

Фотолиз комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в замороженной метанольной матрице

Е. М. Глебов,^{a*} В. Ф. Плюснин,^a А. Б. Венедиктов,^b С. В. Корнев^b

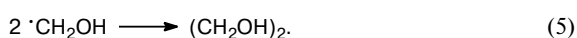
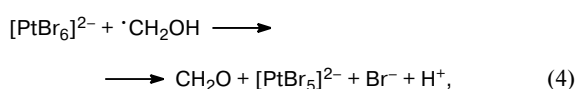
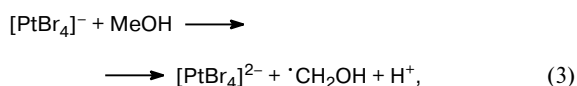
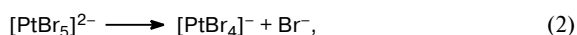
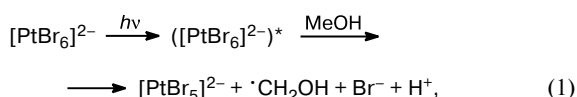
^aИнститут химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.
Факс: (383 2) 34 2350. E-mail: glebov@ns.kinetics.nsc.ru

^bИнститут неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3.
Факс: (383 2) 34 4489. E-mail: korenev@che.nsk.su

Методами низкотемпературной спектрофотометрии и ЭПР исследована фотохимия комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в замороженной метанольной матрице (77 К). Основным продуктом фотолиза является комплекс $[\text{PtBr}_4]^{2-}$. Предложен механизм двухэлектронного восстановления Pt^{IV} , первичным процессом в котором является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом исходный комплекс с образованием промежуточного радикального комплекса $[\text{PtBr}_6]^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Перенос второго электрона в радикальном комплексе приводит к конечным продуктам реакции.

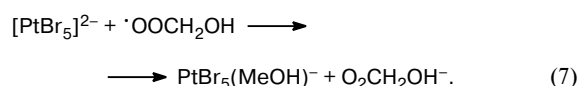
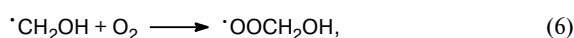
Ключевые слова: фотохимия, галогенидные комплексы платины(IV), замороженные спиртовые матрицы, оптические спектры поглощения, спектроскопия ЭПР.

Галогенидные комплексы Pt^{IV} демонстрируют высокую фотохимическую активность¹. Фотохимия комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ изучена стационарными методами как в водных растворах^{2–7}, так и в органических растворителях и замороженных матрицах^{8–10}. Установлено¹, что основным фотохимическим процессом в водной среде является фотоакватация с квантовым выходом 0.4. В ацетонитриле также происходит фото-замещение иона Br^- на молекулу растворителя⁸. В спиртовых растворах процесс более сложен и зависит от содержания растворенного кислорода. Конечный продукт фотолиза в дезаэрированном метанольном растворе — комплекс $\text{Pt}^{\text{II}}-[\text{PtBr}_4]^{2-}$, который образуется за счет реакций промежуточных комплексов Pt^{III} и гидроксиметильного радикала:



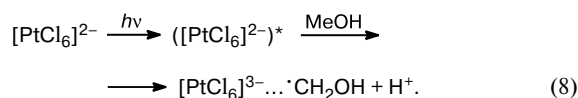
В растворах, содержащих растворенный кислород, изменяются механизм и природа конечного продукта фотолиза⁹. Вместо фотовосстановления $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ ини-

цируется процесс фотосольватации, конечным продуктом которой является комплекс $\text{PtBr}_5(\text{MeOH})^-$. Предполагают, что это соединение образуется в результате окисления промежуточного комплекса Pt^{III} пероксидным радикалом



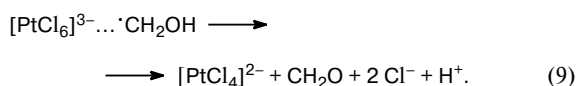
Механизм, включающий реакции (1)–(7), подтвержден регистрацией радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ методом ЭПР при фотолизе комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в низкотемпературной метанольной матрице (77 К)¹⁰. Однако результаты этой работы¹⁰ носят качественный характер, поскольку выход радикалов по отношению к количеству фотовосстановленных комплексов не измеряли и не ясно, образуются ли радикалы только при фотолизе комплекса платины.

С помощью лазерного наносекундного импульсного фотолиза исследован^{11–13} механизм фотовосстановления комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в жидких и замороженных спиртовых растворах. Показано¹¹, что первичный фотопроект переноса электрона с молекулы растворителя приводит к образованию комплекса радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ с промежуточным комплексом платины(III)

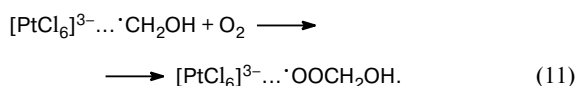


Радикальные комплексы $[\text{PtCl}_6]^{3-} \dots \text{R} \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ не стабильны даже при 77 К. Перенос электрона с ради-

кала на центральный ион приводит к образованию конечного продукта фотолиза — комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$:



Реакция (9) уменьшает относительный выход радикалов при фотолизе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в матрице до величины, составляющей <1% от числа исчезнувших комплексов. Фактически методом ЭПР регистрируется лишь небольшое количество радикалов, не образовавших радикального комплекса с ионом платины. В охлажденных спиртовых растворах (170—240 К) радикальные комплексы $[\text{PtCl}_6]^{3-} \cdots \text{CH}_2\text{OH}$ исчезают за счет диссоциации и образования вторичного радикального комплекса $[\text{PtCl}_6]^{3-} \cdots \text{OOSCH}_2\text{OH}$ в реакции с O_2 .¹¹ При комнатной температуре доминирует реакция диссоциации



Так как строение, электронные и фотохимические параметры комплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ близки, можно предположить, что образование радикальных комплексов в первичных фотохимических процессах может происходить и в случае бромидного комплекса. Цель данной работы — выяснение детального механизма фотовосстановления комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в органических средах и изучение фотолиза $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в замороженной метанольной матрице.

