от $\Sigma \sigma^\Phi$ заместителей у атома фосфора лиганда обнаружена [36, 42, 54] и для случая комплексов четыреххлористого олова с $R'R''R'''P(Y)$. На рис. 6 графически представ-

лены зависимости ΔE от $\Sigma \sigma^\Phi$ для *транс*-комплексов $[R'R''R'''P(Y)]_2 \cdot SnCl_4$ ($Y=O$, НЭП). Отметим, что для комплексов $R'R''R'''P(Y)$ с тетрагалогенидами олова не выполняется предположение Филипа с соавт. [10] о том, что переход от комплексов хлорного олова к комплексам бромного олова должен приводить к увеличению квадрупольного расщепления. В подавляющем большинстве случаев верхний предел изменения ΔE для бромидов значительно меньше, чем для хлоридов (табл. 1—3).

Для *транс*-комплексов фосфорильных соединений с такими заместителями у атома фосфора, как C_2H_5 , C_6H_5 , CH_3O величина ΔE практи-

Рис. 6. Зависимости ΔE от $\Sigma \sigma^\Phi$ для комплексов $[R'R''R'''P(Y)]_2 SnCl_4$:
а — $Y=O$, б — $Y=S$, в —
 $Y=HEP$



чески не зависит от силы донорно-акцепторного взаимодействия ($Y=O$) (см. рис. 6а, нижняя прямая):

$$\Delta E = 0,50 \pm 0,10 \quad (m=28). \quad (11a)$$

Отсутствие влияния на ΔE природы заместителей у атома фосфора отмечено (см. рис. 6в) и для некоторых комплексов, образованных за счет донорных свойств атома фосфора $Y=HEP$

$$\Delta E = 0,48 \pm 0,10 \quad (m=17). \quad (11b)$$

Для комплексов же, содержащих у атома фосфора $(CH_3)_2N$ -, $(CH_3)_2CH$ -, $(CH_3)_2CHO$ -группы, значение ΔE меняется приблизительно линейно с $\Sigma \sigma^\Phi$ заместителей у атома фосфора ($Y=O$):

$$\Delta E = 0,09 \Sigma \sigma^\Phi + 0,95 \quad (r=0,74, S=0,15, P<0,0005, m=27). \quad (12)$$

Переход от комплексов фосфорильных соединений к комплексам тиофосфорильных соединений и комплексам, образованным за счет донорных свойств атома фосфора, сопровождается уменьшением, а затем и изменением знака углового коэффициента (рис. 6в) в корреляционных уравнениях $Y=HEP$

$$\Delta E = -0,15 \Sigma \sigma^\Phi + 0,52 \quad (r=0,87, S=0,12, P<0,0005, m=21). \quad (13)$$

Однаковое поведение ΔE и изомерного сдвига δ в мессбауэровских спектрах изученных серий $[R'R''R'''P(Y)]_2 SnCl_4$, по нашему мнению,

еще раз свидетельствует о наличии дополнительного донорно-акцепторного взаимодействия между неподеленной парой электронов атома галогена молекулы акцептора и вакантными *d*-орбиталями атома фосфора молекулы лиганда в комплексах $[R'R''R''P]_2SnCl_4$ [32, 63]. Сопоставление абсолютных величин угловых коэффициентов графиков зависимости ΔE от $\Sigma\sigma^{\Phi}$ в различных рядах комплексов показывает, что чувствительность ΔE к влиянию заместителей у различных классов фосфорорганических соединений различна и изменяется в последовательности $R'R''R''P > R'R''R''P(O) > R'R''R''P(S)$.

