ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 1999, том 44, № 12, с. 2050–2056

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.9+538.113

СПЕКТРЫ ЭПР РАСТВОРОВ СУПЕРОКСОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

© 1999 г. П. Н. Комозин*, Д. А. Панкратов**, Ю. М. Киселев**

*Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского, Москва

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 10.12.98 г.

Изучены спектры ЭПР супероксогидроксокомплексов платины в щелочных растворах при различной концентрации щелочи. Определены параметры ЭПР для трех новых комплексов платины, проведена интерпретация g-факторов и констант СТС в рамках теории поля лигандов. На основании данных ЭПР высказаны соображения о строении координационной сферы обнаруженных супероксогидроксокомплексов платины.

Ранее [1] при озонировании растворов гексагидроксокомплекса платины в щелочи с концентрацией 1–4 моль/л нами было обнаружено существование синего соединения платины, отнесенного нами к типу супероксогидроксокомплексов. Полученные спектры ЭПР [1] практически совпадают со спектрами ЭПР, зафиксированными в [2] для производного пятивалентной платины, получавшегося при озонировании или электрохимическом окислении щелочных растворов гексагидроксоплатината(IV). В [2] на основании разрешенной структуры в спектрах ЭПР растворов соединений, которым приписана общая формула $M[Pt^{V}(OH)_6]$ (M = Li, K, Rb, Cs), сделан вывод о значительном сверхтонком взаимодействии (**СТВ**) неспаренного электрона Pt(V) с ионами щелочных металлов, что удивительно, особенно для растворов, в которых соли диссоциированы. Взаимодействие неспаренного электрона с ядрами, например K или Li, имеющими спин ядра 3/2, должно приводить к появлению в спектрах ЭПР четырех эквидистантных компонент с равными интенсивностями, что не наблюдалось в спектрах замороженных растворов, приведенных в [2]. Спектры ЭПР парамагнитных комплексов платины (обычно Pt(III)) характеризуются наличием сверхтонкой структуры (**СТС**) от изотопа ^{195}Pt ($I = 1/2$, природное содержание 33.8%), т.е. для каждой основной компоненты g-тензора в спектре возможно наличие двух равноудаленных сателлитов с интенсивностью около 25% от интенсивности центрального пика. Спектры, приведенные в [2], не могут быть отнесены к индивидуальным моноядерным комплексам платины(V), так как в них наблюдаются дополнительные компоненты. Эти аргументы в совокупности с приведенными в [1] показывают, что наблюдающиеся спектры ЭПР ни в коей мере не могут относиться к гидроксокомплексу платины(V), а только к соответствующему супероксокомплексу.

В то же время ряд особенностей наблюдаемых спектров не позволил ранее [1] вывести строгое суждение о строении "синего" комплекса, впрочем как и "розового", впервые полученного в [3] и устойчивого в более концентрированных растворах KOH. Более подробное исследование этого вопроса является задачей настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные щелочные растворы Pt(IV) готовили растворением $M_2[PtCl_6]$ (M = Na, K) или $PtO_2 \cdot xH_2O$ в растворах NaOH, KOH в H_2O или NaOD, KOD в D_2O при концентрации щелочи 0.1–20 моль/л с последующим кипячением. Затем проводили окисление полученных растворов $Pt(OH)_6^{2-}$ озоном, избытком $Na_2S_2O_8$, электрохимически или гипохлоритами. Общее содержание платины в растворе составляет порядка $(0.5–10.0) \times 10^{-3}$ моль/л.

Спектры ЭПР растворов регистрировали на спектрометре RADIOPAN SE/X-2544 в X-диапазоне (частота ~9.1 ГГц) при 77 K. Характерная особенность изученных образцов, обнаруженная при регистрации спектров, состоит в насыщении верхних уровней неспаренного электрона при мощности СВЧ-излучения, подаваемой на образец, более несколько милливатт. Превышение данного уровня вызывает изменение соотношения интенсивностей компонент спектров, что может привести к существенным ошибкам при их интерпретации.

Практически все спектры ЭПР продуктов озонирования Pt состоят из большого набора компонент. Поэтому особое внимание при обсуждении результатов будет уделено использованным

принципам интерпретации спектров. В случае сложных спектров наиболее адекватным способом определения спектральных параметров (g-факторов, констант СТВ и т.п.) является компьютерное моделирование теоретических спектров ЭПР и сравнение их с экспериментальными.

