

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 541.49:546.923

ЧЕРКАШИНА НАТАЛЬЯ ВИКТОРОВНА

АЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ

(02.00.01 — Неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1986

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители — доктор химических наук, профессор **И. И. Моисеев**; кандидат химических наук **Р. И. Рудый**.

Официальные оппоненты — доктор химических наук, профессор **А. К. Молодкин**; кандидат химических наук, ст. науч. сотр. **Г. С. Муравейская**.

Ведущее предприятие — Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Защита состоится 24 сентября 1986 г. в 10 часов на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук (К 002.37.01) в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Адрес института: 117907, ГСП, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан 8 августа 1986 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета,
кандидат химических наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка методов синтеза соединений элементов в необычных состояниях окисления принадлежит к числу важнейших фундаментальных задач координационной химии. Ставшие доступными в последнее десятилетие диамагнитные (со связью металл - металл) комплексы платины(III) не только углубили наши представления о координационных возможностях этого элемента, но и открыли новые подходы к синтезу кластерных соединений, а также получению на их основе высокодисперсных материалов, катализаторов и т.д. Особый интерес в связи с этим представляют свободные от серы, галлоидов, фосфора соединения с такими кислородсодержащими лигандами, как алкил- или арилкарбоксилат-ионы, поскольку присутствие галогенов, халькогенов и др. в исходном комплексе часто осложняет технологию катализаторов.

Цель работы - поиск синтеза на основе комплексов платины(IV) ацетатных комплексов платины(III) и изучение свойств этих соединений.

Научная новизна. Впервые осуществлено восстановление комплекса платины(IV) до диамагнитного соединения платины(III) путем восстановления муравьиной кислотой $K_2Pt(OH)_6$ в твердой фазе. Получен новый комплекс платины(III) диакватетрагидроксоди(μ^2 -моноаквагидроксо)диплатина(III) $[Pt_2(\mu-H_3O_2)_2(OH)_4(H_2O)_2]_k$ (I). На основе комплекса I впервые синтезированы карбоксилатные кластеры платины(III) общей формулы $Pt_4(OOCR)_n(OH)_m(H_2O)_l$ ($R = CH_3, CF_3$, $n+m=12$), четырехъядерный остов которых сохраняется (данные EXAFS) при варьировании n и m .

Обнаружено, что моноаквагидроксид-ион $H_3O_2^{--}$ подобно сульфат- и фосфат-ионам способен обеспечивать стабильность диамагнитных соединений платины(III).

Обнаружена способность карбоксилатных четырехъядерных комплексов платины(III) восстанавливаться при действии нейтральных лигандов с образованием комплексов платины(II) (реакции с аминами, диметилсульфоксидом) или диамагнитных (со связью Pt-Pt) соединений платины(I) (реакции с диметилсульфоксидом).

Обнаружено замещение ацидолигандов в карбоксилатных комплексах платины(III) при взаимодействии с окислителями (H_2O_2 , Br_2 , Cl_2).

Практическая ценность. Разработанные методы синтеза комплексов платины(III), не содержащих серы, фосфора, галогенов могут быть использованы для приготовления кластерных катализаторов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на ежегодных научных конференциях ИОИХ АН СССР (1979, 1981г.г.), на I Всесоюзном семинаре по химии кластеров (Красноярск, 1979г.), на Всесоюзной конференции по химии кластеров (Одесса, 1985г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, постановки задачи, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы из 175 названий. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста и содержит 22 рисунка и 14 таблиц.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы, выбор объекта и цели исследования; кратко излагается структура работы.

В первой части литературного обзора обсуждаются возможные способы координации карбоксилатных групп с атомом платины, сопоставляются физико-химические характеристики соответствующих соединений и сведения об их строении.

Во второй части обзора рассматриваются известные примеры стабилизированного электронного состояния платины d^7 в различных моно- и биядерных комплексах платины(III).

Все описанные к началу работы биядерные соединения платины(III) получали исходя из соединений платины(II). Возможность получения диамагнитных соединений платины в состоянии окисления (+3) восстановлением комплексов платины(IV) практически не была изучена, хотя этот путь к соединениям платины(III) в случае успеха позволил бы избежать использования как крепких минеральных кислот, так и карбоксилатов серебра, ртути, таллия. Наконец, тенденция к образованию три- и тетрамеров, проявляющаяся в структурах ацетатных комплексов платины(II), позволяла надеяться на получение полиядерных соединений платины(III), весьма интересных в плане синтеза кластеров.

Изложенное послужило основанием для выбора в качестве предмета исследования восстановление гексагидроксоплатината(IV) калия с целью получения комплексов платины(III).

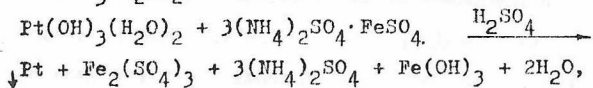
В экспериментальной части приведены методики синтеза исходных комплексов и характеристики реагентов, описаны методики синтезов новых соединений и их анализа. В качестве основных методов исследования использовали: химический, спектральные методы [ИК спектры ($100-4000 \text{ см}^{-1}$) получены на спектрофотометрах "UR-20", "Specord -75" FIS-3 фирмы "Hitachi"; рентгеноэлектронные спектры снимали на спектрометре VIBE -15^ж; электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре "Specord UV-VIS"; EXAFS спектры сняты на синхротронном излучении накопителя ВЭПП - 3^{жжж}], потенциометрическое титрование (рН-метр 340), оксидиметрию, электропроводность (OK-102/I, Будапешт), криоскопию и осмометрию.

Глава 4 содержит обсуждение результатов.

