

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК: 546.923:145.16-541.49

СУПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ

© 1994 г. Ю. М. Киселев*, Д. А. Панкратов*, Н. А. Езерская**, И. Н. Киселева**,
Л. А. Шундрин*, М. П. Попович*

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
** Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

Поступила в редакцию 20.01.94 г.

Приведены результаты исследования с помощью нескольких физико-химических методов (электронная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, циклическая вольтамперометрия) продуктов взаимодействия щелочных растворов гидроксокомплексов платины(IV) с озоном. Представлены аргументы, позволяющие полагать, что полученные в работе синие растворы содержат супероксокомплексы Pt(IV).

Одним из наиболее эффективных способов стабилизации высших степеней окисления (с. о.) переходных элементов является комплексообразование в водно-щелочных средах [1]. Гидроксид-ионы в этом случае имеют серьезные преимущества перед другими лигандами и способствуют сильному понижению E^0 окислительно-восстановительной системы по сравнению с другими сравнительно слабо поляризующимися лигандами, образующими комплексные ионы в кислых и нейтральных средах. Именно это обстоятельство способствует стабилизации наиболее высоких с. о. нептуния, плутония, америция(VII) [2], а также железа(VIII) [3]. Поэтому в щелочных средах можно ожидать образования относительно устойчивых соединений элементов в наиболее высоких с. о. (например, в виде оксо- или гидроксокомплексов) для тяжелых d -переходных металлов, в первую очередь платины, для которых проблема получения таких с. о. остается актуальной до сих пор.

В связи с этим нами осуществлялись попытки окисления гидроксокомплексов платины(IV) озоном в щелочной среде, и было зафиксировано образование интенсивно окрашенных синих растворов.

Целью настоящей работы является исследование синтезированных таким образом соединений для установления состава и строения синих комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы гидроксокомплексов платины(IV) получали обработкой растворов гексахлорплатината(IV) калия раствором гидроксида калия при кипячении до растворения образовавшегося в начальный момент осадка. Озонирование проводилось при комнатной температуре путем барботирования через этот раствор тока кислорода, содержащего 1% озона (скорость потока газа 30 л/ч).

Спектрофотометрическое исследование растворов проводили с помощью двухлучевого спектрофотометра марки SPECORD UV-VIS в области $13 - 50 \times 1000 \text{ см}^{-1}$ (кварцевые кюветы, $l = 10 \text{ мм}$, растворы сравнения – H_2O , KOH). Электрохимические эксперименты (циклическая вольтамперометрия – ц. в. а.) осуществляли на приборе POLAROGRAPHIC ANALISER PA-3 (Чехословакия) аналогично [4]. Спектры ЭПР растворов получали на экспериментальной установке ЭПРВ (к/б ИХФ РАН; X-диапазон; $H = 9.2 \text{ Гц}$).

Растворы гидроксоплатинатов(IV) с концентрацией по платине в интервале $1.5 - 6.0 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$ в $1 - 4 \text{ моль/л}$ растворах KOH, имеющие слабожелтую окраску, при озонировании изменяют цвет до интенсивно-синего. Свойства этих растворов рассматриваются ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидроксокомплексы Pt(IV), использованные нами в качестве исходных для озонирования, подробно изучались ранее [5 - 7]. В связи с этим при установлении состава гидроксокомплексов в настоящей работе ограничивались данными электронной спектроскопии. Результаты спектроскопического исследования щелочных растворов гидроксокомплексов представлены в табл. 1.

Здесь, однако, необходимо отметить, что интерпретация абсорбционных спектров, принятая в [5], представляется противоречивой. Авторы, хотя и проводили теоретические оценки¹, но последние не адекватны эксперименту. Действительно, для рассмотренных в [5] ионов $\text{PtCl}_5\text{OH}^{2-}$, $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ в спектрах

¹ Метод МВГ с учетом симметрии. Расчетное по [5] значение $10Dq$ для гексагидроксокомплекса платины(IV) составляет 27600 см^{-1} , что противоречит ожидаемому на основании представлений теории поля лигандов.