При интерпретации спектров с $S = 1/2$ использован программный пакет EPR-D5, версия 3.0 (Комозин П.Н., Бернгардт Э.А., ГЕОХИ РАН, 1996), базирующийся на теории g-тензора и СТВ для низкоспиновых d^5-комплексов [4]. Он позволяет в автоматическом режиме рассчитывать параметры ЭПР и содержание индивидуальных комплексных форм из спектра, представляющего собой суперпозицию сигналов нескольких комплексов.

Поиск параметров ЭПР соединений проводится путем их оптимизации в рамках заданной модели интерпретации (спин-гамильтониана и формы линии) до наилучшего совпадения теоретического спектра с экспериментальным. В пакете ERD-D5 при расчете также автоматически компенсируются некоторые приборные погрешности, например, дрейф нулевой линии спектра. По окончании оптимизации на основании конечных шагов изменения параметров рассчитываются ошибки их определения. Среднеквадратичное отклонение точек теоретического спектра от экспериментального позволяет судить об адекватности выбранной модели, соответствующей определенному составу и строению комплекса.

При построении теоретических спектров важную роль играет форма линии. Теоретически обоснованной для сигнала ЭПР изолированного парамагнитного центра является лоренцева форма. Экспериментальный сигнал ЭПР обычно описывается как свертка гауссовой и лоренцевой форм линий. В пакете EPR-D5 используется лоренцева линия, а неоднородное уширение реального сигнала учитывается введением в модель неразрешенной сверхтонкой структуры, что более корректно с физической точки зрения, ускоряет расчет и в случае правильно выбранной модели дает дополнительную информацию о строении комплекса. Анализ отдельных наиболее разрешенных компонент спектров рассматриваемых комплексов показал, что спектры ЭПР достаточно точно описываются чисто лоренцевой формой

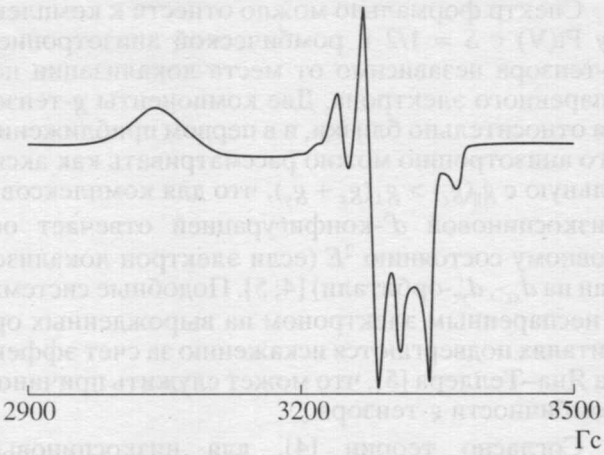

Рис. 1. Спектр ЭПР (77 K) "розового" раствора после озонирования гидроксокомплекса Pt(IV) в KOH (c_{OH^-} = 15 моль/л).

линии, т.е. не включают неразрешенной структуры от каких-либо ядер.

Для соединений с $S > 1/2$ теоретические спектры ЭПР симулировали также с использованием программы SimFonia из пакета WinEPR фирмы BRUKER до максимального визуального совпадения с экспериментальным спектром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение и содержание продуктов окисления платины, наблюдаемых в спектрах ЭПР, практически не зависят от природы используемого окислителя, но определяются концентрацией щелочи и изменяются во времени.

"Розовые" комплексы. Наиболее простой вид спектров ЭПР наблюдается при изучении так называемых розовых комплексов, существующих при концентрациях щелочи выше 5 моль/л [3], когда воспроизводится практически индивидуальный сигнал парамагнитного соединения (форма I, рис. 1).

В области компонент с минимальными значениями g разрешена характерная СТС от одного ядра ^{195}Pt. Компьютерный анализ формы линии позволил оценить величину константы СТС и для неразрешенной низкополевой компоненты сигнала. Экспериментальные параметры ЭПР этого соединения представлены в таблице.

