

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.924-36-39+543.42

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СУПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

© 2000 г. Д. А. Панкратов*, В. Б. Соколов**, Ю. М. Киселев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Российский научный центр "Курчатовский институт"

Поступила в редакцию 29.06.99 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) изучены растворы гексагидрокси- и "синих" супероксогидроксикомплексов платины в водно-щелочных растворах (КОН, КОД). В спектрах супероксокомплексов платины зафиксированы линии при 1020 и 1060 см^{-1} , относящиеся к колебаниям $\nu(\text{O}-\text{O})$ в группировке O_2^- . Методами ИК- и КР-спектроскопии изучены твердые образцы гидроксида платины и осадков, выделенных из "синих" растворов. Проведена интерпретация спектров гексагидроксикомплексов платины(IV) в предположении C_{3i} -симметрии группировки $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$. В спектрах КР продуктов разложения твердых образцов супероксокомплекса платины ($\nu(\text{O}-\text{O}) = 1080 \text{ см}^{-1}$ для O_2^-) обнаружены линии, относящиеся к пероксокомплексу платины ($\nu(\text{O}-\text{O}) = 829 \text{ см}^{-1}$ для O_2^{2-}).

Ранее [1, 2] при озонировании щелочных растворов ($c_{\text{OH}^-} = 1-20$ моль/л) гексагидроксиоплатинатов нами были получены комплексы платины, существующие преимущественно в растворах. На основании данных электронной и ЭПР-спектроскопии они были интерпретированы как супероксогидроксикомплексы платины [3-6]. Поскольку полученные этими методами сведения о составе и электронном строении комплексов следует считать косвенными, необходимо дополнительное подтверждение их строения или, по крайней мере, наличия в них супероксогруппировки. Это же относится и к выделенному в [7] гидроксопроизводному платины, содержащему супероксокомплекс.

В связи с этим проведено исследование указанных соединений методами ИК- и КР-спектроскопии. Интерпретации полученных экспериментальных данных колебательной спектроскопии гидроксопроизводных платины и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы, в которых существуют так называемые "синие" супероксокомплексы платины [1], получали озонированием водных растворов $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ в КОН ($c_{\text{OH}^-} = 0.1-4$ моль/л) при общем содержании платины в них $(6.0-15) \times 10^{-3}$ моль/л. Образующиеся в растворах комплексы идентифицировали методами электронной и ЭПР-спектроскопии ана-

логично [3, 4, 6]. Выделение из исходных и озонированных ("синих") растворов твердых препаратов осуществляли по методике [5, 7]. Помимо методов колебательной спектроскопии (ИК- и КР-спектроскопии) препараты идентифицировали также методами ЭПР и рентгенографии порошка [7].

ИК-спектроскопическое исследование твердых соединений проводили с помощью спектрофотометров фирмы Perkin-Elmer 1700X (область спектра 50-700 см^{-1}), UR-20 (400-4000 см^{-1}), Specord-IR (200-3600 см^{-1}). Образцы готовили в виде суспензии с вазелиновым маслом или ГХБ, а также в виде таблеток с КВг или полиэтиленом. Спектры КР растворов и твердых образцов получали на Фурье-спектрометре Raman-950¹ фирмы Nicolet в диапазоне 0-4000 см^{-1} (Ge-детектор, охлаждаемый жидким азотом), на приборе фирмы Jobin Yvon U-1000 с аргоновым лазером Ar-ILA-120 фирмы Karl Zeiss² при длинах волн 457.9 и 514.5 нм в диапазоне 650-1200 см^{-1} и спектрометре ДФС-24² при длине волны 514.5 нм в диапазоне 450-1200 см^{-1} .

¹ Съемку спектров КР проводили при многократном сканировании частотного диапазона (число сканирований не менее 600).

² Некоторые спектры КР "синих" супероксокомплексов платины получены В.В. Бердюгиным и П.П. Шорыгиным (ИОХ РАН), а также Н.А. Чумаевским (ИОНХ РАН), которым мы чрезвычайно признательны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Щелочные растворы. Применение спектроскопии КР при исследовании щелочных растворов сопряжено с некоторыми особенностями. При рассмотрении зависимости вида спектров КР растворов от концентрации щелочи видно, что с ростом последней (от 0 до 20 моль/л КОН) происходит значительное уменьшение интенсивности линий КР вплоть до полного их исчезновения. Вероятно, это связано с усилением взаимодействия электролита с растворителем по мере увеличения концентрации первого, выражающегося в образовании значительных структурно-упорядоченных фрагментов, масса которых растет с уменьшением концентрации растворителя.

