КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.923:145.16+541.49

новый супероксокомплекс платины

© 1996 г. Ю. М. Киселев*, Д. А. Панкратов*, Л. А. Шундрин*, И. Н. Киселева**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова **Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва Поступила в редакцию 15.10.95 г.

С помощью физико-химических методов (электронная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, циклическая вольтамперометрия) изучены продукты окисления гексагидроксокомплексов Pt(IV) озоном в щелочных средах, имеющие розовую окраску при концентрации щелочи в растворе свыше 5 моль/л. "Розовый" комплекс представляет собой не описанный ранее супероксокомплекс платины с мостиковой (O_2) -группировкой.

При исследовании возможности получения соединений платины в необычно высоких состояниях окисления в щелочных растворах под действием озона нами [1] обнаружено существование синего супероксокомплекса платины, имеющего биядерное строение с мостиковой O_2 -группировкой. Исследованием этого комплекса методом ЭПР [2] подтверждено его мостиковое строение, а также установлено, что описанный в [1] комплекс образуется лишь при относительно невысоком содержании щелочи. При больших ее концентрациях ($c_{\rm OH}^- \geq 5$ моль/л) продуктом аналогичного взаимодействия является слабоокрашенный розовый комплекс, содержащий окислитель.

Целью настоящей работы является изучение свойств этого ранее неизвестного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы "розового" комплекса платины получали озонированием растворов $Pt(OH)_6^{2-}$ в КОН при обычных условиях. Концентрации щелочи при этом составляли 5–20 моль/л, а общее содержание платины – $(1.5-6.0) \times 10^{-3}$ моль/л. Химический анализ растворов на содержание платины осуществляли по методикам [3] (варианты иодометрического титрования с визуальной и потенциометрической фиксацией точки эквивалентности). Условия, при которых "розовое" соединение выделяется в твердую фазу, не установлены (варьируемые факторы: неорганические катионы различного размера, неорганические анионы, температура, концентрации компонентов).

Спектрофотометрическое изучение проводили с помощью спектрометров SPECORD UV/VIS $^{\mathrm{1}}$

1 Авторы благодарны А.П. Бобылеву за помощь в работе.

и PERKIN-ELMER UV/VIS/NIR² в кварцевых кюветах с l = 1-10 мм, используя в качестве растворов сравнения воду и растворы КОН соответствующей концентрации (в зависимости от концентрации щелочи в исследуемом объекте). Сканируемая область спектра -12.000-45.000 см⁻¹. Данные изучения растворов методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) получены на приборе марки POLAROGRAPHIC ANALISER PA-3 (трехэлектродная схема; стационарный платиновый электрод; скорость развертки потенциала 2-200 мB/с; область потенциала -0.2 + 1.2 B; температура опыта 10-20°С без термостатирования) [4]. Спектры ЭПР растворов получены при 100-240 К в стеклообразной матрице на экспериментальной установке (производство к. б. ИХФ РАН; прямоугольный резонатор; Х-диапазон; рабочая частота 9.2 гГц; Н = 0.7 Тл) с температурной приставкой ЭПР-В (чувствительность прибора составляет не ниже 1×10^{11} спин/обр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемый комплекс характеризуется полосами поглощения с максимумами при $13.860~{\rm cm^{-1}}$ (молярный коэффициент экстинкции — $\varepsilon=10~{\rm л}$ моль/см), $19.880~{\rm cm^{-1}}$ ($\varepsilon\sim30$), $26.430~{\rm cm^{-1}}$ ($\varepsilon=90$, плечо), $35.800~{\rm cm^{-1}}$ ($\varepsilon>2000$, плечо), $40\,000~{\rm cm^{-1}}$ ($\varepsilon>4000$) (значения абсорбционных максимумов даются для раствора с концентрацией КОН 7 моль/л и концентрацией платины 2×10^{-3} моль/л; положение максимумов плохо разрешенных полос устанавливали разложением спектров на гауссовы составляющие). Указанный набор полос поглощения индивидуален и хорошо воспроизводится, что свидетельствует о существовании в растворе индивидуального соединения.

² Авторы благодарны А.Н. Щеголихину (ИХФ РАН) за съемку спектров растворов.

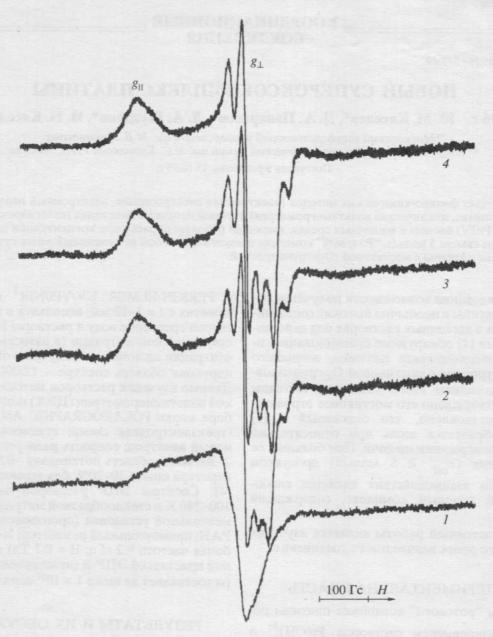


Рис. 1. Спектры ЭПР замороженных растворов "розового" гидроксокомплекса платины при различной температуре: I - 220, 2 - 180, 3 - 145, 4 - 120 K (показаны для растворов комплекса в 7 моль/л КОН с концентрацией платины 8 ммоль/л).

