

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.924-36-39+541.9+538.113

ТВЕРДЫЙ СУПЕРОКСОГИДРОКСОКОМПЛЕКС ПЛАТИНЫ

© 2000 г. Д. А. Панкратов*, П. Н. Комозин**, Ю. М. Киселев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

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

Поступила в редакцию 30.10.99 г.

Методами ЭПР и рентгенографии порошка исследованы твердые препараты, выделенные из раствора супероксогидрооксокомплекса платины. Показано, что при растворении твердых образцов в концентрированных кислотах образуется “короткоживущий” супероксокомплекс. Определены магнеторезонансные параметры супероксокомплексов платины в твердой фазе и кислых растворах. Высказаны соображения о строении внутренней координационной сферы обнаруженных супероксокомплексов.

В [1–5] нами были описаны новые супероксогидрооксокомплексы платины, существующие при обычных условиях в растворах щелочи разной концентрации. Ранее супероксокомплексы были получены преимущественно для производных переходных металлов первого и некоторых металлов второго ряда [6].

Синтез производных платины показывает, что класс супероксокомплексов не ограничивается 3d- или 4d-элементами. Эти соединения интересны и с точки зрения возможности получения производных металлов в необычно высоких состояниях окисления в кислородных координационных полиэдрах. Обычно в условиях окислительного синтеза образуются соединения элементов в высших состояниях окисления. Однако, как показывают наши исследования [1–5], возможна координация окисляющего агента – в данном случае супероксогруппы. Так, при действии различных сильных окислителей (озон, хлор, персульфаты и т.п.) на растворы гидрооксокомплексов платины(IV) образуются супероксокомплексы платины(IV), а не соединения платины(V), как ошибочно полагали в работе [7].

Отметим, что ранее сообщалось о существовании супероксо соединений платины только в щелочных растворах, что значительно ограничивало экспериментальные возможности установления и подтверждения строения образующихся комплексов. Поэтому важным остается вопрос о выделении супероксокомплексов платины в твердую фазу.

Попытки получения описанных в [1] супероксокомплексов платины в индивидуальной форме (путем кристаллизации, осаждения крупными катионами, высаливанием, экстракцией и т.д.) оказались безуспешными ввиду их низкой стабильности и высокой реакционной способности. Выделить и стабилизировать супероксокомплекс в твердой фазе удалось лишь совместно с гидроксидом платины(IV) [4, 5]. Описание этих экспери-

ментов и свойств полученных препаратов является целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые образцы гидроксида платины, содержащие супероксокомплекс платины, получали из достаточно концентрированных растворов гидроксоплатината калия в КОН по следующей методике.

Твердый гидроксид платины, полученный по методике [8], растворяли в минимальном количестве КОН (с концентрацией 1–3 моль/л), раствор охлаждали льдом и барботировали кислородно-озоновую смесь с содержанием озона ~5 об. % в течение 30–60 мин. В образовавшийся раствор интенсивно синего цвета добавляли двойной избыток ледяной уксусной кислоты. Выпавший осадок серо-синего цвета отделяли от маточного раствора центрифугированием и промывали ацетоном.

Рентгеновское исследование твердых образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, съемка под пленкой из рентгеноаморфного полистирола, скорость сканирования 1 град/мин). Спектры ЭПР твердых образцов и замороженных при 77 К растворов получали с применением радиоспектрометра RADIOPAN SE/X-2544 (X-диапазон, частота 9.2 ГГц).

Особенности съемки и интерпретации спектров ЭПР растворов гидроксопроизводных платины описаны в [3]. Интерпретацию спектров ЭПР, расчет g-факторов и констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) осуществляли аналогично [3] с применением программного пакета EPR-D5, позволяющего в автоматическом режиме находить параметры ЭПР и содержание индивидуальных комплексов по спектрам, представляющим собой сумму сигналов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось, попытки осаждения твердых супероксокомплексов платины путем упаривания в вакууме разбавленных растворов и

осаждения малорастворимых солей с большими катионами (типа Cs⁺, NR₄⁺ и т.п.) [1] оказались безуспешными из-за низкой стабильности растворов этих комплексов. Лишь при использовании опи-

