

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.92:51-72

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ
ПЛАТИНЫ. II. БИЯДЕРНЫЕ СУПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(IV)

© 2008 г. Д. А. Панкратов*, А. И. Дементьев**, Ю. М. Киселев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru

**Московский государственный педагогический университет, Химический факультет

Поступила в редакцию 22.12.2006 г.

Проведен анализ структурных и спектральных данных, полученных неэмпирическими методами для кластеров состава $[(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{OH})]^{3-}$, $[(\text{OH})_5\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)\text{Pt}(\text{OH})_5]^{3-}$ и $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]^-$, соответствующих биядерным одно- и двухмостиковым супероксокомплексам платины(IV). Полученные данные находятся в согласии с экспериментальными данными и позволяют сделать вывод о строении реально существующих комплексов.

Образование в щелочных растворах в условиях окислительного синтеза различных супероксокомплексов платины(IV) показано в [1, 2]. Данные соединения существуют в основном только в растворах (в твердой фазе получено лишь одно соединение [3]), а об их строении судили по данным различных физико-химических методов [4, 5].

Цель настоящей работы – теоретическое рассмотрение возможности существования подобных супероксокомплексов платины(IV) и определение их структурных и спектральных особенностей. Возможность использования данного подхода была подтверждена в предыдущей статье цикла на примере кластеров, соответствующих гексагидроксоплатинат(IV)-иону [6].

Решение задачи по оптимизации геометрии кластеров, соответствующих биядерным супероксопроизводным платины, должно было ответить на ряд вопросов: 1) обосновано ли с теоретической точки зрения образование подобных биядерных одно- и двухмостиковых супероксокомплексов; 2) возможна ли для них конформационная изомерия; 3) насколько близки полученные геометрические параметры этих комплексов к параметрам, известным для других описанных в литературе супероксокомплексов; 4) насколько устойчивы одно- или двухмостиковые комплексы и, наконец, 5) каким образом должна проявлять себя супероксогруппировка в колебательных спектрах?

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

При проведении расчетов использовались методики и результаты, описанные в [6]. В приближении Хартри–Фока с использованием программ GAMESS [7] и PC GAMESS [8] градиентным методом квази-Ньютона–Рафсона определяли мини-

мумы на поверхностях потенциальной энергии кластеров, соответствующих биядерным одно- и двухмостиковым супероксогидроксокомплексам платины, а также отвечающие им равновесные геометрические параметры. При расчетах использовали квазирелятивистские [9, 10] псевдопотенциалы платины, аппроксимирующие 30 основных атомных орбиталей (АО). При этом были взяты сгруппированные базисные наборы $(8s7p6d)/(6s5p3d)$, приведенные вместе с псевдопотенциалами. Для атомов кислорода использовали квазирелятивистский псевдопотенциал внутренней оболочки $1s$ с базисом $(4s5p)/(2s3p)$ [9]. Расчет структур с замкнутой электронной оболочкой проведен ограниченным по спину методом Хатри–Фока. Структуры, имеющие открытую электронную оболочку, оптимизировали с использованием неограниченного по спину варианта этого метода. Начальные элементы матрицы фокиана определяли по Хюккелю.

Критерием сходимости итерационного процесса при выполнении процедуры самосогласования служила разница в электронной плотности между двумя циклами, которая не должна была превышать 10^{-7} а.е. При оптимизации геометрии критерием сходимости считали градиент полной энергии системы: процесс заканчивается, когда максимальный градиент не превышает 10^{-4} а.е. Для кластеров каждой серии с минимальной энергией проводили уточнение внутренних координат, при котором погрешности расчета снижались до 10^{-6} а.е., после чего осуществляли расчет и анализ колебательных спектров.