Корреляционный анализ значений ΔE в ЯГР-спектрах тригонально-бипирамидальных комплексов показывает, что и здесь наблюдается линейное изменение квадрупольного расщепления в зависимости от $\Sigma\sigma^*$ и $\Sigma\sigma^{\Phi}$ и от изомерного сдвига [41, 42]:

$$[R'R''R''P(O)] SnR_3Cl \quad (14a)$$

$$\Delta E = -0,205 \Sigma\sigma^* + 4,087 (r = 0,970, S = 0,047, P < 0,0005, m = 8),$$

$$\Delta E = -0,203 \Sigma\sigma^* + 0,005 \Sigma\sigma^{\Phi} + 4,085 (r = 0,972, S = 0,045, P < 0,0005, m = 8), \quad (14b)$$

$$\delta = 0,30 \Delta E + 0,37 (r = 0,730, S = 0,06, P < 0,05, m = 6). \quad (15)$$

Отметим, что зависимость ΔE от $\Sigma\sigma^*$ по знаку углового коэффициента совпадает с аналогичным соотношением для шестикоординированных соединений (уравнения (9) и (14)), тогда как литературные данные [78, 80, 83, 84] свидетельствуют о противоположной тенденции. В случае же зависимости между δ и ΔE совпадают не только знаки, но и величины угловых коэффициентов (см. уравнения (9) и (15)).

Приведенные выше выражения не учитывают знака ГЭП. Из теоретических и экспериментальных исследований [85—91] других олово-органических соединений следует, что в случае *транс*-октаэдрических комплексов квадрупольное расщепление должно быть положительным, а для пятикоординированных комплексов — отрицательным. Приведенные в [42] результаты исследования комплексов алкилгалогенидов олова с фосфорорганическими лигандами согласуются с ранее опубликованными результатами для *транс*-октаэдрических соединений [85—91]. Так, на рис. 4 приведен мессбауэровский спектр комплекса $\{[(CH_3)_2N]_3P(O)\}_2Sn(CH_3)_2Cl_2$ без и с наложением перпендикулярно оси наблюдения внешнего магнитного поля. Из полученного спектра следует, в соответствии с выводами работ [86, 87, 89], что для указанного соединения квадрупольное расщепление больше нуля, и, следовательно, градиент электрического поля отрицателен.

IV. ВЕРОЯТНОСТЬ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

В подавляющем большинстве работ, в которых для решения различных вопросов координационной и элементоорганической химии используется ЯГР-спектроскопия, обсуждаются лишь такие параметры, как δ и ΔE ; данные же по вероятности безотдачного поглощения γ -квантов (f') в литературе весьма ограничены [1, 4, 51, 92—94]. По изучению f' в ЯГР-спектрах комплексов тетрагалогенидов олова с элементоорганическими лигандами опубликовано две работы [12, 92]. Ограниченностю экспериментального материала объясняется как сложностью теоретической интерпретации полученных данных, так и некоторыми затруднениями в проведении эксперимента [1, 4, 6, 7].

Вероятность эффекта Мессбауэра зависит от динамики кристаллической решетки, от ее упругих свойств, и для рассмотрения зависимости величины f' от макроскопических параметров твердого тела необходимо выбрать конкретную модель кристалла. Наиболее удобной для металлоганических соединений, как было показано в работах [1, 92, 94], является модель молекулярного кристалла, в рамках которой считается, что величину вероятности эффекта Мессбауэра в первом приближении можно записать в виде $f' = f_m' f_c'$, где f_m' и f_c' — вероятности того, что не будут возбуждены внутри- и межмолекулярные колебания соответственно [1].

Колебания атомов в молекуле лежат в высокочастотном диапазоне; можно считать, что величина f_m' достаточно велика (~ 1) при низкой температуре и слабо зависит от нее. Величина f_c' , описываемая моделью Дебая [1, 92], сильно зависит от температуры и вносит основной вклад в температурную зависимость f' . При этом вероятность эффекта Мессбауэра увеличивается, а ее зависимость от температуры уменьшается, если между отдельными молекулами возникают более прочные химические связи; образование таких связей обычно сопряжено с повышением координационного числа олова [9, 95].