Экспериментальная часть

Растворы комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ готовили из соли $\text{Na}_2\text{PtBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированной по известной методике¹⁴. Для приготовления растворов комплекса $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ использовали соль $\text{K}_2\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, синтезированную, как описано ранее¹⁴. В качестве источника свободных ионов Br^- применяли NaBr («Aldrich»). Метанол («Merck», спектрально чистый) использовали без дополнительной очистки. Для удаления растворенного кислорода через раствор пропускали азот в течение 20 мин.

Оптические спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах «Specord UV—Vis» («Carl Zeiss») и HP 8354 («Hewlett—Packard»). Стационарный фотолиз проводили при помощи эксимерного лазера (XeCl , 308 нм) или ртутной лампы высокого давления с набором стеклянных фильтров. Для измерения квантового выхода фотопревращений в качестве стандарта использовали дезарированный метанольный раствор комплекса $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.¹⁵

Спектры ЭПР записывали на спектрометре ESR-300 («Brucker»). Концентрацию радикалов в образцах определяли интегрированием спектров ЭПР и калибровкой по стандарту, содержащему ионы Cu^{2+} (монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Низкотемпературные эксперименты проводили при температуре 77 К в смесях MeOH с 5% воды (для получения прозрачного стекла). Для записи спектра комплекса $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ при температуре 77 К использовали стеклующую матрицу $\text{H}_2\text{O} + 4 \text{ M Mg}(\text{ClO}_4)_2$. В экспериментах,

где требовалось установить соотношение между концентрациями частиц, определенных из оптических спектров и спектров ЭПР, спектры записывали на одном и том же образце. Для этого использовали специальные плоские кварцевые кюветы (детали низкотемпературного фотохимического эксперимента описаны ранее¹⁶).

Обсуждение полученных результатов

Электронный спектр поглощения комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$. Оптические спектры поглощения комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в MeOH при 298 К и в замороженной матрице (MeOH с добавлением 5% воды) при 77 К приведены на рис. 1. Спектр, зарегистрированный при комнатной температуре, совпадает с литературным⁶. Наиболее интенсивная полоса переноса заряда с максимумом при 226 нм соответствует переносу электронной плотности с σ -орбиталей, локализованных на лигандах, на вакантные σ^* -орбитали, локализованные на ионе металла. Менее интенсивные полосы переноса заряда (290—450 нм) отвечают переходам с π -орбиталей лигандов. Они частично перекрываются с $d-d$ -полосами¹⁷. При понижении температуры полосы сужаются и коэффициенты экстинкции в максимумах полос возрастают (см. рис. 1).

Изменение оптических спектров при фотолизе $[\text{PtBr}_6]^{2-}$. Изменения оптического спектра поглоще-

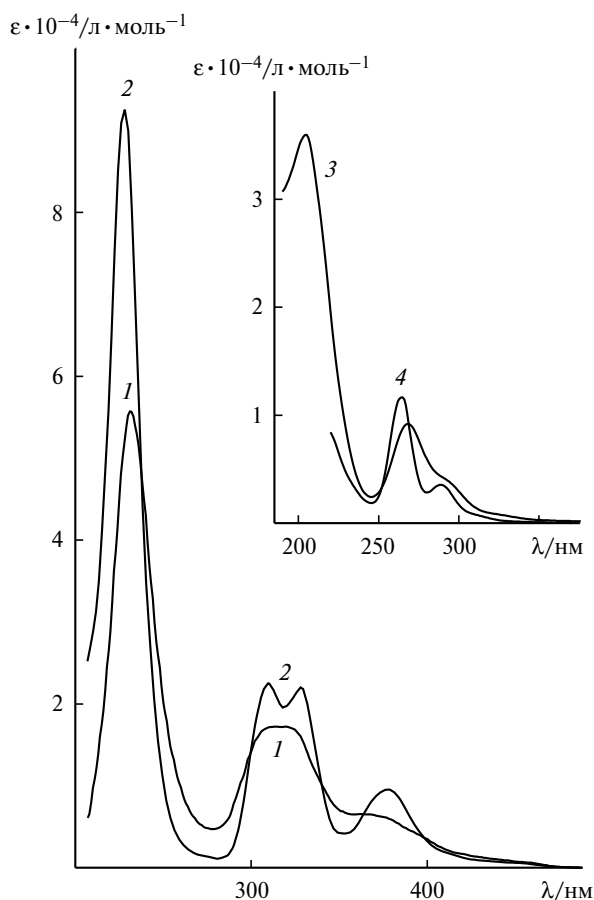


Рис. 1. Оптические спектры бромидных комплексов платины: комплекс $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в MeOH при 298 К (1) и 77 К (2), комплекс $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ в воде при 298 К (3) и в водном растворе 4 М $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ при 77 К (4).