Действительно, на рис. 1 представлены спектры КР воды и растворов КОН (а также D_2O и растворов KOD). В длинноволновой области спектров щелочи происходит "погасание" линий, отвечающих валентным колебаниям O–H. Аналогичное явление наблюдалось нами и в спектрах КР ионов MnO_4^- в нейтральных и щелочных растворах. Так, в водном растворе при концентрации $KMnO_4 \sim 0.1$ моль/л отчетливо фиксируются линии при 346, 386, 834 и 902 cm^{-1} (рис. 2, б), отвечающие, согласно [8], колебаниям тетраэдра типа ν_2, ν_4, ν_1 и ν_3 соответственно. В случае раствора 3 моль/л КОН интенсивности соответствующих линий в спектрах КР резко понижаются: еще наблюдаются частоты ν_1, ν_3 , а частоты ν_2, ν_4 уже не фиксируются (рис. 2, в). Подобный эффект отмечен нами и для других систем ($SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, H_2O_2$) в водных и водно-щелочных растворах.

Таким образом, в спектрах КР щелочных растворов могут наблюдаться лишь достаточно ин-

тенсивные линии валентных колебаний, тогда как линии малой интенсивности и (или) линии, относящиеся к деформационным колебаниям, которые теоретически должны наблюдаться и которые регистрируются в случае разбавленных систем, могут не фиксироваться вообще.

Растворы гидроксокомплексов платины. Спектры КР растворов комплексов $Pt(OH)_6^{2-}$, продуктов озонирования $Pt(OH)_6^{2-}$ в щелочных средах (т.е. фактически супероксидгидроксокомплексов платины [1–3]), а также карбонатов щелочных металлов получали в среде КОН различной концентрации.

В спектрах некоторых образцов гидроксоплатинатов, приготовленных на воздухе, возможно появление линии при 1066 cm^{-1} , отвечающей валентному колебанию ν_2 карбонат-иона [9]. Аналогичная линия наблюдалась нами в дейтерированных системах вследствие загрязнения KOD карбонатом. Специально поставленными экспериментами показано, что в щелочных растворах карбоната линии других колебаний иона CO_3^{2-} (для него в спектрах КР должны быть активны также колебания ν_3 и ν_4 в области частот 1350–1450 и 700–730 cm^{-1} соответственно) не обнаруживаются. Ввиду того, что положение линии карбонат-иона попадает в область частот, характерную для группировки O_2^- , эксперименты проводили в атмосфере, свободной от CO_2 . Содержание CO_3^{2-} иона в исходных растворах и продуктах разложения супероксидкомплексов платины контролировали спектроскопически. Отсутствие колебаний карбонат-иона в последних позволяет говорить об отсутствии CO_3^{2-} в изучаемых растворах, что поз-

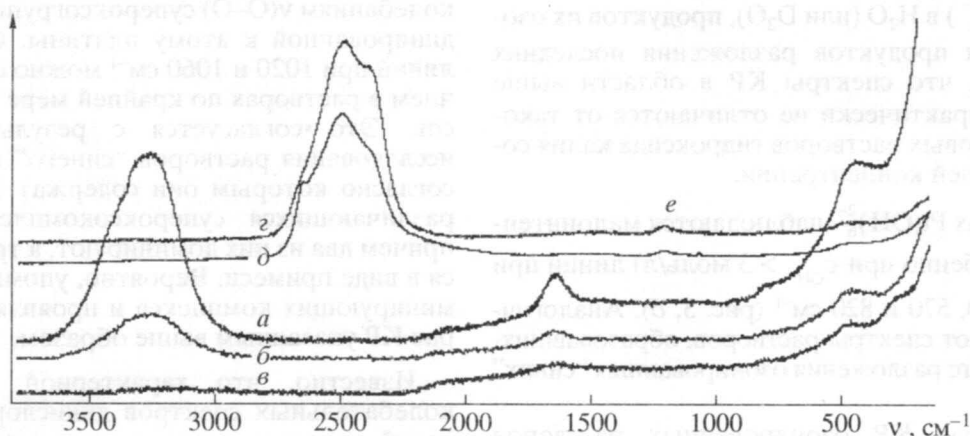


Рис. 1. Погасание линий в спектрах КР растворов "фоновых" электролитов: а – H_2O , б – 3 М КОН, в – 10 М КОН, з – D_2O , д – 3 М KOD, е – линия, отвечающая примесному иону CO_3^{2-} .