Таким образом, видно, что значение f' позволяет судить об относительной силе межмолекулярных взаимодействий и о координационном числе мессбауэровского атома; основным следствием модели молекулярного кристалла будет линейная зависимость $\ln f'$ от температуры $[T]$ в высокотемпературном приближении ($T > \theta/2$, где θ — характеристическая температура данного кристалла), поскольку f_c' является экспоненциальной функцией T . Для различных оловоорганических соединений ранее показано наличие такой зависимости для интенсивности и площади мессбауэровского спектра (которые непосредственно зависят от f') [51, 92—94]. Однако авторы работы [12] не обнаружили линейной зависимости $\ln f'$ от T , на основании чего они пришли к выводу о неприменимости модели молекулярного кристалла к комплексам галогенидов олова с органическими лигандами.

Приведенные в табл. 2—9 результаты наших работ [96, 97] для комплексов галогенидов олова с фосфороганическими лигандами показывают, что величины вероятности эффекта Мессбауэра для этих систем лежат в достаточно широких пределах: 0,15—0,58. Из рассмотрения комплексов галогенидов олова с моно- и бидентатными лигандами видно, что величины f' для этих соединений примерно одинаковы.

Замена акцептора — хлорного олова на бромное — также не приводит к заметному изменению вероятности эффекта Мессбауэра, в то время как другие мессбауэровские параметры (δ и ΔE) для комплексов $L_2(L')SnCl_4$ и $L_2(L')SnBr_4$ существенно различны. Если природа акцептора не оказывает заметного влияния на значение f' , то при изменении природы донорного атома в изученных соединениях $[R'R''R''']P(Y)]_2SnX_4$ и $[R'R''P(Y)Y]_2SnX_2$ можно заметить тенденцию к увеличению f' в следующей последовательности: $P \approx P = O > P = S$ (при $R', R'', R''' = \text{const}$). В этой же последовательности изменяются энталпии образования соединений [62, 63].

Следует отметить, что мессбауэровские спектры комплексов $[R'R''R''']P]_2SnCl_4$ обнаруживают симбатное изменение f' и ΔE , что, по-видимому, также связано с наличием в этих комплексах дополнительного донорно-акцепторного взаимодействия. Наиболее высокое значение наблюдается для солей $[R_2P(O)O]_2SnX_2$. Значения вероятности безотдачного поглощения для них близки к величине f' для таких октаэдрических соединений, как SnO_2 и $BaSnO_3$ [98, 99]. В рамках

ТАБЛИЦА 11
Параметры корреляционных зависимостей $\ln f' = 10^{-3}aT + b$ комплексов [97]

Номер	Соединение	<i>t</i> , °C	<i>m</i>	<i>-a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>M</i>
1	$[(CH_3)_2N]_3P(O)_2SnCl_4$	85—257	6	14,2	0,42	0,975	0,202	$\leq 0,005$	619
2	$[(CH_3)_2N]_3P(O)_2SnBr_4$	85—179	3	17,4	0,54	0,998	0,045	$\leq 0,047$	797
3	$[(C_6H_5)_2(CH_3)_2NP(O)_2]_2Sn(CH_3)Cl_3$	85—266	7	16,4	0,48	0,969	0,251	$\leq 0,0005$	731
4	$(CH_3O)_2[C_6H_5]_2P(O)_2SnCl_4$	85—248	6	17,4	0,60	0,962	0,291	$\leq 0,009$	633
5	$(CH_3)_2N[C_6H_5]_2P(S)_2SnCl_4$	85—268	6	14,9	1,66	0,994	0,099	$\leq 0,0005$	783
6	$[C_6H_5]_2ClP)_2SnCl_4$	90—232	5	27,5	3,64	0,953	0,415	$\leq 0,013$	762
7	$[C_6H_5]_3P)_2SnCl_4$	85—253	6	12,8	0,19	0,994	0,079	$\leq 0,0005$	785
8	$[C_6H_5]_2ClP)_2SnCl_4$	85—265	7	15,7	0,46	0,974	0,283	$\leq 0,0005$	510
9	$[(CH_3)_2N]_3P)_2SnCl_4$	85—235	6	14,1	0,165	0,980	0,137	$\leq 0,0005$	587
10	$[(\kappa-C_4H_9)_3P)_2SnCl_4$	85—212	5	22,5	0,65	0,982	0,206	$\leq 0,01$	665
11	ДЭФБ·SnBr ₄	85—229	4	21,1	0,685	0,965	0,300	$\leq 0,04$	765
12	$[(\kappa-C_4H_9)_2P(O)O)_2SnCl_2$	85—292	6	9,05	0,24	0,988	0,096	$\leq 0,0005$	658
13	$[(C_6H_5)_2P(O)O)_2SnBr_2$	85—296	8	9,26	0,29	0,947	0,205	$\leq 0,0005$	713
14	$[(\text{изо-}C_3H_7)_2P(S)S)_2SnCl_2$	85—205	4	17,8	1,38	0,995	0,085	$\leq 0,0005$	616
15	$[(\kappa-C_3H_7)_2P(S)S)_2SnCl_2$	85—229	5	20,1	0,67	0,989	0,154	$\leq 0,0015$	552
16	$[(C_2H_5)_2P(S)S)_2SnCl_2$	85—261	5	20,8	0,98	0,974	0,297	0,005	490

