

Полные статьи

УДК 544.522+544.435+544.53

Фотохимия комплекса PtBr_6^{2-} в водных растворах

Е. М. Глебов,^{a} В. Ф. Плюснин,^a В. П. Гривин,^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) 330 7350. 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) 334 4489. E-mail: korenev@che.nsk.su

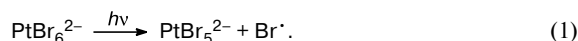
Методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза (308 нм) изучена фотохимия комплекса PtBr_6^{2-} в водных растворах. В нано- и микросекундных интервалах времени происходит многоступенчатая фотоакватация комплекса без образования промежуточных комплексов платины(III).

Ключевые слова: платина(IV), галогенидные комплексы, водные растворы, фотохимия, оптические спектры, лазерный импульсный фотолиз, первичные фотохимические процессы.

Галогенидные комплексы MX_6^{2-} тяжелых благородных металлов (Pt, Ir, Os) характеризуются интенсивными полосами переноса заряда в видимой и УФ-областях спектра¹. Существование такого поглощения обычно сопровождается высокой фотохимической активностью², природа и механизмы которой для многих комплексов остаются неизвестными. Комплекс PtBr_6^{2-} не является исключением — его фотохимию в водных растворах изучают на протяжении 50 лет^{2–8}, однако механизм фотопревращений до сих пор не ясен. Противоречия касаются не только интерпретации экспериментальных данных, но и их фактического содержания.

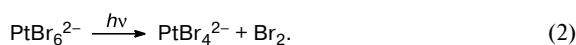
Было обнаружено³, что квантовый выход реакции фотоиндуцированного обмена лигандов в системе $\text{PtBr}_6^{2-} \text{—} \text{Br}^-$ намного превышает единицу. Для объяснения этого факта предложен цепной механизм, ко-

торый привлекался и для объяснения большой величины квантового выхода обмена хлорид-ионов в системе $\text{PtCl}_6^{2-} \text{—} \text{Cl}^-$.⁹ Предполагалось, что первичной стадией фотолиза является гомолитический разрыв связи Pt—Br с образованием промежуточного комплекса Pt^{III} и атома брома



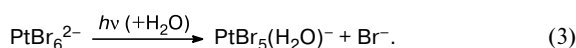
Позднее⁴ в экспериментах по ламповому импульсному фотолизу (временное разрешение ~30 мкс) водных растворов PtBr_6^{2-} не было обнаружено промежуточного поглощения, которое можно было бы приписать атому брома, комплексам Pt^{III} или продуктам их вторичных реакций. Конечными продуктами фотолиза на временах, больших нескольких десятков микросекунд, являлись акватированные комп-

лексы Pt^{IV}. В качестве первичного процесса предложена⁴ реакция двухэлектронного фотовосстановления PtBr₆²⁻ с выходом молекулы Br₂ из координационной сферы и формированием комплекса платины(II) PtBr₄²⁻:



По мнению авторов работы⁴ комплекс PtBr₄²⁻ образуется в неравновесной (неплоской) геометрии и может служить переносчиком цепи в реакции обмена лигандов. В этом случае стадия, ответственная за обрыв цепи, — обратная реакция комплексов Pt^{II} с Br₂, возвращающая их к комплексам Pt^{IV}. Появление акватированных комплексов Pt^{IV} объяснено акватацией комплекса PtBr₄²⁻.

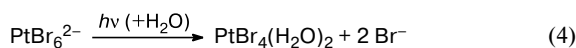
Согласно третьей схеме^{2,5-7} разрыв связи Pt—Br является гетеролитическим и акватированный комплекс PtBr₅(H₂O)⁻ представляет собой первичный продукт фотохимического процесса



Комплекс PtBr₅(H₂O)⁻ подвергается дальнейшей фотоакватации с образованием следующего комплекса PtBr₄(H₂O)₂ в этой цепочке превращений¹⁰. Квантовый выход первой стадии в нейтральной среде равен⁶ 0.4 ± 0.1 и не зависит от длины волны возбуждающего света. Высказано предположение, что это свидетельствует о быстрых безызлучательных переходах в нижнее возбужденное (предположительно триплетное) состояние, из которого и происходит фотоакватация. Отмечен⁶ рост квантового выхода фотолиза при уменьшении pH растворов.

Сопоставление имеющихся экспериментальных данных по фотообмену лигандов и фотоакватации комплекса PtBr₆²⁻ позволило предположить², что обмен, в отличие от акватации, является цепным процессом, обусловленным наличием в растворах примесей молекул окислительной природы.

