

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

Е. М. Глебов,<sup>а\*</sup> В. Ф. Плюснин,<sup>а</sup> А. Б. Венедиктов,<sup>б</sup> С. В. Корнев<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт 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

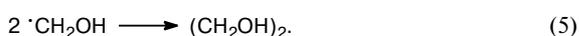
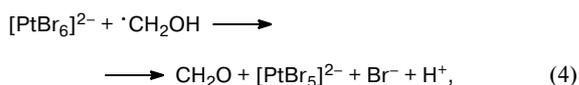
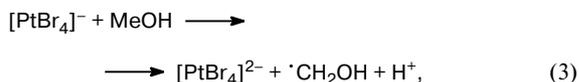
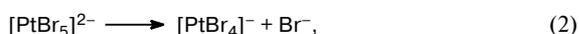
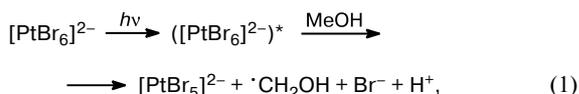
<sup>б</sup>Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3.

Факс: (383 2) 34 4489. E-mail: korenev@che.nsk.su

Методами низкотемпературной спектrophотометрии 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  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , 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.

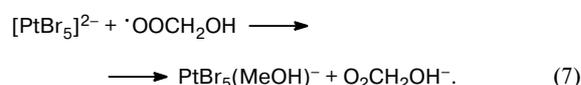
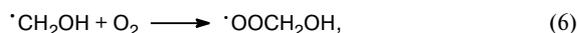
**Ключевые слова:** фотохимия, галогенидные комплексы платины(IV), замороженные спиртовые матрицы, оптические спектры поглощения, спектроскопия ЭПР.

Галогенидные комплексы  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  демонстрируют высокую фотохимическую активность<sup>1</sup>. Фотохимия комплекса  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  изучена стационарными методами как в водных растворах<sup>2–7</sup>, так и в органических растворителях и замороженных матрицах<sup>8–10</sup>. Установлено<sup>1</sup>, что основным фотохимическим процессом в водной среде является фотоакватация с квантовым выходом 0.4. В ацетонитриле также происходит фотозамещение иона  $\text{Br}^-$  на молекулу растворителя<sup>8</sup>. 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  $\text{Pt}^{\text{III}}$  и гидроксиметильного радикала:



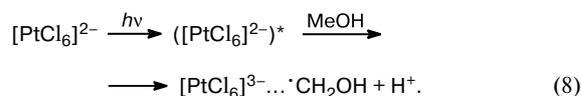
В растворах, содержащих растворенный кислород, изменяются механизм и природа конечного продукта фотолиза<sup>9</sup>. Вместо фотовосстановления  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  ини-

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



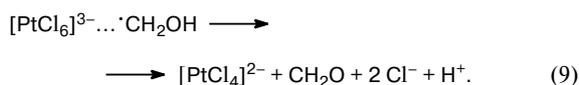
Механизм, включающий реакции (1)–(7), подтвержден регистрацией радикалов  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  методом ЭПР при фотолизе комплекса  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  в низкотемпературной метанольной матрице (77 К)<sup>10</sup>. Однако результаты этой работы<sup>10</sup> носят качественный характер, поскольку 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<sup>11–13</sup> механизм фотовосстановления комплекса  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  в жидких и замороженных спиртовых растворах. Показано<sup>11</sup>, что первичный фотопроект переноса электрона с молекулы растворителя приводит к образованию комплекса радикала  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  с промежуточным комплексом платины(III)

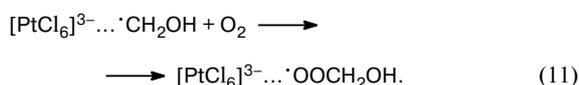


Радикальные комплексы  $[\text{PtCl}_6]^{3-} \dots \text{R} \cdot\text{CH}_2\text{OH}$  не стабильны даже при 77 К. Перенос электрона с ради-