Осторожным восстановлением твердого $K_2Pt(OH)_6$ муравьиной

кислотой в ледяной CH_3COOH удалось получить соединение

$\text{Pt}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (табл.1). ИК спектр свидетельствует о существовании в этом соединении только групп OH^- и связи PtO : $\nu(\text{OH})$ 3200, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 1620, $\delta(\text{PtOH})$ 1055, $\nu(\text{PtO})$, по-видимому, 520 cm^{-1} . Согласно данным РЭС в полученном соединении имеются атомы Pt только одного типа. Довольно высокое значение Pt 4f_{7/2} (табл.2) можно отнести как к Pt(IV), так и Pt(III). Однако при реакции соли Мора с $\text{Pt}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ на каждый г-ат Pt расходуется 3 г-экв Fe^{2+} (табл.3)



свидетельствуя, что степень окисления Pt в полученном соединении равна +3. Диамагнетизм $\text{Pt}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ указывает на наличие связи Pt-Pt и необходимость, как минимум, удвоить формулу соединения. Поскольку во всех своих соединениях платина(III) имеет координационное число 6, можно ожидать, что каждый атом платины кроме связанной с ним связью Pt-Pt соседнего атома платины окружен пятью атомами O фрагмента $\text{Pt}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, расположенными в вершинах октаэдра. Полученное соединение не растворимо как в неполярных, так и в полярных средах. По-видимому, протоны координированных молекул H_2O не диссоциируют даже в водных растворах.

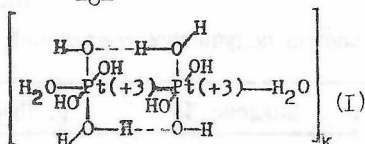
Анализ литературы указывает на наличие во всех известных комплексах Pt(III) мостиковых групп (SO_4^{2-} , депротонированные молекулы α -пиридона и др.), очевидно, существенно необходимых для стабилизации связи Pt(III)-Pt(III). В выделенном соединении роль мостиковой группы может играть группировка, состоящая из связанных водородной связью координированных иона OH^- и молекулы H_2O :

*Рентгеноэлектронные спектры (РЭС) получены И.В.Сальцем в лаборатории доктора химических наук В.И.Педерова, ИОНХ АН СССР.

**ЭКФС спектры сняты Д.И.Кочубеем в ИФ СО АН СССР.

Элементный состав полученных соединений

Соединения	Найдено, %:					Вычислено, %:				
	C	H	S	Hal	N Pt	C	H	S	Hal	N Pt
$[Pt(OAc)_3]_4$	18,95	2,43			52,59	19,14	2,40			52,41
$[Pt_2(H_2O)_2(OH)_4(H_2O)_2]_k$					68,87					69,14
$[Pt_4(OAc)_4(OH)_2]$	16,63	2,15			55,75	17,10	2,29			55,55
$[Pt_4(OAc)_4(H_2O)_2(OH)_6] \cdot 2H_2O$	8,05	2,44			62,99	7,84	2,46			63,72
$[Pt_4(OAc)_4(H_2O)_2(OH)_6]$	7,94	1,78			65,93	8,08	2,03			65,65
$[Pt(OAc)_2]_f$	17,03	2,42			56,86	17,52	2,20			56,92
$[Pt(OCCF_3)_2]_4 \cdot 8H_2O$	12,75				34,60	12,64				34,21
$[Pt_4(OCCF_3)_6(OCCF_3)_6]$	15,94				42,90	15,90				43,04
$[Pt(OAc)_2]_4$	15,12	1,85			61,95	15,34	1,92			62,29
$[Pt(OCCF_3)_2] \cdot 2H_2O$	10,30	3,95			42,07	10,51	4,03			42,68
$[Pt(OAc)(DMCO)(H_2O)]_2$	13,30	3,00	8,92		55,57	13,71	3,16	9,15		55,69
$[Pt(OAc)(DMCO)_2]_2(H_2O)$	16,90	3,50	16,13		47,51	17,18	3,84	15,29		46,51
$[Pt(OAc)_2(DMCO)(H_2O)]$	16,90	3,40	8,48		48,85	17,60	3,40	7,88		47,66
$[Pt(H_2O)_2(DMCO)_2]_2$	13,06	4,07	16,29		49,99	12,43	3,90	16,59		50,49
$[Pt(O-C_6H_4-C_6O_2)(DMCO)_2]$	19,61	2,44	10,33		33,18	20,11	2,02	10,73		32,66
					24,02			23,74		
$[Pt_4(OAc)_2(H_2O)_2(OH)_8] \cdot 4H_2O$	4,09	2,02			66,90	4,09	2,22			66,43
$[Pt_4(OAc)_4(H_2O)_2(OH)_6] \cdot 6H_2O$	8,10	2,50			60,87	7,41	2,79			60,19
$[Pt_4(OAc)_{10}Br_2]$	14,96	1,70	9,94		51,30	15,69	1,97	10,44		50,98
$[Pt_4(OAc)_4Br_2]$	5,65	0,90	39,07		47,04	5,80	0,73	38,60		47,13
$Pt_4(OAc)_4Br_2(OH)_6(H_2O)_4$	8,12	1,54	12,71		58,02	7,13	1,64	11,86		57,95
$[Pt(OAc)_2Cl]_2$	13,05	1,80	9,61		55,15	13,78	1,73	10,16		55,95
$[Pt(OAc)Cl(OH)]_2$	7,72	1,50	10,37		59,90	7,42	1,55	10,96		60,33
$[Pt(OAc)(CO)]_p$	15,30				62,57	15,49				62,90
$[Pt(OAc)(CO)]_p$	14,16				66,46	14,19				65,80
$[Pt(OAc)(CO)]_{1,5}^p$	13,46				69,70	12,77				69,15
$[Pt(OAc)_2(NH_3)_2] \cdot NH_3OH$	12,10	4,30	10,48		50,91	12,56	4,48	10,99		51,04
$[Pt(OAc)_2(An)]_2$	28,81	3,10	3,54		47,55	29,58	3,20	3,40		48,01
$[Pt(OAc)_2(An)]_2$	38,20	4,19	5,96		39,96	38,48	4,03	5,60		39,06
$[Pt(OAc)_2(An)_2] \cdot An$	43,90	4,17	6,99		33,55	44,59	4,59	7,09		32,92
$[Pt(OAc)_2(AnNO_2)]_2$			5,86		43,50			6,22		43,23
$[Pt(OAc)_2(AnNO_2)]_2(AnNO_2)_2$	31,95	3,02	10,37		34,00	32,61	3,42	9,50		33,10



Возможно, что протоны аксиальных молекул H_2O также используются для образования водородных (межмолекулярных) связей, обуславливая плохую растворимость соединения в воде и других растворителях. Об этом, в частности, свидетельствует рассмотрение ИК спектра соединения I, в котором не обнаружено поле свободных OH-групп, но имеется широкая полоса $\nu(\text{OH})$, типичная для гидроксильных групп и молекул воды, ассоциированных водородными связями. После публикации работы (п.3 в списке литературы), где сделан вывод о существовании мостикового аниона $\text{H}_3\text{O}_2^{2-}$, появившись сведения о комплексах Cr, Mo, W, в которых этот анион в качестве мостиковой группы идентифицирован методом рентгеноструктурного анализа. Краткий обзор этих работ, а также сведений о физико-химических свойствах и энергетике иона $\text{H}_3\text{O}_2^{2-}$ приведен в диссертации.