При фотолизе PtBr₆²⁻ в кислых (pH < 1) растворах наблюдали⁸ сохранение трех изосбестических точек (215, 238, 286 нм). На основе анализа спектральных изменений сделан вывод⁸ о замене в координационной сфере в одну стадию двух ионов брома на две молекулы воды с квантовым выходом 0.3.



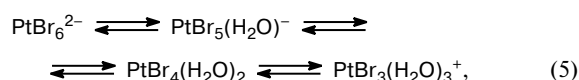
Таким образом, высказаны различные взгляды на механизм первичных фотопроцессов для PtBr₆²⁻ в водных растворах. Этот факт и определил постановку задачи настоящей работы, в которой предполагалось с помощью лазерного импульсного фотолиза с наносекундным временным разрешением решить вопрос о существовании промежуточных комплексов платины(III). Такие комплексы были ранее обнаружены при фотолизе PtCl₆²⁻ в метаноле¹¹⁻¹³ и в воде¹⁴. Данная работа является продолжением наших исследований¹⁵ по фотохимии комплекса PtBr₆²⁻ в органических и водных средах.

Экспериментальная часть

Растворы комплексов PtBr₆²⁻ и PtBr₄²⁻ готовили из солей Na₂PtBr₆·H₂O и K₂PtBr₄·2H₂O, синтезированных по описанной ранее методике¹⁶. В качестве источника свободных бромид-ионов использовали соль NaBr («Aldrich»). Растворы готовили на деионизованной воде. При необходимости для удаления кислорода из раствора образцы продували аргоном в течение 20 мин.

Оптические спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра HP 8453 с диодной линейкой. Стационарный фотолиз проводили в кювете толщиной 1 см при помощи ртутной лампы высокого давления (ДРШ-500) с набором стеклянных фильтров для выделения линии с λ = 313 нм. Интенсивность света для вычисления квантового выхода измеряли с помощью ферриоксалатного актинметра¹⁷. Опыты по лазерному импульсному фотолизу проводили на установке¹¹ с использованием эксимерного XeCl-лазера (308 нм, 15 нс, 20 мДж) также в кювете толщиной 1 см.

Согласно данным работ^{6,10} комплекс PtBr₆²⁻ в водных растворах подвергается последовательной термической акватации



которая приводит к изменению оптического спектра поглощения без сохранения изосбестических точек. Однако указанные реакции протекают медленно — характерное время изменения оптического спектра составляет несколько часов. В связи с этим все опыты проводили со свежеприготовленными растворами. Акватация сопровождается изменением pH раствора, так как комплекс PtBr₅(H₂O)⁻ является слабой кислотой (pK_a = 4.4)¹⁰. Поэтому опыты по фотолизу проводили в буферном водном растворе при pH 6.86 (0.0315 M KН₂РO₄ и 0.0352 M Na₂НРO₄) и в 1 M HClO₄. Комплекс PtBr₅(H₂O)⁻ в буферном растворе превращается в PtBr₅(OH)²⁻, а в кислой среде он не диссоциирует.

Обсуждение полученных результатов

Электронный спектр поглощения и термическая акватация PtBr₆²⁻. Электронная конфигурация иона Pt^{IV} — 5d⁶, поэтому в октаэдрическом окружении верхняя заселенная орбиталь — t_{2g}⁶ — и основной терм комплекса PtBr₆²⁻ — ¹A_{1g}. Его оптический спектр (рис. 1, спектр I) совпадает с описанным ранее^{1,7}. Интенсивная полоса переноса заряда (СТ) с максимумом при 226 нм (ε = 70000 л·моль⁻¹·см⁻¹) соответствует переносу электронной плотности с t_{1u}(σ)-орбитали, локализованной на лигандах, на вакантную e_g(σ*)-орбиталь. Переходам с t_{1u}(π)- и t_{2u}(π)-орбиталей атома брома на e_g(σ*)-орбиталь отвечают менее интенсивные полосы переноса заряда при 310 и 365 нм (ε = 17800 и 7400 л·моль⁻¹·см⁻¹ соответственно), которые перекрываются со слабыми d—d-переходами в синглетное ¹T_{1g} (435 нм) и триплетное ³T_{1g} (525 нм) возбужденные состояния¹.