Таблица 1. Электронные спектры гексакоординационных комплексов платины (IV)*

Ион	Полосы поглощения ($\nu \times 1000 \text{ см}^{-1}$), их интенсивность (ϵ , л $\text{М}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и интерпретация			
	$^1A_1 \rightarrow ^3T_1$	$^1A_1 \rightarrow ^3T_2$	$^1A_1 \rightarrow ^1T_1$	$^1A_1 \rightarrow ^1T_2$
PtF_6^{2-} [10, 11]	22.5 (20)	24.4 (40)	31.4 (280)	36.4 (240)
PtCl_6^{2-} [6, 15]	20.7 (27)	21.5 (32)	26.4 (200)	28.3 (294)
$\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ [5]	22.57 (20)	—	32.7 (300)	—
$\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ (Наши данные)	22.5 (25)	(24.3)**	31.8 (400)	37.0 (450)

* Расчет константы спин-орбитального взаимодействия ξ по соотношению $\xi = \sqrt{\epsilon_{3T_1} 2 \{E_{3T_1} - E_{1T_1}\}^2 / \epsilon_{1T_1}}$, даваемому Греем в [8], для фторида, хлорида и гидроксида ($\xi = 3364, 2962$ и 3288 соответственно) с учетом свободно-орбитального значения ξ иона Pt(IV), равного 5100 см^{-1} , фактически подтвердил близость свойств фторо- и гидроксокомплексов, а именно: степень ионности для F^- и OH^- -производных составляет 0.65 и 0.64 соответственно.

** Оценка.

имеются полосы поглощения, отнесение которых провести не удалось [5].

В связи с этим нами специально проводилось отнесение спектров поглощения $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ -ионов. При этом использовали рекомендации [9].

Прежде всего в модели сильного поля² при октаэдрической симметрии комплекса $5d^6$ -состояния характеризуются низшим термом 1A_1 . В спектрах должны наблюдаться следующие $d-d$ переходы: $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$, $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$, $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$, $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ (все они относятся к переходам из $(t_{2g})^6$ в $(t_{2g})^5(e_g)$ конфигурацию) [9]. При этом синглетные переходы по спину разрешены, а триплетные – запрещены. На практике оказывается [10], что в спектрах могут проявляться все эти переходы, но их интенсивности различаются примерно на порядок. Именно такая ситуация фиксируется в спектрах ионов PtCl_6^{2-} и PtF_6^{2-} [11].

Принимая, что в спектроскопическом ряду ионы OH^- располагаются между H_2O и F^- -ионами [12], для отнесения полос поглощения $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ фторокомплекс PtF_6^{2-} представляется удовлетворительной моделью. Наблюдаемые (табл. 1) полосы поглощения гидроксокомплекса четко различаются по интенсивности. Это позволяет предложить интерпретацию этих спектров, даваемую в табл. 1.

² Для иона Pt(IV) константа спин-орбитального взаимодействия много больше нуля.

Отнесение для гидроксокомплексов, представленное в табл. 1, кажется непротиворечивым. Действительно, принимая, как это обычно делается [14], что $E(^1T_1) = 10Dq - C$ ($C \approx 6B$ по данным для иона PtF_6^{2-} [10])³, а разность энергий термов 1T_2 и 1T_1 составляет $18B$, получаем для Dq значение энергии в 3300 см^{-1} , причем параметр B составляет 300 см^{-1} . Величина Dq для иона PtF_6^{2-} оказывается примерно такой же, если не меньше, чем для $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ ($Dq = 3350 \text{ см}^{-1}$), как и ожидается в соответствии со спектроскопическим рядом. Расчет параметров B для гидроксокомплекса платины(IV) по нефелоксетическому параметру β Иоргенсена [15] показывает, что найденное значение B вполне реально. Аналогично и для Dq : расчет по спектроскопическим параметрам f и g [15] дает для Dq величину 3370 см^{-1} , что практически совпадает с найденным.

Таким образом, имеются серьезные основания полагать, что в исходных растворах гидроксокомплексов существуют гидроксидсодержащие ионы октаэдрической конфигурации, т.е. гексагидроксоплатинат(IV) комплексы. Здесь необходимо дополнительно отметить, что представленный в табл. 1 вид спектра имеет место и после разложения упомянутого выше глубоко окрашенного соединения. Это позволяет считать, что продукты соответствующего превращения также отвечают составу $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$.

³ Для гексафторплатинат(IV)-иона, согласно [10], $C \approx 6B$.