Спектры ЭПР, полученные при разной температуре (рис. 1), имеют сильную анизотропию и свидетельствуют, что рассматриваемый комплекс является парамагнетиком. Температурная зависимость, в том числе и разрешение анизотропной структуры, по-видимому, обусловлены изменением времени спин-решеточной релаксации, которое становится более длинным при уменьшении колебаний матрицы с понижением температуры. Для компонент g-тензора найдены следующие значения:

$$g_{\perp} = 2.0098 \pm 0.0001;$$

 $g_{\parallel} = 2.1470 \pm 0.0002.$

Для константы сверхтонкого расщепления получена величина $A = 26.6 \, \Gamma c$.

Кривые ЦВА типичного образца (рис. 3; раствор в 9 моль/л КОН; съемка через 1–10 мин по сле приготовления) отвечают квазиобратимом одноэлектронному процессу. Наблюдаются вол ны окисления ($E_{\Pi A}=0.14$ –0.18 В) и восстановления ($E_{\Pi K}=0.04$ –0.09 В) со слабой зависимосты

³ На основании имеющихся экспериментальных даннь сложно сказать, к каким ядрам следует отнести это ра щепление, так как помимо парамагнитных природных из топов платины имеет место еще и протонное окружен парамагнитного центра.

потенциала от скорости развертки. Величины предельного тока оказываются много бо́льшими, чем это имеет место для неозонированного раствора. После восстановления комплекса (при потенциале $+0.05~\mathrm{B}$) характер поляризационных кривых сохраняется, хотя величины предельных токов резко уменьшаются с увеличением разности $E_{\mathrm{\Pi A}}-E_{\mathrm{\Pi K}}$. Кривые ЦВА вновь окисленных электрохимических растворов (при потенциале $0.49\text{--}0.45~\mathrm{B}$) аналогичны таковым для свежеприготовленных образцов.

Анализ представленных результатов позволяет полагать, что "розовое" соединение является супероксокомплексом. На это указывают спектры ЭПР (рис. 1). Они отвергают предположение о возможности описания спектров с позиции существования комплекса Pt(V), например, состава $Pt(OH)_6$.

Действительно, для Pt(V) имеет место электронная конфигурация d^5 . В сильном кристаллическом поле симметрии O_h для модели d^5 g-тензор аксиально-симметричен, причем перпендикулярная компонента должна давать сигнал в более слабом поле по сравнению с параллельной (обоснование дано в [5]). Однако в спектрах рис. 1 наблюдается противоположная ситуация, что не позволяет принять предположение о соединении Pt(V).

Представленные на рис. 1 спектры ЭПР качественно сходны со спектрами супероксидов щелочных металлов (NaO2, KO2, CsO2 [6]; например, для KO_2 $g_\perp = 2.002-2.007$ и $g_\parallel = 2.175$ [6]) как по форме спектра, так и по значениям g-факторов. Это дает основание полагать, что неспаренный электрон, ответственный за g-тензор, в значительной степени локализован на супероксидном лиганде.

Примерно аналогичный вид спектра ЭПР наблюдается и для супероксокомплекса родия состава $\{[(H_2O)Py_4Rh]_2(O_2)\}$ [7], для которого предполагается ромбическое искажение g-тензора $(g_1=2.092, g_2=2.020, g_3=1.986)$. Заметные различия между g_1 и найденным в настоящей работе g_{\parallel} объясняются делокализацией неспаренного электрона по системе связей в случае производного платины (Pt- элемент третьего, а Rh- второго ряда переходных металлов).

Сравнивая значения g-факторов "синего" [2] и "розового" соединений, можно заметить возрастание степени локализации неспаренного электрона на группировке O_2 "розового" комплекса платины по сравнению с "синим". g-тензор "синего" комплекса характеризуется значениями g_{\perp} = 2.048 и g_{\parallel} = 2.144 [2]; очевидно, g_{\perp} -компонента "розового" соединения смещается в сильное поле. Наиболее вероятной причиной этого, на наш взгляд, являются различия в лигандном окруже-

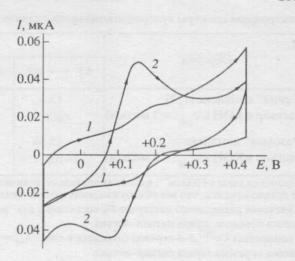


Рис. 2. Поляризационные кривые раствора "розового" комплекса в 9 моль/л КОН (скорость развертки потенциала 10 мВ/с).

нии центрального атома рассматриваемых комплексов. Один из комплексов, видимо, помимо гидроксид-ионов содержит координированные молекулы воды.