Примечания. *M* — молекулярная масса, ДЭФБ — 2,3-бис-(диэтилфосфон) бутадиен. Для соединений 5, 6 и 14 представлена зависимость $\ln c_A = 10^{-3}aT + b'$.

модели молекулярного кристалла это может быть объяснено значительным усилением межмолекулярных связей в подобных системах (по сравнению с молекулярными кристаллами типа L_2SnX_4) и служит, по нашему мнению, дополнительным подтверждением октаэдрической структуры данных соединений [96, 97].

В случае дитиоаналогов $[R_2P(S)S]_2SnX_2$, имеющих октаэдрическую бис-хелатную структуру, величина вероятности эффекта Мессбауэра значительно меньше, чем для $[R_2P(O)O]_2SnX_2$. Это, по-видимому, связано с более слабым донорно-акцепторным взаимодействием в комплексах, образованных за счет тиофосфорильной серы [63, 96, 97, 100, 101] по сравнению с комплексами, образованными фосфорильным кислородом.

Рассмотрим теперь температурные зависимости $\ln f'$ от *T*, представленные в табл. 11 и на рис. 7 [97]. Как видно из данных табл. 11 и рис. 7, во всех рассматриваемых случаях с хорошей степенью достоверности (низкий уровень значимости), выполняется линейная зависимость $^3\ln f' / (\ln c_A)$ от *T*, т. е. вопреки данным работы [12], к соединениям $[R'R''R'''P(Y)]_2SnR_nX_{4-n}$ и $[R'R''P(Y)Y]_2SnX_2$, как и к другим оловоорганическим соединениям [9, 50, 92—94], применима модель молекулярного кристалла.

В соответствии с этой моделью, как уже отмечалось выше, в высокотемпературном приближении можно записать [1, 92]:

$$\ln f' \sim \frac{3E_\gamma^2}{Mc^2} \cdot \frac{T}{k\theta^2}, \quad (16)$$

где E_γ — энергия мессбауэровского перехода ядра из возбужденного состояния в основное, *M* — масса всей сложной структурной единицы, *c* — скорость света, *k* — постоянная Больцмана, θ — температура Дебая.

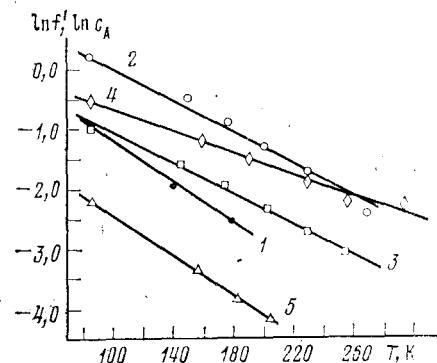
³ Здесь c_A — эффективная толщина поглотителя.

