

УДК 539.121.542.971.3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ Sn-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Юрченко Э. Н.

Обзор посвящен рассмотрению основных проблем, возникающих при изучении Sn-содержащих гомогенных и гетерогенных катализаторов методом спектроскопии ЯГР. Анализируется информативность параметров метода, среди которых особое внимание уделено вероятности поглощения резонансных γ -квантов образцом и ее температурной зависимости. Обобщены основные результаты, полученные при изучении строения и свойств различных Sn-содержащих катализаторов.

Библиография — 91 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	477
II. Методические проблемы при исследовании катализаторов методом ЯГР	478
III. Исследование свойств Sn-содержащих катализаторов	490
IV. Заключение	496

I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени определенные типы олово(II)-содержащих соединений завоевали прочное место среди гомогенных и гетерогенных катализаторов различных процессов, протекающих в восстановительных средах. В качестве гомогенных катализаторов наибольшее распространение получили SnCl_3 -содержащие комплексы переходных металлов. Комплексы платиновых металлов — как чисто олово-галогенидные, так и содержащие в качестве лигандов, помимо Cl и SnCl_3 , молекулы PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$, CO — проявляют катализитические свойства в реакциях гидрирования различныхmono- и полиолефинов, ненасыщенных органических кислот, в их изомеризации, в процессах карбоксилирования олефинов и т. д. Наиболее подробные сведения по этому вопросу приведены в [1]. Промышленный же катализ реализован главным образом на нанесенных Pt-Sn -интерметаллидах, применяемых в процессах риформинга [2] и дегидрирования [3].

Уникальные возможности метода ЯГР в получении информации о строении и свойствах Sn-содержащих соединений известны давно [4]. Однако его применение к исследованию таких катализаторов в обзорных работах отражено недостаточно полно. Один из первых обзоров, где обсуждались вопросы применения ЯГР-спектроскопии в катализе, касался преимущественно соединений железа [5], причем в основном двух возможных аспектов применения эффекта Мессбауэра: 1) получения информации об электронном состоянии атомов катализаторов и о его взаимосвязи с их активностью и селективностью; 2) наблюдения промежуточных комплексов в катализе. Единственной работой, рассмотренной в [5], было сообщение [6], где найдено, что для SnO_2 и твердых растворов SnO_2 в Sb_2O_4 , MoO_3 , Fe_2O_3 зависимость между скоростью окислительного аммонолиза пропилена и квадрупольным расщеплением (Δ) (при постоянном химическом сдвиге (δ)) имеет экстремум.

Наиболее полным в смысле охвата проблем, связанных с катализом, является обзор [7], где подробно обсуждаются информативность параметров спектров ЯГР, особенности применения метода к изучению структуры поверхности катализаторов, адсорбции на ней различных молекул, к исследованию реакционной способности молекул, содержащих различные мессбауэровские атомы. В указанном обзоре охвачено уже большее

количество примеров исследования Sn-содержащих катализаторов, однако это в большинстве своем соединения Sn (IV). В более позднем обзоре [8], касающемся применения ЯГР-спектроскопии в катализе, сведений о Sn-содержащих катализаторах вообще не приводится. Наконец, регулярно публикуемые в журнале *Analytical Chemistry* (R) сводки вышедших работ по спектроскопии ЯГР (см., например, [9]) касаются всех направлений приложения метода и не содержат анализа особенностей применения его для изучения каких-либо типов объектов, в том числе и катализаторов.

Такое положение можно отчасти объяснить тем, что число работ по изучению Sn-содержащих катализаторов методом ЯГР было действительно невелико. Например, первая работа по изучению промышленных Sn-содержащих катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, появилась в 1975 г. [10]. Авторы [10] показали, что на поверхности носителя содержится целый набор соединений Sn (IV), Sn (II) и Sn (0), и основной проблемой является их более детальная идентификация. Работы этого направления частично обсуждались в недавно опубликованном обзоре [11], но методическая сторона проблемы определения числа отдельных компонентов катализатора, их состава и состояния, исходя из сложного суммарного спектра ЯГР, осталась недостаточно освещенной.

Опыт применения физических методов в катализе, накопленный в ИК СО АН СССР, показывает, что достаточно глубокое понимание механизма реакции и действия активного центра достигалось там, где удавалось получить надежную информацию о его составе, структуре, либо о типе соединения или фазы, содержащей такой центр. Необходимо отметить, что ни один из указанных выше обзоров не касался рассмотрения итогов применения эффекта Мессбауэра к изучению Sn-содержащих гомогенных катализаторов. Здесь также в первую очередь необходимо получать информацию об их составе и строении.

В связи со сказанным выше, в предлагаемом обзоре будет рассмотрен прежде всего структурный аспект применения метода ЯГР к исследованию Sn-содержащих гомогенных и гетерогенных катализаторов.

II. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ЯГР

В данном разделе не делается попытки осветить все методические проблемы применения эффекта Мессбауэра в химии; они, как и теория метода, подробно изложены в [12—16]. Здесь будут затронуты лишь те из аспектов, которые имеют наибольшее значение при исследовании катализаторов.

1. Гомогенные системы

Как упоминалось выше, гомогенными катализаторами чаще всего являются SnCl_3 -содержащие комплексы платиновых металлов, а также кластеры тех же металлов, включающие в свой состав группы SnCl_3 , SnCl_2 , SnCl и атомы Sn [1, 17, 18].

Как показано в [17—20], форма линии в спектре ЯГР комплексных соединений часто отличается от идеально симметричного дублета; причиной может быть неэквивалентность положения (следовательно, и электронного строения) лигандов SnCl_3 в координационной сфере платинового металла, либо, что бывает чаще, наличие в его координационной сфере Sn-содержащих лигандов разного состава. Последнее типично для кластеров [17, 18, 21]. В этом случае для определения параметров сигналов ЯГР от каждого sorta Sn-содержащих групп необходимо осуществлять разложение суммарного спектра на индивидуальные дублеты с лорентцевой формой линии. На рис. 1 [18] приведен спектр ЯГР кластера $[\text{Pd}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}]^{4-}$, полученного в виде тетрафенилфосфониевой соли; спектр обработан на ЭВМ БЭСМ-6. Форма линии каждого квадрупольного дублета описывалась выражением:

$$W_a(E) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\Gamma_{\text{ект}}/2}{(E - E_0 - \Delta)^2 + (\Gamma_{\text{ект}}/2)^2} + \frac{\Gamma_{\text{ект}}/2}{(E - E_0 + \Delta)^2 + (\Gamma_{\text{ект}}/2)^2} \right] \quad (1)$$

где E — энергия излучения γ -квантов, E_0 — энергия резонансного перехода, $\Gamma_{\text{ект}}$ — естественная ширина линии.

Позднее аналогичную процедуру разложения оказалось рациональнее выполнять с помощью синтезатора кривых СК-2 [18], который позволяет выделять одновременно до семи компонент спектра. Площадь под огибающей каждого дублета связана с числом поглощающих атомов (n) известным соотношением [14, 15, 17]:

$$S_n = \frac{\pi}{2} \Gamma_{\text{ект}} \sigma_0 \chi f n' \quad (2)$$

в котором χf можно определить по методу черного поглотителя, описанного для Sn в [22]. В [18] величина f' для лиганда SnCl_3 принята равной 0,22; для SnCl — 0,3, а для Sn в сплаве Pd_3Sn — 0,4 [23]. С уче-

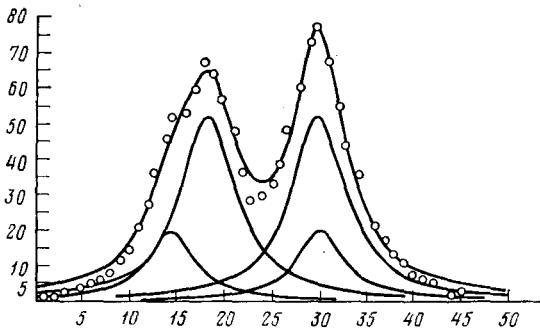


Рис. 1. Спектр ЯГР кластера $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Pd}_3\text{Sn}_8\text{Cl}]_{20}$ (в условных единицах графопостроителя)

том этих значений f' для Sn в $[\text{Pd}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}]^{4-}$ соотношение площадей обоих дублетов на рис. 1 соответствует соотношению числа атомов Sn в лигандах кластера, равному 3:1 [18, 21], что является одним из аргументов в пользу представления состава кластера как $[\text{Pd}_3(\text{SnCl}_3)_6 \cdot (\text{SnCl})_2]^{4-}$ [21].

Особенно ценным является исследование состояния катализаторов в условиях каталитического процесса (*in situ*). Для гомогенных систем это требует регистрации эффекта Мессбауэра для растворов, что по природе самого эффекта становится возможным только при их замораживании. В тех случаях, когда концентрация каталитически активных форм комплекса или промежуточных состояний велика, замораживание растворов оказывает консервирующее действие на эти формы и позволяет идентифицировать их по спектрам ЯГР. Однако известные до последнего времени работы по спектроскопии ЯГР замороженных растворов были связаны в основном с анализом процессов комплексообразования [24—27]. В методическом отношении проведение таких исследований требует наличия кювет соответствующей конструкции, которые бы не разрушались при охлаждении раствора до температуры жидкого азота и сохраняли герметичность.

Использование таких параметров ЯГР как δ и Δ для идентификации типов комплексов, доминирующих в растворе, требовало накопления информации об особенностях эффекта Мессбауэра у соединений Sn в различных степенях окисления и с различным строением его ближайшего окружения. Для комплексов Sn (II) такая работа была выполнена в [18], а на основе одновременного исследования кристаллов комплексов методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯГР выявлена связь наблюдаемых изменений параметров ЯГР с особенностями строения комплексного соединения в целом и Sn (II)-содержащих лигандов в нем. На рис. 2 приведены примеры спектров ЯГР различных соединений

Sn; видно, что значения δ , Δ , ширины компонент (Γ) и форма спектров чувствительны не только к изменению степени окисления Sn, но и к особенностям строения Sn-содержащего соединения [17]. Так, образование координационной связи группой SnCl_3 приводит к изменению значений δ от 3,64—3,00 мм/с и Δ от 0,90—1,73 мм/с у иона SnCl_3^- [28] до 1,50—1,95 мм/с и 1,60—2,10 мм/с соответственно [29—35]. При этом, если все лиганды SnCl_3 в координационной сфере комплекса имеют эквивалентные положения и геометрию, как, например, у $[\text{PdCl}_3(\text{SnCl}_3)]^{2-}$ (см. рис. 2, кривая 3), то наблюдается симметричный дублет с равными и минимальными по ширине линиями. Если лиганды в координационной сфере комплекса занимают неэквивалентные положения (например, аксиальные и экваториальные группы SnCl_3 в $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$), а следовательно, имеют разные значения δ и Δ , то суммарный спектр может оказаться асимметричным и с более широкими линиями (кривая 4 на рис. 2). Наконец, наличие неэквивалентных по составу и строению Sn (II)-содержащих лигандов в комплексе приводит к тому, что суммарный спектр от дублетов каждого из них образует сильно асимметричный контур (кривая 5 на рис. 2).

Неэквивалентность лигандов SnCl_3 по положению к координационной сфере комплекса сказывается на форме спектра сильнее, чем различия в геометрии каждого из них. Это было показано исследованием в работе [36] кристаллической структуры и спектров $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{OsCl}(\text{SnCl}_3)_5]$. Все десять кристаллографически независимых лигандов SnCl_3 , приходящихся на элементарную ячейку кристалла этого соединения, имеют заметно отличающиеся значения длин связей Sn—Cl и углов Cl—Sn—Cl. Тем не менее спектр ЯГР порошка комплекса представляет собой симметричный дублет [32]; отмеченные же различия в геометрии SnCl_3 -групп вызывают лишь увеличение ширин линий до 0,85 мм/с.