Параметры спектров ЭПР (77 K): g-факторы и константы СТС (A_i, 10^{-4} см$^{-1}$) изученных комплексных форм

Форма	Среда	g_1	g_2	g_3	A_1	A_2	A_3
I	$c_{OH^-} > 5$	2.169(4)	2.014(1)	1.977(2)	52(12)	53(2)	63(4)
II	$0.5 < c_{OH^-} < 5$	2.187(2)	2.086(1)	1.926(1)	78(5)	51(5)	69(3)
III	$0.5 < c_{OH^-} < 5$	2.177(4)	2.055(1)	1.954(2)	69(7)	53(3)	68(5)

Спектр формально можно отнести к комплексу Pt(V) с $S = 1/2$ и ромбической анизотропией g-тензора независимо от места локализации неспаренного электрона. Две компоненты g-тензора относительно близки, и в первом приближении его анизотропию можно рассматривать как аксиальную с $g_{\parallel}(g_z) > g_{\perp}(g_x + g_y)$, что для комплексов с низкоспиновой d^5-конфигурацией отвечает основному состоянию ^2E (если электрон локализован на d_{xz}-, d_{yz}-орбитали) [4, 5]. Подобные системы с неспаренным электроном на вырожденных орбиталях подвергаются искажению за счет эффекта Яна–Теллера [5], что может служить причиной ромбичности g-тензора.

Согласно теории [4], для низкоспиновых d^5-комплексов с нижним крамерсовым дублетом

$$\psi^{\pm} = a(-id_{yz}^{\pm}) + b(\mp d_{xz}^{\pm}) + c(\pm id_{xy}^{\mp}),$$

выражения для тензоров g и СТВ записываются в виде

$$g_x = g_e(+a^2 - b^2 - c^2) - 4kbc,$$

$$g_y = g_e(-a^2 + b^2 - c^2) - 4kac,$$

$$g_z = g_e(-a^2 - b^2 + c^2) - 4kab,$$

$$A_x = K_k(+a^2 - b^2 - c^2) +$$

$$+ P[(2a^2 + 2c^2 + 2ab - 2ac)/7 + 4k_e(-bc)], \quad (1)$$

$$A_y = K_k(-a^2 + b^2 - c^2) +$$

$$+ P[(2b^2 + 2c^2 + 2ab - 2bc)/7 + 4k_e(-ca)],$$

$$A_z = K_k(-a^2 - b^2 + c^2) +$$

$$+ P[(2a^2 + 2b^2 + 4c^2 - 2ac - 2bc)/7 + 4k_e(-ab)],$$

где $g_e = 2.0023$, k – фактор орбитального сокращения, учитывающий смешивание орбиталей (ковалентность связи металл–лиганд и конфигурационное взаимодействие), K_k – контактный вклад, P – параметр диполь-дипольного взаимодействия, $k_e = 2k/g_e = 0.99885k$. При подстановке в уравнения экспериментальных значений g_i или A_i ($i = x, y, z$) можно получить коэффициенты волновой функции a, b, c и из секулярного уравнения

$$(E_{yz} - E)a + (\lambda/2)b + (\lambda/2)c = 0,$$

$$(\lambda/2)a + (E_{xz} - E)b + (\lambda/2)c = 0,$$

$$(\lambda/2)a + (\lambda/2)b + (E_{xy} - E)c = 0$$

рассчитать энергии d-орбиталей E_{ij} в единицах константы спин-орбитального взаимодействия комплекса λ.

Из экспериментального спектра невозможн определить знак компонент g-тензора, поэтом при их подстановке в уравнения (1) в зависимост от знака компоненты $g_i < g_e$ возможны два при ципиально различных решения, отвечающи большому или малому расщеплению d-орб талей:

	a	b	c	k	E_{xz}/λ	E_{yz}/λ	E_{xy}
(a) $g_x = 1.977$	0.997	0.074	0.015	0.568	14.3	7.5	–21
(b) $g_x = -1.977$	0.588	0.583	0.561	1.001	0.03	0.02	–0.

Отметим, что отнесение близких по величин экспериментальных значений g_i (2.014, 1.977) к или g_y компонентам g-тензора соответствует п реопределению осей комплекса X и Y, т.е. измен нию порядка расположения уровней E_{xz}, E_{yz}, и нашем случае не играет существенной роли.

Экспериментальные данные по ЭПР низкосп новых d^5-комплексов [5] свидетельствуют, чт для комплексов с малым искажением октаэдрич ской симметрии, когда все d_{π}-орбитали атома м талла практически вырождены (решение а), н возможно получить спектр со столь узкими лини ми, которые наблюдаются в спектре, приведенно на рис. 1. Таким образом, наиболее вероятным я ляется решение, отвечающее большому аксиал ному искажению, сопровождающемуся некоторо ромбичностью ($g_x > 0$). Значение фактора орб тального сокращения $k = 0.568$ сильно понижен по сравнению с величиной $k = 1$, ожидаемой дл случая полной локализации неспаренного эле трона на орбиталях d_{xz}, d_{yz}. К сожалению, экспер ментальных данных недостаточно, чтобы оценит вклад конфигурационного взаимодействия в вел чину фактора k, но можно предположить, что о новную роль в его понижении играет делокализа ция электрона с d-орбиталей на лиганды.