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  $\text{O}_2$ .<sup>11</sup> 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 методике<sup>14</sup>. 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 ранее<sup>14</sup>. В качестве источника свободных ионов  $\text{Br}^-$  применяли  $\text{NaBr}$  («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 ( $\text{XeCl}$ , 308 нм) или ртутной лампы высокого давления с набором стеклянных фильтров. Для измерения квантового выхода фотопревращений в качестве стандарта использовали дезарированный метанольный раствор комплекса  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ .<sup>15</sup>

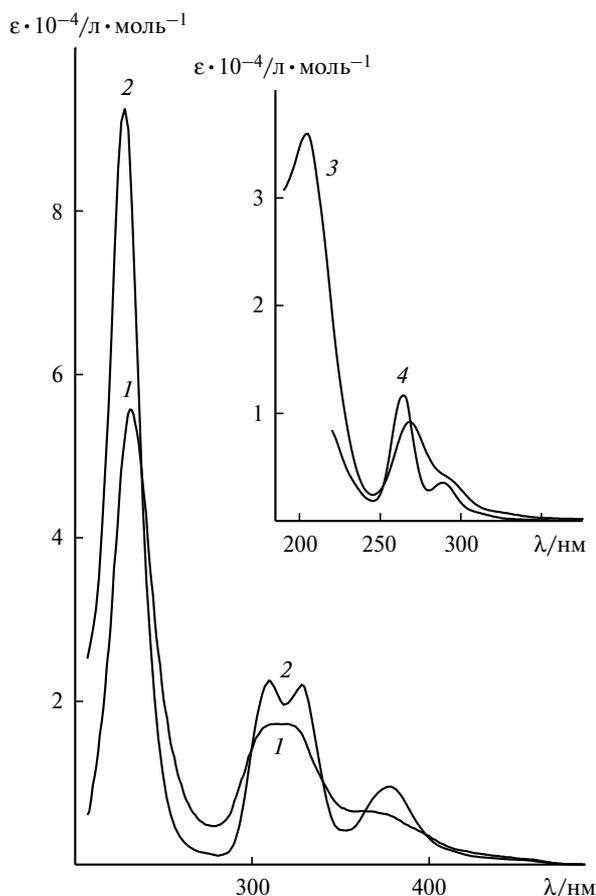
Спектры ЭПР записывали на спектрометре ESR-300 («Brucker»). Концентрацию радикалов в образцах определяли интегрированием спектров ЭПР и калибровкой по стандарту, содержащему ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (монокристалл  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Низкотемпературные эксперименты проводили при температуре 77 К в смесях  $\text{MeOH}$  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 ранее<sup>16</sup>).

### Обсуждение полученных результатов

**Электронный спектр поглощения комплекса  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ .** Оптические спектры поглощения комплекса  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  в  $\text{MeOH}$  при 298 К и в замороженной матрице ( $\text{MeOH}$  с добавлением 5% воды) при 77 К приведены на рис. 1. Спектр, зарегистрированный при комнатной температуре, совпадает с литературным<sup>6</sup>. Наиболее интенсивная полоса переноса заряда с максимумом при 226 нм соответствует переносу электронной плотности с  $\sigma$ -орбиталей, локализованных на лигандах, на вакантные  $\sigma^*$ -орбитали, локализованные на ионе металла. Менее интенсивные полосы переноса заряда (290—450 нм) отвечают переходам с  $\pi$ -орбиталей лигандов. Они частично перекрываются с  $d-d$ -полосами<sup>17</sup>. При понижении температуры полосы сужаются и коэффициенты экстинкции в максимумах полос возрастают (см. рис. 1).