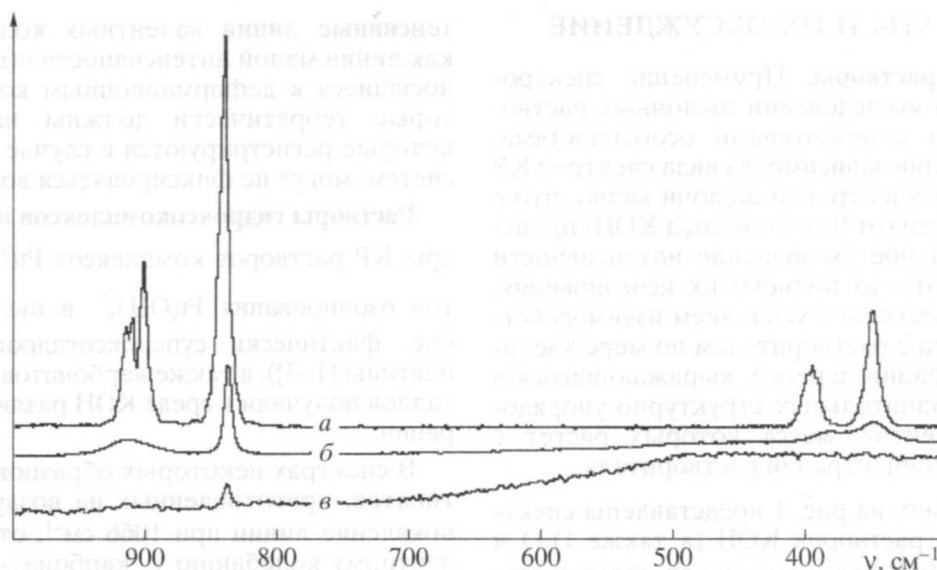


Рис. 2. Спектры КР K_2PtO_6 (а) и его растворов в воде (б) и 3 М KOH (в).

волило исключить возможность искажения полученных спектров.

Кроме того, изучены системы, содержащие карбонат калия. Для них получены спектры КР исходных растворов $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$, озонированных растворов $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ и этих же, разложившихся до исходной формы (спонтанно или под действием 0.1×10^{-3} моль/л раствора пероксида водорода (дейтерия) в щелочи соответствующей концентрации). Обнаружено, что даже при наличии в растворах примесей ионов CO_3^{2-} процедура вычитания спектров позволяет надежно фиксировать линии, относящиеся к иным осцилляторам.

При изучении щелочных растворов $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ (или $\text{Pt}(\text{OD})_6^{2-}$) в H_2O (или D_2O), продуктов их озонирования и продуктов разложения последних обнаружено, что спектры КР в области выше $\sim 1150 \text{ см}^{-1}$ практически не отличаются от таковых для фоновых растворов гидроксида калия соответствующей концентрации.

В спектрах $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ наблюдаются малоинтенсивные (особенно при $c_{\text{OH}^-} > 3$ моль/л) линии при частотах 470, 570 и 820 см^{-1} (рис. 3, б). Аналогичный вид имеют спектры растворов, образовавшихся в результате разложения озонированных "синих" растворов.

В спектрах КР озонированных растворов $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ при концентрации $\text{KOH} < 5$ моль/л ("синие" комплексы [1, 3]) присутствует интенсивная асимметричная линия в области $920\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$

(рис. 3, в). Она удовлетворительно аппроксимируется суммой двух гауссовых кривых с максимумами при 1020.1 и 1059.5 см^{-1} и примерным соотношением интенсивностей 4 : 5 (рис. 3, в). Ширина первой линии приблизительно в три раза больше, чем второй. Независимо от условий приготовления образцов или съемки спектров положение и соотношение интенсивностей указанных линий практически не изменяются. Изучение озонированных и исходных растворов $\text{Pt}(\text{OD})_6^{2-}$ в D_2O показало, что положение и соотношение интенсивностей указанных линий в дейтерированных растворах не меняются (рис. 4), что делает невозможным отнесение этих линий к деформационным колебаниям $\text{Pt}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}$, как в [10].