Более корректно оценить характер связи м талл–лиганд можно на основании анализа ко стант СТС. Уже первое сопоставление получен ных значений с данными для известных компле сов Pt(III) [6, 7] показывает, что константы СТС нашем случае существенно понижены. Это ука зывает на сильное уменьшение плотности неспа ренного электрона на атомных орбиталях метал ла и подтверждает ранее сделанный выбор реше ния, отвечающий значению $k < 1$. Подставляя уравнения (1) для A_i коэффициенты a, b, c и фак тор k, можно рассчитать величину контактног вклада и параметр диполь-дипольного взаимо действия и сравнить их с соответствующими зна чениями для свободного иона ^{195}Pt: $K_0 = 11478$ $\times 10^{-4}$ см$^{-1}$ и $P_0 = 497 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$ [8]. Как и в случа g-тензора, знаки компонент тензора СТВ A_i неи вестны. Однако тот факт, что оценены все тр

значения константы СТС, а из трех независимых уравнений требуется найти только два неизвестных параметра K_k и P, дает возможность сделать однозначный выбор знаков. При попарном решении уравнений $A_i = f(K_k, P)$ со всеми возможными вариантами знаков A_i получается единственное сходящееся решение, имеющее физический смысл ($0 < P/P_0 < 1$): $K_k = 54 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, $P = 25 \times \times 10^{-4}$ см$^{-1}$. Отношение $K_k/K_0 > 0$ показывает, что контактный вклад обусловлен небольшим примешиванием 6*s*-орбиталей к 5*d*-орбиталям атома металла. Величина $P/P_0 = 0.05$ свидетельствует о чрезвычайно высокой степени делокализации неспаренного электрона с *d*-орбиталей металла на лиганды.

Итак, эти результаты нельзя объяснить образованием моноядерных низкоспиновых d^5-аквагидроксокомплексов, для которых искажения и степень делокализации электрона с орбитали d_{xy} ($g_{\parallel} < g_{\perp}$) не могут быть столь высоки [9]. В предположении существования иона Pt(V) в низкоспиновой d^5-конфигурации с обычной кислородной координацией невозможно объяснить насыщение образца СВЧ-излучением, более характерное для систем с малым спин-орбитальным взаимодействием неспаренного электрона, например радикалов. Более вероятна модель комплекса Pt(IV) с O_2^--группировкой, существование которой в подобных системах показано ранее [3].

"Синие" комплексы. При окислении платины(IV) в растворах с концентрацией KOH менее 5 моль/л спектры ЭПР имеют более сложный характер и зависят от времени реакции или хранения растворов. Важно, что спектры ЭПР конечных продуктов, полученных с помощью разных окислителей (озона, гипохлоритов или персульфата), но при одной и той же c_{OH^-}, практически идентичны. При обработке гидроксокомплексов платины персульфатом удается обнаружить наиболее простые формы, отвечающие начальной стадии процесса.

Так, на рис. 2 представлено изменение спектров ЭПР при окислении платины в растворе 5 моль/л NaOH избытком персульфата при 100°C. Обнаружено, что "окисленные" продукты существуют в растворе ограниченное время. При $c_{OH^-} > 3$ моль/л в продуктах практически всегда присутствует форма I. Но даже за вычетом сигнала последней наблюдаемые в ходе реакции изменения в спектрах указывают на существование в растворе нескольких комплексов платины. Идентификации сигналов ЭПР затрудняется тем, что при использовании KOH или при низкой концентрации щелочи из растворов выпадают осадки, в спектрах ЭПР которых линии уширены. Сложный характер спектров, обусловленный суперпо-