Согласно (16), тангенс угла наклона прямой $\ln f'(T)$ равен:

$$a \cdot 10^{-3} = \frac{3E_v^2}{Mc^2} \cdot \frac{1}{\kappa\theta^2}. \quad (17)$$

Отсюда следует, что для разных соединений при условии примерно одинакового характера межмолекулярных связей ($\theta_m \approx \text{const}$) величина углового коэффициента в корреляционных уравнениях должна зависеть от массы структурной единицы. Подобные зависимости обнаружены ранее для некоторых оловоорганических соединений [102, 103]. Аналогичную тенденцию к уменьшению абсолютного значения углового коэффициента с ростом массы можно отметить и для некоторых комплексов галогенидов олова с фосфорорганическими лигандами (табл. 11). Особенно наглядно эта зависимость проявляется в случае соединений $[R_2P(S)S]_2SnCl_2$.

Рис. 7. Зависимости $\ln f'$ и $\ln c_A$ от температуры: 1 — $\{[(CH_3)_2N]_3P(O)\}SnBr_4$, 2 — $\{[(CH_3)_2N](C_6H_5)_2P(S)_2\}SnCl_4$, 3 — $[(C_6H_5)_3P]_2SnCl_4$, 4 — $[(\kappa-C_4H_9)_2P(O)O]_2 \cdot SnCl_4$, 5 — $[(изо-C_3H_7O)_2P(S)S]_2SnCl_2$



Сопоставление температурных зависимостей $\ln f'$ для комплексов хлорного и бромного олова показывает, что вероятность эффекта Мессбауэра в случае бромидов более чувствительна к температуре, так как для них угловые коэффициенты по абсолютной величине больше, чем для соответствующих соединений хлорного олова. Относительно небольшое изменение тангенса угла наклона с изменением природы акцептора может быть понято с учетом выражения (17). Следовательно, несмотря на одинаковую величину f' при 85 К, из анализа температурных зависимостей можно сделать вывод, что комплексы бромного олова представляют собой соединения с более слабыми химическими связями. Подобный вывод согласуется с результатами исследований другими методами [44, 62, 63]. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в отличие от f' температурная зависимость вероятности эффекта Мессбауэра чувствительна как к природе лиганда, так и к природе атома галогена в молекуле акцептора. Чувствительность температурной зависимости $\ln f'$ к природе лиганда меняется в следующей последовательности: $R_2P(S)S^- \geq R'R''R'''P > R'R''R'''P(O) > R'R''P(O)O^-$ (табл. 11).