Таблица 1. Индицирование гидроксокомплекса платины

| $I/I_0, \%$ | $d, \text{Å}$ | $1/d^2 \times 10^4, \text{эксп.}$ | h | k | l | $1/d^2 \times 10^4, \text{расч.}$ | δ |
|-------------|---------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----------------------------------|----------|
| 100 | 4.4601 | 502.7 | -1 | 1 | 1 | 501.9 | 0.8 |
| 62 | 4.3033 | 540.0 | 1 | 1 | 1 | 539.6 | 0.4 |
| 37 | 4.1885 | 570.0 | 2 | 0 | 0 | 570.2 | -0.2 |
| 22 | 3.6936 | 733.0 | 0 | 0 | 2 | 733.7 | -0.7 |
| 20 | 3.5760 | 782.0 | 0 | 2 | 0 | 779.0 | 3.0 |
| 6 | 3.1114 | 1033.0 | -1 | 1 | 2 | 1033.2 | -0.2 |
| 11 | 2.8537 | 1228.0 | -2 | 0 | 2 | 1228.5 | -0.5 |
| 14 | 2.7227 | 1349.0 | 2 | 2 | 0 | 1349.3 | 0.3 |
| 2 | 2.6919 | 1380.0 | 2 | 0 | 2 | 1379.4 | 0.6 |
| 4 | 2.6020 | 1477.0 | 3 | 1 | 0 | 1477.8 | -0.8 |
| 3 | 2.5877 | 1493.4 | -2 | 2 | 1 | 1494.9 | -1.6 |
| 7 | 2.5708 | 1513.1 | 0 | 2 | 2 | 1512.7 | 0.4 |
| 6 | 2.4951 | 1606.3 | -3 | 1 | 1 | 1604.6 | 1.7 |
| 12 | 2.4126 | 1718.0 | 3 | 1 | 1 | 1717.8 | 0.2 |
| 26 | 2.2762 | 1930.1 | -1 | 1 | 3 | 1931.5 | -1.4 |
| 14 | 2.2322 | 2007.0 | -2 | 2 | 2 | 2007.5 | -0.5 |
| 12 | 2.2033 | 2059.9 | -1 | 3 | 1 | 2059.9 | 0.0 |
| 18 | 2.1837 | 2097.0 | 1 | 3 | 1 | 2097.6 | -0.6 |
| 31 | 2.1522 | 2159.0 | 2 | 2 | 2 | 2158.4 | 0.6 |
| 4 | 2.0943 | 2279.9 | 4 | 0 | 0 | 2281.0 | -1.1 |
| 2 | 2.0739 | 2325.0 | 3 | 1 | 2 | 2324.6 | 0.4 |
| 9 | 2.0282 | 2431.0 | 0 | 2 | 3 | 2429.7 | 1.3 |
| 19 | 1.9364 | 2667.0 | 1 | 3 | 2 | 2666.7 | 1.3 |
| 3 | 1.8685 | 2864.3 | -4 | 0 | 2 | 2863.7 | 0.5 |
| 7 | 1.8381 | 2959.8 | -3 | 1 | 3 | 2958.8 | 1.0 |
| 8 | 1.8078 | 3069.8 | 4 | 2 | 0 | 3060.0 | -0.2 |
| 13 | 1.7917 | 3115.1 | 0 | 4 | 0 | 3116.0 | -1.0 |
| 7 | 1.7781 | 3162.9 | -3 | 3 | 1 | 3162.7 | 0.3 |
| 8 | 1.7474 | 3275.0 | 3 | 3 | 1 | 3275.8 | -0.8 |
| 7 | 1.7408 | 3299.9 | 3 | 1 | 3 | 3298.3 | 1.6 |
| 4 | 1.7270 | 3353.0 | -2 | 0 | 4 | 3354.0 | -1.0 |
| 8 | 1.6924 | 3491.4 | -1 | 3 | 3 | 3489.5 | 1.9 |
| 14 | 1.6565 | 3644.3 | -4 | 2 | 2 | 3642.8 | 1.6 |
| 13 | 1.6541 | 3654.9 | 2 | 0 | 4 | 3655.8 | -0.9 |
| 12 | 1.6473 | 3685.1 | 2 | 4 | 0 | 3686.3 | -1.1 |
| 9 | 1.6413 | 3712.1 | 0 | 2 | 4 | 3713.6 | -1.5 |
| 8 | 1.6123 | 3847.0 | -5 | 1 | 1 | 3847.9 | -0.9 |
| 8 | 1.6116 | 3850.2 | 0 | 4 | 2 | 3749.7 | 0.5 |
| 3 | 1.5921 | 3945.0 | 4 | 2 | 2 | 3944.5 | 0.5 |
| 1 | 1.5741 | 4036.0 | 5 | 1 | 1 | 4036.5 | -0.5 |