ния замороженных растворов $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ при стационарном облучении показаны на рис. 2. В ходе фотолиза возникают новые полосы поглощения с максимумами при 209 и 270 нм. До больших глубин превращения сохраняются три изобестических точки при 218, 247 и 291 нм. Квантовый выход распада исходного комплекса, определенный по скорости исчезновения полосы с максимумом при 377 нм, равен $3.7 \cdot 10^{-3}$ (точность $\sim 20\%$). Квантовый выход не зависит от концентрации исходного комплекса (10^{-4} – 10^{-3} моль \cdot л $^{-1}$) и интенсивности лазерных импульсов (20–200 мДж \cdot см $^{-2}$), что позволяет исключить протекание двухквантовых процессов.

Можно предположить, что новые полосы поглощения (209 и 270 нм) принадлежат комплексу $\text{Pt}^{\text{II}}-[\text{PtBr}_4]^{2-}$. Спектр этого комплекса в водном растворе при 298 К (см. рис. 1, спектр 3) совпадает со спектрами, представленными ранее^{18,19}. При замораживании раствора в матрице с добавлением 4 М $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (см. рис. 1, спектр 4) полосы поглощения сужаются с небольшим сдвигом максимума поглощения в УФ-область — максимум полосы при 268 нм

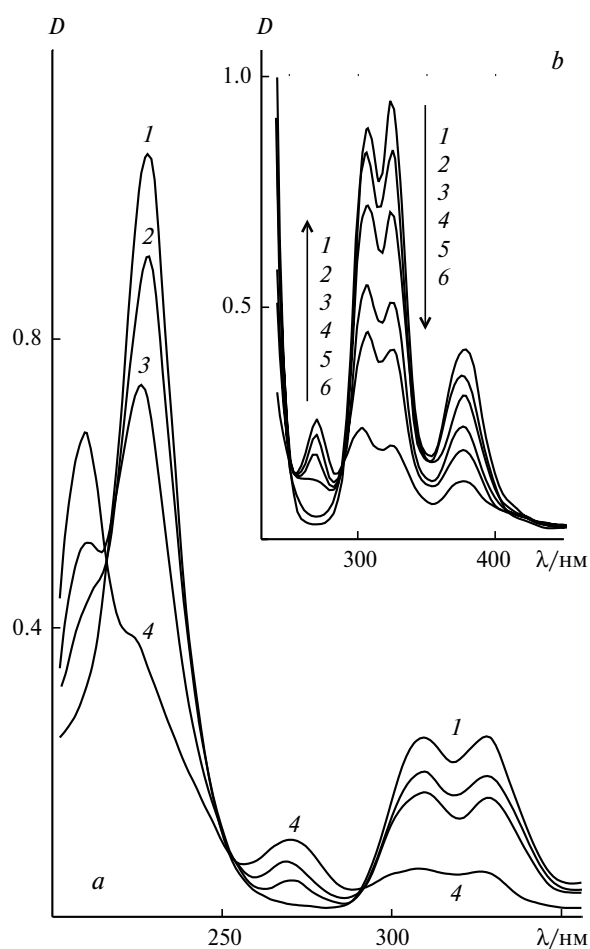


Рис. 2. Изменение оптического спектра при фотолизе комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в замороженной (77 К) метанольной матрице: *a* — $[\text{PtBr}_6]^{2-} = 2.2 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, время облучения — 0 (1), 1 (2), 2 (3) и 8 мин (4); *b* — $[\text{PtBr}_6]^{2-} = 8.6 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, время облучения — 0 (1), 0.1 (2), 0.25 (3), 0.4 (4), 0.7 (5) и 1.7 мин (6). Облучение импульсами ХеСl-лазера (308 нм, 10 Гц), толщина кюветы 50 мк.

смещается до 265 нм. Зарегистрировать оптический спектр $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ в замороженной метанольной матрице невозможно. Растворение соли $\text{K}_2\text{PtBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в спирте сопровождается разложением с выделением осадка металлической платины.

Существует еще одна частица, которой может принадлежать полоса с максимумом при 270 нм — ион $[\text{Br}_3]^-$,²⁰ возникающий при фотовосстановлении бромидных комплексов Fe^{III} и Cu^{II} в спиртовых растворах^{21,22}. Однако в случае комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ появление иона $[\text{Br}_3]^-$ маловероятно, так как для его образования необходима достаточно высокая концентрация свободного иона Br^- .²² Кроме того, вторичный фотолиз иона $[\text{Br}_3]^-$ при продолжительном облучении должен приводить к анион-радикалу $[\text{Br}_2]^{·-}$,²² имеющему характерные оптический спектр и спектр ЭПР. В наших опытах проявление спектральных признаков $[\text{Br}_2]^{·-}$ не зарегистрировано.