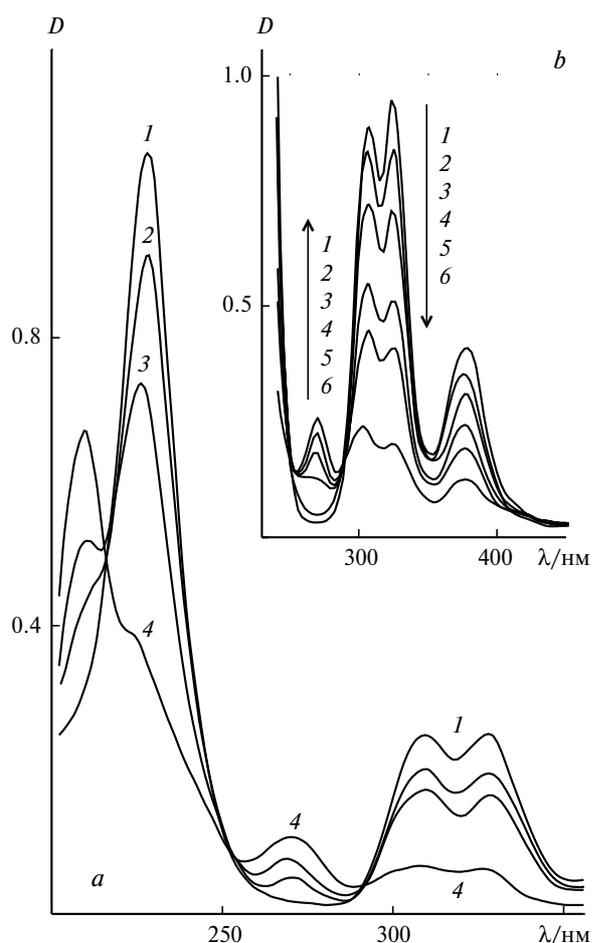
**Изменение оптических спектров при фотолизе  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ .** Изменения оптического спектра поглоще-



**Рис. 1.** Оптические спектры бромидных комплексов платины: комплекс  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  в  $\text{MeOH}$  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<sup>18,19</sup>. 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

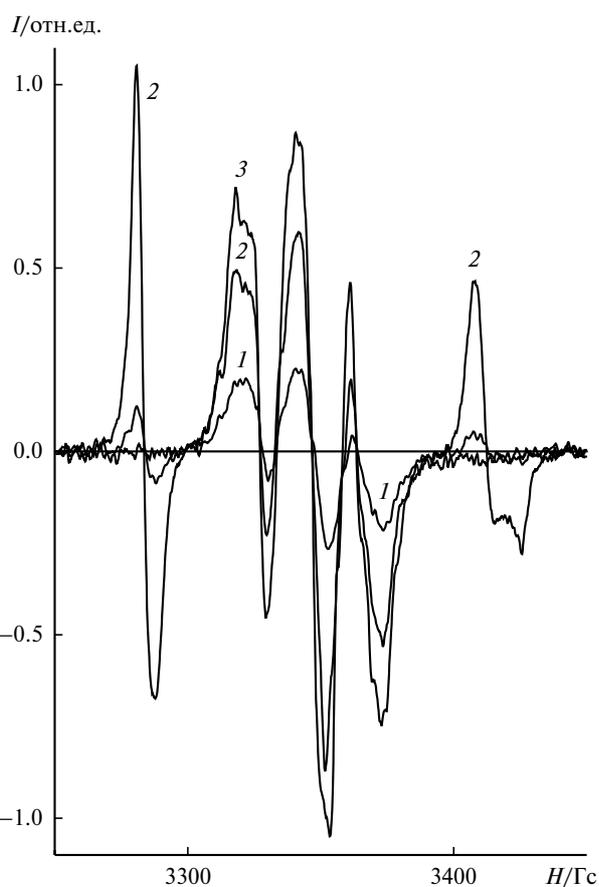


**Рис. 2.** Изменение оптического спектра при фотолизе комплекса  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  в замороженной (77 К) метанольной матрице: *a* —  $[\text{PtBr}_6]^{2-} = 2.2 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , время облучения — 0 (1), 1 (2), 2 (3) и 8 мин (4); *b* —  $[\text{PtBr}_6]^{2-} = 8.6 \cdot 10^{-3}$  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.