Таблица 2. Кристаллографические характеристики некоторых гидроксидов платины

| Параметры решетки | “Коричневые” образцы* | | “Слабо-желтый” образец [9] | “Серо-синий” образец |
|----------------------|-----------------------|-----------|----------------------------|----------------------|
| | 1 | 2 | | |
| $a, \text{Å}$ | 8.412(8) | 8.390(12) | 8.459(5) | 8.390(3) |
| $b, \text{Å}$ | 7.144(4) | 7.181(5) | 7.184(5) | 7.165(1) |
| $c, \text{Å}$ | 7.383(7) | 7.415(10) | 7.429(4) | 7.397(2) |
| $\beta, \text{град}$ | 93.75(6) | 93.68(9) | 93.71(2) | 93.35(2) |

* Препараты получены выдерживанием “слабо-желтого” гидроксида платины $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ над P_2O_5 и представляют собой дегидратированный гидроксид платины(IV).

Таблица 3. Параметры спектров ЭПР супероксокомплексов платины (77 К): g -факторы и константы СТВ ($A_i, \text{Гс}$)

| Система, в которой существует комплекс | g_1 | g_2 | g_3 | A_1 | A_2 | A_3 | Форма |
|---|----------|-----------|----------|--------|--------|--------|-------|
| Раствор, $c_{\text{OH}^-} > 5$ моль/л [3] | 2.169(4) | 2.014(1) | 1.977(2) | 52(12) | 53(2) | 63(4) | I |
| Раствор, $0.5 < c_{\text{OH}^-} < 5$ моль/л [3] | 2.187(2) | 2.086(1) | 1.926(1) | 78(5) | 51(5) | 69(3) | II |
| Раствор, $0.5 < c_{\text{OH}^-} < 5$ моль/л [3] | 2.177(4) | 2.055(1) | 1.954(2) | 69(7) | 53(3) | 68(5) | III |
| Твердое соединение | 2.163(2) | 2.053(3) | 1.958(3) | 70(10) | 58(5) | 70(10) | IV |
| Раствор IV в конц. HClO_4 | 2.156(2) | 2.065(2) | 1.935(1) | 85(5) | 70(11) | 79(4) | V |
| Раствор IV в KOH ($c_{\text{OH}^-} = 3$ моль/л) | 2.187(2) | 2.07(1) | 1.924(1) | 75(10) | 55(5) | 76(5) | II |
| “Зеленый гидроксид” | 2.145(1) | 2.0465(5) | 2.007(2) | 90(10) | 49(7) | 35(4) | VI |

санной выше методики нам удалось получить твердые препараты серо-синего цвета, содержащие супероксогруппу. Вещество желательно хранить при пониженной температуре, поскольку даже при обычных условиях количество супероксо-

иона в нем со временем уменьшается. Препараты растворимы в щелочах и кислотах, хотя в последних супероксогруппы существуют лишь в течение нескольких минут.

Рентгенограммы серо-синих твердых фаз, содержащих (по данным ЭПР) супероксогруппу, характеризуются большим числом отражений разной интенсивности. Рентгенофазовый анализ показал, что вещество двухфазно, причем доминирующая фаза (более 90%) изоструктурна гидрооксокомплексу состава $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ [9]. При этом параметры моноклинной элементарной ячейки составляют: $a = 8.390(3)$, $b = 7.165(1)$, $c = 7.397(2)$ Å и $\beta = 93.35(2)^\circ$ (табл. 1). Рентгенографическое исследование гидрооксокомплексов (гидроксида) платины, выделяющихся по стандартной методике [8] и различающихся содержанием воды (что сопровождается изменением окраски препаратов от желтой до коричневой), показало, что соответствующие параметры элементарной ячейки несколько изменяются (табл. 2) и отличаются от данных [9]. Из табл. 2 также видно, что параметры кристаллической решетки гидроксида, выделяющегося при обработке растворов гидрооксокомплекса платины уксусной кислотой, несколько больше по сравнению с параметрами образцов, содержащих супероксогруппу.