При определении частот нормальных колебаний силовые постоянные рассчитывали в декартовых координатах численным методом. Рассматривали малые смещения атомов в положительном

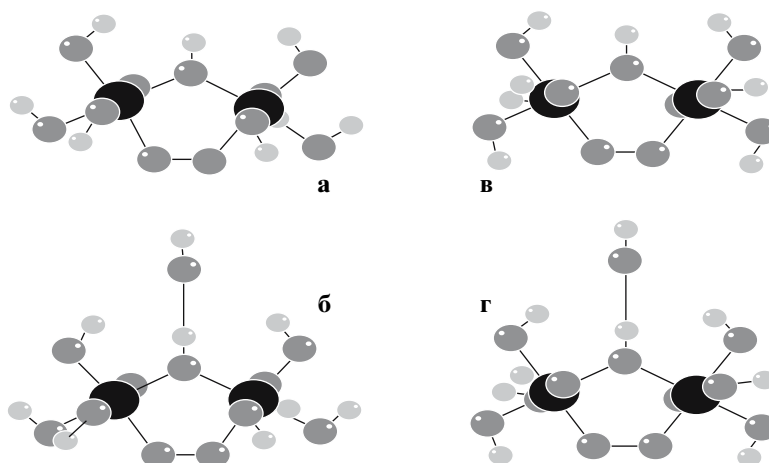
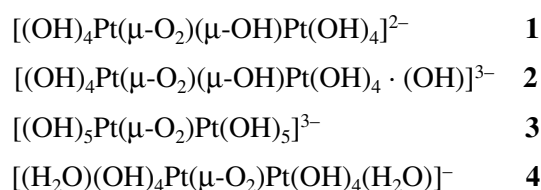


Рис. 1. Равновесные структуры биядерных двухмостиковых супероксокомплексов платины $[(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ (1) и $[(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot (\text{OH})]^{3-}$ (2).

и отрицательном направлении каждой декартовой координаты с амплитудой в 0.003 Бор. Силовые постоянные затем трансформировали в систему естественных линейно-независимых внутренних координат.

При определении геометрических параметров кластеров межъядерное расстояние платина–кислород принимали равным 1.95 Å [11, 12], а кислород–водород – 1 Å. Угол НОРt варьировали от 180° до 90°. Начальное расстояние кислород–кислород для супероксокомплексов принимали равным 1.34 Å, что соответствовало межъядерному расстоянию мостиковых супероксолигандов в комплексных соединениях [13, 14].

Расчеты проводили для биядерных супероксокомплексов платины следующих составов:



с оптимизацией геометрии в предположении симметрии C_{2v} и C_{2h} соответственно для каждой пары.

В случае второго комплекса сначала были найдены равновесные геометрии для кластера **1**, затем к оптимизированному кластеру вдоль оси C_2 добавляли группу OH^- на расстоянии ~ 2.5 Å, соответствующем водородной связи. Это позволило сравнивать энергии второго и третьего кластеров, так как при этом не изменялось число атомов и электронов.

Стартовая геометрия четвертого комплекса задавалась на основе данных по оптимизации кластеров состава **3** и отличалась от их геометрии только замещением OH^- групп в аксиальном к надперекисному кислороду положении на H_2O -

группу, что позволило уменьшить общий заряд системы до -1 без существенного изменения состояния платины и надперекисного кислорода.

При оптимизации геометрии рассмотрены различные варианты взаимного расположения OH^- -группировок по отношению друг к другу и к супероксогруппировке (O_2^-) путем последовательного изменения торсионных углов ORtOH . Кроме того, для одномостикового комплекса гидроксидные группировки располагались как в плоскости Pt-O-O-Pt , так и вне ее (под углом $\approx 45^\circ$ к этой плоскости). В случае двухмостикового комплекса расположение дополнительной (“избыточной”) OH^- группы задавали как в области гидроксомостика, так и в области супероксомостика. Несмотря на множество рассмотренных вариантов строения супероксокомплексов платины, число структур, имеющих минимумы на потенциальной поверхности, оказалось ограниченным (рис. 1–3, табл. 1–3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты оптимизации геометрии подтвердили, что на поверхности потенциальной энергии биядерных супероксокомплексов каждого типа присутствуют несколько близких по энергиям локальных минимумов, которые соответствуют различным конформациям кластеров (табл. 1–3). Все найденные устойчивые конформации (рис. 1–3) могут быть получены друг из друга путем последовательного вращения гидроксогрупп относительно связей Pt-OH . При этом значения углов PtOH , так же как и в случае гексагидроксокомплексов [6], близки к тетраэдрическим, что указывает на ковалентный характер связи гидроксогрупп с атомом платины. Угол НОН аквалиганда практически всех кластеров типа **4** составляет около 109° .