Таким образом, исследование вероятности безотдачного поглощения гамма-квантов и ее температурной зависимости в соединениях тетра- и алкилгалогенидов олова с фосфорорганическими лигандами позволяет получить интересную дополнительную информацию о свойствах и структуре этих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Ред. Гольданский В. И., Крижанский М. М., Храпов В. В. М.: Мир, 1970.
- Mössbauer R. L. Z. Phys., 1958, B, 151, S. 124.
- Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. М.: Мир, 1978.
- Шпинель В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М.: Наука, 1969.
- Mössbauer Effect Methodology. Ed. Gruverman E. Y. New York — London: Plenum Press, 1965—1979, v. 1—15.
- Иркаев С. М., Кузьмин Р. Н., Опаленко А. А. Ядерный гамма-резонанс (Аппаратура и методика). М.: Изд. МГУ, 1970.
- Экспериментальная техника эффекта Мессбауэра. Ред. Груверман И. М.: Мир, 1967.
- Lees J. K., Flinn P. A. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 882.
- Гольданский В. И., Макаров Е. Ф., Стukan Р. А., Сумарокова Г. Н., Труханов В. А., Храпов В. В. ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 400.
- Phillip J., Mullins M. A., Curran C. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 1890.
- Yeasts P. A., Sams P., Aubke F. Ibid., 1970, v. 9, p. 740.
- Варнек В. А., Юрченко Э. Н., Коган В. А., Мазалов Л. Н., Максютин Ю. К., Польщук О. Х., Егоров А. С., Осинов О. А. Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 859.
- Воскует J. P., Chu V. V., Kistner O. C. Phys. Rev. Letters, v. 17, 1966, p. 809.
- Гольданский В. И., Макаров Е. Ф., Стukan Р. А. Теор. эксп. химия, 1967, т. 3, с. 653.
- Greenwood N. N., Perkins P. G., Wall D. H. Symp. Faraday Soc., 1967, № 1.
- Курамшин И. Я., Храмов А. С. Сб. аспир. работ: Точные науки. Физика. Казань: Изд. КГУ, 1977, ч. II, с. 41.
- Гольданский В. И., Стukan Р. А. Ж. структ. химии, 1967, т. 8, с. 975.
- Mays M. J., Sears P. L. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 2254.
- Carty A. J., Hinsperger T., Minichyk L., Sharma H. D. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 2573.
- Mullins F. P. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 2719.
- Petrosyan V. S., Yashina N. S., Sacharov S. G., Reutov O. A. J. Organometall. Chem., 1973, v. 52, p. 333.
- Bancroft G. M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 2355.
- Carty A. J., Sharma H. D. Mössb. Ef. Method., 1971, v. 7, p. 167.
- Harrison P. G., Lane B. C., Zuckerman J. J. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1537.
- Башкиров Ш. Ш., Курамшин И. Я., Манапов Р. А., Муратова А. А., Сафин И. А., Храмов А. С. Ж. структ. химии, 1973, т. 14, с. 935.
- Манапов Р. А., Курамшин И. Я., Муратова А. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 1975.
- Курамшин И. Я., Муратова А. А., Шулындин С. В., Ильина М. К., Манапов Р. А., Пудовик А. Н. Там же, 1975, т. 45, с. 1979.
- Пудовик А. Н., Курамшин И. Я., Яркова Э. Г., Муратова А. А., Мусина А. А., Манапов Р. А. Там же, 1973, т. 43, с. 1229.
- Курамшин И. Я., Храмов А. С., Муратова А. А., Пудовик А. Н. Там же, 1976, т. 46, с. 1905.
- Андреева А. И., Курамшин И. Я., Осокин Д. Я., Сафин И. А., Пудовик А. Н., Храмов А. С. Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 1192.
- Башкиров Ш. Ш., Вагизов Ф. Г., Курамшин И. Я., Муратова А. А., Пудовик А. Н., Храмов А. С. Ж. структ. химии, 1975, т. 17, с. 177.
- Курамшин И. Я., Храмов А. С., Башкиров Ш. Ш., Пудовик А. Н. ДАН СССР, 1977, т. 234, с. 372.
- Пудовик А. Н., Муратова А. А., Собанова О. Б., Яркова Э. Г., Храмов А. С. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 2152.
- Курамшин И. Я., Муратова А. А., Яркова Э. Г., Мусина А. А., Измайлова Ф. Х., Пудовик А. Н. Там же, 1973, т. 43, с. 1456.
- Пудовик А. Н., Курамшин И. Я., Ремизов А. Б., Муратова А. А., Манапов Р. А. Там же, 1974, т. 44, с. 44.
- Курамшин И. Я., Храмов А. С., Муратова А. А., Башкиров Ш. Ш., Пудовик А. Н. Там же, 1978, т. 48, с. 289.
- Bashkirov Sh. Sh., Curamshin J. Ya., Pudovik A. N., Chramov A. S. Abstracts VII Int. Conf. on Atomic Spectroscopy. Praha, 1977, № 495.
- Башкиров Ш. Ш., Курамшин И. Я., Храмов А. С., Пудовик А. Н. ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 380.
- Chramov A. S. Proc. Int. Conf. on Mössbauer Spectroscopy, v. 1, Bucharest, 1977, p. 279.
- Башкиров Ш. Ш., Курамшин И. Я., Храмов А. С., Пудовик А. Н. Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 1008.
- Храмов А. С. Укр. физ. ж., 1979, т. 24, с. 571.