Растворенные в HOAc гидроксопроизводные платины(IV) восстанавливаются HCOOH, давая ацетат платины(II) (Stephenson T.A., 1965). По-видимому, остановить реакцию на стадии образования Pt(III) в наших опытах удалось, во-первых, благодаря проведению синтеза при недостатке восстановителя (HCOOH), и, во-вторых, вследствие осуществления восстановления в условиях, когда как исходное соединение платины(IV) ($\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$), так и первичный продукт его восстановления - комплекс платины(II) - остаются зафиксированными в матрице кристалла исходного соединения и успевают прореагировать между собой с образованием конечного наблюдаемого продукта.

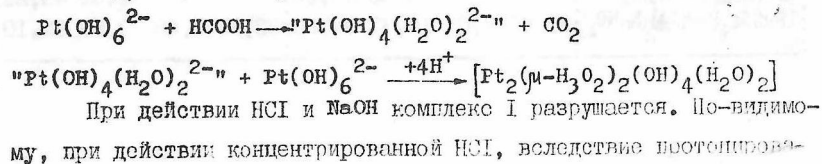
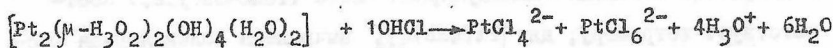


Таблица 2

Рентгеноэлектронные спектры соединений платины

Соединения	Энергия связи, эВ					
	Pt 4f	7/2	S 2p	C 1s	Br 3d	N 1s
$[Pt(OAc)_3]_4$	75,7					
$[Pt_4(OAc)_4(H_2O)_2(OH)_6] \cdot 2H_2O$	75,6					
$[Pt_2(H_2O)_2(OH)_4(H_2O)_2]_4$	76,0					
$[Pt(OAc)_2]_4$	74,0					
$[Pt(OAc)_2,5]_4$	74,5					(Pt неэквивалентна)
$[Pt(OOCCF_3)_3]_4 \cdot 8H_2O$	76,3					
$[Pt_4(OOCCF_3)_6(OOCCF_3)_6]$	76,3					
$[Pt(OOCCF_3)_2]_2 \cdot 2H_2O$	73,9					
$[Pt(OAc)(DMCO)(H_2O)]_2$	73,8	167,3				
$[Pt(OAc)(DMCO)_2]_2 \cdot H_2O$	73,6	167,3				
$[Pt(OAc)_2(DMCO)(H_2O)]$	74,1	167,3				
$[Pt(H_2O)(DMCO)_2]_2$	73,5	167,3				
$[Pt_4(OAc)_4(OH)_2]_2$	75,1					
$[Pt_4(OAc)_4Br_2]_2$	75,6		289,0	69,55		
$[Pt(OAc)_2(NH_3)_2] \cdot NH_4OH$	Pt эквивалентна					400,4
$[Pt(OAc)_2(Am)_2]$	73,1					400,2

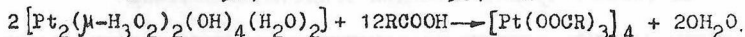
ния $H_3O_2^-$, разрушается этот мостиковый лиганд и не содержащие стабилизирующих лигандов атомы платины(III) диспропорционируют на платину(II) и платину(IV).



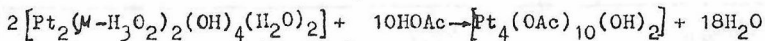
При действии NaOH, вероятно, происходит депротонирование координированных молекул H_2O , приводящее также к разрушению $H_3O_2^-$. В качестве конечного продукта получено соединение, состав которого колеблется между PtO и $Pt(OH)_2$.

Соединение I оказалось удобным исходным в синтезе карбоксилатов платины(III). Так, при действии карбоновых кислот $RCOON$ ($R = CH_3, CF_3$) на $[Pt_2(\mu-H_3O_2)_2(OH)_4(H_2O)_2]_k$ получены комплексы

платины(III) $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ (II), $[\text{Pt}(\text{OOC}\text{CF}_3)_4]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (III):

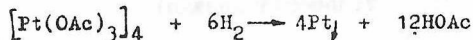


При меньшем времени реакции удается получить продукт неполного замещения OH-групп на RCOO $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_{10}(\text{OH})_2]$ (IV):



Опыты показали (табл.3), что на восстановление комплексов

II - IV солью Мора (оксидиметрия) на каждый грамм-атом платины расходуется 3 грамм-эквивалента Fe^{2+} или 1,5 моля H_2 :



Наблюдаемые в РЭС значения энергии связи электронов Pt $4f_{7/2}$ (табл.2) в согласии с литературными сведениями также можно отнести к комплексам платины(III), хотя следует отметить несколько завышенное значение Pt $4f_{7/2}$ для соединения III, что, видимо, обусловлено влиянием групп CF_3COO . Комплексы II - IV по данным РЭС содержат атомы Pt только одного типа.

Вывод о состоянии окисления платины поддерживает также сопоставление полярографических волн восстановления комплексов $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ (II) и $[\text{Pt}(\text{OAc})_2]_4$ (V). На восстановление II расходуется в 1,5 раза больше электронов, чем на восстановление V.