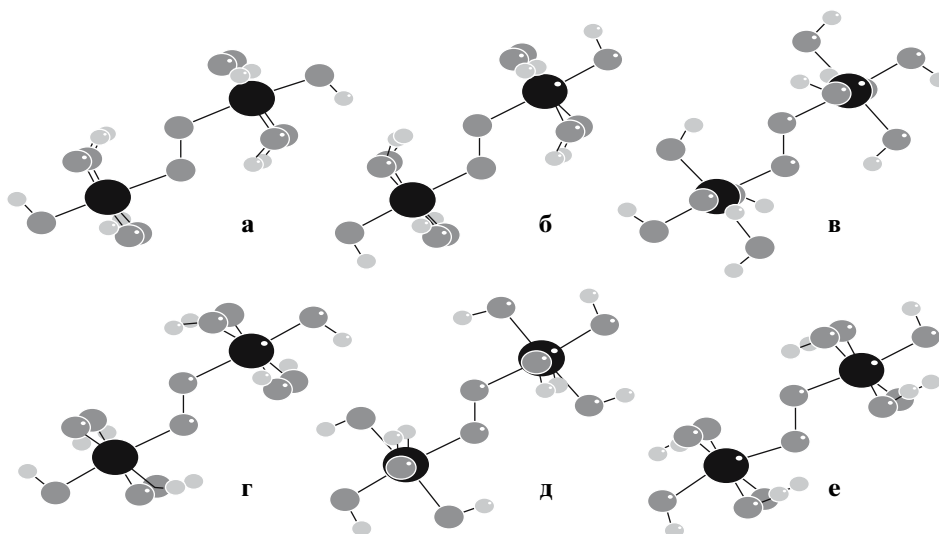


Рис. 2. Равновесные структуры биядерных одномостиковых супероксокомплексов платины $[(\text{OH})_5\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)\text{Pt}(\text{OH})_5]^{3-}$ (3).

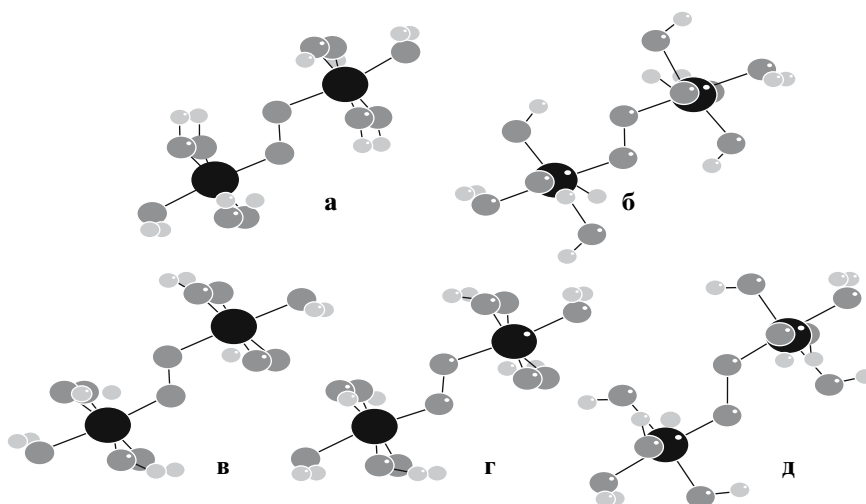


Рис. 3. Равновесные структуры биядерных одномостиковых супероксокомплексов платины $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ (4).

Длины связей O–H во всех кластерах не отличаются от ожидаемых для OH-иона. Расстояния между атомами платины и кислорода гидроксогрупп для различных кластеров колеблются от 1.9 до 2.1 Å (табл. 1–3) и зависят от положения связи относительно супероксогруппировки и типа кластера (в частности, от наличия аквагрупп в качестве лигандов). Так, наименьшая длина наблюдается для OH-группы, находящейся в аксиальном положении к O_2^- -группе (в случае наиболее устойчивых конформаций кластера 3, табл. 2). С другой стороны, длина связи Pt–O супероксогруппы для всех комплексов в наиболее устойчивых конформациях максимальна и составляет около

2.04 Å (для кластеров типа 4 эта величина составляет около 1.93 Å). Длины остальных связей Pt–OH находятся в промежуточном положении указанного интервала и близки к значениям для гидроксокомплекса платины(IV). Подобное соотношение длин говорит о том, что связь Pt– O_2^- достаточно протяженна в пространстве, а электронная плотность атома платины значительно смещена в ее сторону.