Спектры ЭПР продуктов фотолиза. Исходный комплекс $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ не парамагнитен (электронная конфигурация $5d^6$, полный электронный спин равен нулю). При фотолизе $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в метанольной матрице в спектре ЭПР появляется характерный триплет (рис. 3), принадлежащий радикалу $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.²³ Продолжительное облучение приводит к вторичному фо-

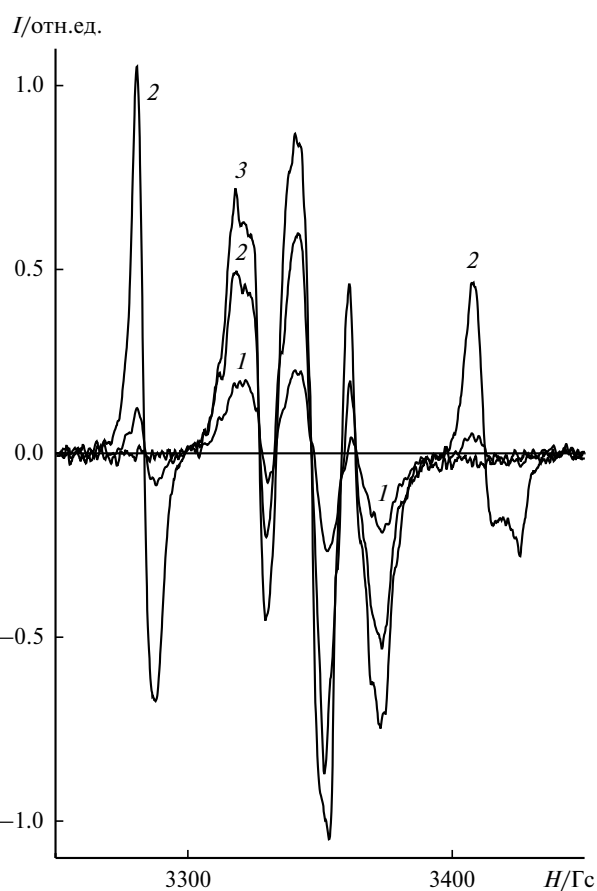
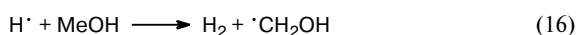
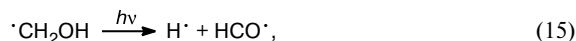
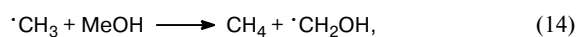
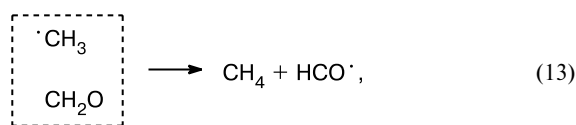
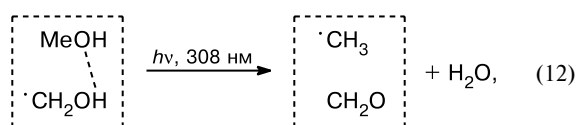


Рис. 3. Изменение спектра ЭПР при фотолизе комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) в метанольной матрице: облучение импульсами ХеСl-лазера (308 нм, 10 Гц), 1000 (1) и 4000 импульсов (2); результат дополнительного облучения образца светом ртутной лампы ДРШ-500 с $\lambda > 450$ нм для превращения радикала $\text{НСО} \cdot$ в $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (3).

толизу радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ и возникновению радикалов $\cdot\text{CH}_3$ и $\text{HCO}\cdot$.²⁴ Метильные радикалы быстро исчезают даже при 77 К с образованием радикалов $\text{HCO}\cdot$ и $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.^{25,26} Спектр ЭПР радикала $\text{HCO}\cdot$ представляет собой асимметричный дублет с расщеплением ~ 130 Гс (см. рис. 3, спектры 1–4). Под действием видимого света радикалы $\text{HCO}\cdot$ восстанавливаются в радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.²⁴ (см. рис. 3, спектр 5). Механизм фотолиза гидроксиметильных радикалов описывается уравнениями^{25–27}



(считается, что в первичном фотохимическом процессе принимает участие молекула растворителя, связанная водородной связью с радикалом $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$). Цепь превращений радикалов при поглощении света радикалом $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ приводит к фотостимулированной миграции валентности в объеме матрицы²⁸.

При фотолизе $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в замороженной метанольной матрице в спектре ЭПР регистрируются сигналы только перечисленных выше органических радикалов с g -факторами, близкими к g -фактору свободного электрона (g_e). Сигналы, характерные для ионов переходных металлов, с g -факторами, сильно отличающимися от g_e , не зарегистрированы. Этот факт находится в противоречии с результатом работы¹⁰, в которой сообщалось о регистрации сигнала ЭПР с g -фактором ~ 2.43 , возникающего при фотолизе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в спиртовых матрицах и приписанного промежуточным комплексам Pt^{III} .

Механизм фотолиза комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$. Для определения количественного соотношения между концентрациями различных частиц в ходе фотолиза оптические спектры и спектры ЭПР регистрировали для одного и того же образца. На рисунке 4 показано изменение во времени концентраций исходного комплекса, радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{HCO}\cdot$ и суммарной концентрации радикалов, а также оптической плотности при 270 нм в процессе фотолиза $[\text{PtBr}_6]^{2-}$. Индукционный период подтверждает образование радикалов $\text{HCO}\cdot$ в результате вторичной фотохимической реакции — фотолиза радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Такие кинетические кривые типичны для накопления $\text{HCO}\cdot$ при фотолизе радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ независимо от способа генерации (например, при γ -радиолизе MeOH ²⁴ или фотолизе комплексов переходных металлов²⁹).