Интерпретацию электронных спектров проводили с учетом сказанного. В качестве аналога при отнесении соответствующих абсорбционных максимумов выбрали данные [1] для "синего" супероксокомплекса платины, который представляет собой биядерный комплекс с мостиковым супероксолигандом. Результаты представлены в таблице.

Сравнивая спектры "синего" и "розового" соединений (таблица), можно видеть, что положения максимумов абсорбционных полос на оси энергий, отвечающих переходам $d\pi \longrightarrow \pi_v^*$ и $d \longrightarrow d$, различаются: указанные полосы для "розового" вещества сдвигаются в УФ-область, тогда как другие остаются без существенного изменения (с учетом погрешности в определении соответствующих энергий и существования слабой зависимости абсорбционных максимумов от концентрации щелочи). Этот эффект можно связать либо с изменением степени окисления Pt (аналогично [8]), либо с некоторым изменением состава ближней координационной сферы атомов Pt (аналогично [7]) по мере увеличения концентрации щелочи в растворе.

Имея в виду отнесение абсорбционных максимумов "синей" и "розовой" форм (таблица) и принятую в [1] систему молекулярных орбиталей, оценим значения радиального интеграла Dq:

Электронные спектры супероксокомлексов платины*

Образец	Интерпретация полос поглощения**				
	$\pi_h^* \longrightarrow \pi_v^*$	$d\pi \longrightarrow \pi_{\vee}^{*1}$	$d \longrightarrow d^2$	$\pi_h^* \longrightarrow d_z 2^3$	$\pi_{v} \longrightarrow \pi_{v}^{*}$
"Синий" комплекс [1, 2] (раствор в КОН с $c_{\mathrm{OH}^{-}}$ = 3 моль/л)	13.5 (40)	16.8 (100)	22.0 (100)	36.1 (≥1000)	41.0 (>2000)
"Розовый" комплекс (раствор в КОН с $c_{\rm OH^-} = 9$ моль/л)	13.86 (~10)	19.88 (30)	26.43 (90)	35.8 (≥2000)	39.5 (>4000)

^{*} Значения даны в 1000 см⁻¹; в скобках приведены величины молярных коэффициентов экстинкции в л моль/см (рассчитая в предположении, что вся обнаруживаемая химико-аналитически платина в растворе связана в комплекс).

** Значения радиального интеграла Dq составляют для "розового" и "синего" комплексов 2796 и 2590 см $^{-1}$ соответственн 1 Полоса переноса заряда металл $^{-}$ лиганд.

³Полоса переноса заряда лиганд-металл.

энергии перехода $d\pi \longrightarrow d_{z^2}$, примерно равные 10Dq, легко рассчитываются по спектрам:

$$E(d\pi \longrightarrow d_{z^{2}}) = E(d\pi \longrightarrow \pi_{v}^{*}) +$$

$$+ E(\pi_{h}^{*} \longrightarrow d_{z^{2}}) - 2E(\pi_{v}^{*} \longrightarrow \pi_{h}^{*}).$$

Значения 10Dq (таблица) для "розового" комплекса примерно на 2000 см⁻¹ больше, чем для "синего". Хотя эта разница и не очень велика, но она вполне может определять такие свойства, как стабильность в растворе при обычных условиях ("розовое" соединение более стабильно чем "синее"), а также электрохимию [10], в том числе и наличие на кривых ЦВА обратимого (рис. 3) и необратимого [1] окислительно-восстановительных процессов для "розового" и "синего" комплексов соответственно.

Таким образом, полученные результаты позволяют полагать, что "розовое" соединение, образующееся при взаимодействии O_3 с $Pt(OH)_6^{2-}$ в сильнощелочной среде, представляет биядерный гидроксокомплекс с мостиковой супероксогруппировкой, сходный по строению с аналогичными соединениями кобальта.

Работа выполнена при частичной финансов поддержке Российского фонда фундаментальным исследований (№ 93-03-5836, 96-03-33285а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Езерская Н и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № С. 1278.
- Шундрин Л.А., Панкратов Д.А., Киселев Ю.М Журн. неорган. химии (в печати).
- Панкратов Д.А., Киселев Ю.М. // Вестн. Мо ун-та. Сер. хим. 1995. Т. 36. № 1. С. 51.
- 4. Езерская Н.А., Киселева И.Н. // Коорд. хим 1990. Т. 16. С. 714.
- 5. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный ре нанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. 44
- 6. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочн металлов. М.: Наука, 1960. 160 с.
- Барановский И.Б., Жиляев А.Н., Дикарева Л и др. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № С. 2892.
- Lever A.B.P., Gray H.B. // Acc. Chem. Res. 1978. V. P. 348.
- Hoffman B.M., Wesshler Ch. J., Basolo F. // J. F. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 5473.
- 10. Lever A.B.P. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. P. 1271.

²В комплексах Co^(III) d-d-переход относится к типу ${}^{1}A_{1g} \longrightarrow {}^{1}T_{1g}$.