Стационарный фотолиз PtBr₆²⁻ в различных условиях. Изменение оптического спектра при стационарном фотолизе PtBr₆²⁻ в водном растворе показано на рисунке 1. На начальной стадии фотолиза

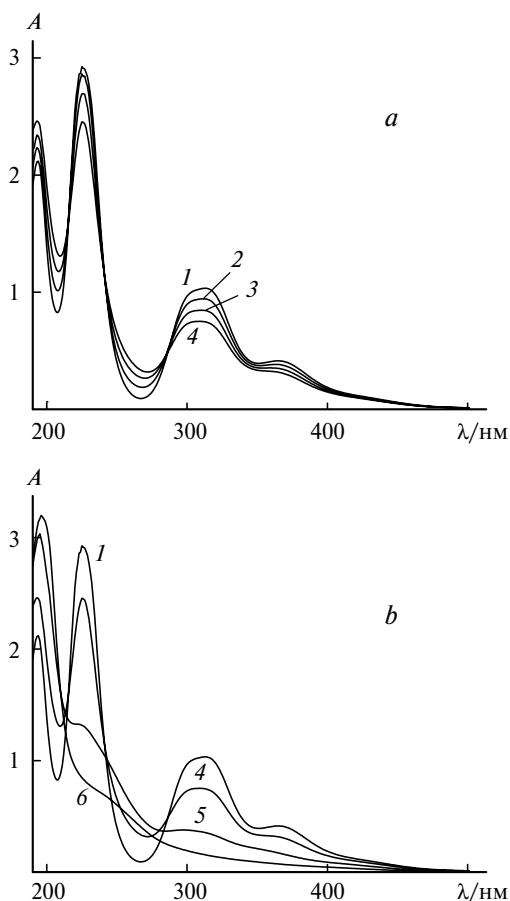


Рис. 1. Стационарный фотолиз комплекса PtBr_6^{2-} ($5.5 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) в водном растворе при облучении в течение 0 (1), 4 (2), 9 (3), 14 (4), 60 (5) и 240 с (6); *a* — начальная стадия фотолиза (0–14 с), *b* — более продолжительное облучение (0–240 с).

(при глубине превращения <25%) сохраняются три изосбестических точки при 216, 242 и 287 нм (см. рис. 1, *a*). При более продолжительном облучении изосбестические точки исчезают и формируется плечо в области 250 нм (см. рис. 1, *b*, спектры 5, 6). Характер спектральных изменений при фотолизе не зависит от наличия кислорода в растворе. При фотолизе в буферном растворе (рН 6.86) динамика спектральных изменений аналогична наблюдаемым изменениям в водном растворе с небольшим смещением изосбестических точек на первой стадии фотореакции (217, 245 и 291 нм).

При фотолизе в кислом растворе картина спектральных изменений существенно отличается (рис. 2). Изменение спектра практически останавливается после уменьшения поглощения полосы с максимумом при 313 нм в ~2 раза (см. рис. 2, *b*). Изосбестические точки при 214, 239 и 284 нм сохраняются в течение всего процесса облучения, что согласуется с данными работы⁸.

Темновые реакции после облучения растворов PtBr_6^{2-} . При добавлении к облученным растворам свободных бромид-ионов во всех случаях снова появляется спектр исходного комплекса (рис. 3), что может происходить, если продуктами фотолиза являются

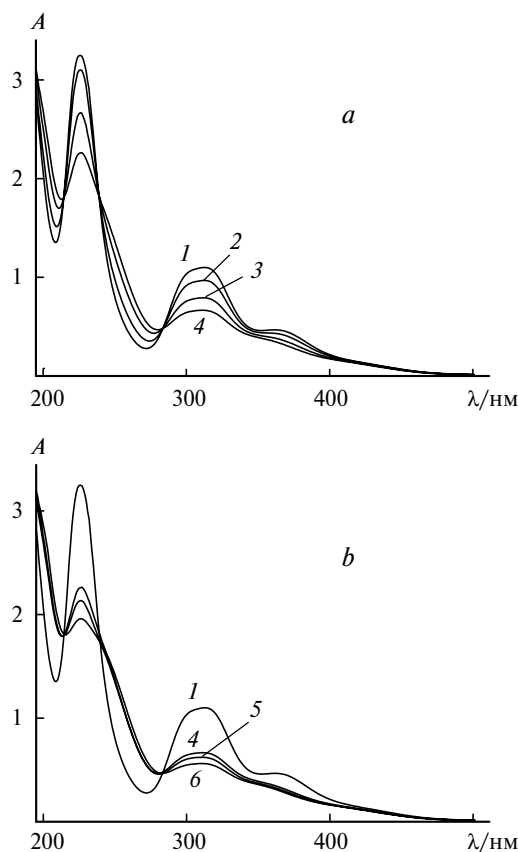


Рис. 2. Стационарный фотолиз комплекса PtBr_6^{2-} ($5.8 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) в 1 М HClO_4 при облучении в течение 0 (1), 4 (2), 12 (3), 23 (4), 35 (5) и 180 с (6); *a* — начальная стадия фотолиза (0–23 с), *b* — более продолжительное облучение (0–180 с).