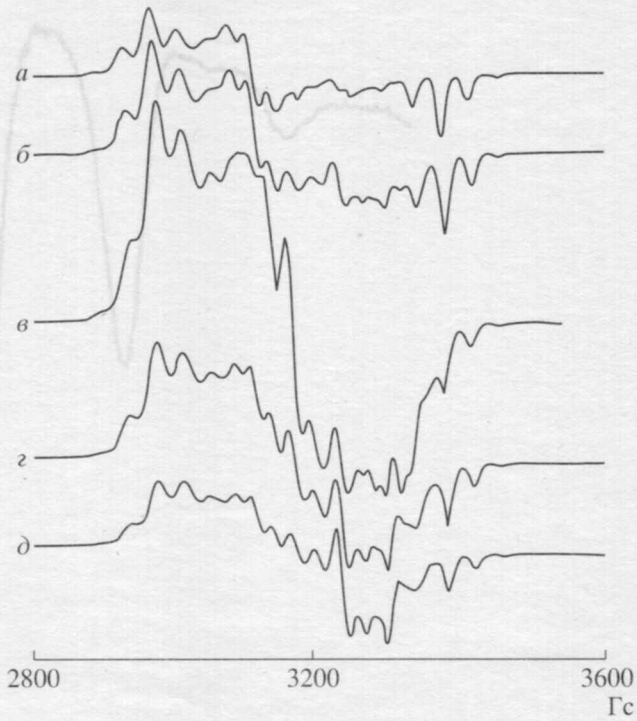

Рис. 2. Спектры ЭПР (77 K) продуктов окисления гидроксокомплекса Pt(IV) в NaOH (c_{OH^-} = 5 моль/л) избытком $Na_2S_2O_8$ при 100°C в течение 1 (*а*), 3 (*б*), 10 (*в*), 20 (*г*) и 40 (*д*) мин.

зицией сигналов ЭПР от нескольких соединений, видимо, и послужил причиной их ошибочной интерпретации в [2].

Попытка описания сложного спектра ЭПР совокупностью сигналов с $S = 1/2$ и СТС от одного ядра ^{195}Pt приводит к относительно удовлетворительным результатам, если принять в расчет существование более трех комплексов с ромбической анизотропией *g*-тензора. Однако разложение спектра на сигналы от большого числа соединений позволяет описать практически любой спектр ЭПР, хотя степень достоверности полученной при этом информации крайне низка. Согласно данным, полученным методом комбинационного рассеяния [10, 11], вероятность одновременного существования в подобной системе более трех различных комплексов мала.

В спектрах ЭПР продуктов окисления платины в течение 0.5–1 мин в диапазоне концентраций щелочи 0.5–5 моль/л независимо от ее природы (NaOH, KOH, NaOD, KOD) всегда доминирует относительно простой по форме сигнал (рис. 2, *а*). Непродолжительное хранение раствора при обычных условиях усложняет спектр ЭПР. Высокая воспроизводимость спектров свидетельствует об образовании на начальной стадии процесса единственной индивидуальной окисленной фор-

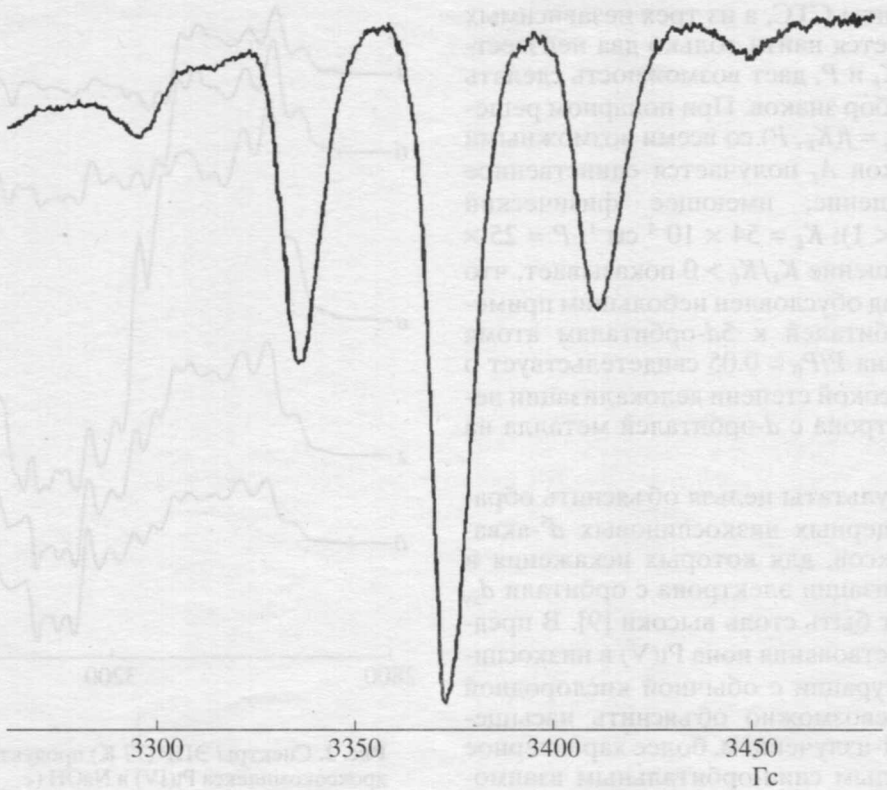

Рис. 3. Фрагмент спектра ЭПР (77 K) соединения, образующегося на начальной стадии окисления гидроксокомплекса платины в 2 моль/л NaOD.