Таким образом, результаты работ [30—36] способствовали выяснению структурной информативности таких характеристик эффекта Мессбауэра соединений Sn(II), как форма и ширины компонент регистрируемого спектра, значения δ и Δ его индивидуальных компонент. Динамические параметры, особенно f' , для характеристики особенностей структур Sn-содержащих катализаторов не использовались.

Величина f' определяется выражением:

$$f' = \exp \left(-\frac{\langle x^2 \rangle}{\chi^2} \right) \quad (3)$$

где $\langle x^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение излучаемого ядра в узле кристаллической решетки в направлении потока γ -квантов, $\chi = \lambda / 2\pi$ и λ для $^{119}\text{Sn} = 0,52 \text{ \AA}$. Можно было ожидать, что особенности строения Sn-содержащего соединения будут отражаться на величине $\langle x^2 \rangle_{\text{Sn}}$ в нем, а следовательно и на величине f' .

Параметр f' в принципе связан с макроскопическими свойствами всего кристалла, содержащего мессбауэровский атом [13, 14]. Значение $1 \ll f' \ll 0$ зависит от того, имеются ли в рассматриваемом кристалле возможности для расходования части энергии γ -квантов равной энергии отдачи мессбауэровского ядра. Такими каналами диссипации энергии являются возбуждение фононного спектра и отдельных колебаний кристалла.

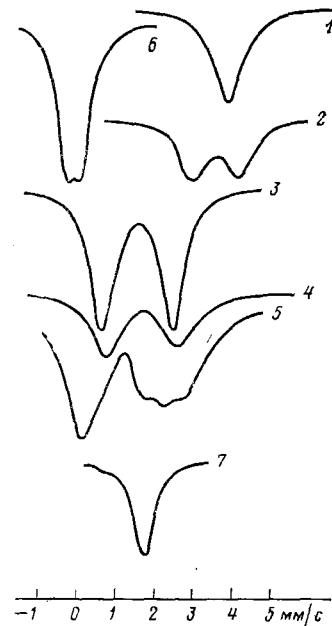


Рис. 2. Спектры ЯГР: 1 — SnCl_2 (безв.); 2 — $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3 — $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{PdCl}_3(\text{SnCl}_3)]$; 4 — $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]$; 5 — $\text{Cs}_4[\text{Rh}(\text{Sn}_4\text{F}_{15})(\text{SnF}_2(\text{H}_2\text{O})_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 6 — SnO_2 ; 7 — PtSn

форма и ширины компонент регистрируемого спектра, значения δ и Δ его индивидуальных компонент. Динамические параметры, особенно f' , для характеристики особенностей структур Sn-содержащих катализаторов не использовались.

Величина f' определяется выражением:

$$f' = \exp \left(-\frac{\langle x^2 \rangle}{\chi^2} \right) \quad (3)$$

где $\langle x^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение излучаемого ядра в узле кристаллической решетки в направлении потока γ -квантов, $\chi = \lambda / 2\pi$ и λ для $^{119}\text{Sn} = 0,52 \text{ \AA}$. Можно было ожидать, что особенности строения Sn-содержащего соединения будут отражаться на величине $\langle x^2 \rangle_{\text{Sn}}$ в нем, а следовательно и на величине f' .

Параметр f' в принципе связан с макроскопическими свойствами всего кристалла, содержащего мессбауэровский атом [13, 14]. Значение $1 \ll f' \ll 0$ зависит от того, имеются ли в рассматриваемом кристалле возможности для расходования части энергии γ -квантов равной энергии отдачи мессбауэровского ядра. Такими каналами диссипации энергии являются возбуждение фононного спектра и отдельных колебаний кристалла.

в оптических ветвях [37, 38]. В простейших случаях одно или двухатомной решетки для описания f' используют дебаевскую модель твердого тела, в соответствии с которой в области температур выше 77 К

$$f' = \exp\left(-\frac{6E_R T}{k\Theta^2}\right) \quad (4)$$

где Θ — характеристическая для кристалла температура Дебая, E_R — энергия отдачи и $k\Theta = \hbar\omega_{\max}$ [12—14]. В случае, когда в твердом теле мессбауэровское ядро входит в состав молекулы или иона, имеющих характеристические частоты колебаний ω_i , для описания f' в [39] предложено использовать для твердого тела модель Энштейна, в соответствии с которой

$$f' = \prod_i \exp\left(-\frac{E_R}{\hbar\omega_i} \coth \frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right) \quad (5)$$

Для молекулярных кристаллов было предложено [40] f' выражать как произведение $f'_{\text{вм}}, f'_{\text{мм}}$, где $f'_{\text{вм}}$ характеризует ту часть вероятности поглощения γ -кванта, которая зависит только от внутримолекулярных колебаний мессбауэровского атома, а $f'_{\text{мм}}$ — от колебаний в твердом теле целиком всей молекулы, содержащей этот атом. При этом для $f'_{\text{вм}}$ и $f'_{\text{мм}}$ в отдельности справедливо выражение (3), $\langle x^2 \rangle_{\text{мм}}$ является результатом смещения мессбауэровского атома вследствие межмолекулярных колебаний, а $\langle x^2 \rangle_{\text{вм}}$ — внутримолекулярных. Для ряда соединений, например, Sn(IV)-органических, последние имеют высокие частоты (300 — 400 см $^{-1}$ и выше) и, в соответствии с (4) или (5), $f'_{\text{вм}} \rightarrow 1$. Для описания $f'_{\text{мм}}$ обычно используют для твердого тела модель Дебая и анализируют соотношение

$$\frac{d \ln f'}{dT} = \frac{3E_0^2 k}{M_{\text{эфф}} c^2 \hbar^2 \omega_i^3} \quad (6)$$

где $M_{\text{эфф}}$ — масса всей молекулы, ω_i — частота ее колебания (за ω , обычно принимают наименьшую частоту колебаний решетки). Такой подход в сочетании с определением ω_i из спектров КР использовался в целом ряде работ, например, для определения молекулярной массы Sn-содержащих соединений [41—45].

Из зависимостей (4)—(6) следует, что чем выше эффективная масса колеблющейся молекулы и минимальная частота колебания мессбауэровского атома, тем f' ближе к 1 и тем слабее зависимость f' от T .

Однако для целого ряда систем описанный подход оказывается неприемлемым. Например, в биологических объектах, содержащих в качестве метки ^{57}Fe , обнаружена резкая зависимость f' от T (в ограниченной области температур) и абсолютного значения f' от содержания воды в белке [46, 47].

Следует заметить, что еще в работе [48] при исследовании эффекта Мессбауэра в аморфных оловогалогенидных соединениях отмечалось, что поглощение γ -квантов без отдачи не требует наличия кристаллической структуры как таковой. Необходимо лишь, чтобы действовал некоторый эффективный механизм, затрудняющий расход энергии γ -квантов в виде энергии отдачи на различного рода низкочастотные вращательные и колебательные движения групп, содержащих мессбауэровский атом.

В интересующем нас структурном аспекте использования ЯГР-спектроскопии очень важным было выяснить, насколько сам параметр f' и его зависимость от T определяются внутренним строением Sn-содержащей молекулы и почему. Чтобы решить такую задачу, необходима информация о кристаллической структуре различных олово(II)-галогенидных комплексов переходных металлов. Эти данные получены в работах [19, 36, 49—53]. Они показывают, что все без исключения оловосодержащие галогенидные комплексы построены по принципу молекулярных кристаллов, т. е. энергии взаимодействия атомов внутри комплексного аниона и внутри катиона (короткие межатомные контакты) намного превышают энергию взаимодействия между ними (длинные межатомные контакты).

Таблица 1

Параметры аппроксимации кривых рис. 3 по уравнению (7) [55]

Комплекс*	T, K	$10^{18} \cdot \langle x^2 \rangle_{BM}, cm^2$	$10^{18} \cdot \langle x^2 \rangle_{MM}, cm^2$	α_{BM}, K	α_{MM}, K	v_{BM}, cm^{-1}	v_{MM}, cm^{-1}
1	77—300	0,04	0,27	20	100	350	4,7
2	77—160	0,07	0,1	10	100	200	12,7
3	77—140	0,08	0,25	8	120	175	5,0
4	77—140	0,10	0,15	10	120	140	5,6
5	77—140	0,05	0,55	25	100	280	2,3

* Номера комплексов соответствуют номерам кривых на рис. 3.

Строение Sn—F-содержащих анионов таково, что четыре атома Sn связаны между собой мостиковыми атомами F. В хлоридных комплексах олово находится в составе лиганда $SnCl_3$, но геометрия последнего внутри аниона и внутри элементарной ячейки, а также в разных соединениях может существенно меняться.

Проведенное в [17, 54] исследование f' и зависимости f' от T для ряда Sn—F-, Sn—Cl- и Sn—Br-содержащих комплексов показало, что в случае фторидов наблюдаются максимальные значения f' и наименьшая зависимость f' от температуры ($f'_{77}=0,5$, $f'_{77}/f'_{153}=1,6$)¹, близкая к полученной для платина- и никель-оловянных сплавов. У $SnCl_3$ -содержащих комплексов значения f' меньше, а их зависимость от T сильнее ($f'_{77}=0,2$, $f'_{77}/f'_{153} \approx 4-5$). У $SnBr_3$ -содержащих аналогов с теми же катионами значения f'_{77} несколько больше (0,3), но зависимость f' от T круче ($f'_{77}/f'_{153} \approx 6$). В ряду соединений одного и того же $SnCl_3$ -содержащего комплексного аниона возрастание плотности от 1,8—2,2 г/см³ до 3,3 г/см³, при замене объемистого органического катиона на Cs^+ , приводит к возрастанию величины f'_{77} до 0,4 и к уменьшению ее температурной зависимости ($f'_{77}/f'_{153}=3$); однако и в этом случае f' меньше, а зависимость f' от T сильнее, чем у фторидов. Для замороженных растворов фторидов значения f' также выше, чем для хлоридов. Это показывает, что регистрируемые величины $f'_{\text{эфф}}$ исследуемых кристаллических комплексов зависят как от внутренних свойств их Sn-содержащих анионов, так и от особенностей межионного взаимодействия в кристалле в целом, т. е. как от f'_{BM} , так и от f'_{MM} .

В работе [55] проанализированы составляющие эффективной среднеквадратичной амплитуды колебания атома Sn в кристаллической решетке таких комплексов ($\langle x^2 \rangle_{\text{эфф}}$):

$$\langle x^2 \rangle_{\text{эфф}} = \langle x^2 \rangle_{BM} \operatorname{cth} \frac{\alpha_{BM}}{T} + \langle x^2 \rangle_{MM} \operatorname{cth} \frac{\alpha_{MM}}{T} \quad (7)$$

где $\alpha_{i(j)} = \hbar \omega_{i(j)} / 2k$, ω_i — частота наиболее низкочастотного колебания мессбауэровского атома внутри молекулы, а ω_j — частота его колебания вместе с молекулой. Это уравнение впервые было использовано для анализа динамики поведения атома олова на поверхности силикагеля в работе [56].

Полученные в [55] зависимости $\langle x^2 \rangle_{\text{эфф}}$ от T приведены на рис. 3; в табл. 1 даны значения параметров и диапазоны температур, при которых эти зависимости аппроксимируются уравнением (7). На основе полученных значений $\langle x^2 \rangle$ были рассчитаны эффективные частоты колебаний атомов ^{119}Sn внутри аниона и вместе с ним. Величины v_{MM} разумно соответствуют колебаниям частиц с массами более тысячи а. е. м., слабо связанных между собой. Они имеют близкие значения для всех твердых галогенидов, кроме комплекса 2. Это соответствует кристаллографическим данным, согласно которым расстояния между атомами в соедине-

¹ Индексы при f' соответствуют температурам измерения (К).