Комплекс $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ диамагнитен, наблюдаемая (осмометрия в хлористом метиле) молекулярная масса (1322 ± 39 у.е.) соответствует тетрамеру; для $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ вычислена молекулярная масса 1400 у.е. ИК спектр комплекса II указывает на наличие разнохарактерных, по-видимому, как мостиковых ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1570, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1450 cm^{-1}), так и концевых ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1630, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1300 cm^{-1}) ацетатных групп. ИК спектр комплекса IV характеризуется набором частот, относящихся к ацетатным группам и гидроксил-ионам. В ИК спектре комплекса III наблюдаются полосы поглощения трифтороацетатных ионов и молекул воды ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1713, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1400, $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ 1213, 1180, $\nu(\text{CC})$ 853, $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ 780, $\delta(\text{OCO})$ 733, $\delta(\text{CF}_3)$ 586,

Таблица 3

Восстановление комплексов платины солью Мора и водородом

Соединения	Навеска, г	Число г-ат Pt · 10 ⁵	Число г-ат в навеске Pt · 10 ⁵	Число г-экв соли Мора на восстанов. до Pt(0) на г-ат · 10 ⁵		Поглощено: H ₂ ммоль	Число ат. H на г-ат
				16,7	3,04		
[Pt(OAc) ₂] ₄	2,04	5,48	16,7	3,04	0,22	2,92	
[Pt(OAc) ₂] ₄	5,61	15,08	11,64	2,65			
[Pt(OAc) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₂] ₂ · 2H ₂ O	1,34	4,38	14,18	2,96			
[Pt ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₂] ₂	1,35	4,78	6,61	2,95			
[Pt(OOCC ₂ H ₅) ₂] ₂ · 3H ₂ O	1,28	2,24	12,85	3,12	0,30	3,2	
[Pt ₂ (OAc) ₄ (OH) ₂]	6,55	18,65	7,68	2,59	0,23	3,0	
[Pt ₄ (OAc) ₈ (H ₂ O) ₂ (OH) ₁₀] ₁ · 4H ₂ O	1,21	4,11	7,75	2,91	0,18	3,37	
[Pt ₂ (OAc) ₄ (H ₂ O) ₂ (OH) ₆] ₁ · 6H ₂ O	0,96	2,96			0,23	3,30	
[Pt ₂ (OAc) ₄ (H ₂ O) ₂ (OH) ₆] ₁ · 6H ₂ O	4,85	14,96			0,145	3,83	
[Pt ₂ (OAc) ₄ (H ₂ O) ₂ (OH) ₆] ₁ · 6H ₂ O	1,02	2,66			0,058	1,31	
[Pt ₂ (OAc) ₄ (OH) ₂]	4,24	11,12			0,10	2,03	
[Pt ₂ (OAc) ₄ (OH) ₂ Br ₂] ₁ · 4H ₂ O	4,67	13,83			0,066	1,12	
[Pt ₂ (OAc) ₄ (OH) ₂ Br ₂]	2,61	7,59			0,18	1,92	
[Pt(OAc) ₂ (OH) ₂]	3,57	8,86					
[Pt(H ₂ O) ₂ (DMCO) ₂] ₂	4,03	9,84					
[Pt(OAc) ₂ (DMCO)(H ₂ O)]	4,94	11,77					
[Pt(OAc) ₂ (DMCO) ₂] ₂ · H ₂ O	5,82	13,68					
[Pt(OAc) ₂] ₄							

$\nu_{\text{O}_2}(\text{PtO})$ (*) 520, 355, $\nu_{\text{S}}(\text{PtO})$ (*) 250 (* - предположительно),
 $\nu(\text{OH})$ 3550, 3450, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ 1608 cm^{-1}). Комплекс II является слабым электролитом.

Синтезированные нами комплексы платины(III) II и IV достаточно устойчивы. В водном растворе они гидролизуются без изменения степени окисления центрального атома (табл. 2, 3) с образованием комплексов $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VI) и $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6]$ (VII). Комплекс VI, так же как и II, является слабым электролитом. В ИК спектрах комплексов VI и VII, как и в спектре IV, имеются частоты колебаний ацетатных групп и гидроксил-ионов.

Монокристаллов синтезированных соединений получить не удалось. Однако, некоторые межатомные расстояния были получены методом EXAFS, который впервые в данной работе использован для изучения комплексов платины(III).

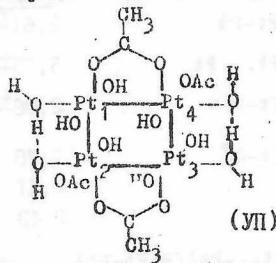
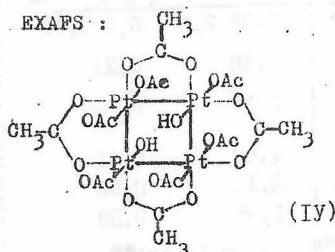
Единственное кратчайшее расстояние Pt-Pt 2,61 Å в комплексе IV (табл. 4) и следующее за ним несвязывающее расстояние 3,73 Å хорошо согласуются с молекулярной моделью, согласно которой атомы платины расположены в углах квадрата со сторонами 2,61 Å и диагональю 3,73 Å. С этим хорошо согласуется оцененное из EXAFS спектров отношение числа атомов кислорода (N_{O}) к числу атомов платины (N_{Pt}) в координационной сфере выбранного атома платины $(\text{Pt}_1) N_{\text{O}}/N_{\text{Pt}} \sim 2$ ($N = R^2 I$, где I - интенсивность соответствующего пика).

В комплексе VII наблюдаются 2 значения коротких расстояний Pt-Pt 2,36 и 2,6 Å и одно "длинное" расстояние Pt...Pt 3,48 Å. Последнее значение хорошо согласуется с величиной диагонали в прямоугольнике со сторонами 2,36 и 2,6 (вычисленное значение приведено в табл.4 в скобках). Два коротких расстояния, очевид-

но, отвечают двум типам мостиковых групп: атомы платины 2, 3 и 1, 4 связаны ацетатными мостиками, а атомы платины 1, 2 и 3, 4 связаны мостиковыми лигандами H_3O_2^- .

Таким образом, выводы о молекулярном строении

$[\text{Pt}_4(\text{OAc})_{10}(\text{OH})_2]$ (IV) и $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6]$ (V), полученные на основании анализа данных по химическим свойствам, РЭС, молекулярным массам, ИК спектрам хорошо согласуются с данными метода EXAFS:



Найденное методом EXAFS для комплекса IV (табл.4) кратчайшее значение межатомного расстояния Pt(III) -Pt(III) хорошо согласуется с длинами связей в других комплексах платины(III), исследованных методом рентгеноструктурного анализа.

Необычно короткое расстояние Pt-Pt в прямоугольном каркасе соединения V, равное 2,36 Å, по-видимому, обусловлено расстоянием между атомами O в координированном ионе H_3O_2^- , содержащем водородную связь.