Расстояние O–O в супероксогруппировке практически для всех комплексов (2 и 3) мало отличается от ожидаемого из литературных данных (1.34 Å) и составляет ~1.37 Å (1.36 Å для 4). Необходимо отметить, что помимо погрешности расчета

Таблица 1. Результаты квантово-химических расчетов для биядерных двухмостиковых супероксокомплексов платины $[(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ (**1**) и $[(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{OH})]^{3-}$ (**2**)

Конформация кластера*	$R(\text{Pt}-\mu\text{-O}_2^-)$, Å	$R(\text{Pt}-\mu\text{-OH}^-)$, Å	$R(\text{Pt}-\text{OH}^-)$, Å	$R(\text{O}-\text{O})$, Å	$R(\mu\text{-OH}^--\text{OH}^-)$, Å	Энергия кластера, а.е.
а	2.026	1.993	1.907	1.367		-1073.151
			1.911			
			1.940			
			1.940			
б	2.025	1.979	1.908	1.367	2.079	-1147.855
			1.916			
			1.941			
			1.941			
в	2.026	1.987	1.910	1.364		-1073.148
			1.917			
			1.937			
			1.937			
г	1.941	1.971	1.984	1.493	2.114	-1147.827
			1.935			
			1.955			
			1.955			

* Соответствует индексу конформации на рис. 1.

значение этой величины очень чувствительно к изменению заселенности разрыхляющих орбиталей O_2^- -группы [15] и должно расти с увеличением смещения электронной плотности от атома платины.

То же относится и к лигандному окружению комплексообразователя. Так, замещение в кластере **3** двух гидроксогрупп на аквагруппы (кластер типа **4**) приводит к изменению геометрических параметров (в частности, межъядерных расстояний Pt–O).

Рассмотрение зависимости изменения энергии представленных кластеров (**3** и **4**) от их геометрии показывает, что значительную роль в стабилизации кластеров должны играть внутримолекулярные водородные связи между атомами OH^- -группировок и O_2^- -группой. Так, для конформаций, обладающих наибольшим выигрышем энергии, наблюдается образование пятичленных циклов (см. рис. 2а–2в и 3а, 3б), образованных двумя атомами кислорода супероксогруппы, атомом платины, атомом кислорода экваториальной гидроксогруппы и ее атомом водорода, который замыкает цикл с первым атомом кислорода посредством водородной связи ($R(\text{H}\cdots\text{O}) \approx 2.2\text{--}2.4$ Å).

Сравнивая геометрические параметры кластеров **2** и **3**, отметим, что введение в систему дополнительного диполя в виде гидроксоиона может привести к изменению геометрических параметров исходного комплекса (ср. например, $R(\text{O}-\text{O})$,

табл. 1). Это, а также подтвержденный выше факт участия водородных связей в стабилизации должно указывать на значительную чувствительность подобного рода комплексов (геометрии, стабильности) к среде существования. Следовательно, именно растворитель должен определять возможность образования того или иного типа комплекса, той или иной конформации и его геометрические параметры, что и наблюдается на практике [1, 2].

Сравнение энергий кластеров типа **2** и **3** показывает, что одномостиковые супероксокомплексы должны быть более устойчивыми в сравнении с двухмостиковыми, так как двухмостиковый комплекс с жестким пятичленным циклом явно является напряженной структурой.

Для кластеров с минимальной энергией (**1а** (рис. 1а) и **3а** (рис. 2а)) проведен расчет силовых постоянных и частот нормальных колебаний. Для каждого из них получено 60 и 66 значений частот нормальных колебаний, интерпретация которых представлена в табл. 4¹ и 5² соответственно.

Анализ рассчитанных частот нормальных колебаний для супероксокомплексов платины показывает, что практически все они относятся к колебаниям, относящимся к взаимодействиям

¹ Для симметрии C_{2v} характер представления равен $\Gamma = 19A_1 + 11A_2 + 18B_1 + 12B_2$.

² Для симметрии C_{2h} характер представления равен $\Gamma = 19A_g + 15A_u + 14B_g + 18B_u$.