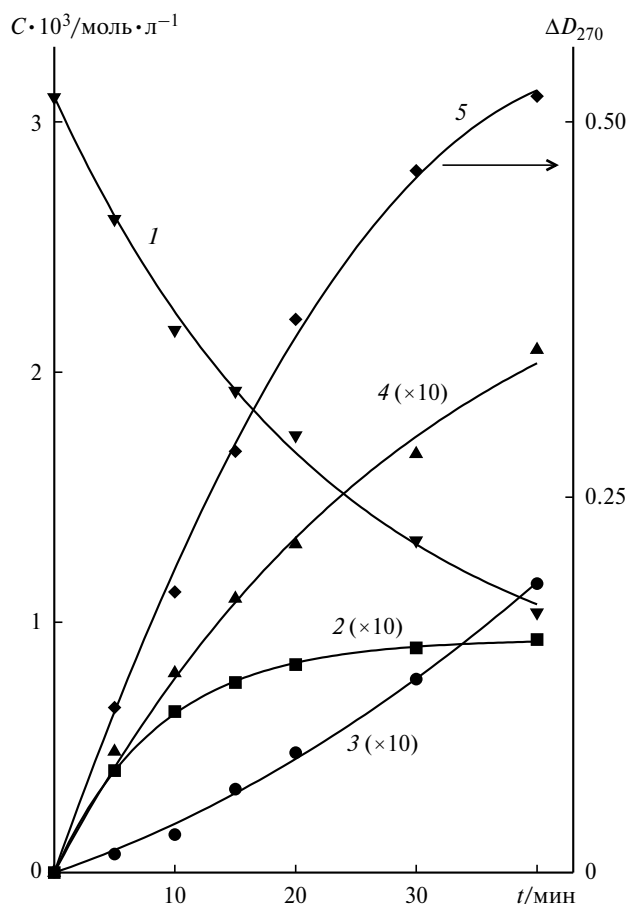


Рис. 4. Изменение концентраций различных частиц при фотолизе комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ ($3.1 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) в метанольной матрице: исходный комплекс $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ (1), радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (2) и $\text{HCO}\cdot$ (3), суммарная концентрация радикалов (4), а также изменение оптической плотности при 270 нм (5). Облучение импульсами ХеСl-лазера (308 нм, 10 Гц), толщина кюветы 0.24 мм.

Как видно из рис. 5, суммарная концентрация радикалов составляет не более 10% от числа прореагировавших комплексов $[\text{PtBr}_6]^{2-}$. Радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{HCO}\cdot$ стабильны в метанольной матрице при 77 К, поэтому существуют две возможности объяснения их низкого выхода. Первая — после образования в первичном процессе переноса электрона с молекул MeOH на возбужденный комплекс радикалы исчезают во вторичных темновых процессах. Вторая — линии радикалов сильно уширены за счет диполь-дипольного взаимодействия с парамагнитным ионом Pt^{III} и не наблюдаются в спектре ЭПР. Выбор между этими вариантами можно сделать путем синхронного измерения оптических спектров и спектров ЭПР на одном образце. Рост интенсивности полосы поглощения комплекса $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ с максимумом при 270 нм позволяет рассчитать его относительный выход. Как показано на рис. 5, относительный выход комплекса $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ в ходе всего фотолиза составляет 80–85% (расчет проведен в предположении равенства коэффициентов экстинкции этого комплекса в метанольной и водной матрицах). В случае действия механизма уширения линий радикалов выход $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ был

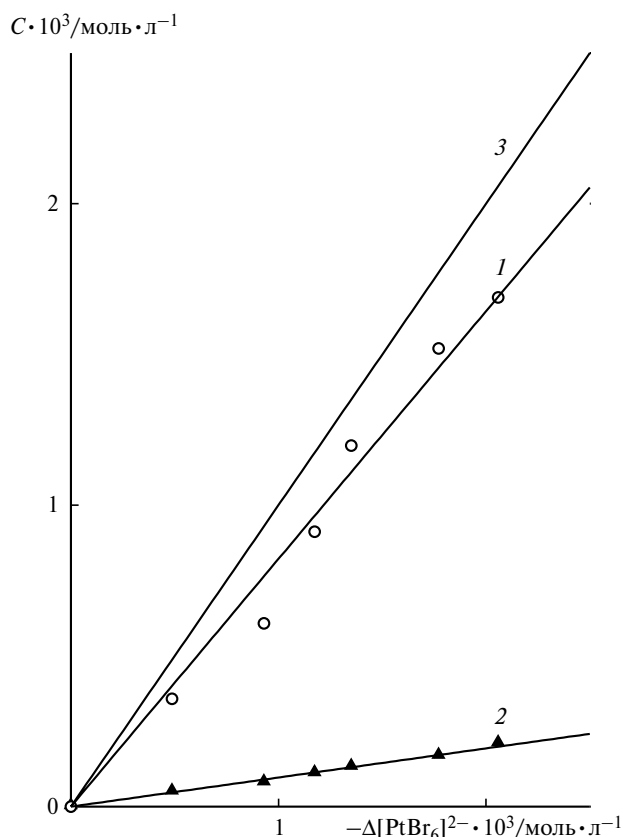
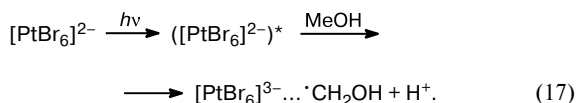


Рис. 5. Изменение относительного выхода комплекса $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ (1) и суммарной концентрации радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{HSO}\cdot$ (2) в зависимости от числа прореагировавших комплексов $[\text{PtBr}_6]^{2-}$; прямая 3 отвечает выходу 100%. Результаты получены обработкой данных рис. 4.