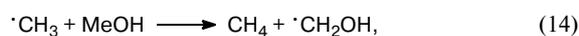
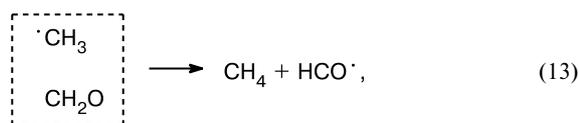
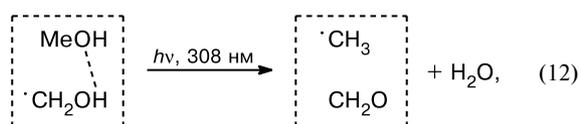
Существует еще одна частица, которой может принадлежать полоса с максимумом при 270 нм — ион  $[\text{Br}_3]^-$ ,<sup>20</sup> возникающий при фотовосстановлении бромидных комплексов  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Cu}^{\text{II}}$  в спиртовых растворах<sup>21,22</sup>. Однако в случае комплекса  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  появление иона  $[\text{Br}_3]^-$  маловероятно, так как для его образования необходима достаточно высокая концентрация свободного иона  $\text{Br}^-$ .<sup>22</sup> Кроме того, вторичный фотолиз иона  $[\text{Br}_3]^-$  при продолжительном облучении должен приводить к анион-радикалу  $[\text{Br}_2]^{1-}$ ,<sup>22</sup> имеющему характерные оптический спектр и спектр ЭПР. В наших опытах проявление спектральных признаков  $[\text{Br}_2]^{1-}$  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  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ .<sup>23</sup> 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).

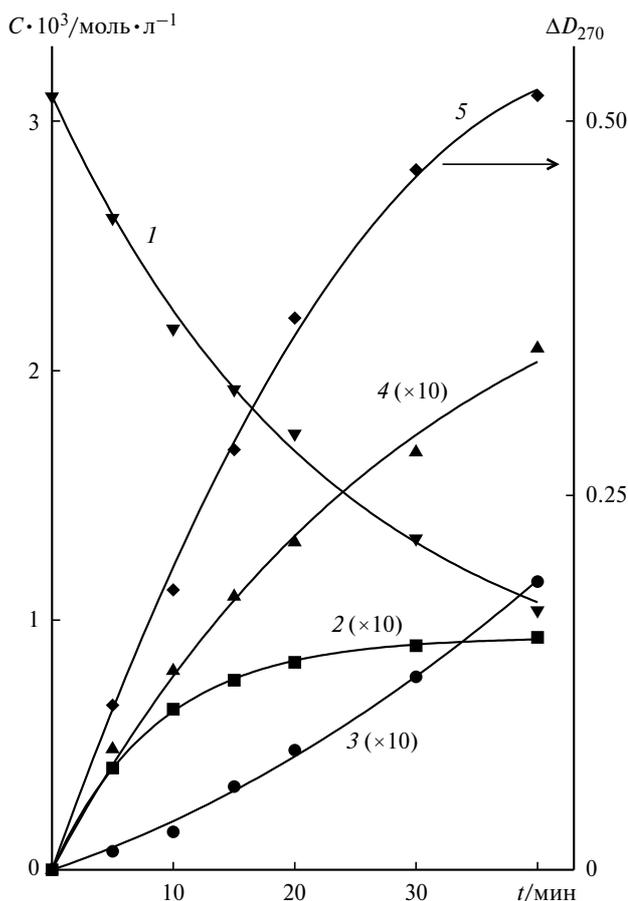
толизу радикалов  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  и возникновению радикалов  $\cdot\text{CH}_3$  и  $\text{HCO}\cdot$ .<sup>24</sup> Метильные радикалы быстро исчезают даже при 77 К с образованием радикалов  $\text{HCO}\cdot$  и  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ .<sup>25,26</sup> Спектр ЭПР радикала  $\text{HCO}\cdot$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



(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 матрицы.<sup>28</sup>

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 работы<sup>10</sup>, в которой сообщалось о регистрации сигнала ЭПР с  $g$ -фактором  $\sim 2.43$ , возникающего при фотолизе  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  в спиртовых матрицах и приписанного промежуточным комплексам  $\text{Pt}^{\text{III}}$ .

**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  $\gamma$ -радиолизе  $\text{MeOH}$ <sup>24</sup> или фотолизе комплексов переходных металлов<sup>29</sup>).