42. Башкиров Ш. Ш., Курамшин И. Я., Храмов А. С., Пудовик А. Н. Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 386.
43. Муратова А. А., Собанова О. Б., Яркова Э. Г., Сарычева Т. И., Храмов А. С., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 518.
44. Закиров Д. У., Курамшин И. Я., Сафин И. А., Пудовик А. Н., Желонкина Л. А. Там же, 1977, т. 47, с. 1661.
45. Коттон Ф., Уилкинсон В. Современная неорганическая химия, т. 1, М.: Мир, 1969.
46. Allred A. L., Rochow E. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, v. 5, p. 264.
47. Unland M. L., Letcher J. H. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 2706.
48. Zuckerman J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 2191.
49. Clausen C. A., Good M. L. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 817.
50. Herber R. H., Cheng H. S. Ibid., 1969, v. 8, p. 2145.
51. Cheng H. S., Herber R. H. Ibid., 1970, v. 9, p. 1686.
52. Хиен Фам Зуи, Шпинель В. С. Ж. эксп. теор. физики, 1963, т. 44, с. 393.
53. Хиен Фам Зуи, Шпинель В. С., Висков А. С., Веневецев Ю. Н. Там же, с. 1889.
54. Курамшин И. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань, 1973.
55. Храпов В. Б., Гольданский В. И., Прокофьев А. К., Рочев В. Я., Костяновский Р. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 1261.
56. Ford B. F. E., Sams J. R. J. Organometal. Chem., 1971, v. 31, p. 47.
57. Мастрюкова Т. А., Кабачник М. И. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 1751.
58. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972.
59. Батурина Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1968.
60. Асланова Л. А., Ионов В. М., Аттия В. М., Першин А. Б., Петросян В. С. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 1103.
61. Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М.: Наука, 1971.
62. Гольдштейн И. П., Кучерук А. В., Курамшин И. Я., Кремер Е. Д., Гурянова Е. Н., Пудовик А. Н. ДАН СССР, 1976, т. 231, с. 123.
63. Кучерук Л. В., Гольдштейн И. П., Курамшин И. Я., Гурянова Е. Н., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2386.
64. Харабаев Н. Н., Коган В. А., Осипов А. О. В сб.: Квантовая химия. Кишинев: Штиинца, 1975, с. 230.
65. Полещук О. Х., Максютин Ю. К., Орлов И. Г. Коорд. химия, 1975, т. 1, с. 666.
66. Пудовик А. Н., Курамшин И. Я., Сафиуллина Н. Р., Муратова А. А. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, 31.
67. Асланов Л. А., Ионов В. М., Аттия В. М., Пермин А. Б., Петросян В. С. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 1113.
68. Гольданский В. И., Храпов В. В., Рочев В. Я., Сумарокова Г. Н., Сурнина Л. Э. ДАН СССР, 1968, т. 183, с. 364.
69. Герасимов В. Н., Кулаков В. М., Чубирова Ф. Х., Шпинель В. С., Бурлаков В. И. Ж. эксп. теор. физики, 1976, т. 71, с. 919.
70. Birchall T., Chan P. K. H., Pereira A. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 2187.
71. Андреева А. И., Курамшин И. Я., Муратова А. А., Осокин Д. Я., Сафин И. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. физ., 1975, т. 39, с. 2590.
72. Berett R. R., Fitzimmons B. W. J. Chem. Soc., A, 1967, p. 525.
73. Fitzimmons B. W., Seeley N. J., Smith A. W. Ibid., 1969, p. 143.
74. Башкиров Ш. Ш., Храмов А. С., Курамшин И. Я. Изв. вузов, Физика, 1978, № 6, с. 132.
75. Clark M. G. Molec. Phys., 1971, v. 20, p. 257.
76. Bancroft G. M. Coord. Chem. Revs., 1973, v. 11, p. 247.
77. Herber R. H., Stocler H. A. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2447.
78. Debye N. W. G., Fentob D. E., Ulrich S. E., Zuckerman J. J. J. Organometal. Chem., 1971, v. 28, p. 339.
79. Gassenheimer B., Herber R. H. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 1120.
80. Ford B. F. E., Liengme B. V., Sams J. R. J. Organometal. Chem., 1969, v. 19.
81. Cordey-Hayes M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, v. 26, p. 2306.
82. Котхекар В., Шпинель В. С. Ж. структ. химии, 1969, т. 10, с. 37.
83. Несмелнов А. Н., Гольданский В. И., Храпов В. В., Рочев В. Я., Кравцов Д. Н., Б. М. Пачевская, Рохлина Е. М. ДАН СССР, 1968, т. 181, с. 921.
84. Bruchova E. V., Semin G. K., Goldanskii V. J., Chrapov V. V. Chem. Commununs, 1968, № 9, p. 491.
85. Remy P. H., Pollak H. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 360.
86. Gibb T. G. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 2503.
87. Reiff W. M. Coord. Chem. Revs., 1973, v. 10, p. 37.
88. Bancroft G. M., Butler K. D., Rake A. T., Dale B. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, p. 2025.
89. Parish R. V., Johnson C. E. J. Chem. Soc., A, 1971, № 1, p. 1906.
90. Parish R. V. Chem. Phys. Letters 1971, v. 10, p. 224.