Из проведенного в диссертации (раздел 4.4) анализа межатомных расстояний O...O, наблюдающихся как для свободного, так и для координированного иона H_3O_2^- следует, что обнаруженное в наших соединениях расстояние укладывается в интервал для известных межатомных расстояний O...O в координированном ионе и заметно больше расстояния O...O в некоординированном.

Соединения $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ (II), $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_{10}(\text{OH})_2]$ (IV), а также полученные в результате гидролиза комплексы

Таблица 4

Межатомные расстояния в соединениях платины(III)
по данным EXAFS

	R, Å	I	R, Å	I, отн. ед.
<u>Комплексы:</u> $[Pt_4(OAc)_4(OH)_2]$ $[Pt_4(OAc)_4(H_2O)_2(OH)_6]$				
Pt-Pt	$2,61 \pm 0,01$	0,29	2,36 2,6	0,5 0,44
Pt...Pt	$3,73 \pm 0,02$	0,17	3,48	0,21
Pt-O	$2,06 \pm 0,02$	1,0	2,10	0,99
Pt-O ^{ак}	1,78	0,32	1,62	0,41
	2,11	0,94	2,11	0,98
	2,43	0,16	2,35	0,39
R(Pt...Pt)/R(Pt-Pt)	1,429 (1,414) ^{ак}		1,47 (1,48) ^{ак} 1,33 (1,35) ^{ак}	

^{ак}Разложение наблюдаемого пика на составляющие.
^{ак}Значения в скобках - результат вычисления для идеальной геометрической модели.

$[Pt_4(OAc)_4(H_2O)_2(OH)_6] \cdot 2H_2O$ (VI), $[Pt_4(OAc)_4(H_2O)_2(OH)_6]$ (У), по-видимому, можно рассматривать как соединения одного ряда $Pt_4(OAc)_n(OH)_m(H_2O)_l$ при $n+m=12$, в котором один член отличается от другого числом ацидлитандов данной природы при сохраняющемся во всем ряду числе атомов платины в металлическом каркасе кластера. Общие черты молекулярных структур тетраэдрических комплексов платины(III) проявляются также в электронных спектрах поглощения (ЭСП) комплексов II, LF, VI, У, в спектрах которых наблюдается полоса поглощения при 26000 и 19000-20000 см⁻¹.

Помимо семейства ацидных проановидных платины(III) вида $Pt_4(OAc)_n(OH)_m(H_2O)_l$ ($n+m=12$) были получены также продукты более глубокого восстановления исходного комплекса платины(LV). Так,

взаимодействие $K_2Pt(OH)_6$ с избытком $HCOOH$ в среде $HOAc$ приводит к восстановлению $Pt(IV)$ вплоть до $Pt(0)$. При мольном соотношении исходных компонентов $HCOOH:K_2Pt(OH)_6 = 0,7:1$ восстановление $K_2Pt(OH)_6$ приводит к комплексам состава $Pt(OAc)_n$. Где $n = 2, 3 + 2, 5$ (VIII). Реакции же между эквимолярными количествами $K_2Pt(OH)_6$ и $HCOOH$ в среде CH_3COOH и CF_3COOH приводят к $[Pt(OOCF_3)_3]_2 \cdot 2H_2O$ (IX) и известному $[Pt(OAc)_2]_4$ (Y) (Wright D.1970).

В результате неполного обмена лигандов при взаимодействии ацетата платины(III) с трифторуксусной кислотой был получен комплекс платины(III) $[Pt_4(OOCCH_3)_6(OOCF_3)_6]$ (X), содержащий одновременно, как OAc^- , так и OAc_F^- ионы, о совместном присутствии которых в комплексе свидетельствует ИК спектр комплекса: $\nu_{as}(COO)$ 1713, $\nu_{as}(COO)$ 1550, $\nu_s(COO)$ 1450, $\nu_{as}(CH_3)$ 1420, $\nu_s(CH_3)$ 1350, $\nu_{as}(CF_3)$ 1180, 1153, $\delta_s(HCC)$ 1073, $\nu_{as}(HCC)$ 1040, $\nu(CO)$ 953, 853, $\nu_s(CF_3)$ 780, $\nu(CO)$ 733, $\nu(CF_3)$ 520, $\nu_{as}(PtO)^{\equiv}$ 342, $\nu_s(PtO)^{\equiv}$ 252 cm^{-1} (непредположительно). Спектры РЭС свидетельствуют о том, что все атомы Pt в этом соединении эквивалентны, причем наблюдаемая энергия связи электронов ($Pt 4f_{7/2}$ 76,3 эВ) отличается от энергии связи для комплекса $[Pt(OAc)_3]_4$ и идентична со значением $Pt 4f_{7/2}$ для $[Pt(OOCF_3)_3]_4 \cdot 8H_2O$.

В области 50000-14000 cm^{-1} в спектрах комплексов II, III, VIII наблюдаются не только полосы общие для всех 3-х сопоставляемых соединений (вблизи 20000 cm^{-1}), но и полосы, характерные для каждого из них (перегиб при 17500 для II, максимум при 41500 и 37500 и перегиб при 32500 cm^{-1} для III). Причем спектр VIII не является суперпозицией спектров II и III, свидетельствуя, что VIII представляет собой индивидуальное соединение, не диссоциирующее в растворе на II и III. Комплекс $[Pt(OAc)_2,5]_1$ (VIII), содержащий одновременно атомы Pt(II) и Pt(III), представляет собой первый пример "семивалентного" соединения Pt, не содержащего арилкарбонных

выделен количественно исходный комплекс; т.е. У1 выполняет функции катализатора разложения H_2O_2 .