**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  $\text{MeOH}$  на возбужденный комплекс радикалы исчезают во вторичных темновых процессах. Вторая — линии радикалов сильно уширены за счет диполь-дипольного взаимодействия с парамагнитным ионом  $\text{Pt}^{\text{III}}$  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

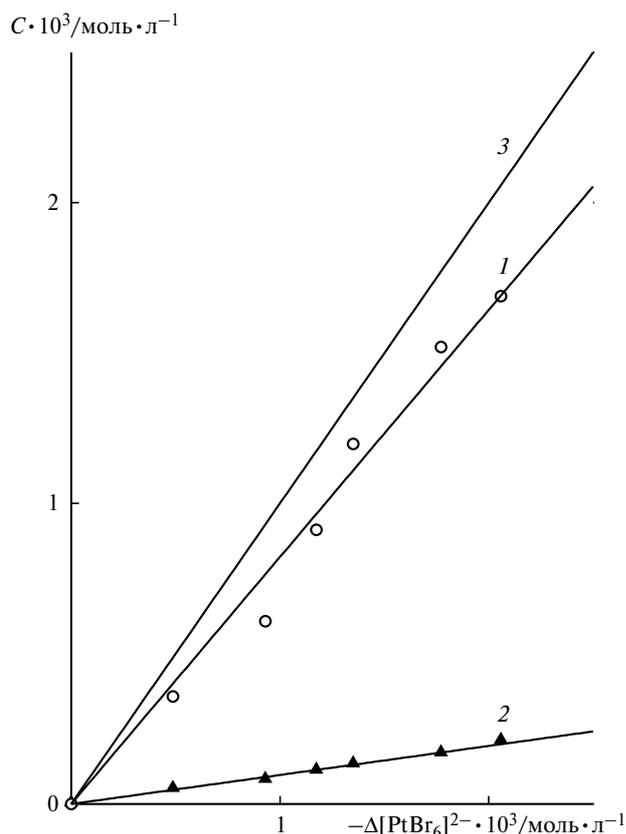
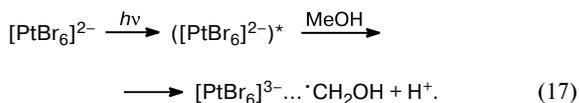


Рис. 5. Изменение относительного выхода комплекса [PtBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (1) и суммарной концентрации радикалов ·CH<sub>2</sub>OH и HSO· (2) в зависимости от числа прореагировавших комплексов [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>; прямая 3 отвечает выходу 100%. Результаты получены обработкой данных рис. 4.

бы значительно меньше. Таким образом, радикалы исчезают во вторичных темновых процессах с участием промежуточных комплексов Pt<sup>III</sup>.

Небольшие величины относительного выхода радикалов при фотолизе как [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>,<sup>11</sup> так и [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в метанольной матрице позволяют предположить, что в обоих случаях происходят одинаковые первичные фотохимические и вторичные темновые процессы. Конечный продукт фотохимической реакции — комплекс [PtBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ([PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> в случае хлоридного комплекса<sup>11</sup>) — возникает в результате двухэлектронного восстановления исходного комплекса [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. В роли восстановителя выступает молекула спирта. Первичным фотохимическим процессом является перенос электрона с молекулы MeOH на возбужденный комплекс. По аналогии с фотохимией [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> можно предположить, что радикал, появившийся в непосредственном контакте с фотовосстановленным комплексом, образует с ним радикальный комплекс:

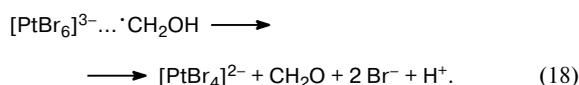


Радикальные комплексы являются интермедиатами в фотохимических процессах с участием комплексов многих переходных металлов<sup>11,29–34</sup>. Для ионов металлов, которые имеют два соседних устойчивых

валентных состояния (например, Cu<sup>II</sup> и Cu<sup>I</sup>), радикальные комплексы стабилизируются в замороженной матрице. Так, например, радикальные комплексы [CuCl<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>...·CH<sub>2</sub>OH и [IrCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>...·CH<sub>2</sub>OH, возникающие при фотолизе комплексов [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> и [IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, стабильны в метанольных матрицах и имеют хорошо выраженные оптические спектры и спектры ЭПР<sup>29,32–34</sup>. 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<sup>IV</sup> и Pt<sup>II</sup>), разделенных промежуточным неустойчивым состоянием Pt<sup>III</sup>, радикальные комплексы не стабилизируются даже в замороженной матрице. Они исчезают в темновой реакции переноса второго электрона с радикала на ион Pt<sup>III</sup>.<sup>11</sup> При комнатной температуре с этой реакцией успешно конкурирует реакция диссоциации, которая обеспечивает выход радикала в объем растворителя также за несколько десятков наносекунд.