Таблица 2. Результаты квантово-химических расчетов для биядерных односторонних супероксокомплексов платины $[(\text{OH})_5\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)\text{Pt}(\text{OH})_5]^{3-}$ (3)

Конформация кластера*	$R(\text{Pt}-\mu\text{-O}_2^-)$, Å	$R(\text{Pt}-\text{акс. OH}^-)$, Å	$R(\text{Pt}-\text{OH}^-)$, Å	$R(\text{O}-\text{O})$, Å	Энергия кластера, а.е.
а	2.045	1.906	1.940	1.370	-1147.922
			1.940		
			1.960		
			1.960		
б	2.048	1.906	1.946	1.369	-1147.920
			1.946		
			1.955		
			1.955		
в	2.044	1.906	1.957	1.365	-1147.915
			1.942		
			1.951		
			1.951		
г	2.045	1.906	1.960	1.357	-1147.910
			1.960		
			1.944		
			1.944		
д	2.041	1.909	1.953	1.362	-1147.907
			1.947		
			1.951		
			1.951		
е	1.931	1.973	1.927	1.468	-1147.756
			1.927		
			1.915		
			1.915		

* Соответствует индексу конформации на рис. 2.

ОН⁻-лигандов с платиной. Единственным характеристичным колебанием, относящимся к O₂⁻-группировке, может быть валентное колебание $\nu(\text{O}-\text{O})$ (частоты 1463 и 1437 см⁻¹ для каждого кластера соответственно). Только оно находится в сравнительно изолированной от других колебаний области спектра (ближайшее колебание ниже по частоте примерно на 200 см⁻¹) и не может быть ошибочно интерпретировано.

Полученные методом *ab initio* силовые поля и частоты для рассмотренных кластеров должны быть завышенными по сравнению с экспериментальными данными за счет использования гармонического приближения и метода Хартри–Фока. Именно такая ситуация наблюдается при сравнении рассчитанных частот с экспериментальными

для кластера типа Pt(OH)₆²⁻ [6]. Применяя для супероксокомплексов полученную в [6] поправку порядка 15–20%, получаем для кластера типа **1а** $\nu(\text{O}-\text{O}) \approx 1240\text{--}1170$ см⁻¹, а для кластеров типа **3а** $\nu(\text{O}-\text{O}) \approx 1220\text{--}1150$ см⁻¹, что с учетом приближенности расчетов, а также влияния растворителя, окружения и лигандов удовлетворительно согласуется с данными, полученными экспериментально (1060 и 1020 см⁻¹, соответственно) в работе [4] для растворов супероксокомплексов платины.

Таким образом, данные квантово-химических расчетов в целом подтверждают возможность образования и устойчивость соединений типа биядерных супероксокомплексов платины(IV) различных типов и конформаций, хорошо согласуются с известными экспериментальными данными и пред-

Таблица 3. Результаты квантово-химических расчетов для биядерных односторонних супероксокомплексов платины $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)\text{Pt}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ (**4**)

Конформация кластера*	$R(\text{Pt}-\mu\text{-O}_2^-)$, Å	$R(\text{Pt}-\text{OH}_2)$, Å	$R(\text{Pt}-\text{OH}^-)$, Å	$R(\text{O}-\text{O})$, Å	Энергия кластера, а.е.
а	1.934	1.983	1.929	1.362	-1149.301
			1.929		
			1.936		
			1.936		
б	1.935	1.981	1.938	1.360	-1149.297
			1.929		
			1.931		
			1.931		
в	1.934	1.984	1.938	1.358	-1149.296
			1.938		
			1.929		
			1.929		
г	1.932	1.983	1.949	1.354	-1149.290
			1.949		
			1.919		
			1.919		
д	1.873	2.010	1.939	1.652	-1149.095
			1.929		
			1.932		
			1.932		

* Соответствует индексу конформации на рис. 3.