нии 1 составляют: $R(Sn—Cs^+)>4,5 \text{ \AA}$, $R(F—Cs^+)>3 \text{ \AA}$ и мало отличаются от расстояний между атомами групп $SnCl_3$ и $(CH_3)_4N$ в соединении 3 [49—53]. Эффективные значения частоты внутримолекулярных колебаний падают в ряду $F>Cl>Br$, оставаясь по абсолютной величине значительно выше наблюдаемых низкочастотных компонент спектра.

Выполненный в [55] расчет на основе измеренных значений силовых постоянных анионов SnX_3^- [57] и комплекса $[PdCl_3(SnCl_3)]^{2-}$ [50], а также известных сведений о геометрии комплексов [19, 36, 49—53], позволил выявить ряд важных особенностей рассматриваемых соединений. Во-первых, в ряду F, Cl, Br возрастает число низкочастотных (до 100 cm^{-1}) мод нормальных колебаний: 55 cm^{-1} у F -производных, $61, 66, 75, 82 \text{ cm}^{-1}$ у Cl -производных и $44, 52, 73, 85, 90, 97 \text{ cm}^{-1}$ у Br -производных. Во-вторых, при наличии мостиковых атомов F (фрагмент



вычисленная величина $\langle x^2 \rangle$, отвечающая частоте 55 cm^{-1} , составляет $11,6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, а без таковых (фрагмент $F_3Sn—M—SnF_3$) при

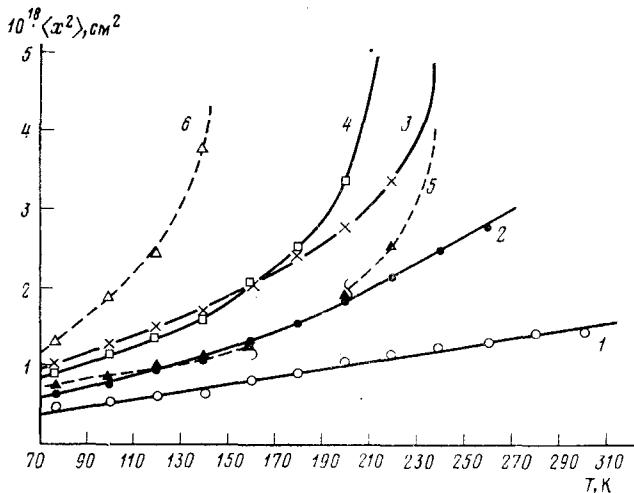


Рис. 3. Зависимость эффективных среднеквадратичных амплитуд смещения атомов ^{119}Sn от температуры для Sn -галогенидных катализаторов: 1 — $Cs_4[Rh(Sn_4F_{15})(SnF_2(H_2O)_2)_2] \cdot 4H_2O$; 2 — $Cs_3[Pt(SnCl_3)_5]$; 3 — $(Me_4N)_4 \cdot [OsCl(SnCl_3)_5]$; 4 — $(Me_4N)_4[OsBr(SnBr_3)_5]$; 5 — раствор $[RuSn_3F_{18}]^{4-}$ в 3 М HF (0,015 моль/л); 6 — раствор $[Pd(SnCl_3)_5]^{3-}$ в 3 М HCl (0,032 моль/л)

частоте 74 cm^{-1} она составляет $30,6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. В-третьих, наибольшее смещение атом олова претерпевает в валентных колебаниях (v_{SnX}), наблюдаемые частоты которых падают в таком же ряду X (524 cm^{-1} для F ; 316 для Cl и 225 для Br). Вычисленные значения f'_{vm} при $T=0$, выраженные как произведение f'_{vm} для каждой из приведенных выше частот, оказались равными $0,64$ для фторидов, $0,58$ для хлоридов и $0,46$ для бромидов.

В табл. 2 приведены взятые из работы [55] значения f'_{vm} и f'_{mm} их зависимости от T , полученные по уравнениям (3) и (7). Сравнение значений f'_{vm} при $T=0$ и приведенных выше значений f^*_{vm} показывает, что выполненный анализ колебаний металловогалогенидных комплексов позволил правильно оценить характерные для них величины $\langle x^2 \rangle_{vm}(T=0)$ и соответствующие им значения f^*_{vm} .

Проведенный анализ позволил предположить [56], что в механизме изменения f'_{eff} в ряду галогенидных $Sn(II)$ -содержащих комплексов переходных металлов вносят эффективный вклад все низкочастотные колебательные моды, включая и v_{SnX} , причем основное значение имеет увеличение числа таких мод от $X=F$ к $X=Br$ и снижение v_{SnX} в этом же

Таблица 2

Зависимость значений $f'_{\text{ВМ}}$ и $f'_{\text{ММ}}$ комплексов от температуры

$T, \text{ К}$	$f'_{\text{ВМ}}$	$f'_{\text{ММ}}$	$T, \text{ К}$	$f'_{\text{ВМ}}$	$f'_{\text{ММ}}$
$\text{Cs}_4[\text{RhSn}_4\text{F}_{15}(\text{SnF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_2]$			$(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{OsCl}(\text{SnCl}_3)_5]$		
0	0,94	0,67	0	0,89	0,63
77	0,79	0,63	77	0,32	0,67
140	0,66	0,52	140	0,13	0,59
300	0,42	0,29			
$\text{Cs}_3[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]$			$(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{OsBr}(\text{SnBr}_3)_5]$		
0	0,90	0,86	0	0,86	0,80
77	0,45	0,84	77	0,32	0,79
140	0,26	0,78	140	0,13	0,73

ряду. Данные [55] показали, что в области 77–140 К имеются характеристические для лигандов SnX_3 значения f' ; они мало меняются в ряду металлов и их можно использовать для анализа типа получаемых олово-содержащих галогенидных комплексов. Из табл. 2 видно также, что при $T=0$ общая величина $f'_{\text{эфф}}$ примерно в равной мере определяется наличием нулевых колебаний атома Sn в анионе и вместе с анионом. Повышение температуры в тех пределах, где сохраняется аппроксимация зависимостей, приведенных на рис. 3, по уравнению (7), приводит в большей мере к увеличению внутренних колебаний атома Sn, так что на этих участках зависимость f' от T определяется в основном внутренними свойствами анионов. Особенности упаковки и межионного взаимодействия сильнее сказывается при более высоких температурах.

Выше отмечалось, что еще в обзоре [5] в качестве одного из самых важных аспектов применения эффекта Мессбауэра в катализе было выделено установление зависимости скорости и селективности каталитической реакции от электронного строения атомов катализаторов. К сожалению, до последнего времени работы [6] остается, пожалуй, единственной, где такая попытка была сделана применительно к гетерогенно-катализитическому процессу. Применительно к гомогенному катализу работы в этом направлении нам неизвестны. Причина состоит, прежде всего, в том, что несмотря на обширную литературу, где описаны каталитические превращения в присутствии SnCl_3 -содержащих комплексов (см. в [1, 18]) ни в одном из исследований, кроме [1, 18, 58], не выяснено даже состава комплекса, являющегося истинным катализатором. Наряду с этим в [18] отмечены и другие причины, ограничивающие широкие возможности для установления электронного строения атомов Sn в Sn-содержащих гомогенных катализаторах, которые дает анализ таких параметров спектра ЯГР, как δ и Δ . Первый параметр связан с электронной плотностью, сферически симметрично расположенной вокруг ядра атома олова [14]:

$$\delta = C \frac{\Delta r}{r} \Delta |\psi_{ns}|^2 \quad (8)$$

где C — константа, характеризующая мессбауэровское ядро, Δr — разница в величине ядерных радиусов в основном и возбужденном состояниях, r — радиус ядра в основном состоянии, $\Delta|\psi_{ns}|^2$ — разница электронных плотностей, создаваемых ns -электронами на ядрах в поглотителе и источнике γ -квантов.

Так как основной вклад в $\Delta|\psi_{ns}|^2$ вносит изменение заселенности валентных $5s$ -атомных орбиталей (АО) олова, то достаточно очевидным был интерес к непосредственной оценке последней по величине δ и наоборот [13, 14]. Однако при нахождении указанных величин возникли две трудности: отсутствие точного значения $\Delta r/r$ и достаточно большой разнобой в оценке экранирующего влияния $5s$ -, $5p$ - и $5d$ -электронов на $5s$ -электрон атома Sn [18]. Необходимость определения точного зна-

Таблица 3

Значения δ , полученные при расчетах заселенности $5s$ - и $5p$ -АО атома Sn в приближении МО ЛКАО

Метод расчета значений S, P	$\delta^*(\text{SnCl}_4)$					$\delta^*(\text{SnCl}_3^-)$				
	1**-[63]	2-[63]	3-[63]	[59]	[60]	1-[63]	2-[63]	3-[63]	[59]	[60]
ППДП [64]	1,12	2,2	0,74	1,68	1,95	—	—	—	—	—
ППДП-СВ [17,18]	2,05	3,44	2,16	2,63	3,03	3,19	5,27	3,31	2,62	4,24
МВГ [18]	0,99	2,1	0,82	1,60	1,80	2,33	2,18	2,40	1,92	2,83

* Значения δ относительно $\text{Ba}^{110}\text{SnO}_3$; $\delta_9(\text{SnCl}_4)=0,85$ мм/с [65]; $\delta_9(\text{SnCl}_3^-)=3,64$ мм/с [28].

** Здесь 1, 2, 3—номера зависимостей δ от S и P из работы [63] (по порядку).

чения $\Delta r/r$ обсуждалась детально в [14]. Однако до настоящего времени единства в оценке $\Delta r/r$ нет, и это хорошо иллюстрируется в работе [16], где даже по самым последним работам значение $\Delta r/r$ приводится равным от $0,73 \cdot 10^{-4}$ до $2,05 \cdot 10^{-4}$.

Учет экранирования $5s$ - электрона $5s$ -, $5p$ - и $5d$ -электронами в первых же работах, посвященных этому вопросу, привел к различной оценке его масштаба [59, 60]. В дальнейшем было предложено много выражений, связывающих измеряемые значения δ с заселенностью $5s$ -, $5p$ - и $5d$ -АО олова в соединениях [61—63], но ни одно из них не является в достаточной мере универсальным [18]. Эту ситуацию наглядно демонстрирует табл. 3, где приведены значения δ для распространенных в катализе соединений олова— SnCl_4 и SnCl_3^- ; эти значения рассчитаны с использованием заселенности $5s$ (S) и $5p$ (P) АО, полученных в [17, 18, 64], по трем формулам, предложенным в [61], а также по формулам, приведенным в [59] и [60]. Видно, что в рамках любого из приближений в оценке S и P для одного и того же соединения значение δ различаются в 1,5—3 раза. В то же время данные табл. 3 показывают, что параметризация полуэмпирических методов МО ЛКАО дает различия того же порядка. Причем если для SnCl_4 расчет дает, как правило, сильно завышенные значения δ то в рамках того же приближения МО ЛКАО для SnCl_3^- они получаются заниженными. Здесь необходимо заметить, что зависимость δ от S, P, D получены с различными значениями $\Delta r/r$. Так, в [59] оно было принято равным $3,3 \cdot 10^{-4}$, а в [61]— $0,92 \cdot 10^{-4}$.