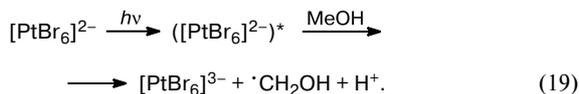
Таким образом, радикальный комплекс [PtBr<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>...·CH<sub>2</sub>OH исчезает в метанольной матрице, скорее всего, за время записи оптических спектров и спектров ЭПР (десятки секунд). Второй электрон, необходимый для получения конечного комплекса [PtBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, переносится на атом Pt от радикала ·CH<sub>2</sub>OH:



Радикальный комплекс [PtBr<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>...·CH<sub>2</sub>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 [PtBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 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 [PtBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 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 ([PtBr<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>...·CH<sub>2</sub>OH) и исходного ([PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>) комплексов соответственно. Для [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 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 [PtBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> → [PtBr<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>...·CH<sub>2</sub>OH → [PtBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. 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  $\text{Pt}^{\text{III}}$ . Таким образом, характер и динамика изменений в оптических спектрах и спектрах ЭПР свидетельствуют о том, что реакция (18), скорее всего, является темновым процессом.

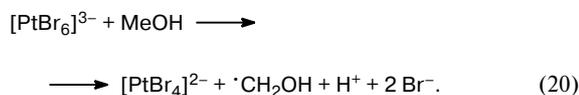
Небольшое количество радикалов  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  (~10% от прореагировавшего  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ ) стабилизируется в матрице и проявляется в спектре ЭПР:



Эти радикалы могут появиться при переносе электрона с молекул  $\text{MeOH}$ , находящихся во второй (по соседству с лигандом  $\text{Br}^-$ ) или третьей координационных сферах. В этом случае радикал не контактирует с атомом  $\text{Pt}$ , не имеет подвижности и не способен образовать радикальный комплекс. Исследование с помощью метода спинового эха<sup>35,36</sup> пространственного распределения радикалов, образующихся при фотолизе комплекса  $\text{FeCl}_3$  в замороженных матрицах метанола и изопропанола, показало, что ~30% радикалов, возникших в первичной фотохимической реакции, стабилизируются на расстоянии  $>14 \text{ \AA}$  от комплекса  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , 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 валентности<sup>28</sup>.

Согласно схеме фотолиза (17)–(19) количество промежуточных комплексов  $\text{Pt}^{\text{III}}$  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<sup>37–39</sup> сообщалось о регистрации в спектрах ЭПР сигналов некоторых комплексов  $\text{Pt}^{\text{III}}$ , полученных в радиационно-химических процессах. Показано, что для них характерны<sup>38,39</sup> большие величины  $\Delta g = (g_{\perp} - g_{\parallel}) \approx 0.4–1.0$ , что связано со значительной величиной константы спин-орбитального взаимодействия для атомов  $\text{Pt}$ . Таким образом, сигнал ЭПР промежуточных комплексов  $\text{Pt}^{\text{III}}$  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  $\text{Br}$  (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  $\text{Pt}^{\text{III}}$  в монокристалле<sup>38</sup>) и уменьшение амплитуды линий. По этим причинам даже при радиационно-химическом накоплении, когда при больших дозах можно аккумулировать большие концентрации промежуточных частиц, сигнал  $\text{Pt}^{\text{III}}$  не обнаружен при  $\gamma$ -облучении комплексов  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  в замороженных растворах<sup>37</sup>.

Вторая причина, по которой сигнал  $\text{Pt}^{\text{III}}$  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  $\text{Pt}^{\text{III}}$  ( $[\text{PtCl}_4]^-$ ).<sup>11–13</sup> 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  $\text{Pt}^{\text{III}}$  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. B. 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