мы II или совокупности простых форм в стабильном соотношении.

Обратим внимание на интерпретацию последнего спектра. Отметим, что невоспроизводимые сигналы с малой интенсивностью в области $g = 2.0$ (3150–3250 Гс) ранее рассматривались как артефакты.

Общий вид спектра отвечает соединению с ромбической анизотропией g-тензора, каждая из компонент которого структурирована. Структура из пяти линий с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 8 : 18 : 8 : 1 особенно четко различима на краях спектра (рис. 3). Квинтет с подобным соотношением не может быть объяснен наличием СТС от одного ядра ^{195}Pt (идентичный спектр наблюдается и в полностью дейтерированных системах, где за исключением атомов платины отсутствуют ядра, способные приводить к появлению СТС).

Можно предложить две модели строения рассматриваемых соединений платины, наилучшим образом описывающие наблюдаемые спектры ЭПР.

В соответствии с первой моделью в растворе существуют формы с суммарным спином $S = 3/2$, в которых каждый неспаренный электрон преимущественно локализован на одном ядре платины и частично участвует в обменном взаимодействии. При подобной интерпретации происхождение трех центральных линий каждого квинтета обусловлено тонкой структурой от трех электронов, а крайних сателлитов с низкой интенсивностью – СТС от ядра ^{195}Pt. На рис. 4 представлены экспериментальный и теоретические спектры, рассчитанные в рамках подобного допущения при параметрах тетрагонального D и ромбического E расщепления в нулевом поле, равных $18(2) \times 10^{-4}$ и $7(2) \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, соответственно. Некоторое расхождение в интенсивностях центральных компонент квинтетов для экспериментального и теоретического спектров системы с $S = 3/2$ можно связать с присутствием в системе (около 30%) соединения (рис. 4, *г*) с $S = 1/2$, но идентичными значениями g-тензора и СТС.

Подобная модель с $S = 3/2$ соответствует существованию в системе тримерных комплексов, в которых каждый атом платины находится в состоянии окисления +5 (низкоспиновая d^5-конфигурация), ромбически искаженном окружении и имеется относительно слабое обменное взаимодействие с двумя соседями. Теория интерпретации параметров ЭПР подобных кластеров разработана в [12]. Гипотеза образования в системе тримерных кластеров не противоречит интерпре-

тации экспериментального спектра как суммарного спектра соединений с $S = 3/2$ и $S = 1/2$, если считать их одинаковыми по строению, но различающимися по количеству ионов Pt(V), т.е. рассматривать комплекс с $S = 1/2$ как тример Pt(IV)–Pt(IV)–Pt(V).

Альтернативная модель, позволяющая описать наблюдаемый на начальной стадии окисления спектр ЭПР, включает наличие одного димерного соединения со спином 1/2, в котором неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными ядрами платины. Количество наблюдаемых компонент СТС и соотношение их интенсивностей легко объясняются при учете изотопного состава димеров. В системе существуют один изотоп ^{195}Pt с $I = 1/2$, способный давать СТС, и два изотопа ^{194}Pt, ^{196}Pt с нулевым спином ядра. Возможно сосуществование димеров ^{194,196}Pt–^{194,196}Pt ($I = 0$), ^{194,196}Pt–^{195}Pt ($I = 1/2$) и ^{195}Pt–^{195}Pt ($I = 1$), каждый из которых вносит различный вклад в СТС. Статистический анализ показывает, что для природного содержания ^{195}Pt, равного 33.8%, СТС от двух эквивалентных ядер платины должна состоять из пяти линий с соотношением интенсивностей 1 : 7.8 : 17.4 : 7.8 : 1, что согласуется с экспериментальным соотношением интенсивностей (определенных по площади соответствующих сигналов).

Последня модель описания спектра требует меньшего числа допущений и потому более предпочтительна. В ее пользу также свидетельствует факт, что для аналогичных соединений родия, образующихся при окислении в щелочных [13] и кислых [14] растворах, в спектрах ЭПР не фиксируется тонкая структура, отвечающая случаю $S > 1/2$.