Таким образом, исследуемые комплексы платины(III), подобно сульфату платины(III) (Г.С.Муравейская, Р.Н.Шелоков и др., 1981) не изменяют своей степени окисления при действии H_2O_2 :

Исследование реакций П, У1 с другим окислителем — бромом также привело к неожиданным результатам. Так, при действии паров брома на комплексы $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ и $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в зависимости от времени реакции) получены комплексы $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_{10}\text{Br}_2]$ (XIII) или $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4\text{Br}_8]$ (XIV) и $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4\text{Br}_2(\text{OH})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XV), охарактеризованные методами элементного анализа (табл.1), РЭС (табл.2), оксидиметрии (табл.3):

Таким образом, хотя элементарный бром в ходе реакции восстанавливается до бромид-иона, тем не менее степень окисления платины в конечном продукте сохраняется прежней. Возможно, что наблюдаемый необычный ход реакции с окислителями обязан неустойчивости вероятных первых продуктов окисления ацетатных комплексов платины(IV) типа $\text{Pt}(\text{OAc})_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{NaI}^-, \text{OH}^-$). Такие соединения должны легко гомолитически расщеплять связь Pt—OAc с образованием короткоживущих комплексов платины(III) типа $\text{Pt}(\text{OAc})_2\text{X}$, димеризация которых, по-видимому, приводит к конечному продукту.

Действие избытка Br_2 (взаимодействие П или У1 с жидким Br_2) приводит в конечном итоге к полному замещению ацетатных лигандов на атомы брома и образованию, вероятно, смеси соединений, состав которой близок к PtBr_4 (по данным РЭС атомы Pt неэквивалентны, средняя степень окисления близка к +4).

Взаимодействие суспензии П в бензоле с Cl_2 приводит к комплексу $[\text{Pt}(\text{OAc})_2\text{Cl}]_2$ (XVI), молекулярная масса которого 652 ± 45 (осмометрия в ацетоне) соответствует димеру (для димера вычисленная молекулярная масса = 697 у.е.). Хлорирование водно-

го раствора II приводит к смеси комплексов платины(IV) среднего состава $Pt(OAc)_2Cl_{0,5}(OH)_{1,5}$ или $Pt(OAc)_{1,5}Cl(OH)_{1,5}$ в зависимости от времени реакции. При действии Cl_2 на водный раствор комплекса $[Pt_4(OAc)_4(N_3O_2)_2(OH)_6] \cdot 2H_2O$ получен моноядерный комплекс $[Pt(OAc)Cl(OH)_2](XUP)$. Измерения молекулярных масс (криоскопия в воде) показывают, что образующиеся соединения преимущественно мономерны. Так, для $Pt(OAc)_2Cl_{0,5}(OH)_{1,5}$ получено значение молекулярной массы 373 ± 35 , вычислено для моноядерного соединения с тем же составом 356 у.е. Электропроводность водных растворов полученных продуктов указывает, что образующиеся комплексы являются почти столь же слабыми электролитами, как и $[Pt(OAc)_3]_4$. Однако аномальная для соединений платины(IV) окраска этих соединений (красно-коричневая) указывает на то, что в твердом состоянии эти соединения существуют скорее всего в форме полимеров, распадающихся на мономеры только при растворении в воде.

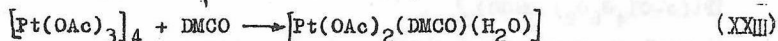
В отличие от окислителей, в реакциях с которыми сохраняется прежняя степень окисления, действие восстановителей приводит во всех случаях к понижению степени окисления Pt. Так, действие водорода или CO в среде HOAc на комплекс $[Pt(OOCR)_3]_4$ ($R = CH_3, CF_3$), $[Pt_4(OAc)_4(N_3O_2)_2(OH)_6] \cdot 2H_2O$ приводит к образованию платинового зеркала. Однако более мягкое восстановление комплекса CO во влажном хлороформе сопровождается лишь частичным образованием металла, наряду с которым получают карбонил-ацетатные комплексы платины в формальной степени окисления +I:

$$1/4 [Pt(OAc)_3]_4 + (g+1)CO \rightarrow 1/p [Pt(OAc)(CO)_g]_p + 2HOAc + CO_2,$$

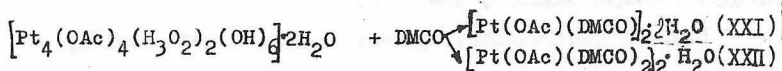
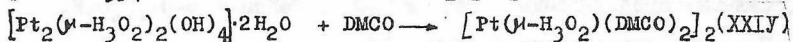
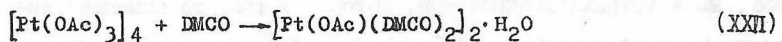
где $g = I (XUШ)$, $I,5 (XIX)$, $2 (XX)$. В ИК спектрах выделенных соединений обнаружены частоты, принадлежащие карбонильным (νCO 2060, 1875 cm^{-1}), а также ацетатным группам.

Действие диметилсульфоксида на карбоксилатные комплексы

платины(III) в зависимости от условий реакции приводит к понижению окислительного состояния центрального атома до +2

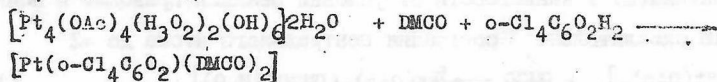
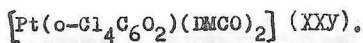


или +I (табл. I-3)



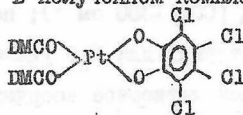
Из анализа РЭС и ИК спектров следует, что координация ДМСО с платиной во всех синтезированных соединениях осуществляется через атом серы (энергия связи электронов в $2p = 167,3$ эв, частота $\nu(\text{SO})$ 1130 см^{-1} ИК спектров значительно повышена по сравнению с наблюдаемой для свободного ДМСО). В ИК спектре XXIII, как и следовало ожидать для мономерного соединения (молекулярная масса, измеренная методом криоскопии в воде, равна 340 ± 24 , вычисленная молекулярная масса [для $\text{Pt}(\text{OAc})_2(\text{DMCO})(\text{H}_2\text{O})$] = 409 у.е.), обнаружены частоты валентных колебаний ацетатных групп ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1620 , $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1300 см^{-1}); наличие частот при ν 3450 , 1610 см^{-1} , характерных для H_2O указывает на присутствие молекул H_2O , занимающей четвертое координационное место в плоском мономерном комплексе платины(II). ИК спектры комплексов XXII и XXIII согласуются с наличием молекул H_2O (3400 , 1600 см^{-1}) и ацетатных групп ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1520 , $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1420 см^{-1}). В ИК спектре комплекса XXIV присутствуют частоты 3400 , 1670 см^{-1} , обусловленные колебаниями OH-групп и молекул H_2O . Изучение электропроводности водных растворов комплексов с ДМСО показало, что эти соединения являются слабыми электролитами.