акватированные комплексы Pt^{IV} . Рассмотрим происходящие реакции на примере фотолиза водных растворов PtBr_6^{2-} (см. рис. 1). На первой стадии, соот-

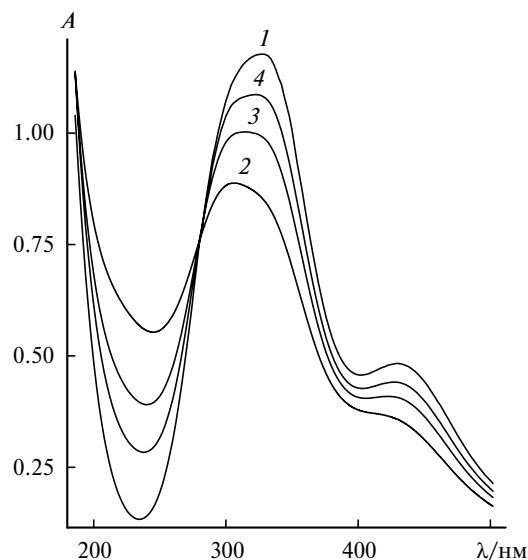
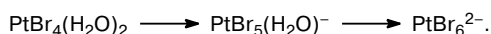


Рис. 3. Процесс восстановления спектра PtBr_6^{2-} ($1.5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) после фотолиза в водном растворе, содержащем 0.4 М NaBr : 1 — исходный спектр, 2 — после облучения (2 мин), 3 и 4 — спектры после выдерживания в темноте в течение 12 и 93 мин соответственно.

ветствующей замещению одного иона Br^- и образованию комплекса $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, наблюдается сохранение трех изосбестических точек (см. рис. 1, а). При дальнейшем облучении формируется комплекс $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, которому согласно опубликованным ранее¹⁰ данным соответствует поглощение в области 250 нм (см. рис. 1, б, спектр 5). При очень длительном облучении происходит фотоакватация комплекса $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, сопровождающаяся исчезновением поглощения при 250 нм. Таким образом, квантовые выходы фотоакватации PtBr_6^{2-} и $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ сравнимы по величине, тогда как квантовый выход $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ на порядок меньше.

Кинетические кривые, демонстрирующие появление спектра PtBr_6^{2-} в облученном водном растворе после добавления иона Br^- , приведены на рисунке 4. Основной вклад в поглощение при 313 и 365 нм дает комплекс PtBr_6^{2-} , а при 268 нм в большей степени поглощают акватированные комплексы. Кинетические кривые можно описать двумя экспоненциальными зависимостями с характерными временами 170 ± 10 и 1200 ± 200 с. Две стадии отвечают последовательному замещению двух молекул воды в координационной сфере на бромид-ионы



Ранее кинетика замещения молекулы воды на бромид-ион в комплексе $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ была изучена^{18,19} в кислой среде (0.5 M HClO_4). Обнаружено^{18,19}, что наблюдаемая константа скорости (k_{app}) замещения зависит от концентрации бромид-ионов следующим образом:

$$k_{\text{app}} = k_1[\text{Br}^-] + k_2[\text{Br}^-]^2, \quad (6)$$

где $k_1 = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_2 = 4.5 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Наличие квадратичной зависимости k_{app} от концентрации Br^- было объяснено образованием внешнесферного комплекса бромид-иона с Pt^{IV} . При концентрации $[\text{Br}^-] \approx 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ приведенные значения k_1 и k_2 дают величину характерного време-

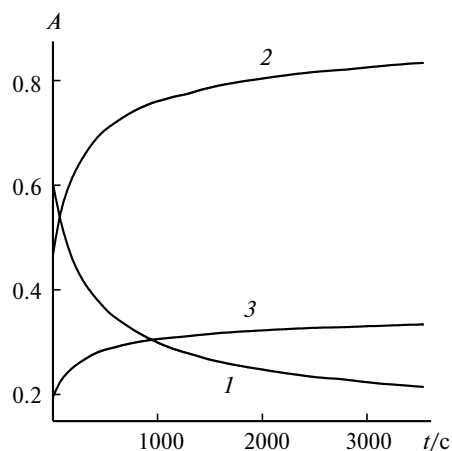


Рис. 4. Кинетика изменения оптической плотности при $\lambda = 268$ (1), 313 (2) и 365 нм (3) после фотолиза PtBr_6^{2-} ($5.8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в водном растворе, содержащем 1 M NaBr .