Таблица 2. Электронные спектры поглощения супероксокомплексов и спектры синего соединения платины (IV)¹⁾ (ν , в скобках – ϵ)

Комплекс	Интерпретация полос поглощения				
	$\pi_h^* - \pi_v^*$ ²⁾	$d\pi - \pi_v^*$ (a) ³⁾	$d-d$ ⁴⁾	$\pi_h^* - d_{z^2}$ (b) ³⁾	$\pi_v \rightarrow \pi_v^*$
[Co(CN) ₅ O ₂] ³⁻⁵⁾ [20]	– ⁶⁾	19.95 ⁷⁾ (~80)	25.0 ⁷⁾ (1000)	31.25 ⁷⁾ (~4000)	–
[Co ₂ (CN) ₁₀ O ₂] ⁵⁻ [20]	12.2 (13)	20.59 (745)	26.8 (~1500)	32.20 (17250)	44.4 (13800)
[Co ₂ (NH ₃) ₁₀ O ₂] ⁵⁺ [20]	12.5 (110)	14.89 (927)	20.8 (~309)	33.10 (20200)	44.4 (21000)
[Co ₂ en ₄ (OH)O ₂] ⁴⁺ [19]	–	14.8 (500)	20.3 (460)	–	–
[Co ₂ en ₄ (NH ₂)O ₂] ⁴⁺ [19]	–	14.3 (280)	20.8 (310)	–	–
Синий комплекс ⁸⁾ платины	13.5 (40)	16.8 (100)	22.0 ⁹⁾ (100)	36.1 (>1000)	41.0 (>2000)

¹⁾ $\nu \times 1000 \text{ см}^{-1}$, ϵ – л M⁻¹ см⁻¹.

²⁾ Полоса “внутрилигандного” перехода (запрещена по Лапорту).

³⁾ Полоса переноса заряда (a) – типа металл–лиганд; (b) – лиганд–металл.

⁴⁾ $d-d$ -переход в комплексах Co^{III} (¹A_{1g} → ¹T_{1g}).

⁵⁾ Одноядерный комплекс в растворе.

⁶⁾ Полоса не наблюдается ни в спектрах раствора, ни в спектрах монокристаллических образцов.

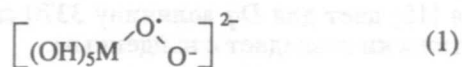
⁷⁾ Максимумы полос поглощения (и интенсивности) несколько изменяют свое положение на оси энергий; здесь дано значение для раствора в ацетонитриле.

⁸⁾ Раствор с концентрацией по платине 1×10^{-3} моль/л в 3 М КОН; изменения положения максимума в интервале 1 - 4 М КОН не происходит.

⁹⁾ $d-d$ -переход типа ¹A₁ → ³T₁.

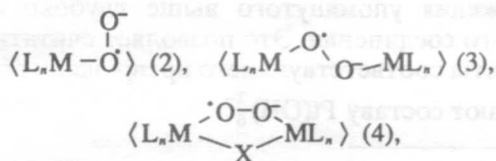
Синие растворы, по данным ЭПР-спектроскопии, содержат парамагнитные частицы, $g_{\perp} = 2.053 \pm 0.002$ (эти спектры получены при 200 К, в связи с чем можно говорить о спектре объекта в стеклообразной, изотропной матрице). В абсорбционных спектрах того же комплекса, полученных при 20°C, содержатся полосы поглощения, представленные в табл. 2.

Полученные результаты удовлетворительно интерпретируются в предположении, что при озонировании щелочных растворов гексагидрооксокомплексов платины(IV) образуются одноядерные супероксопроизводные типа



На это указывает наличие группы полос при 16800, 22000 и 36100 см⁻¹ в спектрах поглощения синих растворов и их интенсивности.

Действительно, для аналогичных соединений кобальта и родия [14, 16 - 18] (конфигурация центрального иона d^6) возможно существование комплексов следующих трех типов:



причем комплекс (2) является одноядерным, а (3) и (4) – мостиковые биядерные соединения.

Спектры этих супероксопроизводных характеризуются полосами поглощения при 15000, 21000 и 33000 см⁻¹, две из которых являются полосами с переносом заряда. Для соединений типа (3), (4) поэтому характерны относительно высокие коэффициенты экстинкции ($\epsilon \geq 500 \text{ л M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) для абсорбционных полос в видимой области спектра. Интересно, что для двухмостиковой системы (4) значения ϵ полосы при 15000 см⁻¹ обычно заметно ниже. Для одноядерных комплексов типа (2) величина ϵ той же полосы еще ниже и составляет порядка 100 л M⁻¹ см⁻¹.