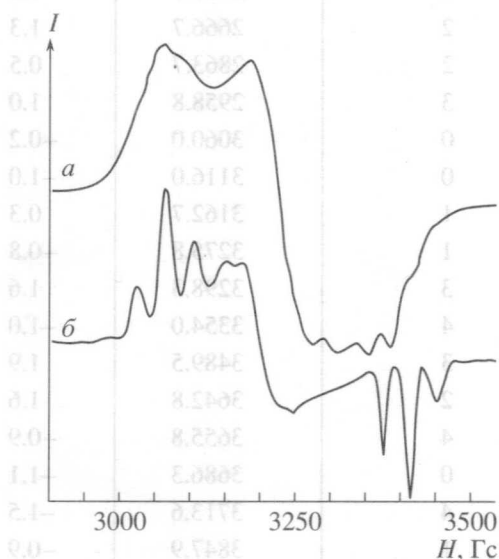


Рис. 1. Спектры ЭПР (77 К) осадка, выделенного из синих озонированных растворов супероксокомплекса платины(IV) синего цвета в 3 М KOH (а), и его раствора в конц. HClO_4 (б).

Второй фазе, фиксирующейся в препаратах серо-синего цвета, содержащих, по данным ЭПР, супероксогруппу, отвечают пять линий (d : 3.0856, 2.9679, 2.0390, 1.7754 и 1.5380 Å). Эти линии удовлетворительно индицируются в тетрагональной системе с параметрами $a = 3.084(2)$ и $c = 10.854(9)$ Å, хотя из-за невозможности выделения рассматриваемой фазы в чистом виде эта интерпретация представляется не бесспорной.

Спектры ЭПР твердых препаратов, содержащих супероксокомплекс (в отличие от динамического твердого гидроксида платины(IV)), содержат относительно широкий, плохо разрешенный, но очень интенсивный сигнал (рис. 1, *a*). Выдерживание вещества при обычных условиях приводит к уменьшению интегральной интенсивности сигнала, сопровождающемуся существенным улучшением разрешения компонент в спектре, вероятно, вследствие уменьшения спин-спинового взаимодействия соседних парамагнитных центров. Магниторезонансные параметры комплекса (табл. 3), содержащегося в твердом продукте (далее обозначен как форма IV), близки к значениям, найденным в [3] для супероксогидроксида платины, существующих в растворах (табл. 3).

В исходных растворах синего цвета, из которых выделяется супероксокомплекс платины, существуют три комплекса, названные в [3] как формы I, II, III. При этом основными являются формы II и III, а примесным – супероксокомплекс, описанный ранее [2] и обозначенный в [3] как форма I.

После растворения твердого продукта, содержащего форму IV, в 3 М растворе КОН в спектрах ЭПР растворов регистрируется совокупность сигналов форм II и III, характерных для описанных выше растворов, при этом доминирующей является форма II (табл. 3).

Твердый препарат легко растворяется в концентрированных минеральных кислотах (серной, хлорной, азотной) с образованием растворов красно-оранжевого цвета. С помощью ЭПР-спектроскопии в этих растворах (практически в индивидуальном виде) фиксируется не описанный ранее комплекс (рис. 1, *б*; форма V). Этот комплекс крайне нестабилен и разлагается в течение 1–3 мин. Характер сигнала ЭПР этого соединения аналогичен рассмотренным выше для комплексов, образующихся в щелочных растворах (формы II, III), хотя он имеет несколько отличные магниторезонансные параметры (табл. 3). Соотношение площадей для линий квинтетов, на которые расщепляются компоненты g -тензора в данном комплексе, соответствует наблюдавшемуся для форм II и III в щелочных растворах. Это дополнительно свидетельствует в пользу интерпретации этих соединений как биядерных супероксокомплексов с $S = 1/2$.

Иной твердый продукт получается при нейтрализации щелочных растворов гексагидрокси-

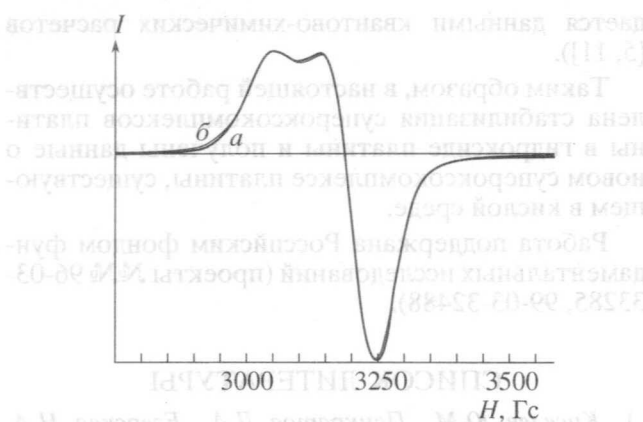


Рис. 2. Спектр ЭПР (77 К) “зеленого гидроксида” (*a*) и результат его компьютерной симуляции (*б*, тонкая линия).