Указанные линии мы относим к валентным колебаниям $\nu(\text{O}\text{--}\text{O})$ супероксогруппировки, координированной к атому платины. Суперпозицию линий при 1020 и 1060 см^{-1} можно связать с наличием в растворах по крайней мере двух комплексов. Это согласуется с результатами ЭПР-исследования растворов "синего" комплекса [3], согласно которым они содержат три несколько различающихся супероксокомплекса платины, причем два из них доминируют, а третий находится в виде примеси. Вероятно, упомянутые два доминирующих комплекса и проявляются в спектрах КР указанным выше образом.

Известно, что характерной особенностью колебательных спектров дикислородных соединений является наличие валентного колебания связи $\text{O}\text{--}\text{O}$ ($\nu(\text{O}\text{--}\text{O})$) [9, 11], частота которого связана с заселенностью π_g^* -орбитали атома кислорода. Так, для пероксосоединений это колебание

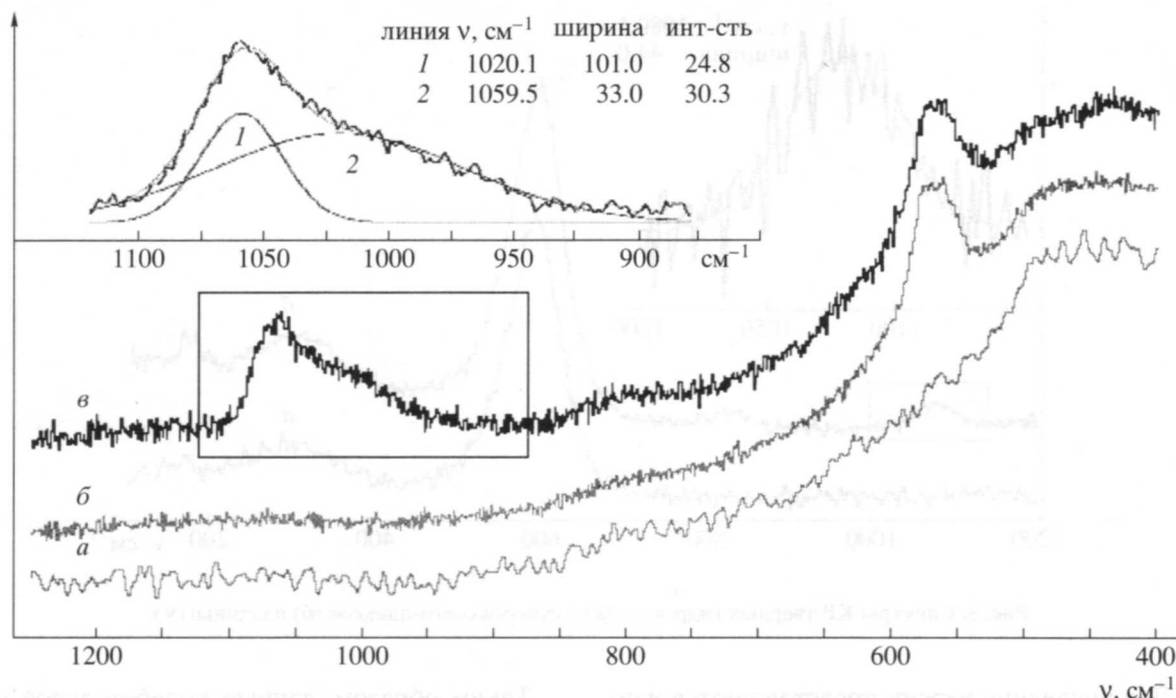


Рис. 3. Спектры КР растворов 3 М КОН (а), гексагидроксикомплекса платины(IV) в 3 М КОН (б) и супероксокомплекса платины(IV) в 3 М КОН (в).