В нашем случае имеется примерно такой же набор полос поглощения, а в видимой области наблюдающиеся абсорбционные максимумы имеют низкую интенсивность (ϵ примерно 100 л M⁻¹ см⁻¹).

Мостиковые фрагменты $\langle \text{M}(\text{O}_2^-)\text{M} \rangle$ и $\langle \text{M}(\text{O}_2^-)(\text{X})\text{M} \rangle$ в соединениях кобальта и родия имеют плоское строение [20]. Это обуславливает согласно квантово-химическим расчетам [20]

⁴⁾ В аналогичных пероксидных комплексах полоса поглощения при 15000 см⁻¹ отсутствует, а сами комплексы диамагнитны, что отличает их от супероксидных.

относительно высокие коэффициенты экстинкции полос переноса заряда типа $d\pi \rightarrow \pi_v^*$, $\pi_h^* \rightarrow d\sigma^*$ (d_z^2). Выход одного из мостиков из плоскости либо изменение угла М—О—О должно понижать интенсивность этих полос (этот вывод основывается на схемах молекулярных орбиталей комплексов, даваемых Греем [20]), что объясняет низкие ϵ для одноядерного комплекса типа (2).

Необходимо отметить, что переходы в видимой области, аналогичные обнаруженным нами для соединения платины, наблюдаются для большой серии других комплексов с супероксомостиками, а спектральный дублет при 15000, 21000 см^{-1} для них очень характерен (рис. 1) [14]. Правда, отнесение линии при 21000 см^{-1} (впрочем, как и положение этой линии на оси энергий) может меняться от комплекса к комплексу. Так, в [20] для $[\text{L}_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{CoL}_5]^{5+}$ ($\text{L} = \text{NH}_3$ максимум $\nu = 20800 \text{ см}^{-1}$ интерпретирован как запрещенный переход ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ ($\epsilon = 309 \text{ л M}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Там же для $\text{L} = \text{CN}$ (заряд иона 5-) полоса при $\nu = 20590 \text{ см}^{-1}$ отнесена к $d\pi \rightarrow \pi_v^*(\text{O}_2^-)$ ($\epsilon = 745 \text{ л M}^{-1} \text{ см}^{-1}$), а при 26800 см^{-1} ($\epsilon = 1500 \text{ л M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) – к запрещенному переходу типа ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$.

Поэтому имеющаяся в спектре синих растворов компонента при 22000 см^{-1} вероятнее всего является запрещенным по спину переходом типа ${}^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ (ср. табл. 1). Некоторое увеличение ϵ по сравнению с ϵ аналогичного перехода в $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ может быть описано механизмом заимствованной интенсивности [9].

Возвращаясь к комплексам типа $(\text{L}_5\text{Co}(\text{O}_2^-)\text{CoL}_5)$, отметим, что поглощение при $\nu = 12500 \text{ см}^{-1}$ [20] считается электродипольно запрещенным переходом $\pi_h^* \rightarrow \pi_v^*$ (ϵ для него находится в пределах 13 - 110 $\text{л M}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Не исключено, что наблюдаемое в спектре синих растворов слабое поглощение при 13500 см^{-1} ($\epsilon = 40 \text{ л M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) отвечает тому же переходу.

Если принять отнесение, представленное в табл. 2, то можно легко заметить сдвиг полос переноса заряда металл–лиганд (ПЗМЛ) и лиганд–металл (ПЗЛМ) в ультрафиолет для соединения $\text{Pt}(\text{IV})$ по сравнению с производными $\text{Co}(\text{III})$ (табл. 2). Голубой сдвиг полосы ПЗМЛ свидетельствует о дестабилизации полузаполненной π_v^* орбитали O_2^- . Аналогичный эффект, но для полосы ПЗЛМ, обусловлен стабилизацией π_h^* орбитали того же иона. Все это сопровождается некоторым увеличением энергетического расстояния $\pi_v^* \rightarrow \pi_h^*$, правда, не очень значительным (всего примерно на 0.1 эВ).