При взаимодействии $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с орто-тетрахлоргидрохиноном в среде ДМСО получен первый комплекс платины(II), содержащий одновременно тетрахлоркатолатный лиганд и ДМСО



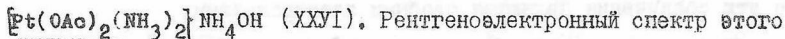
В этой реакции восстановителем может выступать не только DMCO, но и тетраклоргидрохинон, который к тому же замещает вытесняемые ацидолиганды - OAc⁻ и H₃O₂⁻. Реакция o-Cl₄C₆O₂H₂ с II идет гораздо труднее, чем с IV.

Согласно рентгеноструктурному анализу[№], выполненному на монокристалле XXV, основу кристаллической решетки XXV составляют изолированные мономерные молекулы с квадратной координацией центрального атома. Атом платины отклонен от координационной плоскости всего на 0,041 Å. Диметилсульфоксидные группы присоединены к платине через атом серы (Pt-S 2,232 Å), лиганд o-Cl₄C₆O₂²⁻ - через оба атома кислорода (Pt-O 2,006 Å) с образованием пятичленного металлоцикла. Основные расстояния металлоцикла (C-O_{ср.} 1,332 Å, C-C 1,421 Å), плоско-квадратная координация металла, типичная для платины(II), однозначно свидетельствуют, что лиганд o-Cl₄C₆O₂²⁻ в полученном комплексе находится в катехолатной форме.



Изучение взаимодействия тетраэдрических комплексов платины(III) с некоторыми аминами (аммиаком, анилином, п-нитроанилином на воздухе) показало, что склонность комплексов II, III к восстановлению проявилась и в реакциях с этими лигандами.

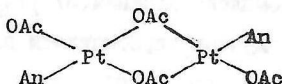
Действие водного аммиака на комплекс II приводит к образованию растворимого в воде комплекса платины(II)



[№]Рентгеноструктурный анализ выполнен Т.С.Ходашовой и М.А.Пондай-Копицем (ИОНХ АН СССР).

комплекса указывает на наличие координированных молекул аммиака (ν_{18} 400,4 эв); атомы N эквивалентны, наблюдаемая энергия связи электронов Pt $4f_{7/2}$ 74,2 эв соответствует состоянию окисления +2.

При реакциях II с анилином (An) в зависимости от исходного мольного соотношения Pt : an получены комплексы $[Pt(OAc)_2(An)]_2$ (XXVII), $[Pt(OAc)_2(An)_2]$ (XXVIII), $[Pt(OAc)_2(An)_2] \cdot An$ (XXIX). В процессе взаимодействия ацетата платины(III) с An центральный атом повышает степень окисления до +2 (табл. 2). Энергия связи электронов ν_{18} 400,2 эв указывает на координацию An через атом азота аминогруппы. ИК спектры XXIX и XXVIII содержат колебательные частоты ацетатных групп ($\nu_{as}(COO)$ 1600, $\nu_s(COO)$ 13200 cm^{-1}). В отличие от соединений XXIX и XXVIII, в ИК спектре XXVII кроме полос концевых OAc-групп ($\nu_{as}(COO)$ 1600 cm^{-1}) имеются также и полосы поглощения, по-видимому, мостиковых OAc-групп ($\nu_{as}(COO)$ 1560 cm^{-1}). Поэтому XXVII в отличие от мономерных XXVIII и XXIX, вероятно, представляет собой димер:



Вследствие координации атома N анилина и вызванного этим искажения взаимодействия неподеленной пары электронов аминогруппы с ароматическим кольцом, частота $\nu(CN)$ анилина (1285 cm^{-1}) снижается при координации до $\nu(CN)$ 1200 cm^{-1} . Отметим, что в спектре комплекса $[Pt(OAc)_2(An)_2] \cdot An$ кроме полосы при ν 1200 имеется и полоса при ν 1285 cm^{-1} , которую следует отнести к некоординированной молекуле An.

Аналогично анилину с ацетатом платины(III) реагирует п-нитроанилин (NO_2An), в реакциях с которым получены комплексы платины(II): $[Pt(OAc)_2(AnNO_2)]_2$ (XXX), $[Pt(OAc)_2(AnNO_2)]_2 \cdot 2(AnNO_2)$ (XXXI). ИК спектр комплекса XXX указывает на координацию $AnNO_2$

с платиной через азот аминогруппы: $\nu(\text{CN})$ 1220, $\nu(\text{NH})$ 3400, 3220 cm^{-1} . (В свободном AlNO_2 : $\nu(\text{CN})$ 1320, $\nu(\text{NH})$ 3350, $\delta(\text{NH}_2)$ 1625 cm^{-1}) Кроме того, отмечено наличие разнохарактерных, по-видимому, как концевых, так и мостиковых ОАс-групп ($\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$ 1590 и $\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$ 1540 cm^{-1}). В отличие от соединения XXX, в ИК спектре комплекса XXXI кроме частот координированного нитроанилина ($\nu(\text{CN})$ 1220, $\nu(\text{NH})$ 3400, 3220 cm^{-1}), имеются и частоты некоординированного ("кристаллизационного") нитроанилина ($\nu(\text{NH})$ 3370, $\nu(\text{CN})$ 1320, $\delta(\text{NH}_2)$ 1625 cm^{-1}). Таким образом, ИК спектры указывают, что соединения XXX и XXXI построены аналогично димерному комплексу XXIX, содержащему анилин.

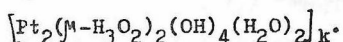
ВЫВОДЫ

1. С целью разработки путей синтеза соединений платины в необычном состоянии окисления (+3) на основе комплексов платины(IV) исследовано восстановление твердого $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ муравьиной кислотой в среде ледяной CH_3COOH . Впервые синтезирован аквагидроксокомплекс платины(III) $[\text{Pt}_2(\mu\text{-H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{K}}$ и на его основе получены карбоксилаты платины(III) общей формулы

$\text{Pt}_4(\text{OOCR})_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_l$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{CF}_3, n+m=12$). Изучена реакционная способность этих соединений по отношению к окислителям и восстановителям, диметилсульфоксиду, карбоновым кислотам, азотсодержащим основаниям. Всего синтезировано 30 новых соединений, охарактеризованных методами элементного анализа, рентгеноэлектронной спектроскопии, магнитной восприимчивости, оксидиметрии, колебательной спектроскопии, полярографического восстановления, электропроводности, электронных спектров поглощения, измерения молекулярных масс (осмометрия и криоскопия).