ни замещения H_2O на Br^- в комплексе $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ в кислом растворе ~ 20 с. Из рисунка 4 следует, что в нейтральном водном растворе время жизни $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ примерно на два порядка больше (~ 1200 с). Сопоставление этих времен свидетельствует о наличии каталитического эффекта ионов $[\text{H}]^+$ в рассматриваемой реакции и дает представление о его масштабе.

УФ-спектры продуктов акватации. При фотолизе PtBr_6^{2-} в буферном растворе с pH 6.86 первичным продуктом фотоакватации является комплекс $\text{PtBr}_5(\text{OH})^{2-}$, рассчитанный спектр которого представлен на рисунке 5 (спектр 2, две полосы с максимумами при 268 и 343 нм и коэффициентами поглощения $\epsilon \approx 18000$ и $4600 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно). Для расчета использовали начальные участки кинетических кривых зависимости поглощения от продолжительности облучения (области сохранения изосбестических точек). В соответствии с опубликованными данными⁶ принято, что коэффициент поглощения для $\text{PtBr}_5(\text{OH})^{2-}$ при 313 нм равен $7000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При фотолизе PtBr_6^{2-} в кислом растворе (1 M HClO_4) можно предположить, что первичным продуктом фотоакватации является комплекс $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ (см. рис. 5, спектр 3). При расчете принимали, что коэффициент поглощения $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ при 313 нм равен $10000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.¹⁸

Резкое замедление фотохимических превращений в кислом растворе при неполном превращении (см. рис. 2) может быть связано с тем, что комплекс $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (продукт второй стадии фотоакватации) быстро превращается обратно в $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. Выше уже было показано, что в кислой среде процессы замещения воды на бромид-ион в бромидных комплексах Pt^{IV} существенно ускоряются.

Квантовый выход фотолиза PtBr_6^{2-} . При определении квантового выхода первой стадии фотолиза PtBr_6^{2-} использовали тот же коэффициент экстинкции для $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ при 313 нм, что и при вычислении УФ-спектра. Измеренный квантовый выход для водного раствора (0.39 ± 0.05) совпадает с получен-

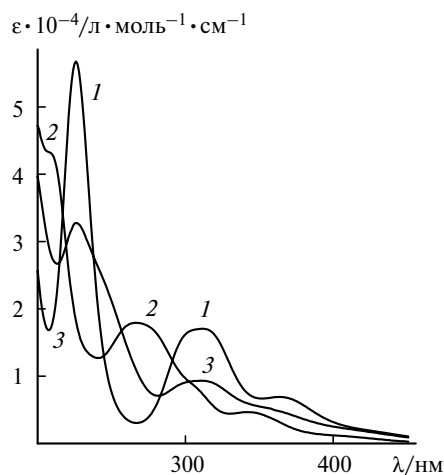


Рис. 5. Оптические спектры комплексов PtBr_6^{2-} (1), $\text{PtBr}_5(\text{OH})^{2-}$ (2) и $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ (3).

ной в работе⁶ величиной (0.4 ± 0.1). В буферном растворе (рН 6.86) квантовый выход немного меньше (0.29 ± 0.05), а в кислом растворе (1 M HClO_4) существенно больше (0.60 ± 0.06). В последнем случае квантовый выход в 2 раза выше значения, приведенного в работе⁸ (0.5 M HClO_4).

Лазерный импульсный фотолиз водных растворов PtBr_6^{2-} . В опытах по лазерному импульсному фотолизу водных растворов PtBr_6^{2-} не обнаружено какого-либо промежуточного поглощения. Кинетические кривые имели ступенчатый характер, свидетельствующий о том, что все процессы протекают за времена $< 50 \text{ нс}$ (временное разрешение установки). В спектральном диапазоне $285\text{--}500 \text{ нм}$ оптическая плотность после лазерного импульса уменьшается, а при $\lambda < 285 \text{ нм}$ появляется сигнал поглощения (рис. 6). На рисунке 6 представлен разностный спектр комплексов PtBr_6^{2-} и продукта первой стадии фотолиза в водном растворе (см. рис. 1, а). Совпадение спектральных кривых, полученных при стационарном облучении и импульсном фотолизе, свидетельствует о том, что первая стадия фотоакватации протекает за время $< 50 \text{ нс}$. Для буферных растворов (рН 6.86) отсутствие промежуточного поглощения означает, что установление кислотно-основного равновесия между комплексами $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{PtBr}_5(\text{OH})^{2-}$ происходит также достаточно быстро.