Таблица 4. Частоты нормальных колебаний биядерного двухстороннего супероксокомплекса платины $[(\text{OH})_4\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2-}$ (**1а**) (C_{2v} , $\Gamma = 19A_1 + 11A_2 + 18B_1 + 12B_2$)

ν , cm^{-1}	Симметрия	Тип	ν , cm^{-1}	Симметрия	Тип	ν , cm^{-1}	Симметрия	Тип
613.08	B_1	$\tau(\text{PtOH})$	287.29	B_1	$\delta(\text{OPtO})$	712.94	B_1	$\nu(\text{PtO})$
451.88	A_2	$\tau(\text{PtOH})$	303.74	B_2	$\delta(\text{OPtO})$	1127.85	A_2	$\delta(\text{PtOH})$
409.71	B_1	$\tau(\text{PtOH})$	315.49	B_1	$\tau(\text{PtOH})$	1131.66	B_1	$\delta(\text{PtOH})$
261.18	A_2	$\tau(\text{PtOH})$	320.32	A_2	$\tau(\text{PtOH})$	1131.74	B_1	$\delta(\text{PtOH})$
205.36	B_1	$\tau(\text{PtOH})$	338.59	A_1	$\delta(\text{PtOH})$	1177.06	A_1	$\delta(\text{PtOH})$
137.8	B_2	$\tau(\text{PtOH})$	343.61	B_1	$\text{tr}(\mu\text{-OH})$	1182.84	B_1	$\delta(\text{PtOH})$
43.95	A_2	rot	374.91	B_2	$\text{tr}(\text{OO})$	1185.82	A_1	$\delta(\text{PtOH})$
80.49	B_1		401.94	A_2	$\tau(\text{PtOH})$	1214.87	B_1	$\delta(\text{PtOH})$
126.35	A_1	$\tau(\text{PtOH})$	411.21	B_1	$\tau(\text{PtOH})$	1230.01	A_1	$\delta(\text{PtOH})$
138.57	A_1	$\tau(\text{PtOH})$	444.04	A_1	$\text{tr}(\text{OO})$	1263.88	B_1	$\delta(\text{PtOH})$
139.29	A_2		539.87	A_1	$\text{tr}(\mu\text{-OH})$	1462.88	A_1	$\nu(\text{OO})$
173.49	A_1	$\tau(\text{PtOH})$	625.38	B_2	rot(OO)	4026.73	B_1	$\nu(\text{OH})$
190.56	B_1	rot	638.40	A_2	$\nu(\text{PtO})$	4027.03	A_1	$\nu(\text{OH})$
238.77	B_2	$\text{tr}(\text{OO})$	639.68	B_1	rot(OO)	4027.94	A_1	$\nu(\text{OH})$
270.55	A_2	rot(OO)	656.78	B_2	$\nu(\text{PtO})$	4028.94	B_2	$\nu(\text{OH})$
275.12	B_1	$\tau(\text{PtOH})$	664.96	B_1	$\nu(\text{PtO})$	4029.89	B_1	$\nu(\text{OH})$
278.43	A_2	$\tau(\text{PtOH})$	665.89	A_1	$\nu(\text{PtO})$	4030.57	A_1	$\nu(\text{OH})$
280.01	B_1	$\tau(\text{PtOH})$	697.11	B_1	$\nu(\text{PtO})$	4045.07	B_1	$\nu(\text{OH})$
281.27	A_1	$\delta(\text{OPtO})$	698.48	A_1	$\nu(\text{PtO})$	4045.54	A_1	$\nu(\text{OH})$
286.65	A_1	$\delta(\text{OPtO})$	707.21	A_1	$\nu(\text{PtO})$	4141.73	A_1	$\nu(\text{OH})$

Таблица 5. Частоты нормальных колебаний биядерного одностороннего супероксокомплекса платины $[(\text{OH})_5\text{Pt}(\mu\text{-O}_2)\text{Pt}(\text{OH})_5]^{3-}$ (**3a**) (C_{2h} , $\Gamma = 19A_g + 15A_u + 14B_g + 18B_u$)