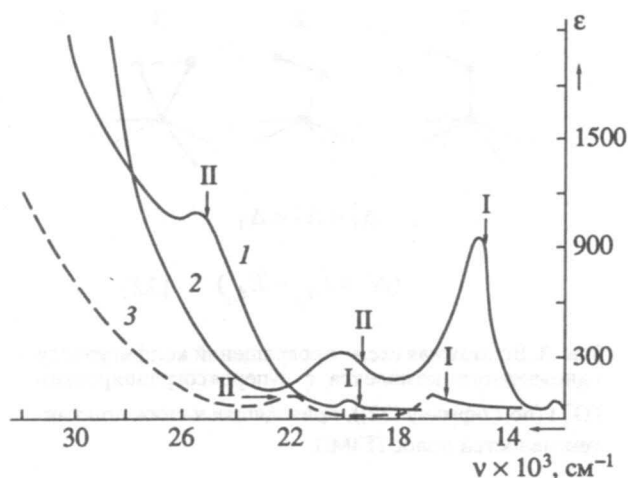


Рис. 1. Электронные спектры одноядерного комплекса типа (2) [26] ($\text{M} = \text{Co}$, $\text{L} = \text{CN}^-$) (1), биядерного комплекса типа (3) [20] ($\text{M} = \text{Co}$, $\text{L} = \text{NH}_3$) (2) и синего комплекса платины (3) (I и II обозначены переходы ПЗМЛ и $d-d$ соответственно).

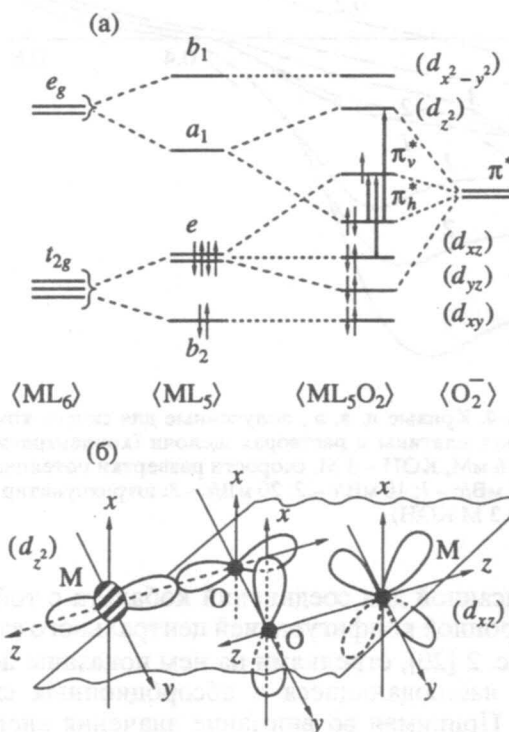


Рис. 2. Система молекулярных орбиталей (а) супероксокомплексов типа (ML_5O_2) (по [14]), а также расположение некоторых орбиталей в плоскости М— O_2 —М, показывающее характер взаимодействия этих орбиталей при образовании супероксокомплекса (б).

Полагая справедливым отнесение спектров синих растворов⁵, следует признать, что при их образовании сформировалась система молекулярных орбиталей, существенно не отличающаяся

⁵ Связи платина–лиганд обычно более ковалентны, нежели связи кобальт или родий–лиганд.

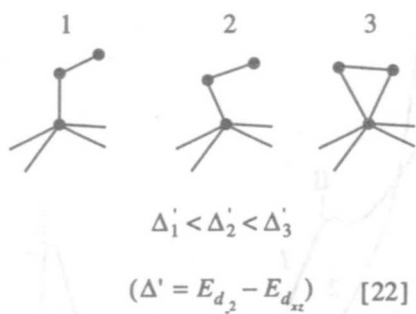


Рис. 3. Возможная схема превращений конфигурации одноядерного комплекса с супероксогруппировкой (O_2^-) (по Гофману [22]), приводящая к снижению интенсивностей полос ПЗМЛ.

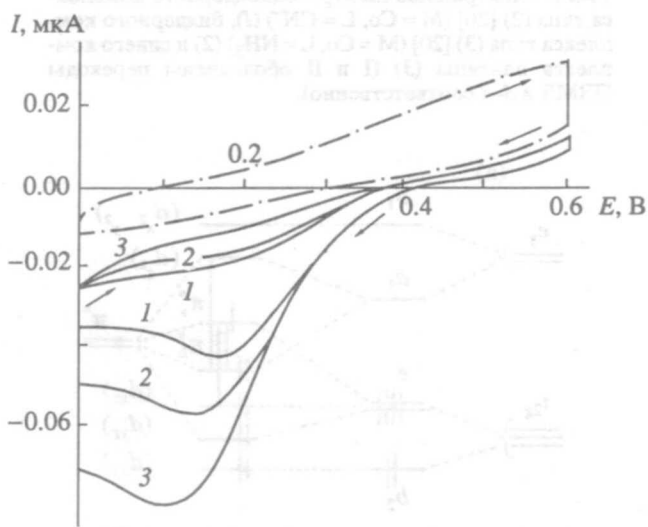


Рис. 4. Кривые ц. в. а., полученные для синего комплекса платины в растворах щелочи (концентрация Pt – 6 мМ, КОН – 3 М, скорости развертки потенциала 5 мВ/с – 1; 10 мВ/с – 2; 20 мВ/с – 3; штрихпунктир – фон 3 М КОН).