Обсуждение механизма реакций. Стационарные измерения показали, что основным процессом в фотопревращениях комплекса PtBr_6^{2-} в водных растворах является последовательная акваатация комплексов платины. Импульсные эксперименты продемонстрировали, что этот процесс протекает быстрее нескольких десятков наносекунд без участия бимолекулярных реакций. Если бы промежуточные продукты выходили в объем растворителя, реакции этих частиц, приводящие в итоге к акваатации и протекающие даже

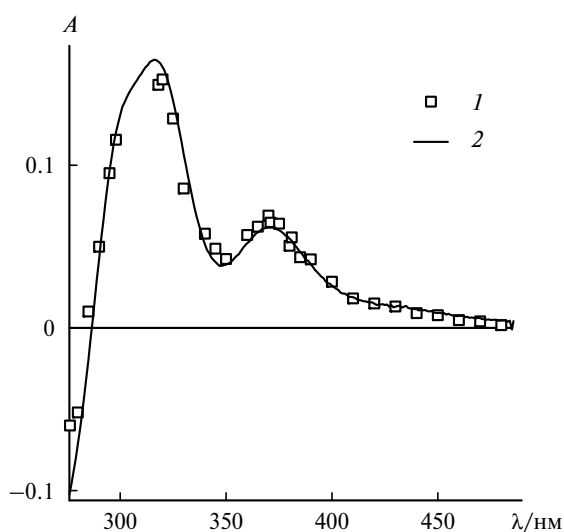
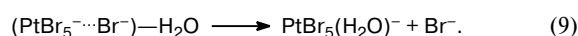
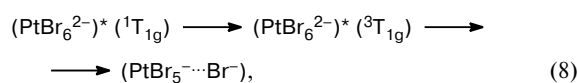
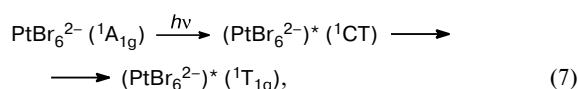


Рис. 6. Лазерный импульсный фотолиз PtBr_6^{2-} ($2.8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в водном растворе: 1 — изменение оптической плотности образца после импульса (50 нс), 2 — изменение оптической плотности при стационарном фотолизе водного раствора PtBr_6^{2-} (разность спектров 1 и 2 см. рис. 1).

с диффузионной константой скорости, протекали бы за время порядка микросекунд и могли быть зарегистрированы ($\tau \sim (k_{\text{diff}}C)^{-1} \sim 10^{-5}\text{--}10^{-4} \text{ с}$, где $C \sim 10^{-5}\text{--}10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ — концентрация промежуточных частиц после лазерного импульса, $k_{\text{diff}} \approx 5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ — диффузионная константа скорости в воде). Таким образом, все процессы, приводящие к фотоакватации, быстро завершаются в непосредственной близости от возбужденного комплекса.

Можно представить два механизма, приводящих к быстрой фотоакватации комплекса PtBr_6^{2-} . Если комплекс, возбужденный первоначально в состоянии с переносом заряда (^1CT , 308 нм), релаксирует в возбужденное d—d-состояние ($^3\text{T}_{1g}$), в качестве первичного процесса может происходить гетеролитический разрыв связи Pt—Br^- и последующая акваатация



В этом случае центральный атом платины в ходе всего процесса остается в четырехвалентном состоянии. Качественная зависимость энергии термов комплекса PtBr_6^{2-} от расстояния Pt—Br показана на рисунке 7. Термы с d—d-возбуждением ($^1\text{T}_{1g}$, $^3\text{T}_{1g}$), отвечающие только угловому перераспределению электронной плотности, должны иметь минимум энергии при расстояниях, близких к минимальному расстоянию для основного $^1\text{A}_{1g}$ -терма. Состояния с переносом заряда (CT) из-за значительного радиального смещения электронной плотности имеют минимумы энергии на больших расстояниях. По этой причине полосы поглощения d—d-переходов могут быть смещены в длинноволновую область относительно полос переноса заряда, однако минимум энергии для