Учитывая существование в данных системах супероксогруппировки, координированной к иону платины [15], и данные электронной спектроскопии, свидетельствующие о биядерном строении соединений [3], можно с уверенностью полагать наличие в комплексе фрагмента $[Pt–O_2^- – Pt]^{7+}$.

Значения g-тензора и констант СТВ для формы II не зависят от выбранной модели и представлены в таблице.

Интерпретация электронного строения соединения II в рамках теории g-тензора низкоспиновых d^5-комплексов осложнена тем, что на основании имеющихся данных нельзя выбрать компоненту g, отвечающую главной оси соединения Z, т.е. невозможно определить его основное состояние (порядок d-орбиталей) и однозначно интерпретировать СТС. Остается оценить возможные величины расщепления d-орбиталей Δ_i/λ ($\Delta_i = E_i - E_j$, $i, j = 1, 2, 3$) и фактор орбитального сокращения. По обсуждавшимся выше причинам из

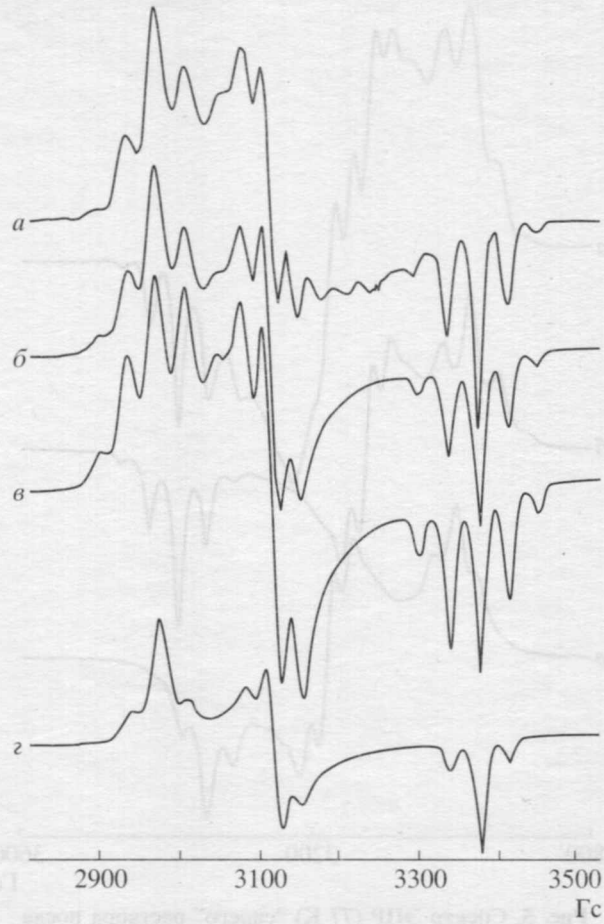

Рис. 4. Спектр ЭПР (77 К) соединения, образующегося при окислении гидроксокомплекса Pt(IV) в NaOH ($c_{OH^-} = 2$ моль/л) персульфатом в течение 1 мин, (*а*) и результаты компьютерного моделирования сигналов ЭПР в системах со спином 1/2 (*г*), 3/2 (*в*) и суперпозиции сигналов с $S = 3/2$ и $S = 1/2$ (*б*).

двух конкурирующих решений выбрано последнее, отвечающее большому искажению комплекса ($g_{min} > 0$). Тогда $k = 0.483$, $\Delta_1/\lambda = 3.19$, $\Delta_2/\lambda = 4.93$, $\Delta_3/\lambda = 8.11$. Обращает на себя внимание низкое значение фактора k, характеризующее чрезвычайно сильную делокализацию неспаренного электрона с d-орбиталей атома металла на супероксогруппировку, т.е. в первом приближении данный комплекс можно рассматривать как соединение, в котором два иона Pt(IV) связаны через супероксогруппу, содержащую неспаренный электрон, на поведение которого существенное влияние оказывает взаимодействие с платиной.