от описанной для соединений кобальта с той же электронной конфигурацией центрального атома d^6 (рис. 2 [20], стрелками на нем показаны переходы, наблюдающиеся в абсорбционных спектрах). Принимая во внимание значения энергий переходов типа ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1, {}^1T_2$ для $Co(NH_3)_6^{3+}$ и $Co(CN)_6^{3-}$ (взяты из [14]) и $Pt(OH)_6^{2-}$ из табл. 1, а также данные табл. 2, можно легко убедиться, что энергетическое расстояние $d\pi-d_2^6$ при замещении лиганда L на O_2^- в соответствующих (ML_6) -ионах возрастает на 6200, 12200 и 5900 cm^{-1} для Co(III) и L = CN, NH_3 , а также Pt(IV) соответственно. Это коррелирует с положением иона O_2^-

⁶ Ему можно поставить в соответствие величину расщепления $t_{2g}-e_g$ в октаэдрических комплексах.

в спектрохимическом ряду [20] и с разностью в размерах ионов Co(III) и Pt(IV). Увеличение размеров от Co к Pt вызывает уменьшение соответственных потенциалов ионизации, система энергетических уровней заглубляется, результатом чего является стабилизация супероксокомплекса Pt^{IV} даже при наличии в его составе гидроксил-ионов, проявляющих умеренную π -донорную активность (несколько большую по сравнению с NH_3 , а тем более с CN или этилендиамином – en-, т.е. лигандами, обычно считающимися сильными π -акцепторами⁷). Об этом свидетельствует, в частности, отмеченный выше голубой сдвиг полосы ПЗЛМ, отвечающий упрочению σ -связи M–O (рис. 2) в случае Pt^{IV} по сравнению с катионным комплексом кобальта (т.е. понижению уровня π_h^* примерно на 0.1 эВ, как отмечалось выше).

Электронные спектры синего комплекса лучше всего интерпретируются с точки зрения существования одноядерного соединения типа (2), даже если учесть, что ионы OH^- не являются лигандами, способными создавать стерические препятствия димеризации (стерическая затрудненность в случае соединений Co^{III} считается важным условием существования мономерных комплексов типа (2) [21]). Такой вывод основывается, во-первых, на низкой интенсивности полос поглощения в видимой области, а во-вторых, на увеличении энергетического расстояния $d\pi-d_2$. Все это свидетельствует о деформации системы связей M–O–O согласно схеме, представленной на рис. 3 (расчеты Хофмана [22]), т.е. об изменении углов L–M–L и M–O–O. Последнее для биядерной системы, включающей связанную мостиковую –O–O– группировку, представляется не очень вероятным из-за симметричности конфигурации (3). На возможность существования двухъядерного комплекса типа (3), вообще говоря, указывает имеющийся набор полос поглощения (табл. 2). Однако не видно причин, которые могли бы воспрепятствовать наличию в спектре одноядерных комплексов переходов между состояниями собственного лиганда.

Данные ЭПР-спектроскопии, к сожалению, не могут помочь в разрешении этого вопроса и не могут однозначно указать место локализации неспаренного электрона – на лиганде или на центральном атоме комплексного соединения. Однако сравнение величины g -фактора синего комплекса платины(IV) с g -факторами комплексов кобальта(III) типа (2) и (3), а также с g -факторами супероксидов щелочных металлов (табл. 3) делает предположение о наличии супероксогруппировки резонным, тем более что способ получения синего комплекса Pt(IV) и соединений кобальта (электронная конфигурация металла

⁷ Если принять, что σ -основность здесь не преобладает [14].

Таблица 3. Значения g -факторов для различных супероксосоединений* [23 - 26]

Соединение	g_{\perp}	g_{\parallel}
NaO ₂	2.0029	2.1112
KO ₂	2.002	2.175
CsO ₂	2.0069	
(Co ₂ L ₁₀ O ₂)L=CN	2.019	
L=NH ₃	2.023	
(Co(Me ₂ en) ₂ XO ₂) ⁺ : X=CH ₃ CN	2.008	2.067
X=MeOH	2.009	2.072
(Co ₂ L ₈ XO ₂)L=CN	2.024	
L=CN X=NH ₂	2.034	

* en – этилендиамин, Me – метил.