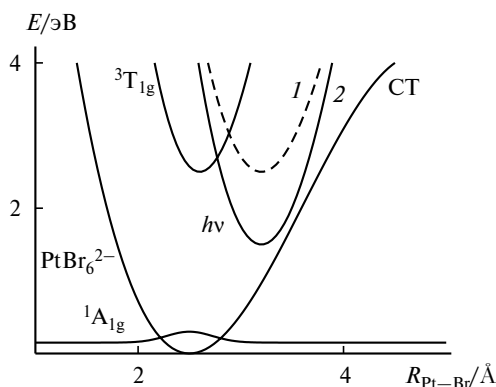
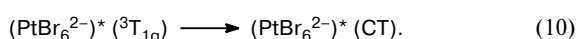


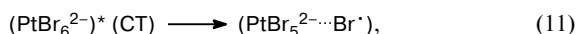
Рис. 7. Основной ($^1\text{A}_{1g}$) и нижние по энергии возбужденные термы комплекса PtBr_6^{2-} . Кривые 1 и 2 отвечают двум возможным расположениям нижнего по энергии состояния с переносом заряда (CT) относительно d—d-возбужденного терма ($^3\text{T}_{1g}$).

нижнего СТ-состояния может быть как выше минимума ${}^3T_{1g}$ -терма (см. рис. 7, кривая 1), так и существенно ниже (кривая 2). Механизм фотоаквации, представленный реакциями (7)–(9), относится к случаю, когда СТ-состояние лежит относительно высоко (кривая 1), конверсия ${}^3T_{1g} \rightarrow$ СТ невозможна и фотоаквация происходит из ${}^3T_{1g}$ -состояния. Этот механизм совпадает с точкой зрения^{2,5–7} на фотохимические превращения комплекса $PtBr_6^{2-}$ в водном растворе, и, скорее всего, он наиболее вероятен.

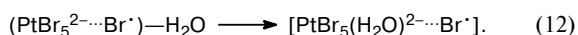
Однако нельзя полностью исключить возможность того, что нижнее по энергии СТ-состояние имеет более глубоко лежащий минимум по сравнению с ${}^3T_{1g}$ -термом (см. рис. 7, кривая 2). Тогда вероятна конверсия ${}^3T_{1g} \rightarrow$ СТ и фотохимические реакции могут начинаться исходя из СТ-состояния



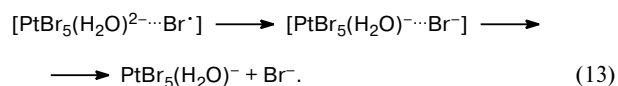
В этом случае может происходить гомолитический разрыв связи с образованием первичной радикальной пары



которая способна быстро превращаться во вторичную радикальную пару



Если бы атом брома из вторичной радикальной пары выходил в объем растворителя, то в импульсных экспериментах, согласно указанным выше оценкам, в микросекундном временном диапазоне можно было ожидать появления поглощения промежуточного комплекса платины(III) $PtBr_5(H_2O)^{2-}$. Отсутствие такого поглощения может быть обусловлено быстрым обратным переносом электрона



Обратный перенос электрона конкурирует с диффузионным разделением вторичной радикальной пары, время жизни которой $\tau_{dif} = R^2/D \approx 0.4$ нс,²⁰ где $R \approx 6.5$ Å — суммарный радиус партнеров (комплекс $PtBr_5(H_2O)^{2-}$ и атом Br^{\cdot}), $D \approx 10^{-5}$ см²·с⁻¹ — суммарный коэффициент диффузии. Таким образом, для подавления диффузионного разделения пары обратный перенос электрона должен происходить менее чем за ~40 пс.

Второй механизм основан на представлениях^{3,21}, развитых на примере фотохимических процессов с участием галогенидных комплексов $CoX(H_2O)_5^{2+}$. В обоих возможных механизмах быстро появляющимися конечными частицами являются ионы $PtBr_5(H_2O)^-$ и Br^- , поэтому в наносекундных импульсных экспериментах эти процессы невозможно дифференцировать.