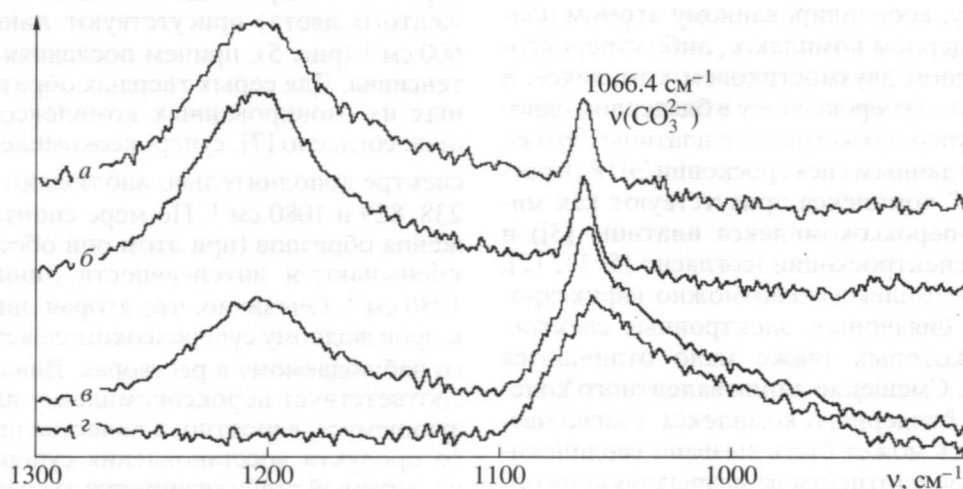


Рис. 4. Спектры КР растворов 3 М КОД (а), гексагидроксикомплекса платины(IV) в 3 М КОД (б), супероксокомплекса платины(IV) в 3 М КОД (в) и результат вычитания спектра "б" из "в" (г).

проявляется в области $750\text{--}920 \text{ cm}^{-1}$, тогда как для супероксопроизводных (содержат ион O_2^-) – в области $1000\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$. Линии, наблюдаемые в спектрах КР озонированных "синих" растворов при 1020 и 1060 cm^{-1} , очевидно, относятся к валентным колебаниям супероксокомплексов платины.

По совокупности данных ЭПР [3] и квантово-химического расчета [5] можно полагать, что раз-

личия в частотах и форме обсуждаемых линий могут быть обусловлены либо образованием моно- и биядерного супероксокомплексов платины, либо образованием одно- и двухмостиковых биядерных комплексов (с $(\mu\text{-O}_2^-)$ или $(\mu\text{-O}_2^-, \mu\text{-OH}^-)$ мостиками), либо наличием конформационной изомерии биядерного супероксокомплекса, либо разным составом координационной сферы (например, замещением OH^- группы на молекулы

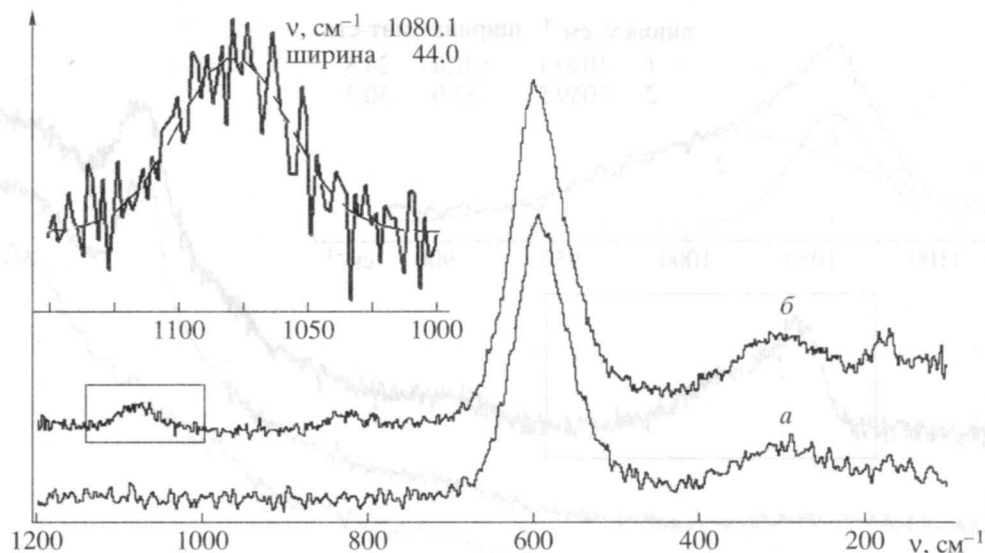


Рис. 5. Спектры КР твердых гидроксо- (а) и супероксокомплексов (б) платины(IV).