бы значительно меньше. Таким образом, радикалы исчезают во вторичных темновых процессах с участием промежуточных комплексов Pt^{III} .

Небольшие величины относительного выхода радикалов при фотолизе как $[\text{PtCl}_6]^{2-}$,¹¹ так и $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в метанольной матрице позволяют предположить, что в обоих случаях происходят одинаковые первичные фотохимические и вторичные темновые процессы. Конечный продукт фотохимической реакции — комплекс $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ ($[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в случае хлоридного комплекса¹¹) — возникает в результате двухэлектронного восстановления исходного комплекса $[\text{PtBr}_6]^{2-}$. В роли восстановителя выступает молекула спирта. Первичным фотохимическим процессом является перенос электрона с молекулы MeOH на возбужденный комплекс. По аналогии с фотохимией $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ можно предположить, что радикал, появившийся в непосредственном контакте с фотовосстановленным комплексом, образует с ним радикальный комплекс:

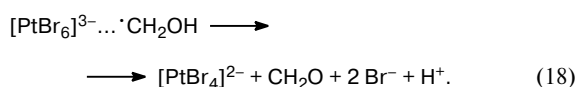


Радикальные комплексы являются интермедиатами в фотохимических процессах с участием комплексов многих переходных металлов^{11,29–34}. Для ионов металлов, которые имеют два соседних устойчивых

валентных состояния (например, Cu^{II} и Cu^{I}), радикальные комплексы стабилизируются в замороженной матрице. Так, например, радикальные комплексы $[\text{CuCl}_4]^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ и $[\text{IrCl}_6]^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$, возникающие при фотолизе комплексов $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ и $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, стабильны в метанольных матрицах и имеют хорошо выраженные оптические спектры и спектры ЭПР^{29,32–34}. При повышении температуры матрицы радикальные комплексы диссоциируют с выходом радикала в объем матрицы. При комнатной температуре диссоциация происходит за десятки наносекунд.

Для платины, которая имеет два устойчивых валентных состояния (Pt^{IV} и Pt^{II}), разделенных промежуточным неустойчивым состоянием Pt^{III} , радикальные комплексы не стабилизируются даже в замороженной матрице. Они исчезают в темновой реакции переноса второго электрона с радикала на ион Pt^{III} .¹¹ При комнатной температуре с этой реакцией успешно конкурирует реакция диссоциации, которая обеспечивает выход радикала в объем растворителя также за несколько десятков наносекунд.

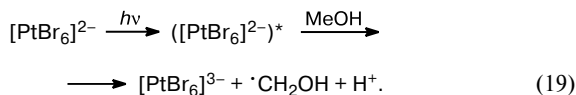
Таким образом, радикальный комплекс $[\text{PtBr}_6]^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ исчезает в метанольной матрице, скорее всего, за время записи оптических спектров и спектров ЭПР (десятки секунд). Второй электрон, необходимый для получения конечного комплекса $[\text{PtBr}_4]^{2-}$, переносится на атом Pt от радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$:



Радикальный комплекс $[\text{PtBr}_6]^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ может иметь полосу поглощения в УФ-области (в районе 308 нм), поэтому возможно и фотохимическое инициирование реакции (18). В этом случае рост оптической плотности полосы поглощения комплекса $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ с максимумом при 270 нм должен сопровождаться индукционным периодом, необходимым для накопления первичного радикального комплекса. Кинетические кривые на рис. 4 и 5 показывают, что индукционный период в процессе накопления $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ отсутствует. Для того чтобы он не наблюдался, должно выполняться соотношение $\epsilon_R \phi_R \gg \epsilon_C \phi_C$, где $\epsilon_R \phi_R$ и $\epsilon_C \phi_C$ — произведение коэффициентов экстинкции и квантовых выходов на длине волны возбуждения (308 нм) для радикального ($[\text{PtBr}_6]^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$) и исходного ($[\text{PtBr}_6]^{2-}$) комплексов соответственно. Для $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ величина $\epsilon_C \phi_C \approx 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, поэтому для радикального комплекса должно быть $\epsilon_R \phi_R \gg 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При максимальном квантовом выходе $\phi_R \approx 1$ это соотношение трансформируется в $\epsilon_R \gg 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При коэффициенте экстинкции $\epsilon_R \geq 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, соответствующем этому условию, изобестические точки должны смещаться в процессе фотолиза, отражая последовательные стадии $[\text{PtBr}_6]^{2-} \rightarrow [\text{PtBr}_6]^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow [\text{PtBr}_4]^{2-}$. Однако при облучении во всем временном диапазоне три изобестические точки (см. рис. 2), соответствующие переходу

$[\text{PtBr}_6]^{2-} \rightarrow [\text{PtBr}_4]^{2-}$, сохраняются. Кроме того, в спектре ЭПР отсутствуют какие-либо признаки наличия сигналов промежуточных комплексов Pt^{III} . Таким образом, характер и динамика изменений в оптических спектрах и спектрах ЭПР свидетельствуют о том, что реакция (18), скорее всего, является темновым процессом.