2. Показано, что мягкое восстановление твердого гексагидроксоплатината(IV) калия муравьиной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты при мольном отношении $\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6/\text{HCOOH}=1/0,5$

позволяет осуществить превращение комплекса платины(IV) в диамагнитное (со связью Pt-Pt) соединение платины(III). Методом твердофазного восстановления гексагидроксоплатината(IV) калия муравьиной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты впервые получено аквагидроксопроизводное платины(III)



3. При действии карбоновых кислот на

$[\text{Pt}_2(\mu\text{-H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_{\text{K}}$ впервые синтезированы карбоксилатные производные платины(III) $[\text{Pt}(\text{OOC}\text{CF}_3)_3]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$,

$[\text{Pt}_4(\text{OAc})_{10}(\text{OH})_2]$. При гидролизе 2-х последних соединений получены аквагидроксоацетатные комплексы платины(III)

$[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6]$. В результате частичного замещения ацетатных лигандов при сольволизе

$[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ в среде трифторуксусной кислоты получен комплекс платины(III), содержащий одновременно трифторацетатный и ацетатный лиганды, $[\text{Pt}_4(\text{OOC}\text{CH}_3)_6(\text{OOC}\text{CF}_3)_6]$.

4. Методом EXAFS обнаружены в молекуле $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_{10}(\text{OH})_2]$ два кратчайших расстояния платина...платина (2,61 и 3,78 Å), что отвечает расположению 4-х атомов платины металлоостова

$[\text{Pt}_4(\text{OAc})_{10}(\text{OH})_2]$ в углах квадрата со стороной 2,61 Å и диагональю 3,78 Å. Для $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6]$ найдены два связывающих расстояния платина-платина (2,6 и 2,36 Å) и одно минимальное несвязывающее (3,48 Å), что отвечает расположению атомов платины металлоостова в углах прямоугольника со сторонами 2,36 Å (мостиковые группы H_3O_2^-) и 2,6 Å (мостиковые группы OAc^-) и диагональю 3,48 Å.

5. Установлено, что при мягком действии окислителей (H_2O_2 , пары Br_2 , Cl_2) на твердые $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ происходит лишь частичное замещение ацетатных групп без изменения степени окисления центрального атома, о чем свиде-

тельствуют как данные рентгеноэлектронной спектроскопии, так и результаты оксидиметрического анализа. При действии Cl_2 на водные растворы комплексов $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ и $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ или жидкого Br_2 на твердые комплексы происходит окисление последних с разрушением тетрамерного металлоостова с образованием моноядерных комплексов платины(IV).

6. Обнаружена способность диметилсульфоксида восстанавливать комплексы платины(III) с образованием в зависимости от избытка восстановителя соединений платины(II) и платины(I), содержащих диметилсульфоксид, координированный при атоме платины через атом серы.

7. При реакции орто-тетраклоргидрохинона с комплексом платины(III) $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_4(\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ в среде диметилсульфоксида впервые получен моноядерный плоский, диметилсульфоксидный комплекс платины(II) с бидентатным орто-тетраклоркатехолатным лигандом $\text{Pt}(\text{o}-\text{Cl}_4\text{C}_6\text{O}_2)(\text{DMCO})_2$; охарактеризованный методом рентгенструктурного анализа.

8. Установлено, что при взаимодействии $[\text{Pt}(\text{OAc})_3]_4$ с азотсодержащими основаниями (аммиаком, анилином, п-нитроанилином) происходит восстановление центрального атома с образованием соединений платины(II), охарактеризованных данными элементного анализа, рентгеноэлектронной спектроскопии, колебательной спектроскопии, электронных спектров поглощения.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Рудый Р.И., Черкашина Н.В., Мазо Г.Я., Моисеев И.И. Ацетат платины(III). - Изв. АН СССР, сер. хим. 1978, № 9, с. 2188.

2. Рудый Р.И., Черкашина Н.В., Мазо Г.Я., Салынь Я.В., Моисеев И.И. Ацетат платины(III). - Изв. АН СССР, сер. хим. 1980, № 4, с. 754-758.

3. Моисеев И.И., Рудый Р.И., Черкашина Н.В., Мазо Г.Я., Салынь Я.В. Новые оксосоединения платины и синтезы на их основе.- Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 3, с. 624-628.

4. Моисеев И.И., Рудый Р.И., Черкашина Н.В., Мазо Г.Я., Салынь Я.В. Синтез и исследование карбоксилатов Pt(III). - Тез. докл. XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.- Баку, 1981, т. I, с. 411.

5. Рудый Р.И., Черкашина Н.В., Салынь Я.В., Моисеев И.И. Реакции комплексов платины(III) с диметилсульфоксидом.- Изв. АН СССР, сер. хим. 1983, № 8, с. 1866-1871.

6. Рудый Р.И., Черкашина Н.В., Ходашова Т.С., Моисеев И.И., Порай-Кошиц М.А. Бис-(диметилсульфоксид)тетрахлоркateхoлатплатина(II).- Коорд. химия, 1984, т. 10, № 2, с. 280.

7. Ходашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Рудый Р.И., Черкашина Н.В., Моисеев И.И. Рентгеноструктурное исследование бис-(диметилсульфоксид)тетрахлоркateхoлата платины(2+).- Коорд. химия, 1984, т. 10, № 6, с. 850-853.

8. Кочубей Д.И., Козлов М.А., Черкашина Н.В., Рудый Р.И., Замараев К.И., Моисеев И.И. Молекулярная структура гидроксоацетатов платины(III) по данным EXAFS спектров.- Коорд. химия, 1985, т. 11, № 6, с. 846-850.

9. Моисеев И.И., Черкашина Н.В., Рудый Р.И. Моноакватгидроксид-ион NONH^- - новый мостиковый лиганд.- Коорд. химия, 1986, т. 12, № 5, с. 584-595.

Черкашина