комплекса платины невосстанавливаемыми кислотами (форма VI). В слабощелочной или нейтральной среде выделяется осадок зеленого цвета, который на воздухе при обычных условиях постепенно (сутки, недели) трансформируется в гидроксида комплекс Pt(IV) желтого цвета. Ранее [10] полагали, что этот осадок представляет собой гидроксида комплекс Pt(V). Спектр ЭПР “зеленого гидроксида” показан на рис. 2. Наилучшее совпадение теоретического и экспериментального сигналов для формы VI достигается в модели моноядерного комплекса со сверхтонкой структурой от одного ядра платины. Магниторезонансные параметры данного продукта (табл. 3) относительно близки к найденным для формы I, образующейся при высокой концентрации щелочи, что может указывать на определенную аналогию в их строении. В связи с тем, что все три компонента g -тензора данного соединения больше g_e , их корректная интерпретация в рамках теории поля лигандов требует обязательного учета конфигурационного взаимодействия неспаренного электрона. Это возможно только при наличии данных о $d-d$ -переходах и константе спин-орбитального взаимодействия $t-e$ -орбиталей, определение которых должно явиться предметом последующих исследований.

Характер сигналов в спектрах ЭПР, значения g -факторов и констант СТВ для комплексов, зафиксированных нами и в работе [3], оказываются весьма близкими, хотя значения компонент g -тензора несколько отличаются. Эти различия могут быть вызваны [3] изменениями в составе координационной сферы (например, возможным замещением H_2O на OH^- -группы или наоборот), образованием одно- или двухмостиковых комплексов ($\mu-O_2^-$ или $\mu-O_2^-$, $\mu-OH^-$) либо разными конформациями биядерных супероксокомплексов (это подтверж-

дается данными квантово-химических расчетов [5, 11]).

Таким образом, в настоящей работе осуществлена стабилизация супероксокомплексов платины в гидроксиде платины и получены данные о новом супероксокомплексе платины, существующем в кислой среде.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №№ 96-03-33285, 99-03-32488).

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., Шундрин Л.А., Киселева И.Н. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 12. С. 2069.
3. Комозин П.Н., Панкратов Д.А., Киселев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 12. С. 2080.

4. Панкратов Д.А., Соколов В.Б., Киселев Ю.М. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 9.
5. Панкратов Д.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1998. 238 с.
6. Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наук. думка, 1987. 168 с.
7. Burlaku N.Y., Ketrush P.M., Shames A.I. et al. // Mat. Sci. 1991. V. 17. № 4. P. 47.
8. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1818.
9. Scott H. // Acta Crystallogr. 1979. V. B35. P. 3014; JCP-DS-ICDD, PDF-2, Card № 32-439.
10. Сидоров А.А., Пичков В.Н., Мирошниченко И.В. и др. // Тез. докл. XIII Всесоюз. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Свердловск, 1986. С. 118.
11. Панкратов Д.А., Деметьев А.И., Киселев Ю.М. // Тез. докл. II Всерос. конф. молодых уч. "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов, 1999. С. 221.

Характеристики спектров ЭПР в спектрах ЭПР в водных растворах комплексных соединений платины (IV) в гидроксиде платины (IV) в кислой среде выведены из данных ЭПР в гидроксиде платины (IV) в водном растворе. В спектрах ЭПР в гидроксиде платины (IV) в водном растворе в кислой среде выделены сигналы, соответствующие комплексам платины (IV) в гидроксиде платины (IV) в водном растворе. В спектрах ЭПР в гидроксиде платины (IV) в водном растворе в кислой среде выделены сигналы, соответствующие комплексам платины (IV) в гидроксиде платины (IV) в водном растворе.

В водных растворах платины (IV) в гидроксиде платины (IV) в водном растворе в кислой среде выделены сигналы, соответствующие комплексам платины (IV) в гидроксиде платины (IV) в водном растворе. В спектрах ЭПР в гидроксиде платины (IV) в водном растворе в кислой среде выделены сигналы, соответствующие комплексам платины (IV) в гидроксиде платины (IV) в водном растворе. В спектрах ЭПР в гидроксиде платины (IV) в водном растворе в кислой среде выделены сигналы, соответствующие комплексам платины (IV) в гидроксиде платины (IV) в водном растворе.