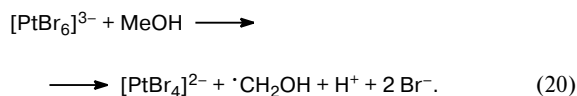
Небольшое количество радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (~10% от прореагировавшего $[\text{PtBr}_6]^{2-}$) стабилизируется в матрице и проявляется в спектре ЭПР:



Эти радикалы могут появиться при переносе электрона с молекул MeOH , находящихся во второй (по соседству с лигандом Br^-) или третьей координационных сферах. В этом случае радикал не контактирует с атомом Pt , не имеет подвижности и не способен образовать радикальный комплекс. Исследование с помощью метода спинового эха^{35,36} пространственного распределения радикалов, образующихся при фотолизе комплекса FeCl_3 в замороженных матрицах метанола и изопропанола, показало, что ~30% радикалов, возникших в первичной фотохимической реакции, стабилизируются на расстоянии $>14 \text{ \AA}$ от комплекса Fe^{II} , которое соответствует частицам, находящимся в третьей координационной сфере. Другой причиной стабилизации части радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ на значительном расстоянии от материнского иона может быть фотостимулированная миграция валентности²⁸.

Согласно схеме фотолиза (17)–(19) количество промежуточных комплексов Pt^{III} должно совпадать с количеством регистрируемых методом ЭПР радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Однако, как уже упоминалось, мы не обнаружили сигналов в широком диапазоне магнитных полей, которые можно было бы отнести к комплексу $[\text{PtBr}_6]^{3-}$. Ранее^{37–39} сообщалось о регистрации в спектрах ЭПР сигналов некоторых комплексов Pt^{III} , полученных в радиационно-химических процессах. Показано, что для них характерны^{38,39} большие величины $\Delta g = (g_{\perp} - g_{\parallel}) \approx 0.4–1.0$, что связано со значительной величиной константы спин-орбитального взаимодействия для атомов Pt . Таким образом, сигнал ЭПР промежуточных комплексов Pt^{III} в замороженных матрицах имеет большую ширину ($\Delta H \geq 10^3 \text{ Гс}$), поэтому его амплитуда будет малой. Для бромидных комплексов должно существовать заметное сверхтонкое расщепление на ядрах Br (спин $3/2$), что дополнительно уменьшает амплитуды линий. Короткое время релаксации парамагнитных ионов также вносит вклад в уширение ($\Delta H \approx 10^2 \text{ Гс}$ для Pt^{III} в монокристалле³⁸) и уменьшение амплитуды линий. По этим причинам даже при радиационно-химическом накоплении, когда при больших дозах можно аккумулировать большие концентрации промежуточных частиц, сигнал Pt^{III} не обнаружен при γ -облучении комплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в замороженных растворах³⁷.

Вторая причина, по которой сигнал Pt^{III} может не проявляться в спектрах ЭПР, — исчезновение комплекса $[\text{PtBr}_6]^{3-}$ в темновых процессах. Одной из таких реакций, по-видимому, является перенос электрона от молекул спирта, находящихся во второй координационной сфере этого комплекса:



Лазерный импульсный фотолиз спиртовых растворов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ показал, что на первичной фотохимической стадии происходит превращение $\text{Pt}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{III}}$. Образование конечного комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, т.е. стадия $\text{Pt}^{\text{III}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{II}}$, является темновым процессом и связано с переносом электрона с молекул растворителя на атом Pt^{III} ($[\text{PtCl}_4]^-$).^{11–13} По-видимому, и для бромидного комплекса образование $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ может происходить за счет реакции (20) или аналогичной реакции с участием комплексов $[\text{PtBr}_5]^{2-}$ и $[\text{PtBr}_4]^-$. При замораживании раствора скорость таких процессов должна уменьшаться, однако при стационарных измерениях (длительность десятки секунд) они могут проявляться.

Таким образом, регистрация оптических спектров и спектров ЭПР на одном образце при фотолизе $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в метанольной матрице позволила измерить относительные выходы промежуточных радикальных частиц. Полученные результаты показали, что конечный продукт — комплекс $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ — даже в низкотемпературной матрице возникает за счет двухэлектронного переноса с молекул растворителя. Перенос первого электрона инициируется светом, а второй электрон переносится в темновых условиях. Дальнейшее детальное исследование спектральных параметров и кинетики появления промежуточных комплексов Pt^{III} в матрицах и растворах будет проведено с помощью импульсного лазерного фотолиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-32797) и гранта Министерства науки и образования Российской Федерации «Университеты России» (тема УР.05.01.002).

Список литературы

1. V. Balzani and V. Carassiti, in *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, New York, 1970, 259.
2. G. Schmidt and W. Z. Herr, *Z. Naturforsch.*, 1961, **16a**, 748.
3. S. A. Penkett and A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2514.
4. V. Balzani, V. Carassiti, and F. Scandola, *Gazz. Chim. Ital.*, 1966, **96**, 1213.
5. V. Balzani, M. F. Manfrin, and L. Moggi, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 354.
6. V. Balzani and V. Carassiti, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 383.
7. В. В. Васильев, К. П. Балашев, Г. А. Шагисултанова, *Координац. химия*, 1982, **8**, 1235 [*Sov. J. Coord. Chem.*, 1982, **8** (Engl. Transl.)].