Вернемся к растворам платины с концентрацией щелочи 0.5–5 моль/л, образующимся при относительно длительном окислении (рис. 2) или хранении. Выбрав модель (спин-гамильтониан) комплекса, можно разложить сложные спектры на сигналы индивидуальных форм. Компьютерный анализ показывает, что все наблюдающиеся

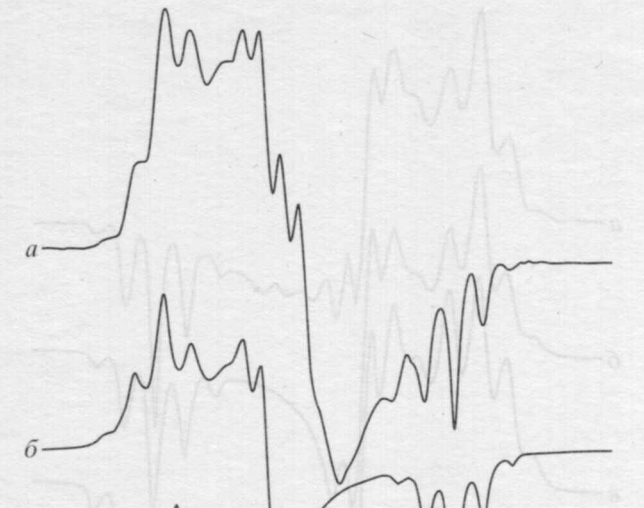

Рис. 5. Спектр ЭПР (77 K) "синего" раствора после озонирования гидроксокомплекса платины в KOH (c_{OH^-} = 3 моль/л) (*а*) и теоретические сигналы индивидуальных димерных форм II (*б*) и III (*в*).

спектры ЭПР представляют собой суммарные спектры трех форм, две из которых (I и II) обсуждались выше. Димерный комплекс II в разбавленном щелочном растворе обычно сосуществует с соединением III, обладающим сходным строением, но несколько иными значениями *g*-факторов. Это можно объяснить различиями в составе координационной сферы (например, замещением H_2O на OH^--группы или наоборот), образованием одно- или двухмостиковых комплексов (μ-O_2^- или μ-O_2^-, μ-OH^-), либо наличием различных конформаций биядерного супероксокомплекса (это следует из результатов квантово-химических расчетов таких систем [16]). Практически все выводы, сделанные относительно строения комплекса II, можно распространить и на соединение III, имеющее параметры поля лигандов k = 0.506, Δ_i/λ = = 6.97, Δ_2/λ = 5.65, Δ_3/λ = 12.6. На рис. 5 представлены типичный спектр ЭПР растворов, получающихся при окислении платины, и результаты компьютерной симуляции сигналов ЭПР форм II и III, сумма которых хорошо описывает экспериментальный спектр.

Отметим, что содержание комплексов II и III в синих растворах (по результатам симуляции спектра ЭПР) примерно одинаково, тогда как комплекс I находится в них лишь в качестве примеси. Это согласуется с данными спектроскопии КР, согласно которым в указанных растворах существуют преимущественно два соединения с O_2^--группировкой [10, 11].

Таким образом, в растворах, образующихся при окислении гексагидроксокомплексов платины(IV) с помощью озона, гипохлорита, персульфата или электрического тока, присутствуют супероксогидроксокомплексы, находящиеся в этих растворах в различной концентрации в зависимости от концентрации щелочи и экспозиции.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 96-03-33285).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Езерская Н.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. С. 1340.
2. *Burlaku N.Y., Ketrush P.M., Shames A.L. et al.* // Mater. Sci. 1991. V. 17. № 4. P. 47.
3. *Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Киселева И.Н., Шундрин Л.А.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 40. С. 2069.
4. *Бернгардт Э.А., Комозин П.Н.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 614.
5. *Rieger P.H.* // Coord. Chem. Rev. 1994. V. 136/136. P. 203.
6. *Kirmse R., Dietzsch W., Sollov'ev B.V.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1997. V. 39. P. 1157.
7. *Neubacher H., Zaplatinski P., Haase A., Lohman W.* // Z. Naturforsch. 1979. V. 34B. P. 1015.
8. *Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В.* Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 399 с.
9. *Комозин П.Н., Мирошниченко И.В.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 3. С. 452.
10. *Панкратов Д.А., Соколов В.Б., Киселев Ю.М.* // Журн. неорган. химии (в печати).
11. *Панкратов Д.А., Киселев Ю.М.* // Тех. докл. XV Менделеевск. съезда по общ. и прикл. химии. М.: Наука, 1998. Т. 1. С. 239.
12. *Бернгардт Э.А., Маров И.Н., Беляева В.К.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. С. 1510.
13. *Мирошниченко И.В., Сидоров А.А., Комозин П.Н.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. С. 2883.
14. *Комозин П.Н., Захарченко Е.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 1297.
15. *Панкратов Д.А., Киселев Ю.М.* // Тез. докл. XV Междунар. Черняевск. конф. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 1996. С. 81.
16. *Панкратов Д.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1998.