Итак, ни параметризация методов МО ЛКАО для соединений Sn, ни оценка заселенности $5s$ -, $5p$ -, $5d$ -АО атома Sn в них на основе измеряемых значений δ невозможна без уточнения и стандартизации значений $\Delta r/r$ и параметров экранирования. Однако в рамках некоторого узкого круга соединений любая из предложенных зависимостей δ от S, P, D удовлетворительно передает основные закономерности изменения $\Delta|\psi_{5s}|^2$. Так, полученные в приближении Малликена—Вольфсберга—Гельмгольца (МВГ) заселенности $5s$ - и $5p$ -АО атома Sn в SnCl_3^- и комплексах [51] дают при оценке δ по формуле, приведенной в [63], следующие значения: 3,38 мм/с для SnCl_3^- ; 2,8 мм/с для $[\text{PtCl}_3(\text{SnCl}_3)]^{2-}$ и 2,96 мм/с для $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)]^{2-}$. Эти результаты показывают, что приближение МВГ также достаточно грубо отражает распределение зарядов в комплексе, но основные черты (понижение $|\psi_{5s}|^2$ атома Sn при координации, наибольшее снижение его для комплекса с отношением $M:\text{Sn}=1:1$) отражаются верно [51].

В ряде работ использованы прямые корреляции между δ_9 и $|\psi_{5s}|^2$; получены хорошие результаты [16, 64, 66]. Они показывают, что по крайней мере в ряду родственных соединений можно интерпретировать различия в δ как изменение заселенности $5s$ -АО атома Sn. Эта информация важна для изучения взаимного влияния лигандов в комплексах, а также для определения того, за счет каких АО происходит взаимодействие.

ствие гомогенного катализатора с активируемой молекулой и изменение свойств катализатора в различных условиях.

Обсуждая возможность использования параметров ЯГР для характеристики особенностей электронного строения олово-галогенидных комплексов, необходимо рассмотреть вопрос о применении в ряде работ для этих целей величин квадрупольного расщепления. Величина

$$\Delta = \frac{e^2 q Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (9)$$

где eq — градиент электрического поля (ГЭП) на ядре в направлении излучения γ -квантов (ось z); Q — квадрупольный момент ядра, характеризующий отклонение распределения усредненной плотности заряда ядра от сферически симметричной; η — параметр асимметрии, равный $(q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$ [13]. Величина градиента eq определяется для Sn в основном заселенностью $5p_z$ -АО. Выражения для зависимостей значений ГЭП в направлении осей x , y , z (q_{xx} , q_{yy} , q_{zz} соответственно) через заселенности p_x , p_y , p_z -АО приведены в [13].

Таким образом, величина Δ может служить мерой равномерности заселенности $5p_{x, y, z}$ -АО атома Sn и является параметром, чувствительным к структуре его ближайшего окружения.

Авторы одной из первых работ [30], где были рассмотрены спектры ЯГР SnCl_3 -содержащих комплексов, объяснили увеличение Δ при переходе от солей аниона SnCl_3^- к комплексам переносом электронов от атома металла на π^* -орбиталь SnCl_3 , включающую $5p_{x, y}$ -АО атома Sn, с одновременным уменьшением числа электронов на $5p_z$ -АО за счет образования σ -связи, что усиливает неэквивалентность заселенности p -АО атома Sn. В последующем в некоторых работах, например в [67, 68], изменение Δ рассматривалось в качестве прямой меры выраженности π -акцепторных свойств лиганда SnX_3 ($X = \text{Cl}$, Br), т. е. меры увеличения заселенности $5p_{x, y}$ -АО атома Sn в нем.

В работах [17, 18, 34] проанализировано изменение распределения электронной плотности в анионах SnX_3^- при σ -донорном переносе электронной пары с высшей занятойМО. Приведенные данные показывают, что в результате такого переноса действительно происходит сильное уменьшение заселенности $5p_z$ -АО атома Sn, что вызывает появление отрицательного q_{zz} , возрастающего по абсолютной величине от F_- к I -производным. Этот эффект, по оценке авторов работы [18], приводит к следующему увеличению Δ лиганда SnX_3 по сравнению с ионом SnX_3^- : на 0,83 мм/с у SnF_3 , на 1,43 мм/с у SnCl_3 , на 1,70 мм/с у SnBr_3 и на 2 мм/с у SnI_3 . Наблюдаемое для SnX_3 -содержащих комплексов изменение Δ в ряду X согласуется с этими оценками, хотя оно и несколько ниже по абсолютной величине [50, 51]. Это показывает, что без учета вклада в изменения заселенности $5p_z$ -АО атома Sn вследствие σ -донорного переноса $\text{X}_3\text{Sn} \rightarrow \text{M}$ величину Δ нельзя использовать для оценки π -акцепторных свойств лигандов SnX_3 .

Значения δ и Δ для SnX_3 -содержащих комплексов опубликованы в основном в работах [1, 18, 19, 29, 31—36].

В соединениях Sn(II) с донорно-акцепторными связями обычно прослеживается обратно пропорциональная зависимость между δ и Δ [13]. В случае чисто ионной связи Sn(II) с окружением (конфигурация $5s^2 5p^0$) должно быть $\Delta=0$, а увеличение заселенности $5p$ -оболочки должно приводить к $\Delta \neq 0$. При этом, по оценке [13], один несбалансированный в направлении оси z p -электрон должен создавать $\Delta=3$ мм/с. Однако в случае координированных лигандов SnX_3 такой взаимосвязи между δ и Δ , как в случае упомянутых выше соединений Sn, не наблюдается; это служит еще одним доказательством сложного характера перераспределения заселенности $5p_{x, y, z}$ -АО атома Sn при координации групп SnX_3 .

Таким образом, предсказать заранее, какие точные значения δ и Δ будут иметь те или иные соединения Sn(II), в настоящее время невозможно, и для структурной идентификации последних остается единственный путь — определять граничные значения и другие особенности

ЯГР-параметров, исследуя соединения различного типа с известной структурой, установленной методом рентгеноструктурного анализа, что было отчасти сделано в работах [17, 18].

2. Гетерогенные системы

В последнее время наметилось два направления использования Sn-содержащих соединений в гетерогенном катализе: 1) иммобилизация SnCl₃-содержащих комплексов переходных металлов на поверхности носителей [18]; 2) нанесение на поверхность носителей или этих комплексов, или раздельно Sn-содержащих соединений и соединений переходных металлов (чаще всего Pt) с последующим высокотемпературным восстановлением до образования сплавов M—Sn [3]. И в том, и в другом случаях возникает ряд специфических осложнений при применении эффекта Мессбауэра для идентификации соединений Sn на поверхности носителей и характеристики их состояния.

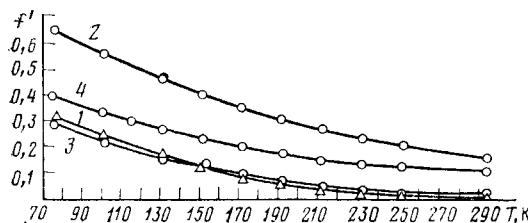
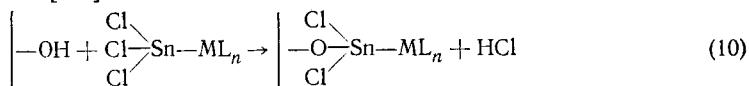


Рис. 4. Зависимость f' от температуры: 1 — $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — SnCl_2 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 — $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]$; 4 — $[\text{PtCl}_2 \cdot (\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Так, в [69] показано, что некоторые из образующихся на поверхности ZnAl_2O_4 соединений Sn легко окисляются кислородом, и это требует приготовления образцов и съемки спектров в условиях исключающих доступ воздуха. Для этого хорошо зарекомендовали себя плоские запаяваемые ампулы из тонкого молибденового стекла [70]. При изготовлении таких ампул необходимо выдерживать параллельность их плоских сторон, причем расстояние между ними должно обеспечивать эффективную толщину образца (C_a), меньшую единицы [13]. В работах [27, 26, 54, 69—72] были использованы такие кюветы для регистрации эффекта Мессбауэра в интервале температур 77—300 К.

При закреплении на носителе SnCl₃-содержащих комплексов и других соединений Sn (II), например SnCl₂, происходит значительное изменение параметров их спектров ЯГР [26, 27, 54, 73]; особенно сильно изменяется f' . На рис. 4 показано изменение f' для различных соединений Sn (II) при нанесении их на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [54, 55, 73]. Так как нанесение соединений Sn (II) осуществлялось пропиткой носителя их растворами в органических растворителях, то после удаления растворителя и сушки образца соединения Sn (II) находились на поверхности образца в виде молекул, связанных с определенными центрами носителя [74]. В этом случае для объяснения изменения f' оказываются применимыми выводы работы [55], т. е. увеличение f' (рис. 4) означает сильное химическое взаимодействие лиганда SnCl₃ в комплексе или молекул SnCl₂ с поверхностью вследствие частичного гидролиза связей Sn—Cl кислотными OH-группами [55]:



После обработки таких образцов в условиях реакции (атмосфера H₂, температура 773 К) на поверхности образуется, как правило, набор соединений Sn, дающих в сумме очень сложные спектры (рис. 5, кри-

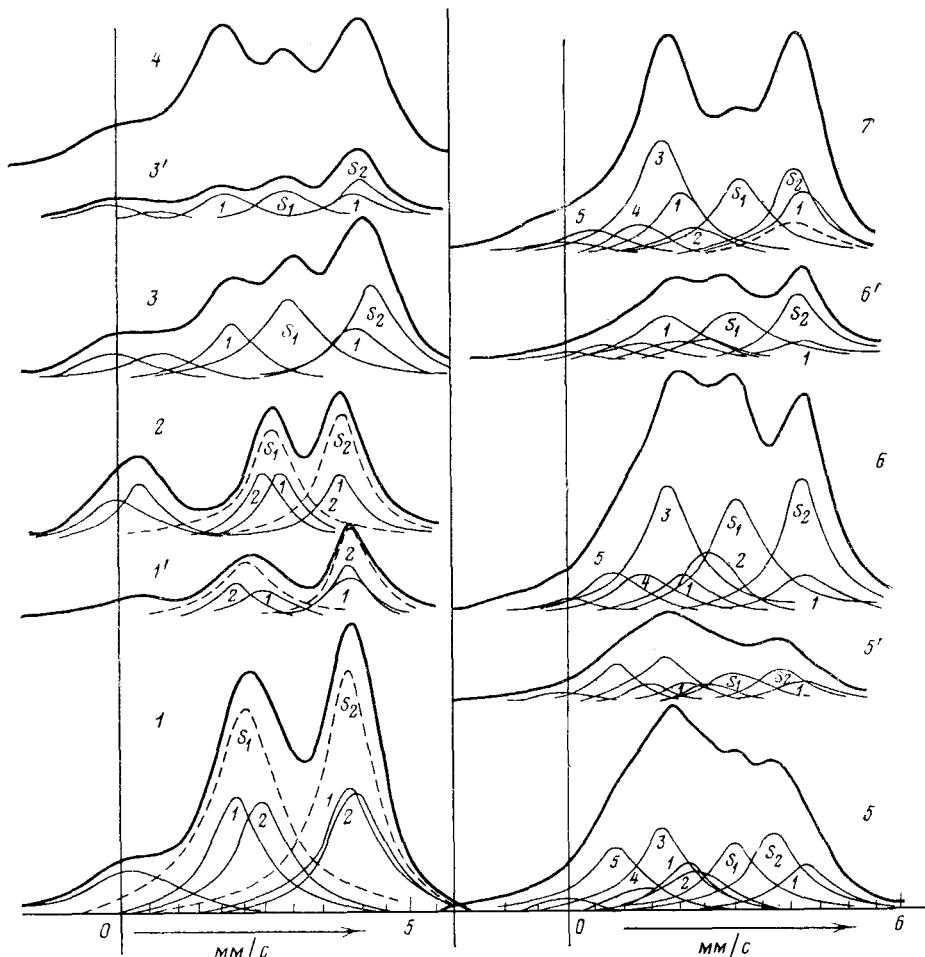


Рис. 5. Спектры ЯГР, разложенные на индивидуальные компоненты на синтезаторе СК-2; 1, 1'— SnCl_2 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2— SnCl_2 на предварительно хлорированной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})$); 3, 3'—образец 2, восстановленный в токе H_2 (773 К); 4—суммарный спектр образца 3 и Pt—Sn-сплавов; 5, 5'—Pt—Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 6, 6', 7—Pt—Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})$; образцы 5 и 6 получены панесением комплекса $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ и восстановлены в токе H_2 ; 7—после многократных циклов окислений—восстановлений; спектры 1—7 сняты при 77 К, 1'—6'—при 295 К

вые 1, 2, 5, 6). Идентификация индивидуальных соединений Sn на поверхности катализатора требует в этих случаях разложения сложного контура спектра ЯГР на индивидуальные компоненты. В данном случае задача эта намного сложнее, чем при анализе индивидуальных лоренцевых компонент в спектрах кластеров (ср. с рис. 1). Подобные сложные спектры наблюдаются при использовании различных носителей и при разных способах получения катализатора [10, 69—72, 75—77].