H₂O). Две последние версии представляются наименее вероятными, поскольку ожидаемые изменения вида спектров, связанные с ними, не должны быть столь значительными. По-видимому, более узкая линия может отвечать либо супероксоиону, координированному атомом платины в моноядерном комплексе, либо супероксоиону в биядерном двухмостиковом комплексе, а более широкая – супероксоиону в биядерном одномостиковом супероксокомплексе платины. Это не противоречит данным спектроскопии ЭПР (в растворе “синего” комплекса присутствуют как минимум три супероксокомплекса платины [3]) и электронной спектроскопии (согласно [5, 11, 12], одноядерные комплексы невозможно зафиксировать на фоне биядерных, электронные спектры поглощения которых также мало отличаются друг от друга). Смещение линии валентного колебания $\nu(\text{O}-\text{O})$ биядерного комплекса в низкочастотную область может быть вызвано увеличением электронной плотности на разрыхляющих орбиталях кислородной группировки вследствие ее переноса с двух атомов платины, тогда как для моноядерного и биядерного двухмостикового комплексов подобный перенос энергетически менее выгоден вследствие геометрических затруднений. Уширение линии при 1020 см⁻¹ в спектре КР биядерного одномостикового комплекса по сравнению с одноядерным или биядерным двухмостиковым комплексами связано с наличием для первого в растворе заметного числа возможных конформаций (по геометрии они различаются не очень существенно [5]), а также более значительным взаимодействием крупного “нежесткого” биядерного комплекса со средой.

Таким образом, данные колебательной спектроскопии свидетельствуют о существовании супероксокомплексов платины в щелочных растворах.

Твердые гидроксокомплексы платины. В спектрах КР гидроксида платины (осадки светло-желтого цвета) присутствуют линии при 290 и 600 см⁻¹ (рис. 5), причем последняя довольно интенсивна. Для серых твердых образцов, выделенных из озонированных комплексов и содержащих, согласно [7], супероксокомплекс платины, в спектре дополнительно наблюдаются линии³ при 238, 829 и 1080 см⁻¹. По мере спонтанного разложения образцов (при этом они обесцвечиваются) уменьшаются интенсивности линий при 829 и 1080 см⁻¹. Очевидно, что вторая линия относится к производному супероксокомплекса, аналогичного наблюдаемому в растворах. Линия при 829 см⁻¹ соответствует пероксокомплексу платины, образующемуся, вероятно, в качестве промежуточного продукта восстановления супероксокомплекса, который стабилизируется твердой фазой.

ИК-спектры всех твердых продуктов практически одинаковы. В ИК-спектрах светло-желтого гидроксида платины присутствуют полосы поглощения при 350, 532, 585, 1070, 1616 и 3350 см⁻¹, тогда как в ИК-спектрах озонированных производных, кроме того, фиксируется поглощение при 1740 см⁻¹.

Интерпретацию данных колебательной спектроскопии для гидроксида платины проводили в

³ Отметим, что съемка спектров КР при достаточно большой мощности излучения лазера (>0.7 мВ) приводит к разложению образцов с одновременным исчезновением линий в спектрах.

Колебательные спектры гексагидроксиокомплексов платины(IV)

Экспериментальные данные, см ⁻¹	K ₂ Pt(OH) ₆ , см ⁻¹ [10]	K ₂ Pt(OD) ₆ , см ⁻¹ [10]	Формы нормальных колебаний*	
290 (КР)			E _{2g}	δ(OPtO)
328 (ИК)	301.0	300.2	E _{1u}	δ(OPtO)
350 (ИК)			B _u	τ(PtOH)
470 (КР)**			A _g	τ(PtOH)
	515.3	513.5	E _{1u}	ν(PtO)
532 (ИК)	538.3	535.0	B _u	ν(PtO)
570 (КР)**			E _{2g}	ν(PtO)
600 (КР)			A _g	ν(PtO)
820 (КР)**			A _g	δ(PtOH)
	1058.0	803.5	B _u	δ(PtOH)
1070 (ИК)	1076.0		E _{1u}	δ(PtOH)
3350 (ИК)	3375.8	2507.8	B _u	ν(OH)
		3387.2	E _{1u}	ν(OH)

* При отнесении колебаний использовали также данные квантово-химических расчетов [5].

** Данные для растворов (остальные для твердых препаратов).

предположении точечной симметрии C_{3i}^4 ($\Gamma = 5A_g + 5E_{2g} + 6B_u + 6E_{1u}$). Более низкая, чем O_h , симметрия для $Pt(OH)_6^{2-}$ очевидна, если рассматривать ионы OH^- не как точечные, а как линейные лиганды⁵. Правомерность такого описания иона $Pt(OH)_6^{2-}$ подтверждается данными работы [13], в которой описана кристаллическая структура $K_2Pt(OH)_6$. Соединение кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии (пр. гр. $\bar{R}3m$). При этом атомы кислорода лежат на параллельных плоскостях, ортогональных оси C_{3i} , которая содержит атом металла между этими плоскостями [13].