8. К. П. Балашев, А. М. Зимняков, И. И. Блинов, *Координац. химия*, 1987, **13**, 1528 [*Sov. J. Coord. Chem.*, 1982, **8** (Engl. Transl.)].
9. К. П. Балашев, И. И. Блинов, Г. А. Шагисултанова, *Координац. химия*, 1987, **13**, 1674 [*Sov. J. Coord. Chem.*, 1987, **13** (Engl. Transl.)].
10. Г. А. Шагисултанова, *Координац. химия*, 1981, **7**, 1527 [*Sov. J. Coord. Chem.*, 1981, **7** (Engl. Transl.)].
11. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, and V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photohiol., A: Chem.*, 1990, **51**, 379.
12. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, I. I. Blinov, and K. P. Balashev, *J. Photochem. Photohiol., A: Chem.*, 1990, **51**, 167.
13. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, and V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photohiol., A: Chem.*, 1991, **59**, 153.
14. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы*, под ред. И. И. Черняева, Наука, Москва, 1964, 339 с.
15. E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, N. I. Sorokin, V. P. Grivin, A. V. Venediktov, and H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photohiol., A: Chem.*, 1995, **90**, 31.
16. В. В. Королев, В. Ф. Плюснин, Н. М. Бажин, *Журн. физ. химии*, 1975, **49**, 2440 [*J. Phys. Chem. USSR*, 1975, **49** (Engl. Transl.)].
17. C. K. Jorgensen, *Mol. Phys.*, 1959, **2**, 309.
18. H. Ito, J. Fujita, and K. Saito, *Chem. Soc. Jpn.*, 1967, **40**, 2584.
19. W. R. Mason and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5721.
20. V. Cercek, M. Ebert, J. P. Keene, and A. J. Swallow, *Science*, 1964, **145**, 919.
21. В. Ф. Плюснин, Н. М. Бажин, *Химия высоких энергий*, 1974, **8**, 316 [*High Energy Chem.*, 1974, **8** (Engl. Transl.)].
22. В. Ф. Плюснин, *Химия высоких энергий*, 1986, **20**, 333 [*High Energy Chem.*, 1986, **20** (Engl. Transl.)].
23. S. P. J. Sullivan and W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1.
24. S. V. Milliken and R. H. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 2116.
25. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, 1963, **4**, 539 [*Kinet. Catal.*, 1963, **4** (Engl. Transl.)].
26. В. С. Червоненко, В. А. Рогинский, С. Я. Пшежецкий, *Химия высоких энергий*, 1970, **4**, 450 [*High Energy Chem.*, 1970, **4** (Engl. Transl.)].
27. М. Я. Мельников, В. А. Смирнов, *Фотохимия органических радикалов*, Изд-во МГУ, Москва, 1994, 334 с.
28. В. Ф. Плюснин, Н. М. Бажин, *Химия высоких энергий*, 1981, **15**, 142 [*High Energy Chem.*, 1981, **15** (Engl. Transl.)].
29. E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, V. L. Vyazovkin, and A. V. Venediktov, *J. Photochem. Photohiol., A: Chem.*, 1997, **107**, 93.
30. А. Г. Прибуш, С. А. Брусенцова, В. Н. Шубин, П. И. Долин, *Химия высоких энергий*, 1975, **9**, 235 [*High Energy Chem.*, 1975, **9** (Engl. Transl.)].
31. С. Я. Кучмий, Т. И. Сердюкова, А. И. Крюков, *Теорет. эксперим. химия*, 1982, **18**, 578 [*Theor. Exp. Chem.*, 1982, **18** (Engl. Transl.)].
32. В. Ф. Плюснин, Н. М. Бажин, О. Б. Киселева, *Химия высоких энергий*, 1978, **12**, 87 [*High Energy Chem.*, 1978, **12** (Engl. Transl.)].
33. И. В. Хмелинский, В. Ф. Плюснин, Н. П. Грицан, Н. М. Бажин, *Хим. физика*, 1985, **4**, 1666 [*Chem. Phys.*, 1985, **4** (Engl. Transl.)].
34. Н. П. Грицан, О. М. Усов, Н. В. Шохирев, И. В. Хмелинский, В. Ф. Плюснин, Н. М. Бажин, *Теорет. эксперим. химия*, 1986, **21**, 31 [*Theor. Exp. Chem.*, 1986, **21** (Engl. Transl.)].
35. С. А. Дзюба, А. М. Райцимринг, Ю. Д. Цветков, *Теорет. эксперим. химия*, 1978, **14**, 193 [*Theor. Exp. Chem.*, 1978, **14** (Engl. Transl.)].
36. С. А. Дзюба, А. М. Райцимринг, Ю. Д. Цветков, *Теорет. эксперим. химия*, 1979, **15**, 541 [*Theor. Exp. Chem.*, 1979, **15** (Engl. Transl.)].
37. Г. А. Шагисултанова, А. А. Карабан, *Журн. физ. химии*, 1971, **45**, 2918 [*J. Phys. Chem. USSR*, 1971, **45** (Engl. Transl.)].
38. T. Krigas and M. Rogers, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 3035.
39. C. Amano and S. Frjiward, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1977, **50**, 1437.

Поступила в редакцию 18 декабря 2001;
после доработки — 14 июня 2002