Так как каждое из идентифицируемых соединений Sn может быть химически связано с поверхностью либо находится в агрегированном мелкодисперсном состоянии, когда большая часть мессбауэровских атомов с поверхностью не взаимодействует, и подобных соединений в индивидуальном состоянии, как правило, не существует, то создается некоторая неопределенность выбора параметров (δ , Δ , f') индивидуальных компонент спектра. В вопросе о допустимых вариациях параметров ЯГР индивидуальных компонент наметилось два подхода. Первый состоит в том, что значения δ и Δ индивидуальных компонент сохраняются близкими их значениям для массивных индивидуальных веществ. Ясно, что подобное разложение тем ближе к истинному, чем более грубодисперсными являются исследуемые вещества и чем слабее они взаимодействуют с поверхностью. Если такое разложение провести не удастся,

то параметры могут быть немного изменены, например, Δ — в сторону увеличения, но в пределах значений, встречающихся для индивидуальных систем. Параметр f' при этом не контролируется [10, 70—72].

Второй подход состоит в изучении изменения значений δ , Δ , f' при взаимодействии с поверхностью различных соединений Sn, образования которых можно ожидать, и в разложении суммарного спектра на компоненты с параметрами, отвечающими взаимодействию отдельных соединений с поверхностью. При этом подразумевается, что между собой соединения не взаимодействуют, либо это взаимодействие не отражается на параметрах ЯГР. Такой подход был использован в работе [73]² и ограниченно, без анализа значений f' — в [75, 76]. Однако и в этом случае часто добиться единственности варианта разложения не удается и следует обсуждать все альтернативы в интерпретации спектров. Такие данные сообщались в работах [73, 76].

Большим осложнением при выборе исходных значений δ , Δ и f' для разложений является влияние дисперсности соединений на параметры спектров ЯГР. Анализ особенностей спектров ЯГР для молекулярных кристаллов показывает [18, 55, 73], что различия в электронном строении и динамике движения атома олова в сложной молекуле определяются преимущественно структурой молекулы. Так, переход молекулы из кристалла в раствор практически не влияет на значения δ и Δ и приводит только к уменьшению f' . Поэтому физическая адсорбция Sn-содержащих молекул на поверхности носителя также не должна изменить их δ и Δ . Наблюдавшиеся в [26, 27, 54, 73] изменения δ и Δ при напечении соединений Sn на носитель как раз и связаны с показанным на схеме (10) частичным нарушением химического состава молекулы, т. е. с заменой атома Cl на O в координационной сфере Sn. Также можно считать, что соединения Sn (IV) (SnO_2 , SnCl_4 и т. д.) и Sn (II) (SnCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, SnOHCl , SnO) будут (при сохранении их молекулярного состава) иметь на поверхности носителя значения δ и Δ , близкие тем, какие свойственны соответствующим индивидуальным соединениям.

Изменения δ и Δ из-за возможных химических реакций на поверхности можно моделировать, исследуя параметры спектров чистых веществ, аналогичных продуктам таких превращений. Сложнее дело обстоит с параметрами фаз плотнейшей упаковки, к каковым принадлежат β -Sn, Pt — Sn сплавы. Например, исследование зависимости f' от дисперсности β -Sn показало, что величина f' для поверхностных атомов сильно уменьшается [78]. В работе [78] исследовались образцы с размером частиц от 1500 до 200 Å. Однако с точки зрения катализа даже последние представляют собой грубодисперсные образцы. Для катализа необходима информация об изменении f' при варьировании размера частиц от 200 до 10 Å. Строго этот вопрос не исследован; основной трудностью здесь является приготовление высокодисперсных образцов с однородным распределением частиц по размеру.

Из общих соображений (см., например, [15]) следует, что при очень малых размерах частиц будет возрастать частота фононного спектра, и это может привести даже к росту их значений f' . Переход к кластерам (размер частиц 10—30 Å) должен изменить не только f' , но и параметры δ и Δ мессбауэровского атома. Возникновение таких мелкодисперсных образований может происходить только из-за сильного взаимодействия с поверхностью, и нет никакого основания рассматривать их как мелкодисперсные частицы, обладающие свойствами той фазы, которая имеется в грубодисперсном состоянии. Их следует скорее рассматривать как новые соединения, включающие в свой состав атомы носителя. Подобная система (Pt—Sn/SiO₂) исследовалась в [70]; размер частиц, содержащих только Pt и Sn, составлял 10 ± 3 Å, а эффект Мессбауэра от атомов Sn проявлялся в виде дублета с $\delta = 1,43$ и $\Delta = 2,32$ мм/с.

² Подробно анализ спектров ЯГР таких систем обсуждается в статье Kuznetsov V. I., Belyi A. S., Yurchenko E. N. J. Catal., в печати.

Таким образом, конечным итогом дробления частиц Pt—Sn-сплавов на носителе является образование кластеров, в которых атом Pt взаимодействует с Sn, связанным с поверхностью. Параметры δ и Δ таких атомов Sn принимают при этом значения, приближающиеся к δ и Δ комплексов Sn (II) с переходными металлами. По крайней мере, при таком диспергировании не может происходить столь сильного увеличения Δ , без существенного изменения δ , какое предполагается в [77] при разложении спектра ЯГР Pt—Sn/ γ -Al₂O₃-катализатора.

В работе [71] на образцах с разным содержанием Pt идентифицировали мелкодисперсную фазу сплава Pt—Sn, у которой параметр δ меняется в пределах 1,85—2,13 мм/с (у массивного сплава $\delta=1,97$ мм/с), а Δ — от 0,3 до 5,26 мм/с. Последняя величина должна соответствовать разнице в заселенности $5p_{\sigma}$ - и $5p_{\pi}$ -АО атома Sn на величину 1,75 электрона. Подобной разницы не наблюдалось даже в случае структуры SnB₉C₂H₄, где координация атома Sn хорошо моделирует чисто поверхностное расположение на носителе [62]; тем более он Переален при координации атома Sn с симметрично расположенной электрононасыщенной Pt(O) [79].

Различия в допустимых вариациях δ и Δ , идентифицируемых на поверхности соединений, явились одной из причин расхождений в описании состояния Sn(IV), Sn(II) и типов сплавов на поверхности γ -Al₂O₃ в работах [10, 77] и [72, 73]. Методологически правильным, по нашему мнению, является первоначальное разложение спектров при фиксированных значениях δ , Δ индивидуальных компонент спектра ЯГР, соответствующих индивидуальным соединениям Sn. Произвольное варьирование δ и Δ лишает задачу разложения какой-либо определенности. Параллельно с этим следует проводить нанесение всех необходимых индивидуальных веществ на носитель, обрабатывать образцы в тех же условиях, что и катализатор, исследовать изменения δ , Δ , f' , а затем соответственно корректировать параметры индивидуальных компонентов при разложении спектров катализаторов. В [55, 73] показано, что в ряде случаев определяющую информацию для идентификации состояния месбауэровского атома на поверхности дает анализ температурной зависимости f' . В качестве наиболее простого и удобного параметра зависимости f' от T можно использовать отношение f'_{77}/f'_{295} .

Ввиду особой чувствительности параметра f' к типу Sn-содержащего соединения, исследование образцов, по крайней мере при температурах 77 и 295 К, и сохранение величин f'_{77}/f'_{295} всех компонентов при разложении спектра в определенном характерном пределе делает такое разложение существенно более строгим в смысле идентификации числа и вида различных Sn-содержащих образований на поверхности. Диапазон изменений значений δ и Δ , а также f'_{77}/f'_{295} для идентифицированных соединений Sn на поверхности γ -Al₂O₃ приведен в [73]³ и [18].

Данные о значениях f'_{77}/f'_{295} различных галогенидов, оксидов, сульфидов Sn (II) и Sn (IV) приведены в [80], для массивных сплавов PtSn и PtSn₂ — в [81, 82], для SnX₃-содержащих комплексов — в [55].

III. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ Sn-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Гомогенные катализаторы

В [1] систематизирована большая часть работ, опубликованных до 1978 г., где в качестве гомогенных катализаторов превращения различных органических веществ использовались соединения платиновых металлов с лигандом SnCl₃. Там же, а также в [18] отмечено, что ни в одном из них не установлено состояние SnCl₃-содержащих комплексов в реакционной среде. Метод ЯГР-спектроскопии для этих целей не применялся.

³ См. предыдущую сноску к ссылке [73].

Позднее появилось несколько сообщений, где также рассматривались катализитические свойства SnCl_3 -содержащих комплексов. В [83] сообщается, что в присутствии комплекса $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3 \cdot (\text{SnX}_3)$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) осуществляется катализитическое гидрирование олефинов. Авторы пришли к заключению, что гидрирующим действием обладает гидридный комплекс, который идентифицирован не был. В [84] авторы нашли, что комплекс Rh(I) состава $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4]^{4-}$ активен в изомеризации олефинов, но в [67] был сделан вывод о том, что комплекс следует рассматривать как соединение Rh(III) , по-видимому, состава $[\text{RhCl}_4(\text{SnCl}_3)_2]^{3-}$ [85]. В [67] исследованы SnCl_3 -содержащие соединения Rh(III) от $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_4]^{3-}$ до $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5\text{Cl}]^{3-}$ (методом ЯГР), но их состояние в присутствии олефинов охарактеризовано не было. В [86] рассмотрены катализитические свойства комплексов $[\text{MX}(\text{SnX}_3)_5]^{n-}$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) в гидрировании и изомеризации олефинов. Исходные соединения охарактеризованы методом ЯГР-спектроскопии в основном в работе [32]. Однако и в данном случае авторы приходят к заключению, что в растворе комплекс меняет свой состав, и в изомеризации, например, активны гидридные формы, которые также не были идентифицированы и исследованы методом ЯГР-спектроскопии. То же самое относится и к комплексу $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{SnCl}_3)\text{Cl}]$, в присутствии которого осуществляется катализитическое гидрирование олефинов [87].