В процесс фотоаквации хлоридного комплекса $PtCl_6^{2-}$ могут вносить вклад как гетеролитический, так и гомолитический разрыв связи Pt—Cl с образо-

ванием промежуточных комплексов платины(III). При определенных условиях это приводит к развитию цепных процессов и появлению зависимости квантового выхода фотолиза от концентрации исходного комплекса^{22–24}. При реализации второго механизма разница в процессах фотоаквации комплексов $PtBr_6^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$ может определяться разными константами скорости обратного переноса электрона во вторичной радикальной паре. Ранее было высказано предположение²⁵, что эти различия обусловлены большой разницей в константах скорости реакций хлоридных и бромидных комплексов Pt^{III} и Pt^{IV} , которые могли быть ответственны за развитие цепей. Однако в настоящей работе при импульсном фотолизе $PtBr_6^{2-}$ в наносекундном временном диапазоне не обнаружено спектральных проявлений комплексов Pt^{III} (в отличие от фотолиза водных растворов $PtCl_6^{2-}$)¹⁴.

Таким образом, для детального изучения процессов, происходящих при возбуждении комплекса $PtBr_6^{2-}$, необходимо проведение экспериментов с пико- или фемтосекундным временным разрешением. Второе направление возможных исследований — акцептирование атома брома, который может находиться во вторичной радикальной паре. Однако если эта пара, благодаря обратному переносу электрона, живет в течение ~40 пс, необходимые концентрации акцептора могут достигать непримемлемо высоких величин (>5 моль·л⁻¹). Для комплекса $IrCl_6^{2-}$ использование в качестве акцептора атома хлора свободного иона Cl^- с концентрацией ~1 моль·л⁻¹ позволило оценить обратный перенос электрона (~100 пс)²⁶, который не полностью подавлял диффузионное расхождение вторичной радикальной пары. По этой причине для комплекса $IrCl_6^{2-}$ зарегистрированы процессы как фотоаквации, так и фотовосстановления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32474, № 06-03-32110, № 05-03-39007-ГФЕН, № 06-03-90890-Мол и № 07-02-91016-АФ) и междисциплинарных и международных интеграционных грантов Сибирского отделения Российской академии наук (гранты 77 и 4.16).

Список литературы

1. С. К. Jorgensen, *Mol. Phys.*, 1959, **2**, 309.
2. V. Balzani and V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, New York, 1970, 432 p.
3. A. W. Adamson and A. H. Sporer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3865.
4. S. A. Penkett and A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2514.
5. V. Balzani, V. Carassiti, and F. Scandola, *Gazz. Chim. Ital.*, 1966, **96**, 1213.
6. V. Balzani, M. F. Manfrin, and L. Moggi, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 354.
7. V. Balzani and V. Carassiti, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 383.
8. В. В. Васильев, К. П. Балашев, Г. А. Шагисултанова, *Координац. химия*, 1982, **8**, 1235 [*Sov. J. Coord. Chem.*, 1982, **8** (Engl. Transl.)].

9. R. L. Rich and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2608.
10. C. M. Davidson and R. F. Jameson, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, **61**, 2462.
11. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, and V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1990, **51**, 379.
12. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, I. I. Blinov, and K. P. Balashev, *J. Photochem. Photobiolog. A: Chem.*, 1990, **51**, 167.
13. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, and V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, **59**, 153.
14. I. V. Znakovskaya, Yu. A. Sosedova, E. M. Glebov, V. P. Grivin, and V. F. Plyusnin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, **4**, 897.
15. Е. М. Глебов, В. Ф. Плюсин, А. Б. Венедиктов, С. В. Корнев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003, 1234 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2003, **52**, 1305].
16. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы, под ред. И. И. Черняева, Наука, Москва, 1964, 339 с.
17. K. C. Kurien, *J. Chem. Soc. B*, 1971, 2081.
18. L. I. Elding and L. Gustafson, *Inorg. Chim. Acta*, 1971, **5**, 643.
19. L. I. Elding and L. Gustafson, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, **22**, 201.
20. R. M. Noyes, *Progress in Reaction Kinetics*, Pergamon, New York, 1961, Vol. **1**, Ch. 5.
21. J. F. Endicott, G. J. Ferraudi, and J. R. Barber, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 630.
22. L. E. Cox, D. G. Peters, and E. L. Wehry, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **14**, 297.
23. R. C. Wright and G. S. Laurence, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 132.
24. К. П. Балашев, В. В. Васильев, А. М. Зимняков, Г. А. Шагисултанова, *Координац. химия*, 1984, **10**, 976 [*Sov. J. Coord. Chem.*, 1984, **10** (Engl. Transl.)].
25. P. G. Ford, J. D. Petersen, and R. E. Hintze, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **14**, 67.
26. E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, N. V. Tkachenko, and H. Lemmetyinen, *Chem. Phys.*, 2000, **257**, 79.

Поступила в редакцию 2 марта 2007;
после доработки — 17 мая 2007