ν , cm^{-1}	Симметрия	Тип	ν , cm^{-1}	Симметрия	Тип	ν , cm^{-1}	Симметрия	Тип
24.52	A_u		295.62	A_u	$\tau(\text{PtOH})$	701.76	A_g	$\nu(\text{PtO})$
23.73	B_g		305.53	A_g	$\tau(\text{PtOH})$	1137.72	B_g	$\delta(\text{PtOH})$
22.16	A_u		318.19	B_g	$\tau(\text{PtOH})$	1140.07	A_u	$\delta(\text{PtOH})$
70.74	B_u		328.99	B_u	$\delta(\text{OPtO})$	1175.19	B_u	$\delta(\text{PtOH})$
89.96	A_g		336.40	A_u	$\tau(\text{PtOH})$	1183.60	A_g	$\delta(\text{PtOH})$
94.56	B_g	$\delta(\text{PtOH})$	345.56	B_u	$\tau(\text{PtOH})$	1198.49	B_u	$\delta(\text{PtOH})$
102.30	A_u	$\delta(\text{PtOH})$	345.69	A_g	$\tau(\text{PtOH})$	1200.56	A_u	$\delta(\text{PtOH})$
149.85	A_g		364.77	B_u	$\tau(\text{PtOH})$	1201.07	B_g	$\delta(\text{PtOH})$
157.43	A_u	$\delta(\text{PtOH})$	393.70	A_u	$\nu(\text{PtOH})$	1203.92	A_g	$\delta(\text{PtOH})$
159.77	B_g	$\delta(\text{PtOH})$	416.12	B_u	$\tau(\text{PtOH})$	1265.91	A_g	$\delta(\text{PtOH})$
220.64	B_g	$\tau(\text{PtOH})$	464.36	B_u	$\nu(\text{PtOO})$	1266.65	B_g	$\delta(\text{PtOH})$
254.51	A_g	$\tau(\text{PtOH})$	467.27	A_g	$\tau(\text{PtOH})$	1436.85	A_g	$\nu(\text{OO})$
256.43	B_u	$\tau(\text{PtOH})$	613.38	A_g	$\nu(\text{PtOO})$	4046.64	B_g	$\nu(\text{OH})$
257.81	B_g	$\tau(\text{PtOH})$	616.72	B_g	$\nu(\text{PtO})$	4047.00	A_u	$\nu(\text{OH})$
260.53	A_u	$\delta(\text{OPtO})$	623.47	B_u	$\nu(\text{PtO})$	4047.77	B_u	$\nu(\text{OH})$
272.14	B_u	$\delta(\text{OPtO})$	626.40	A_u	$\nu(\text{PtO})$	4048.36	A_g	$\nu(\text{OH})$
276.37	B_u	$\text{tr}(\text{OO})$	630.64	A_g	$\nu(\text{PtO})$	4050.43	A_g	$\nu(\text{OH})$
281.11	B_u	$\delta(\text{OPtO})$	649.21	B_g	$\nu(\text{PtO})$	4050.67	B_u	$\nu(\text{OH})$
281.16	A_u	$\delta(\text{OPtO})$	651.80	A_u	$\nu(\text{PtO})$	4053.99	B_g	$\nu(\text{OH})$
290.39	B_g		660.10	B_u	$\nu(\text{PtO})$	4054.00	A_u	$\nu(\text{OH})$
293.29	A_g	$\delta(\text{OPtO})$	660.62	A_g	$\nu(\text{PtO})$	4056.92	A_g	$\nu(\text{OH})$
294.02	B_u	$\delta(\text{OPtO})$	699.93	B_u	$\nu(\text{PtO})$	4057.12	B_u	$\nu(\text{OH})$

сказывают высокую чувствительность свойств подобного рода комплексов к внешним условиям.

Авторы выражают благодарность к.х.н. М.Л. Кузнецову за помощь и консультации в данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32990).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Езерская Н.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39. № 8. С. 1340.
2. Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Шундрин Л.А., Киселева И.Н. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 12. С. 2069.
3. Панкратов Д.А., Комозин П.Н., Киселев Ю.М. // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 10. С. 1694.
4. Панкратов Д.А., Соколов В.Б., Киселев Ю.М. // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 9. С. 1518.
5. Комозин П.Н., Панкратов Д.А., Киселев Ю.М. // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 12. С. 2080.
6. Панкратов Д.А., Дементьев А.И., Киселев Ю.М. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53. № 2.
7. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
8. Granovsky A.A. PC GAMESS. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
9. Schwerdtfeger P., Dolg M., Schwarz W.H.E. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 1762.
10. Kaupp M., von Schnering H.G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. P. 861.
11. Балищева Т.Г., Кононова М.А. // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 3. С. 456.
12. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr. 1969. V. 25B. P. 925.
13. Vaska L. // Account. Chem. Res. 1976. V. 9. P. 175.
14. Davies M.S., Hambley T.W. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5408.
15. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.