Таким образом, методом ЯГР в перечисленных работах были охарактеризованы только исходные SnCl_3 -содержащие комплексы, образующие в условиях катализа собственно катализитически активные формы. Отсутствие данных ЯГР-спектров последних препятствует анализу связи их δ и Δ с катализической активностью таких соединений. Этой ситуации удалось избежать, пожалуй, только в случае карбонил-олово-хлоридных комплексов: $[\text{IrCl}_2\text{CO}(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ (I), $[\text{RhCl}_2\text{CO}(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ (II), $[\text{PtCl}_2\text{CO}(\text{SnCl}_3)]^-$ (III), $[\text{IrCl}_3\text{CO}(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ (IV), исследованных с помощью ряда физических методов, в том числе и методом ЯГР [34]. В [1, 18] показано, что именно они являются катализитически активной формой в реакции гомогенного дегидрирования HCOOH . В этой связи можно отметить, что для первых трех комплексов, имеющих переходный металл в конфигурации d^8 , константа скорости реакции (k), δ и Δ изменяются симбатно: $3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; $1,73 \text{ mm/c}$; $2,15 \text{ mm/c}$ у (I), $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$; $1,64 \text{ mm/c}$; $1,92 \text{ mm/c}$ у (II), $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$; $1,58 \text{ mm/c}$; $1,60 \text{ mm/c}$ у (III) [1]. Переход к соединению Ir(III) конфигурации d^6 приводит к заметному уменьшению k ($4,5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$), но δ и Δ атома Sn в лигандах SnCl_3 этого комплекса возрастают ($1,83$ и $2,08 \text{ mm/c}$ соответственно).

Таким образом, прямая связь параметров ЯГР с константой скорости катализитических реакций для таких систем вряд ли будет достаточно универсальной. Анализ механизма катализитического дегидрирования HCOOH , предложенный в [88], сохраняющийся и в случае SnCl_3 -содержащих комплексов [1], показывает, что свойства этого лиганда влияют на две стадии процесса; на замещение одного лиганда SnCl_3 на HCOO^- и на лимитирующую стадию разрыва H—C-связи. При этом роль собственных свойств лиганда в случаях, когда центральным атомом комплекса является Ir(I) или Ir(III), действительно оказывается различной [18, 88].

Впервые полученные и охарактеризованные Sn-содержащие кластеры Pd(0) [21] оказались катализитически активными в реакции превращения олефинов в циклические эфиры многоатомных спиртов (ангидроальдитолы) [1]. В данном случае исследование кластеров методом ЯГР позволило уточнить их состав [21]. Выше упоминалось, как использовались для этого параметры f' (см. рис. 1). Для всех кластеров Pd одновременно с f' анализировали значения δ и Δ их индивидуальных лорентьевых компонент. В частности, было показано, что найденные значения δ для второго типа Sn(II)-содержащих лигандов удовлетворяют условию линейного падения 5s-электронной плотности в ряду: $\text{PdSnCl}_3 > \text{Pd}_2\text{SnCl}_2 > \text{Pd}_3\text{SnCl} > \text{Pd}_4\text{Sn}$ [21]. Так, были идентифицированы анионы состава $[\text{Pd}_2(\text{SnCl}_2)_2(\text{SnCl}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Pd}_3(\text{SnCl})_2(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$,

$[Pd_4(Sn)_2(SnCl_3)_8]^{4-}$ [1, 21]. Недавно опубликовано сообщение [89], авторы которого, повторив выполненное в [1] исследование, нашли другие составы кластеров, содержащих четыре атома Pd: $[Pd_4(SnCl_2)_2(SnCl_3)_8]^{5-}$ и $[Pd_4(SnCl_2)_2(SnCl_3)_4Cl_2]^{6-}$. Какой-либо аргументации такого отличия, обсуждения строения полученных кластеров работы [89] не содержит. Измеренные параметры спектров ЯГР указанных соединений, отличающиеся от параметров, приведенных для кластеров в [21], не доказывают, что авторы [89] получили по составу иные, чем в [1], соединения, поскольку δ и Δ хорошо известных комплексов Pd(II), в частности $[Pd(SnCl_3)_5]^{3-}$, полученные в работе [89], отличаются от найденных в [1, 21, 33, 34] на величину, значительно превышающую ошибку эксперимента.

Значительное место занимает метод ЯГР в работах, где исследовались важные для гомогенного катализа вопросы образования, устойчивости $SnCl_3$ -содержащих комплексов и взаимного влияния лигандов в них.

Впервые образование таких комплексов в метанольных и водных растворах HCl в системе $H_2PtCl_6 \cdot H_2O - SnCl_2 \cdot 2H_2O$ изучалось методом ЯГР в [24]. Авторы этой работы обнаружили восстановление Pt(IV) до Pt(II) двухвалентным оловом, зафиксировали координацию атома Pt(II) с $SnCl_3$ и попытались по кривым насыщения определить состав и устойчивость образующегося в растворе комплекса. Позднее в [25] было показано, что в таких системах перегибы на кривых насыщения не дают надежной информации о составе образующихся комплексов. В данной работе при изучении комплексообразования в системе K_2PtCl_4 в 0,5 М растворе $HCl - SnCl_2 \cdot 2H_2O$ состав доминирующих комплексов определялся по характерным значениям δ и Δ индивидуальных компонент после разложения спектра на лоренцевы дублеты. Идентифицировано образование двух комплексов с соотношением $Pt : Sn = 1 : 2$ и комплекса $1 : 5$. Было обнаружено, что в растворе при низких соотношениях $Pt : Sn (1 : 1 - 1 : 2)$ быстро появляется Sn(IV). Это могло свидетельствовать о восстановлении Pt(II) до Pt(0) с образованием кластера $[Pt_3Sn_8Cl_{20}]^{4-}$ [1].

В [26] аналогичным образом исследовали образование комплексов между $RuCl_6^{2-}$ и $SnCl_2$ в водном 3 М растворе HCl. Состав комплекса также определяли не по точке перегиба на зависимости концентрации связанного в комплексе олова от соотношения $Sn : Ru$ в системе, а по параметрам δ и Δ , которые сопоставляли со значениями δ и Δ для индивидуального соединения $[RuCl(SnCl_3)_5]^{4-}$. На основании их идентичности во всем диапазоне соотношения $Sn : Ru$ был сделан вывод об образовании в рассматриваемых условиях только этого комплекса.

Комплексообразование между $IrCl_6^{3-}$ и $SnCl_2$ в водном 3 М растворе HCl исследовали в [90]. Авторы получили те же параметры спектра ЯГР для комплекса $[IrCl(SnCl_3)_5]^{3-}$, что и ранее обсуждавшиеся в [34], и это, а не отношения $Sn : Ir$, при которых наблюдались перегибы на кривых насыщения, подтверждает правильность определения состава этого комплекса в растворе.

Таким образом, в случае образования комплексов $SnCl_3$ с переходным металлом кривые насыщения, построенные по данным любого из физических методов, не являются надежным способом определения состава комплекса, и при использовании ЯГР-спектроскопии для этих целей необходимо сопоставлять параметры выделенных дублетов с параметрами спектров индивидуальных соединений. Как показано в [33], вариация природы катионов у последних оказывается до некоторой степени только на величине Δ , что позволяет сравнивать δ и Δ комплексных анионов в растворах с δ и Δ их солей. В связи со сказанным выше, идентификация комплекса $[IrCl_4(SnCl_3)_2]^{3-}$ в [90] представляется дискуссионной.

Дальнейшее исследование состояния $SnCl_3$ -содержащих комплексов в растворах было продолжено в работах [21, 26, 27]. Анализ заморожен-

ных растворов PdCl_4^{2-} и SnCl_2 в метаноле и в водном 2,4 М растворе HCl после выдерживания их различное время в инертной атмосфере подтвердил, что наряду с быстрыми процессами образования комплексов Pd(II) с лигандом SnCl_3 в растворе осуществляется восстановление Pd(II) до Pd(0) , образующего в определенный момент кластеры, состав которых обсуждался выше.

Комплексообразование между H_2PtCl_6 и SnCl_2 в водно-ацетоновом растворе, содержащем HCl , исследовано в [27], где прослежена динамика поведения двух типов комплексов $[\text{PtCl}_3(\text{SnCl}_3)]^{2-}$ (А), $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ (Б). Оказалось, что помимо восстановления Pt(IV) до Pt(II) и образования ее указанных выше комплексов, в системе медленно происходит рост количества Sn(IV) . Комплекс (Б) с течением времени переходил в (А), а последний восстанавливался до Pt(0) ⁴. Методом ЯГР-спектроскопии в работе [21] исследовалось образование хлоридного комплекса Pt(II) с $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в изопропаноле. Обнаружено два типа комплексов $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ и $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$, которые в зависимости от содержания HCl обратимо переходят друг в друга. Комплексы Pt(II) первого типа стабилизируются при высоких концентрациях HCl . Со временем наблюдается последовательное превращение $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-} \rightarrow [\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-} \rightarrow [\text{PtCl}_3(\text{SnCl}_3)]^{2-} \rightarrow \text{Pt-Sn-сплав}$. Последний находится в растворе в ультрадисперсном состоянии в смеси с двумя последними комплексами.

Таким образом, ЯГР-исследования состояния комплексов Pt , Pd с лигандом SnCl_3 в различных растворах позволили обнаружить их важную особенность — склонность к медленному внутрисферному окисительно-восстановительному превращению в кластеры нульвалентных металлов или в интерметаллиды.

Рассмотрим коротко результаты применения ЯГР-спектроскопии для исследования взаимного влияния лигандов. В [17, 34] показано, что наиболее полезным является сочетание ЯГР, ЯМР, РиФЭС и, для карбонилсодержащих комплексов, ИК-спектроскопии. В совокупности такое рассмотрение показало, что относительные σ -донорные и π -акцепторные способности лиганда SnCl_3 сильно меняются в зависимости от природы партнеров по координационной сфере. Так, в комплексах типа $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)\text{L}_2$ и $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{L}_2$ при $\text{L}=\text{P}(\text{OR})_3$ цис-лиганд SnCl_3 конкурентно уменьшает π -акцепторное взаимодействие $M \rightarrow \text{P}(\text{OR})_3$. При $\text{L}=\text{PR}_3$ влияние цис-лиганда SnCl_3 состоит в большем ослаблении σ -донорного взаимодействия $\text{R}_3\text{P} \rightarrow M$. В соединениях типа $[\text{MCl}_3\text{CO}(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Rh(III)}$, Ir(III)) лиганда SnCl_3 оказывают на CO и зарядовое состояние M такое же влияние, как и PR_3 в $\text{MCl}_3\text{CO}(\text{PR}_3)_2$; однако в комплексе $[\text{MCICO}(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ лиганд SnCl_3 проявляет более сильные σ -донорные и π -акцепторные свойства, чем PPh_3 в $\text{MCICO}(\text{PPh}_3)_2$, причем они у комплекса Ir(I) выражены сильнее, чем у комплексов Rh(I) .

Поэтому в комплексах различного типа лиганд SnCl_3 в ряду транс- или цис-влияния будет занимать различное положение, причем само влияние в зависимости от природы других лигандов будет проявляться неодинаково в смысле участия в нем σ -донорных и π -акцепторных взаимодействий M с SnCl_3 . В качестве общей закономерности взаимного влияния лигандов в таких комплексах можно отметить стремление SnCl_3 иметь минимальное число транс-партнеров L с σ -донорными и π -акцепторными свойствами ($\text{L}=\text{PR}_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$, CO , SnCl_3). Преимущественное воздействие цис- SnCl_3 оказывает на наиболее сильно выраженные свойства лиганда L (σ -донорные или π -акцепторные).

Исследование влияния центрального атома металла M на состояние лиганда SnCl_3 для широкого ряда соединений провести невозможно, так

⁴ К сожалению, по вине издательства в опубликованных в одном номере журнала статьях [26] и [27] переставлены рис. 1 из [26] и рис. 2 из [27] соответственно. Примите читателей учсть это обстоятельство.

как они существенно различаются по составу и строению. Для комплексов $[MX(SnX_3)_5]^{n-}$, $[M(SnX_3)_5]^{m-}$ ($X=Cl, Br$) 5s-электроноакцепторная способность d^6 -металлов падает в ряду $Ir(III) > Os(II) \geqslant Ru(II)$ [32], а для d^8 -металлов — в ряду $Pt(II) > Pd(II) > Rh(I)$ [33].

2. Гетерогенные катализаторы

Как сказано выше (гл. I), основным типом промышленных гетерогенных-катализических систем, содержащих атомы Sn, являются Pt—Sn-сплавы на различных носителях. Помимо сплавов, как упоминалось выше, на поверхности носителей содержится еще целый ряд соединений Sn(II) и Sn(IV), каждого из которых может играть определенную роль в сложных катализических процессах. Например, в случае катализаторов, представляющих твердый раствор SnO_2 в MoO_3 на поверхности SiO_2 , метод ЯГР показал, что в результате протекания реакций окисления пропилена образуется адсорбционный комплекс акролеина и Sn(II) [91], что однозначно указывает на участие в реакции не только соединения $Mo(VI)$, но и Sn(IV), Sn(II).

Результаты исследования Pt—Sn-катализаторов на различных носителях, полученные в [69—72, 75, 76], показывают, что состав соединений, образующихся в восстановительной среде на поверхности, определяется составом наносимых соединений и свойствами носителя.

Исследование методом ЯГР фазового состава Pt—Sn/ $ZnAl_2O_4$ -катализатора на всех этапах приготовления в зависимости от состава раствора, содержащего соединения Pt и Sn(II), показало, что после нанесения на поверхность цинк-алюминиевой шлиниели основная часть Sn находится в виде SnO_2 , меньшая часть — в виде Pt— $SnCl_3$ -содержащего комплекса; при наличии в растворе избытка $SnCl_2$ на поверхности образуется Sn(II) с $\delta=3,25$ и $\Delta=1,85$ мм/с, свидетельствующими о сильном взаимодействии с носителем несвязанного с Pt олова [69, 71]. В восстановительной среде в процессе дегидрирования *n*-бутана часть олова(II) (связанное и несвязанное в комплексе) образует с Pt сплавы. Состав сплава зависит от соотношения Pt:Sn в комплексе, доминирующем в пропиточном растворе [18, 71]. При соотношении Pt:Sn в комплексе 1:1 и 1:2 на $ZnAl_2O_4$ образуется преимущественно сплав состава Pt_3Sn , обладающий среди всех Pt—Sn-сплавов наивысшей каталитической активностью и обеспечивающий достаточно высокую стабильность катализатора [18, 71]. Значение f'_{77}/f'_{293} для SnO_2 у такого катализатора равно 7,7, что значительно выше этого параметра у массивного SnO_2 и может указывать на высокую дисперсность частиц на поверхности носителя. Параметры ЯГР сплавов близки к таковым для массивных образцов, что было объяснено меньшей дисперсностью частиц Pt—Sn-сплавов по сравнению с состоянием SnO_2 [18].

В [75] методом ЯГР с учетом f' индивидуальных компонентов подобного катализатора изучена кинетика образования определенных соединений Sn на поверхности и предложен механизм окислительного дегидрирования парафинов. В этой работе впервые получены данные о сильном взаимодействии части Sn(II) с поверхностью носителя, приводящем к образованию $SnAl_2O_4$.

При нанесении соединений Sn(II) и Pt(II) с органическими лигандами на поверхность SiO_2 с последующим восстановлением методом ЯГР обнаружено образование $SnSiO_3$, что также можно рассматривать как результат внедрения Sn(II) в решетку SiO_2 с ее последующей частичной реорганизацией [70]. В [76] был детально исследован генезис фазового состава Pt—Sn-катализаторов на носителе $\eta-Al_2O_3$. В этой работе также обнаружено сильное взаимодействие Sn(II) с поверхностью. Показано, что нанесение Pt(II) и Sn(II) на носитель в виде $SnCl_3$ -содержащего комплекса платины приводит к более сильному их взаимодействию в катализаторе, чем при раздельном нанесении хлоридов $PtCl_4^{2-}$ и $SnCl_4$. Найдено, что значение δ сплавов линейно уменьша-

ется с увеличением содержания в них Pt, активность в дегидроциклизации связана с модификацией оловом свойств атомов Pt.

Выше обсуждены методические проблемы, возникающие при анализе сложных спектров ЯГР таких катализаторов. В связи с этим детали идентификации типов соединений в Pt—Sn-катализаторах, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приведенные в [77], следует воспринимать критически. Однако справедливо то, что как и в катализаторах, включающих другие носители, на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ существует несколько состояний атомов Sn(IV), Sn(II) и несколько типов Pt—Sn-сплавов. Это подтверждают и полученные в [18, 73] спектры ЯГР Pt—Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -систем, разложенные на индивидуальные лорентцевы компоненты по второму способу (см. выше с. 488), приведенные на рис. 5 (спектр 5). В этом катализаторе на поверхности идентифицировано два состояния Sn(IV) (одно, близкое к SnO_2 и другое — к SnCl_4 , дающему синглет (кривая 5); оба состояния взаимодействуют с носителем), два состояния Sn(II) (SnAl_2O_4 , дающее дублет (кривая 1) и взаимодействующее с кислородом поверхности по схеме (10) SnCl_2 , дающее дублет S_1-S_2 и ряд Pt—Sn-сплавов (Pt₃Sn, синглет 4; PtSn, синглет 3; PtSn₄, синглет 2) [18].

В [18, 72, 73] методом ЯГР исследованы Pt—Sn-катализаторы рифформинга, полученные нанесением SnCl_3 -содержащих комплексов Pt на предварительно хлорированную $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})$). Анализ спектров ЯГР велся в [72] по первому способу разложения, а в [18, 73] — по второму (см. выше), в соответствии с которым предварительно исследовалось взаимодействие SnCl_2 с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})$ в условиях приготовления катализаторов (см. рис. 5, кривые 1—4). Показано, что длительная обработка катализатора в условиях, близких к условию катализа, приводит к заметному изменению количественного состава Sn-содержащих компонентов (ср. спектры 6 и 7, рис. 5) и усилиению взаимодействия части Sn(II) и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cl})$ с образованием Sn(II), близкого по δ к безводному SnCl_2 (синглет, показанный пунктиром на спектре 7, рис. 5). Более детальная характеристика состояния Sn(II), несвязанного с Pt на поверхности, была получена благодаря использованию для этих целей зависимости параметра f' от T [18, 73], масштаб которой можно представить из сравнения приведенных на рис. 5 спектров ЯГР при 77 К (спектры 1—7) и 293 К (спектры 1'—7'). В остальном оба способа анализа спектров ЯГР дали близкие результаты не только в смысле идентификации основных Sn-содержащих компонентов катализатора (ср. спектры 5 и 6 с рис. 1 в [72]), но и их количеств на поверхности [18, 73]. В работах [18, 72, 73] показано, что модификация носителя введением в него атомов Cl ведет к существенному изменению состояния соединений Sn(II) в катализаторе.

Принципиальным отличием носителей на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от ZnAl_2O_4 является то, что первые обеспечивают более легкую восстановляемость Sn(IV) и стабилизируют состояние Sn(II) в Sn-содержащих компонентах катализатора [18, 72].

Итак, в разных работах состав катализаторов мог заметно отличаться вследствие различных способов нанесения Pt и Sn, условий предварительной подготовки поверхности Al_2O_3 и, главным образом, из-за разной природы самого носителя: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10, 72, 73, 76], $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в [76]; Zn—Al-шпинель в [69, 71, 75]; SiO_2 в [70], так и вследствие обсуждавшихся выше различий в способах анализа сложных спектров ЯГР таких систем.

Помимо Pt—Sn-сплавов на носителях, которые являются катализаторами процессов, осуществляющихся при высоких температурах, в последнее время все большее внимание привлекают возможности иммобилизованных SnCl_3 -содержащих комплексов как гетерогенных катализаторов низкотемпературных процессов. В этом направлении сделаны первые шаги. Так, в [85] показано, что $[\text{RhCl}_4(\text{SnCl}_3)_2]^{3-}$, будучи закрепленным на анионите, является катализатором димеризации этилена при 50—70° С, но состояние комплекса на анионите и после пребывания в условиях реакции методом ЯГР не исследовалось. В [18] показано,

что карбонил-олово-галогенидные комплексы, активные в гомогенно-катализитическом дегидрировании HCOOH (см. гл. III), могут быть иммобилизованы на носителях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 без потери их катализических свойств. Параметры ЯГР закрепленных комплексов свидетельствуют о взаимодействии части их лигандов SnCl_3 по схеме (10) с OH -группами поверхности; например, при таком взаимодействии комплекса $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ значение δ изменяется от 1,64 до 1,52 мм/с, а Δ — от 2,11 до 2,2 мм/с, наблюдается увеличение f' и уменьшение ее температурной зависимости (см. рис. 4). Аналогичным образом изменяются параметры ЯГР и для перечисленных карбонил-олово-хлоридных комплексов.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, к настоящему времени накоплена обширная информация об эффекте Мессбауэра на ядрах $^{119}\text{Sn}(\text{II}, 0)$, входящих в состав различных олово-галогенидных комплексов, кластеров и интерметаллидов. Еще более интенсивно изучались соединения $\text{Sn}(\text{IV})$, в том числе и оловоорганические [11]. Все эти данные создают основу для более широкого использования метода ЯГР для исследования строения и свойств различных гомогенных и гетерогенных Sn-содержащих катализаторов.

Достаточно большой проблемой, тормозящей широкие количественные исследования Sn-содержащих катализаторов методом ЯГР-спектроскопии, является отсутствие точных значений f' и зависимостей f' от T как для многих индивидуальных соединений, так и (особенно) для продуктов их взаимодействия с носителем. Было бы полезно получить достаточно общие количественные зависимости f' от параметров, характеризующих степень взаимодействия Sn-содержащих молекул с поверхностью носителей, в частности, от соответствующих констант равновесий, силовых постоянных связей адсорбент—адсорбат, в связи с чем использовать дополнительную информацию из колебательных спектров. Необходимы исследования зависимостей f' от T в области более низких температур, вплоть до температуры жидкого гелия. В общем, если значения δ , Δ и Γ при исследовании состояния Sn-содержащих катализитических систем используются достаточно широко, то параметр f' еще не стал распространенным средством изучения свойств реальных катализаторов. Однако, по-видимому, современная техника и потребность в развитии прецизионных методов изучения состояния гетерогенных M-Sn-катализаторов позволят в ближайшем будущем исправить это положение.

Наконец, самой большой проблемой гетерогенного катализа остается разработка методов исследования свойств поверхности реальных катализаторов. Эффект Мессбауэра в принципе мог бы стать основой такого метода. Однако проведенная недавно международная конференция по применению эффекта Мессбауэра (Алма-Ата, 1983 г.) показала, что пока различные варианты метода позволяют исследовать слой поверхности толщиной не менее десятков и даже сотен ангстрем, тогда как для катализа нужна информация о состоянии мессбауэровских атомов на глубине в несколько монослоев, т. е. до 10 Å. Можно полагать, что ЯГР спектроскопия, которая уже сегодня является уникальным методом изучения состояния и свойств гомогенных и гетерогенных катализаторов, содержащих мессбауэровские атомы, в будущем займет лидирующее положение в исследовании таких систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвиенко Л. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978.
2. Гильдебранд Е. И. В сб.: Гетерогенный катализ. Алма-Ата: Наука, 1975, т. 14, с. 145.
3. Котельников Г. Р., Стручникова Л. В., Потапов В. А., Арапов И. П. Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
4. Гольданский В. И. Успехи физ. наук, 1966, т. 89, с. 333.