в обоих случаях d^6) включают озонирование [23], а это известный прием формирования супероксогруппировок в комплексах [24].

Свойства синих комплексов платины. Растворы этих соединений неустойчивы и при выдерживании при комнатной температуре довольно быстро обесцвечиваются, превращаясь в исходный Pt(OH)₆²⁻. Такой же эффект наблюдается и при размораживании предварительно “застеклованных” растворов, что ограничивает возможности низкотемпературных экспериментов, проводившихся при съемке спектров ЭПР.

На циклических вольтамперограммах свежеприготовленных синих растворов фиксируется необратимая катодная волна с $E_{\text{макс}} = 0.18$ В, высота которой увеличивается с ростом скорости развертки потенциалов (рис. 4). Токи восстановления уменьшаются вплоть до полного исчезновения при последовательных съемках ц. в. а. Такое же уменьшение и полное исчезновение тока происходит при электровосстановлении синих растворов на Pt-макроэлектроде при $E = 0.0 \dots -0.10$ В. Исчезновение волны восстановления сопровождается обесцвечиванием раствора. Вероятно, эти явления объясняются восстановлением супероксолиганда, входящего в состав синего комплекса. Супероксолиганд связан с центральным атомом непрочно. Поэтому синие растворы могут существовать только в водных растворах, содержащих кислород. При его вытеснении продуванием аргона растворы обесцвечиваются. Восстановление Pt(IV) до Pt(II) в исследуемых комплексах – синих и обесцвечившихся – происходит в области отрицательных потенциалов ($E_{1/2} = -1.58$ В).

Таким образом, совокупность имеющихся данных позволяет считать, что при озонировании гексагидрокосплатинатов(IV) образуются комплексы платины(IV) с супероксолигандом, представляющие собой весьма нестабильные образования, при разложении генерирующие кислород.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 93-0325836).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия координационных соединений / Ред. Бейлар Д., Буш Д. М.: ИЛ, 1960. 695 с.
2. Семивалентное состояние нептуния, плутония, америция / Крот Н.Н., Гельман А.Д., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Перетрухин В.Ф., Спицын В.И. М.: Наука, 1977. 150 с.
3. Киселев Ю.М., Копелев Н.С., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 882.
4. Езерская Н.А., Киселева И.Н. // Координац. химия. 1990. Т. 16. С. 714.
5. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г., Ковриков А.П. Минск: Университетское изд., 1990. 270 с.
6. Schiwart D.L., Mason W.R. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 1749.
7. Борковский Н.Б., Ковриков А.П., Липницкий И.В. Деп. ВИНТИ. 1980. № 279-80. 24 с.
8. Gray H.B., Lever A.B.P. // Inorg. Chem. 1979. V. 18. P. 1410.
9. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964. 360 с.
10. Allen G.G., Warren K.D. // Structure and Bonding. Springer. 1975. V. 19. P. 105.
11. Patterson H.H., Daberry W.J., Byrne J.E. et al. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 1698.
12. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. Л.: Химия, 1976. 352 с.
13. Jorgensen C.K. // Acta Chem. Scand. 1956. V. 10. P. 518.
14. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Кн. 1. 490 с.; кн. 2. 440 с.
15. Jorgensen C.K. Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Oxford: Pergamon Press., 1962.
16. Sykes A.G., Weil J.A. // Prog. Inorg. Chem. 1970. V. 13. P. 1.
17. Bagger S., Gibson K. // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 3788.
18. Lever A.B.P., Gray H.B. // Accts. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 348.
19. Sasaki Y., Fujita J., Saito K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 3373.
20. Miskowski V.M., Robbins J.L., Treitel J.M., Gray H.B. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 2318.
21. McLendon G., Martell A.E. // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 19. P. 1.
22. Hoffmann R., Chen M., Thorn D. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 503.
23. Addison A.W., Gillard R.D. // J. Chem. Soc. 1970. P. 2523.
24. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 150 с.
25. Mori M., Weil J.A., Kinnard J.K. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 103.
26. Pickens S.R., Martell A.E., McLendon G., Lever A.B.P. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 2190.