Аналогичное рассмотрение колебательных спектров различных гексагидроксиокомплексов (в том числе $K_2Pt(OH)_6$ и $K_2Pt(OD)_6$) в рамках C_{3i} симметрии на основании теоретико-группового анализа и анализа изменения положений полос поглощения для дейтерированных комплексов проведено в [10]. Применение неоктаэдрической точечной группы в [10] позволило описать колебания, связанные с изменением взаимного положения как центрального иона и атомов кислорода, так и атомов водорода относительно них.

Отнесение колебаний для твердого гидрата гидроксида платины(IV) и растворов $Pt(OH)_6^{2-}$ пред-

ставлено в таблице. Аналогично данным [9, 10], полосы в области 3000–3700 см⁻¹ отнесены нами к валентным колебаниям $\nu(OH)$, а полосы при 900–1100 см⁻¹ – к деформационным колебаниям $\delta(PtOH)$ (в данном случае $\nu_9(B_u)$ и $\nu_{15}(E_{1u})$ неактивны в спектре КР). В области ниже 600 см⁻¹ возможно наличие нескольких различных колебаний, однако, поскольку положение этих полос нечувствительно к изотопному замещению атомов водорода, авторы [10] приписывают их валентным $\nu(PtO)$ и деформационным $\delta(OPtO)$ колебаниям ($\nu_6(B_u)$, $\nu_{12}(E_{1u})$ и $\nu_8(B_u)$, $\nu_{16}(E_{1u})$ соответственно).

Необходимо отметить, что нами изучался гидроксид платины, а не его калиевая соль, как в [10]. Именно поэтому полученные нами ИК-спектры несколько отличаются от приведенных в [10]. Наличие деформационного колебания $\delta(HOH)$ при 1616 см⁻¹ объясняется присутствием в образцах координированных молекул воды. Некоторое смещение полос в длинноволновую область (~20–45 см⁻¹), очевидно, вызвано отсутствием взаимодействия с таким тяжелым противоионом как K^+ . В спектрах полученных нами образцов практически не наблюдаются полосы валентных колебаний гидроксид-иона $\nu(OH)$, что, вероятно, связано с образованием значительного числа водородных связей между октаэдрами $Pt(OH)_6^{2-}$. В спектрах КР твердого гидроксида платины активны только колебания, отвечающие валентному и деформационному колебаниям $\nu_{21}(E_{2g})$ и $\nu_1(A_g)$. Отметим, что отсутствие в спектрах КР гидрата гидроксида платины линий в области 900–1100 см⁻¹ является

⁴ Эта группа симметрии выбрана нами по результатам оптимизации геометрии методами молекулярной динамики в [5].

⁵ Вследствие того, что орбитали атома кислорода, образующего ион OH^- , гибридизованы по sp^3 -типу, угол PtOH должен отличаться от развернутого.

принципиальным для интерпретации озонированных объектов [5].

Таким образом, представленные результаты подтверждают сделанные ранее [1–7] выводы о существовании супероксокомплексов платины в щелочных растворах и в твердых препаратах и позволяют сделать некоторые заключения о строении этих комплексов.

Работа проводилась в рамках проектов № 96-03-33285, 99-03-32488 Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Езерская Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 8. С. 1340.
2. Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Киселева И.Н., Шундрин Л.А. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 40. № 12. С. 2069.
3. Комозин П.Н., Панкратов Д.А., Киселев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 12. С. 2050.
4. Панкратов Д.А., Киселев Ю.М. // Тез. докл. XVI Междунар. Черняевской конф. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 1996. С. 81.
5. Панкратов Д.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1998.
6. Панкратов Д.А., Киселев Ю.М. // Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1998. Т. 1. С. 239.
7. Панкратов Д.А., Комозин П.Н., Киселев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 10.
8. Homborg H., Preetz W. // Spectrochim. Acta. 1976. V. 32A. P. 709.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
10. Maltese M., Orville-Thomas W.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 2533.
11. Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наук. думка, 1987. 168 с.
12. Lever A.B.P., Gray H.B. // Acc. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 348.
13. Балищева Т.Г., Кононова М.А. // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 3. С. 456.