5. Гольданский В. И., Суздалев И. П. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1307.
6. Скалькина Л. В., Суздалев И. П., Колчин И. К., Марголис Л. Я. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 456.
7. Dumesic J. A., Topsoe H. Adv. Catalysis, 1977, v. 26, p. 121.
8. Джонс У. В сб.: Методы исследования катализаторов. М.: Мир, 1983, с. 126.
9. Stevens J. G., Calis H. M., Bowen L. H. Analyst. Chem. (R), 1982, v. 54, p. 204.
10. Bacaud R., Bussiere P., Figueiras F., Mathieu J. P. Compt. rend., 1975, v. 281 C, p. 159.
11. Bussiere P. Rev. Phys. Appl., 1984, v. 16, p. 447.
12. Верхейм Г. Эффект Мессбауэра. М.: Мир, 1966, с. 172.
13. Шпинель В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. М.: Наука, 1969, с. 407.
14. Химические применения Мессбауэрской спектроскопии. Пер. с англ./Под ред. Гольданского В. И., Крижанского Л. И., Храпова В. В. М.: Мир, 1970.
15. Суздалев И. П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979.
16. Vertes A., Korecz L., Burger K. Mössbauer Spectroscopy. Budapest: Akademiai Kiado, 1979.
17. Юрченко Э. Н., Кузнецов В. И., Альт Л. Я. Журн. структ. химии, 1982, т. 23, с. 63.
18. Юрченко Э. Н. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорг. химии СО АН СССР, 1985.
19. Ходашева Т. С., Варнек В. А., Юрченко Э. Н., Порай-Кошиц М. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 1323.
20. Варнек В. А., Юрченко Э. Н. Теор. эксперим. химия, 1975, т. 11, с. 700.
21. Елизарова Г. Л., Матвиенко Л. Г., Юрченко Э. Н., Стукова Р. Н. Координац. химия, 1980, т. 6, с. 1731.
22. Варнек В. А. Приборы и техника эксперимента, 1978, № 4, с. 79.
23. Kapitanov E. V., Yakovlev E. N. J. Phys., C, 1980, v. 13, p. 3435.
24. Новиков Г. В., Труханов В. А., Хриц А. П., Шилов А. Е., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, с. 1294.
25. Юрченко Э. Н., Варнек В. А., Матвиенко Л. Г., Елизарова Г. Л. Координац. химия, 1977, т. 3, с. 588.
26. Yurchenko E. N., Kuznetsov V. I., Melnikova V. P., Startsev A. N. React. Kinet. Catal. Letters, 1983, v. 23, p. 137.
27. Yurchenko E. N., Kuznetsov V. I. Ibid, 1983, v. 23, p. 113.
28. Donaldson J. D., Puxley D. C., Tricker M. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, v. 37, p. 655.
29. Fenton D. E., Zuckerman J. J. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 1771.
30. Барановский В. И., Сергеев В. П., Дзевицкий Б. Э. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 632.
31. Елизарова Г. Л., Юрченко Э. Н., Варнек В. А., Соколова В. К., Матвиенко Л. Г. Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, с. 454.
32. Юрченко Э. Н., Антонов П. Г., Варнек В. А., Коннов В. И., Шанько А. И., Кукушкин Ю. Н. Координац. химия, 1976, т. 2, с. 1632.
33. Варнек В. А., Юрченко Э. Н., Елизарова Г. Л., Шанько А. И., Матвиенко Л. Г., Антонов П. Г., Кукушкин Ю. Н. Там же, 1975, т. 1, с. 161.
34. Юрченко Э. Н., Варнек В. А., Елизарова Г. Л., Матвиенко Л. Г., Иоффе М. С. Там же, 1975, т. 1, с. 1406.
35. Yurchenko E. N. Proc. VI Conf. on Coordination Chemistry. Smolenice—Bratislava, 1976, p. 309.
36. Юрченко Э. Н., Девяткина Е. Т., Ходашева Т. С., Порай-Кошиц М. А., Концов В. И., Варнек В. А., Антонов П. Г., Кукушкин Ю. Н. Координац. химия, 1979, т. 5, с. 552.
37. Кааган Ю., Маслов В. А. Журн. эксперим. теор. физики, 1961, т. 1, с. 1296.
38. Кааган Ю., Иосилевский Я. Там же, 1963, т. 44, с. 284.
39. Стукан Р. А., Губин С. П., Несмеянов А. Н., Гольданский В. И. Теор. и эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 805.
40. Gonser U. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 564.
41. Rein A., Hervet R. H. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1021.
42. Herber R. H., Leahy M. F. Ibid, 1977, v. 67, p. 2718.
43. Herber R. H., Smelkinson A. E. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 953.
44. Herber R. H., Leahy M. F. Adv. in Chemistry, ser. № 157. Organotin Compounds. New Chemistry and Applications, 1976, № 10, p. 155.
45. Herber R. H., Smelkinson A. E., Sienko M. J., Schneemeyer L. F. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 3705.
46. Шайтан К. В., Рубин А. Б. Молекулярная биология, 1980, т. 14, с. 1323.
47. Шайтан К. В., Рубин А. Б., Чернавский Д. С., Кильячков А. А. Биофизика, 1981, т. 26, с. 228.
48. Брюханов В. А., Гольданский В. И., Делягин И. И., Корытко А. А., Макаров Е. Ф., Суздалев И. П., Шпинель В. С. Журн. эксперим. теор. физики, 1961, т. 43, с. 448.
49. Ходашева Т. С., Порай-Кошиц М. А., Николаев В. П., Шуркина В. Н. Журн. структ. химии, 1980, т. 21, с. 123.
50. Юрченко Э. Н., Ходашева Т. С., Порай-Кошиц М. А., Николаев В. П. Координац. химия, 1980, т. 6, с. 1290.
51. Юрченко Э. Н., Ходашева Т. С., Порай-Кошиц М. А., Мельникова В. П., Братцев В. Ф. Там же, 1985, т. 11, с. 359.
52. Nelson J. H., Alcock N. W. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 1196.
53. Farrugia L. J., James B. R., Lassigne C. R., Wells E. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 1304.

54. Кузнецов В. И., Юрченко Э. Н. Тезисы докл. Междунар. конф. по применению эффекта Мессбауэра. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1983, с. 497.
55. Юрченко Э. Н., Кузнецов В. И., Бургина Е. Б. Теор. эксперим. химия, 1985, № 2, с. 194.
56. Суздалев И. П., Гольданский В. И., Макаров Е. Ф., Плачинда А. С., Корытко Л. А. Журн. эксперим. теор. физики, 1965, т. 46, с. 1424.
57. Юрченко Э. Н., Бургина Е. Б., Девяткина Е. Т., Смирнов В. И. Журн. прикл. спектроскопии, 1976, т. 25, с. 702.
58. Yelizarova G. L., Matvienco L. G., Yurchenko E. N., Tretyakov V. P., Mastikin V. M. React. Kinet. Catal. Letters, 1975, v. 2, p. 349.
59. Гольданский В. И., Макаров Е. Ф. Теор. эксперим. химия, 1967, т. 3, с. 653.
60. Flin P. A. In: Mössbauer Isomer Shifts. Amsterdam: North-Holland Publ., 1978, p. 598.
61. Antoncik E. Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 79, p. 605.
62. Варнес В. А., Двуреченская С. Я., Волков В. В., Мазалов Л. Н. Журн. структ. химии, 1980, т. 21, с. 185.
63. Herber R. H., Disalvo F. J., Frankel R. B. Inorg. Chem., 1980, p. 1480.
64. Greenwood N. N., Perkins P. G., Wall D. H. Symp. Faraday Soc. The Mössbauer Effect, 1967, № 1, p. 51.
65. Greenwood N. N., Gibb T. C. Mössbauer Spectroscopy. London: Chapman and Hall, 1971.
66. Unland M. L., Letcher J. H. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 2706.
67. Антонов П. Г., Кукушкин Ю. Н., Ануфриев В. И., Васильев Л. Н., Коновалов Л. В. Журн. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 419.
68. Антонов П. Г., Кукушкин Ю. Н., Митронина Л. Н., Васильев Л. Н., Сасс В. П. Там же, 1979, т. 24, с. 1008.
69. Pakhomov N. A., Buianov R. A., Moroz E. M., Yurchenko E. N., Chernyshev A. P., Zaitseva N. A., Kotelnikov G. R. React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 14, p. 329.
70. Шепелин А. П., Чернышев А. П., Ковалчук В. И., Ждан П. А., Юрченко Э. Н., Кузнецов Б. Н., Ермаков Ю. И. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 716.
71. Пахомов Н. А., Буянов Р. А., Юрченко Э. Н., Чернышев А. П., Котельников Г. Р., Мороз Э. М., Зайцева Н. А. Погодов В. А. Там же, 1981, т. 22, с. 488.
72. Kuznetsov V. I., Yurchenko E. N., Belyi A. S., Zatolokina E. V., Smolikov M. A., Duplyakin V. K. React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 21, p. 419.
73. Юрченко Э. Н., Кузнецов В. И. Тезисы докл. Междунар. конф. по применению эффекта Мессбауэра. Алма-Ата: Наука, Каз. ССР, 1983, с. 522.
74. Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н. Успехи химии, 1983, т. 42, с. 426.
75. Gray P. R., Fahra F. E. Mössbauer Effect Methodology, v. 10, N. Y.: Plenum Press, 1976, p. 47.
76. Berndt H., Mehner H., Völter J., Meisel W. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B. 429, S. 47.
77. Bacaud R., Bussiere P. J. Catal., 1981, v. 69, p. 399.
78. Суздалев И. П., Ген М. Я., Гольданский В. И., Макаров Е. Ф. Журн. эксперим. теор. физики, 1966, т. 51, с. 118.
79. Pearsch W. B. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. N. Y.: Pergamon Press, 1972.
80. Брюханов В. А., Делягин Н. Н., Опаленко А. А., Шпинель В. С. Журн. эксперим. теор. физики, 1962, т. 43, с. 432.
81. Брюханов В. А., Делягин Н. Н., Кузьмин Р. Н., Шпинель В. С. Там же, 1964, т. 46, с. 1996.
82. Ибрагимов Н. С., Кузьмин Р. Н., Жданов Г. С. Там же, 1965, т. 49, с. 1389.
83. Борунова Н. В., Фрейдлин Л. Х., Антонов П. Т., Кукушкин Ю. Н., Тринк Н. Я., Игнатов В. М., Ганеева А. Р. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, в. 9, с. 2045.
84. Фрейдлин Л. Х., Борунова Н. В. Нефтехимия, 1975, т. 16, с. 508.
85. Антонов П. Г., Борунова Н. В., Ануфриев В. И., Игнатов В. М. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1979, с. 952.
86. Борунова Н. В., Антонов П. Г., Кукушкин Ю. Н., Фрейдлин Л. Х., Тринк Н. Д., Игнатов В. М., Ширшинова И. К. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1862.
87. Антонов П. Г., Борунова Н. В., Кукушкин Ю. Н., Фрейдлин Л. Х. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1981, с. 663.
88. Yurchenko E. N., Anikeenko N. P. React. Kinet. Catal. Letters, 1975, v. 2, p. 65.
89. Антонов П. Г., Кукушкин Ю. Н., Крымова Р. Х., Штрин В. Г., Костиков Ю. П. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 858.
90. Антонов П. Г., Кукушкин Ю. Н., Шкредов В. Ф., Васильев Л. Н. Там же, 1979, т. 5, с. 561.
91. Фирсова А. А., Хованская Н. Н., Цыганова А. Д., Суздалев И. П., Марголис Л. Я. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 792.

Институт катализа СО АН СССР,
Новосибирск