91. Goodman B. A., Greenwood N. N., Laura K. L., Sharma K. K. J. Chem. Soc., A, 1971, № 11, p. 1865.
92. Herber R. H. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 67.
93. Malisheva T. V., Dolgopolov V. A. Proc. Conf. on Applications of Mössbauer Effect. Tihany, 1969 — Budapest, 1971, p. 763.
94. Leung K. L., Herber R. H. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 1020.
95. Stockler H. A., Sano H., Herber R. H. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1567.
96. Башкиров Ш. Ш., Храмов А. С., Курамшин И. Я.; Пудовик А. Н. Ж. структ. химии, 1979, т. 20, с. 1118.
97. Башкиров Ш. Ш., Курамшин И. Я., Храмов А. С., Пудовик А. Н. Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 537.
98. Брюханов В. А., Делягин Н. Н., Опаленко А. А., Шпинель В. С. Ж. эксп. теор. физики, 1962, т. 43, с. 482.
99. Плотникова М. В., Митрофанов К. Н., Шпинель В. С. Письма в ЖЭТФ, 1966, т. 3, с. 328.
100. Кучерук Л. В., Гольдштейн И. П., Курамшин И. Я., Гурьянова Е. Н., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 1540.
101. Гольдштейн И. П., Кучерук А. В., Кремер Е. Д., Курамшин И. Я., Гурьянова Е. Н., Пудовик А. Н. Там же, 1978, с. 1825.
102. Александров А. Ю., Митрофанов К. Н., Охлобыстин О. Ю., Полак Л. С., Шпинель В. С. ДАН СССР, 1963, т. 153, с. 370.
103. Гольданский В. И., Макаров Е. Ф., Стukan Р. А., Трухтанов В. А. Там же, 1963, т. 151, с. 357.
104. Mullins F. P., Curran C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 377.
105. Hill J. C., Drago P. S., Herber R. H. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 91, p. 1644.
106. Smith J. J. Organometal. Chem. Revs., 1970, A5, p. 373.
107. Wedd R. W., Sams J. R. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 71.
108. Курамшин И. Я., Башкиров Ш. Ш., Муратова А. А., Манапов Р. А., Храмов А. С., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 701.
109. Курамшин И. Я., Даминова Р. М., Храмов А. С., Башкиров Ш. Ш., Пудовик А. Н. Там же, 1978, т. 48, с. 516.
110. Храмов А. С. Дисс. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Казань, 1980.

Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина