

## Фотохимия комплекса $\text{IrCl}_6^{2-}$ в водных растворах в присутствии бромид-ионов

Е. М. Глебов,<sup>a\*</sup> В. Ф. Плюснин,<sup>a</sup> Н. В. Ткаченко,<sup>b</sup> Х. Лемметайнен<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.

Факс: (383) 330 7350. E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

<sup>b</sup>Институт химии материалов, Технологический университет Тампере, FIN-33101 Тампере, Финляндия.\*

Факс: 358 3 3115 2108. E-mail: nikolai.tkachenko@tut.fi

С помощью лазерного импульсного фотолиза (308 нм) изучена фотохимия комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в водных растворах в присутствии ионов  $\text{Br}^-$ . Обнаружено образование ион-радикалов  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  в реакции между ионом  $\text{Br}^-$  и вторичной радикальной парой, возникшей после поглощения кванта света исходным комплексом. Анион-радикалы  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  исчезают при рекомбинации и в реакции с исходным комплексом  $\text{IrCl}_6^{2-}$ .

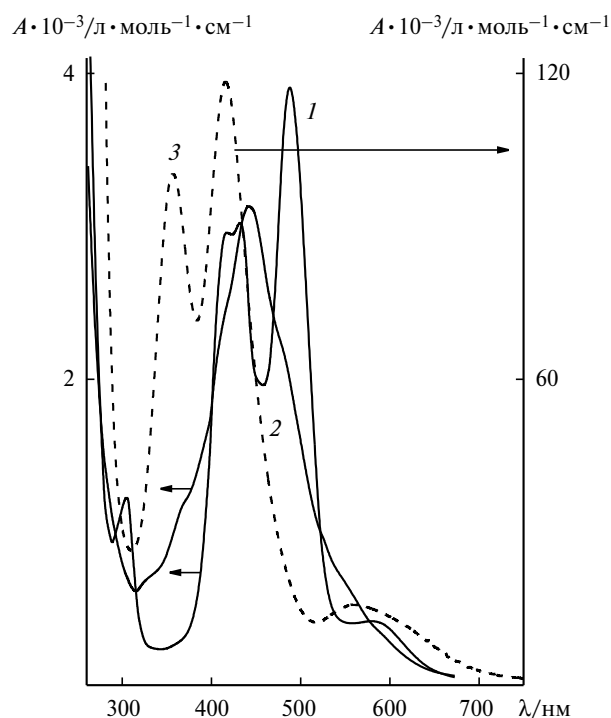
**Ключевые слова:** фотохимия, комплексы хлорида натрия, бромид-ионы, водные растворы.

Изучение фотопревращений комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  представляет большой интерес для определения первичных механизмов в фотохимии галогенидных комплексов переходных металлов. Комплекс  $\text{IrCl}_6^{2-}$  имеет исключительно устойчивую координационную сферу, стабилен в водных растворах и в органических растворителях. Электронный спектр поглощения  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (рис. 1) содержит полосы переноса заряда в видимой и УФ-областях спектра и достаточно интенсивные d—d-полосы в области ~310 нм, частично перекрывающиеся с полосами переноса заряда<sup>1</sup>.

Фотохимия  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в органических растворителях изучена достаточно подробно<sup>2–8</sup>. В спиртовых растворах первичным фотопроцессом является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный комплекс, приводящий к восстановлению центрального иона и образованию гидроксиалкильных радикалов<sup>3–7</sup>. В растворах в ацетонитриле происходит ступенчатая фотосольватация  $\text{IrCl}_6^{2-}$ <sup>8</sup>.

При изучении фотохимии водных растворов  $\text{IrCl}_6^{2-}$  показано<sup>9–12</sup>, что природа продуктов и квантовый выход фотолиза зависят от длины волны возбуждающего света и концентрации свободных хлорид-ионов в растворе<sup>10,11</sup>. Конечные продукты фотолиза при возбуждении в области полосы переноса заряда (254 нм) — комплекс иридия(IV)  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  и комплекс иридия(III)  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ .<sup>10</sup> При возбуждении  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в области перекрывания полосы переноса заряда и d—d-полос (313 нм) конечным продуктом в отсутствие свободных хлорид-ионов является комплекс  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ , а при  $[\text{Cl}^-] \sim 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  — комплекс  $\text{IrCl}_6^{3-}$ .<sup>10</sup>

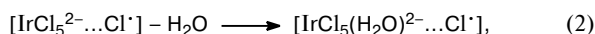
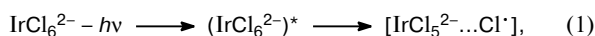
Механизм фотолиза водных растворов  $\text{IrCl}_6^{2-}$ , предложенный<sup>10</sup> на основе стационарных экспериментов и подтвержденный методом лазерного импульсного фотолиза<sup>12</sup>, базируется на механизме радикальных пар Адамсона<sup>13</sup>. Он включает последовательное образование двух промежуточных частиц —  $[\text{IrCl}_5^{2-} \dots \text{Cl}^{\cdot}]$  (первичная радикальная



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения комплексов  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (1),  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  (2) и  $\text{IrCl}_6^{3-}$  (3) в водном растворе.

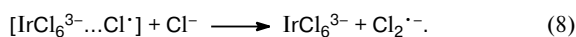
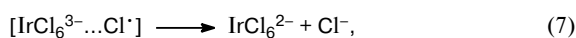
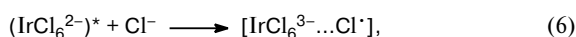
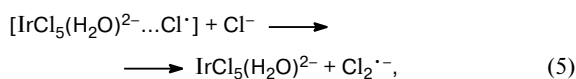
\* Institute of Materials Chemistry, Tampere University of Technology, 33101 Tampere, Finland.

пара) и  $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}\dots\text{Cl}^\cdot]$  (вторичная радикальная пара):



При облучении в области коротковолновой полосы переноса заряда (254 нм) происходит как фотоакватация (3), так и фотовосстановление (4) исходного комплекса<sup>10</sup>. Фотолиз в области d—d-полос (308 нм) приводит только к аквакации<sup>10,12</sup>, а облучение в области длинноволновых полос переноса заряда не изменяет оптического спектра  $\text{IrCl}_6^{2-}$ .

При фотолизе  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в водных растворах в присутствии свободных хлорид-ионов к реакциям (1)—(4) добавляются реакции фотовосстановления, связанные с образованием ион-радикала  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ :



В реакции (5) свободный хлорид-ион акцептирует атом хлора вторичной радикальной пары. В реакциях (6)—(8) реализуется внешнесферный перенос электрона с иона  $\text{Cl}^-$  на возбужденный комплекс с последующими термическими реакциями радикальной пары  $[\text{IrCl}_6^{3-}\dots\text{Cl}^\cdot]$ . При облучении системы  $\text{IrCl}_6^{2-}-\text{Cl}^-$  в водном растворе в области коротковолновой полосы переноса заряда (254 нм) реализуется только реакция (5).<sup>10</sup> Облучение в области d—d-полос (308 нм) приводит к фотовосстановлению  $\text{IrCl}_6^{2-}$  по внешнесферному механизму (см. реакции (6)—(8))<sup>11,12</sup>. Этот вывод сделан в работе<sup>12</sup> на основе анализа зависимости квантового выхода и выхода ион-радикала  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  от концентрации хлорид-ионов. Таким образом, при фотолизе водных растворов  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в области d—d-полос в присутствии свободных хлорид-ионов атомы хлора возникают в основном в результате внешнесферного переноса электрона с иона  $\text{Cl}^-$  на возбужденный комплекс.

Представляет интерес сравнить эти результаты с данными работы<sup>5</sup>, в которой изучали механизм образования дигалогенидных анион-радикалов при фотолизе  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в спиртовых растворах с добавками свободных галогенид-ионов. Показано<sup>5</sup>, что при фотолизе системы  $\text{IrCl}_6^{2-}-\text{Br}^--\text{MeOH}$  атомы брома (являющиеся предшественниками анион-радикалов  $\text{Br}_2^{\cdot-}$ ) появляются в реакции бромид-иона с ион-ра-

дикальной парой  $[\text{IrCl}_6^{3-}\dots\text{MeOH}^\cdot+]$ , возникающей в результате переноса электрона с молекулы метанола на возбужденный комплекс.

При фотолизе системы  $\text{IrCl}_6^{2-}-\text{Cl}^--\text{MeOH}$  обнаружены<sup>5</sup> ион-радикалы  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ , однако их выход оказался на порядок меньше, чем выход  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  в бромидной системе. Причина заключается в том, что константа скорости реакции атома хлора с метанолом на три порядка выше, чем соответствующая константа для атома брома ( $2.7 \cdot 10^9$  (см. лит.<sup>14</sup>) и  $9.3 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (см. лит.<sup>15</sup>) соответственно), поэтому атом хлора быстро реагирует с молекулами спирта и выход ион-радикала  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  значительно уменьшается.

В данной работе сделана попытка сравнить механизмы фотолиза  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в присутствии свободных ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  в водных растворах, в которых реакции атомов галогенов с растворителем отсутствуют.

### Экспериментальная часть

Растворы комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  готовили из соли  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («Aldrich»). Источником бромид-ионов являлась соль  $\text{NaBr}$  («Aldrich»). Для приготовления образцов использовали деионизованную воду. В экспериментах по стационарному фотолизу в качестве источника света применяли эксимерный  $\text{XeCl}$ -лазер (длина волны 308 нм) или ртутную лампу высокого давления со стеклянными фильтрами для выделения отдельных спектральных линий. Оптические спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Unicam 8735/50» или «Agilent 8453».

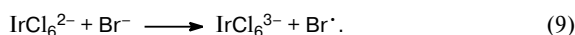
Установка лазерного импульсного фотолиза<sup>16</sup> состояла из эксимерного лазера для возбуждения (длина волны 308 нм, длительность импульса 20 нс), ксеноновой дуговой лампы с монохроматором в качестве источника зондирующего света и монохроматора с фотоумножителем в измерительном канале. Сигнал с фотоумножителя записывался на цифровой осциллограф «Tektronix 7912AD», соединенный с компьютером типа IBM. Компьютер использовали непосредственно для проведения эксперимента, усреднения данных и вычисления констант скоростей реакций.

### Обсуждение полученных результатов

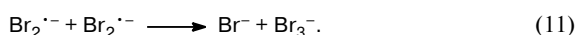
**Темновая реакция комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  с бромид-ионами.** Электронные спектры поглощения комплексов иридия(IV) ( $\text{IrCl}_6^{2-}$  и  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ ) и иридия(III) ( $\text{IrCl}_6^{3-}$ ), представляющих интерес для данной работы, показаны на рисунке 1. Спектры совпадают с известными из литературы<sup>1,11,17</sup>. Характерной особенностью спектров хлоридных комплексов четырехвалентного иридия является наличие полос переноса заряда в видимой области<sup>1,18,19</sup>. Кроме того, в спектре комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  имеются интенсивные ( $\epsilon \sim 10^3$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) d—d-полосы в области 300—310 нм.<sup>1</sup> Для хлоридных комплексов иридия(III) характерны интенсивные полосы переноса заряда в области 200—220 нм и слабые ( $\epsilon \sim 10^2$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) d—d-полосы в синей области спектра<sup>18</sup>. Исчезновение поглощения комплексов  $\text{Ir}^{\text{IV}}$  в видимой области спектра является свидетельством реакций восстанов-

ления. Трансформация этих полос поглощения без существенной потери интенсивности — характерный признак реакций замещения или обмена лигандов.

Присутствие ионов  $\text{Br}^-$  ( $\text{NaBr}$ ) обуславливает медленное исчезновение полос поглощения комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в видимой области спектра в результате взаимодействия



Последующие реакции приводят к образованию иона  $\text{Br}_3^-$ :



Кинетическая кривая реакции (9) псевдопервого порядка (при  $[\text{Br}^-] \gg [\text{IrCl}_6^{2-}]$ ) является экспоненциальной (рис. 2) с константой скорости  $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 297 К. Таким образом, эта медленная термическая реакция не препятствует изучению фотохимических реакций при концентрациях  $[\text{Br}^-] < 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и длительности эксперимента  $\sim 10^3 \text{ с}$ .

**Стационарный фотолиз комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в присутствии ионов  $\text{Br}^-$ .** Изменение спектра поглощения комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в результате стационарного облучения в области 313 нм показано на рисунке 3. Наблюдается исчезновение видимых полос переноса заряда исходного комплекса и формирование поглощения в области 260—280 нм. На рисунке 3 приведен спектр продукта фотолиза, содержащий полосу по-

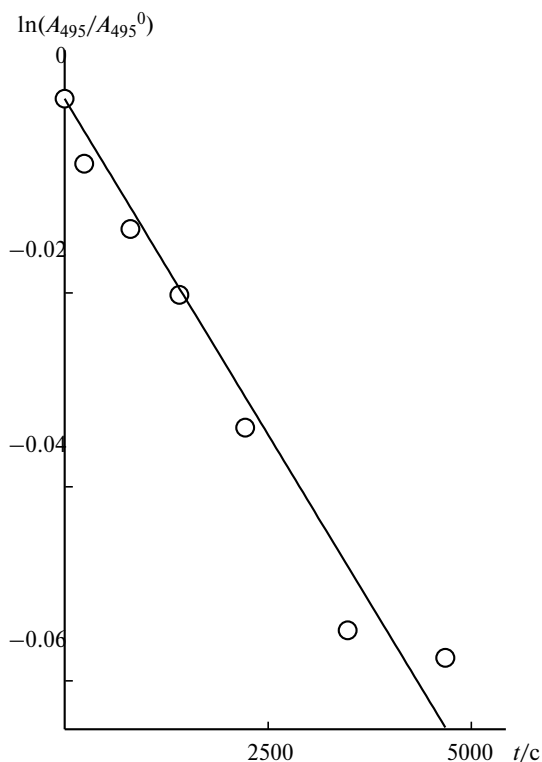


Рис. 2. Временная зависимость поглощения в логарифмическом масштабе на длине волны 490 нм при термической реакции комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  с  $\text{NaBr}$  ( $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) при 297 К.

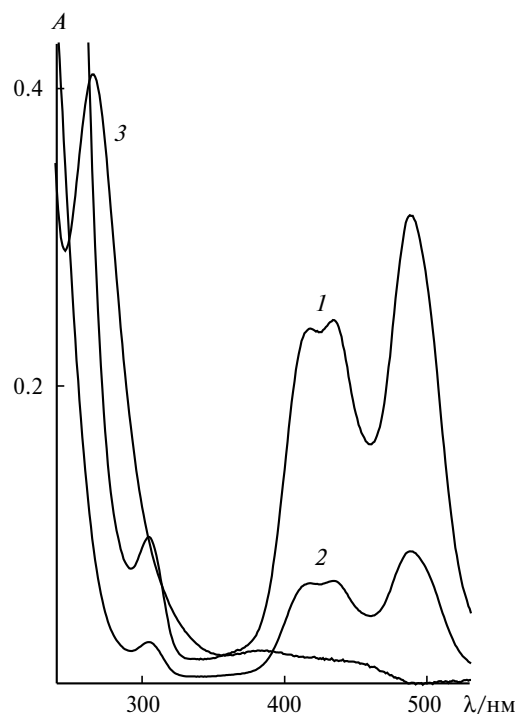


Рис. 3. Стационарный фотолиз  $\text{IrCl}_6^{2-}$  ( $7.7 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в водном растворе в присутствии  $\text{NaBr}$  ( $0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в кювете толщиной 1 см при 295 К: 1 и 2 — 0 и 33 мин облучения соответственно светом линии 313 нм лампы ДРШ-500, 3 — спектр продуктов фотолиза (разность спектров 1 и 2 с вычитанием дополнительно спектра оставшегося  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (28%)).

лощения с максимумом при 265 нм, которая принадлежит иону  $\text{Br}_3^-$  и имеет коэффициент поглощения  $\epsilon = 44000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .<sup>20</sup> Выход  $\text{Br}_3^-$  составляет  $\sim 20\%$  от количества исчезнувшего комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$ .

Для сравнения на рисунке 4 представлены спектральные изменения, происходящие при фотолизе  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в водном растворе в отсутствие бромид-ионов. Они соответствуют первой стадии фотоакватации  $\text{IrCl}_6^{2-}$  с образованием комплекса  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ .<sup>10,12</sup> Таким образом, наличие в растворе свободных ионов  $\text{Br}^-$  приводит к тому, что наряду с фотоакватацией комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  происходит его фотовосстановление.

**Образование дигалогенидных анион-радикалов при фотолизе  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в присутствии бромид-ионов.** В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в присутствии бромид-ионов возникает промежуточное поглощение, кинетические кривые для которого приведены на рисунке 5, а. Исчезновение этого поглощения сопровождается уменьшением поглощения в полосе исходного комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (490 нм, рис. 5, б). Спектры промежуточного поглощения после лазерного импульса (1) и через 90 мкс (2) приведены на рисунке 6; их разность (спектр 3) представляет собой суммарный спектр частиц, исчезнувших за 90 мкс. Исчезающее поглощение в области 400—520 нм в этом спектре принадлежит исходному комплексу  $\text{IrCl}_6^{2-}$ .

Поглощение с максимумом в области 360—380 нм, по аналогии со случаем фотолиза  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в присут-

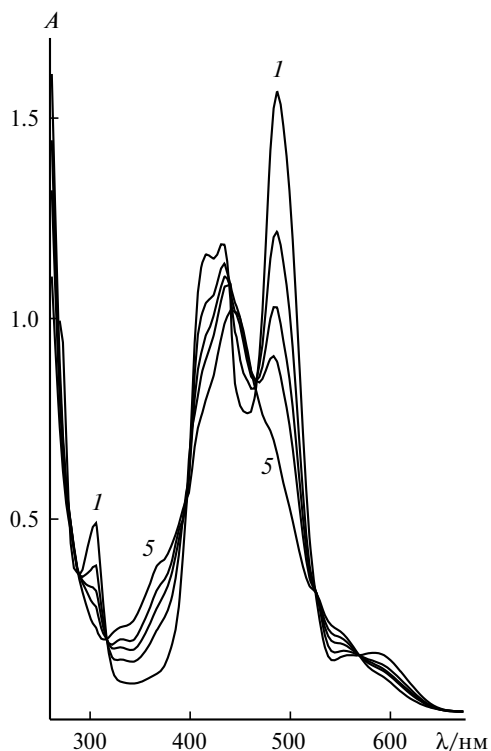


Рис. 4. Стационарный фотолиз  $\text{IrCl}_6^{2-}$  ( $4 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) в водном растворе без добавок ионов  $\text{Br}^-$ . Облучение светом ХеСI-лазера (308 нм) при 295 К в кювете толщиной 0.1 см в течение 0 (1), 60 (2), 180 (3), 360 (4) и 960 с (5).

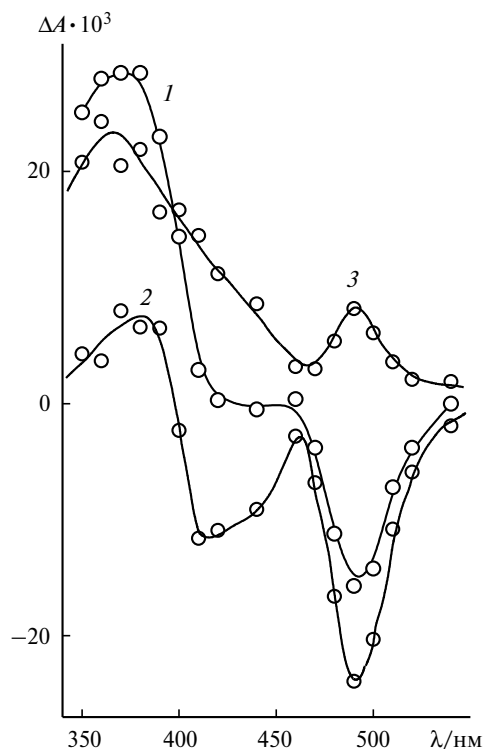


Рис. 6. Спектры промежуточного поглощения при импульсном фотолизе комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  ( $4.2 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) в воде в присутствии 0.1 M NaBr: 1 и 2 — спектры после лазерного импульса и через 90 мкс соответственно, 3 — разность спектров 1 и 2.

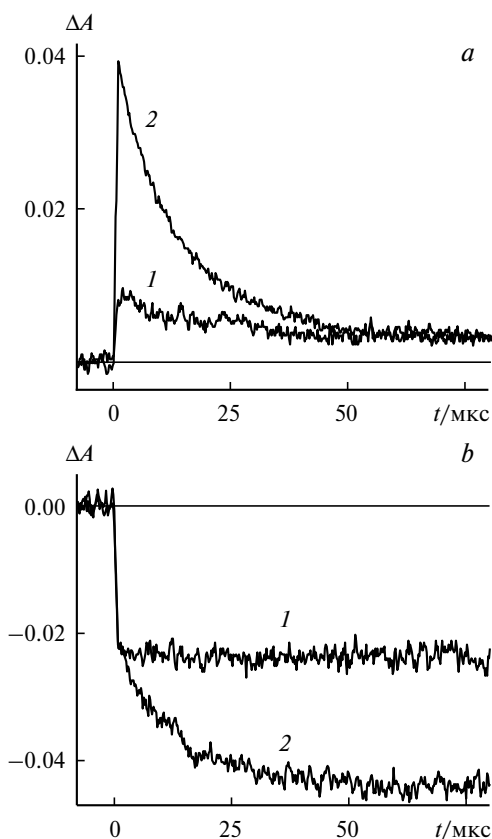
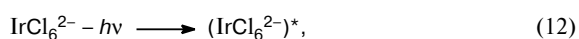


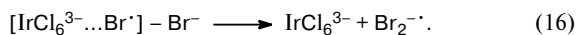
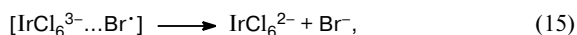
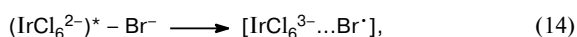
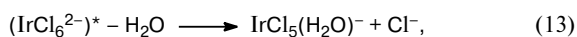
Рис. 5. Кинетические кривые изменения оптической плотности на длине волны 360 (a) и 490 нм (b) в кювете толщиной 1 см при 295 К при импульсном фотолизе комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  ( $4.2 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) в воде с добавлением NaBr в концентрации 0.01 (1) и 0.2 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (2).

ствии свободных хлорид-ионов<sup>12</sup>, можно отнести к дигалогенидному анион-радикалу. При фотолизе системы  $\text{IrCl}_6^{2-}-\text{Cl}^-$  этим радикалом является ион-радикал  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ . Для системы  $\text{IrCl}_6^{2-}-\text{Br}^-$  первичными дигалогенидными анион-радикалами могут быть ион-радикалы  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  и  $\text{ClBr}^{\cdot-}$ . При концентрациях  $[\text{Br}^-] \sim 10^{-2}-10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  анион-радикал  $\text{ClBr}^{\cdot-}$  быстро трансформируется в  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  (константа скорости реакции  $\text{ClBr}^{\cdot-} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^{\cdot-} + \text{Cl}^-$  равна  $8 \cdot 10^9$  л  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  с $^{-1}$ )<sup>21</sup>. Отметим, что наличие кинетики дополнительного просветления в области 450–520 нм (см. рис. 5, b) не может быть связано с исчезновением ион-радикала  $\text{Br}_2^{\cdot-}$ , так как его коэффициент поглощения в области 500 нм не превышает  $10^2$  л  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  см $^{-1}$ .<sup>15</sup> Этот ион-радикал имеет интенсивную широкую полосу с максимумом при 360 нм ( $\epsilon = 9000$  л  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  см $^{-1}$ ) и слабую полосу в области 700 нм ( $\epsilon \sim 300$  л  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  см $^{-1}$ )<sup>22</sup>.

Рассмотрим возможные варианты образования дигалогенидного анион-радикала при фотолизе  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в присутствии бромид-ионов. В литературе для таких процессов используются механизм переноса электрона со свободного галогенид-иона<sup>12</sup> и реакции радикальных пар Адамсона<sup>13</sup>.

**Механизм 1. Перенос электрона с внешнесферного иона  $\text{Br}^-$ .** В случае переноса электрона с внешнесферного иона  $\text{Br}^-$  фотоаквацию и фотовосстановление комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  можно описать следующей схемой реакций:





Квантовый выход исчезновения анионов  $\text{IrCl}_6^{2-}$  определяется конкуренцией между различными каналами релаксации электронного возбуждения и может быть представлен выражением

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{k_{13} + k_{14}[\text{Br}^-]}{k_{-12} + k_{13} + k_{14}[\text{Br}^-]} \cdot \\ &\cdot \left\{ 1 - \frac{k_{14}[\text{Br}^-]}{(k_{13} + k_{14}[\text{Br}^-])} \frac{k_{15}}{(k_{15} + k_{16}[\text{Br}^-])} \right\} = \\ &= \phi_0 \frac{1}{1 + \phi_0 \alpha [\text{Br}^-]} \left( 1 + \frac{\alpha \beta [\text{Br}^-]^2}{1 + \beta [\text{Br}^-]} \right), \quad (17) \end{aligned}$$

где  $k_{-12}$ ,  $k_{13}$  и  $k_{14}$  — константы скоростей безызлучательных переходов в основное состояние, акватации и переноса электрона с иона  $\text{Br}^-$  соответственно,  $\phi_0 = k_{13}/(k_{-12} + k_{13}) = 0.01$  (см. лит.<sup>10</sup>) — квантовый выход в отсутствие свободных бромид-ионов,  $\alpha = k_{14}/k_{13}$ ,  $\beta = k_{16}/k_{15}$ .

Относительный выход анион-радикалов  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  в модели внешнесферного переноса электрона определяется уравнением

$$\frac{\Delta[\text{Br}_2^{\cdot-}]}{\Delta[\text{IrCl}_6^{2-}]} = \frac{\alpha \beta [\text{Br}^-]^2}{1 + \beta [\text{Br}^-] + \alpha \beta [\text{Br}^-]^2}, \quad (18)$$

Для обработки результатов экспериментов по лазерному импульсному фотолизу выражения (17) и (18) удобно заменить на соответствующие изменения оптической плотности сразу после лазерного импульса:

$$\frac{\Delta A^{490}}{\Delta A_0^{490}} = \frac{1}{1 + \phi_0 \alpha [\text{Br}^-]} \left\{ \frac{\alpha \beta [\text{Br}^-]^2}{1 + (1 - \tilde{\epsilon})(1 + \beta [\text{Br}^-])} \right\}, \quad (19)$$

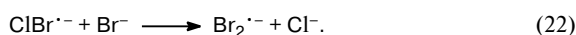
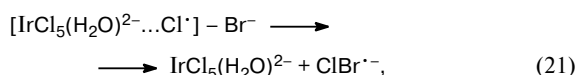
$$\left( \frac{\Delta A^{360}}{\epsilon_{\text{Br}_2^{\cdot-}}^{360}} \right) \Bigg/ \left( \frac{\Delta A^{490}}{\epsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490}} \right) = \Delta A_{\text{rel}} = \frac{1}{1 + (1 - \tilde{\epsilon}) \frac{(1 + \beta [\text{Br}^-])}{\alpha \beta [\text{Br}^-]^2}}, \quad (20)$$

где  $\Delta A^{490}$  и  $\Delta A_0^{490}$  — изменение оптической плотности при 490 нм (максимум длинноволновой полосы переноса заряда  $\text{IrCl}_6^{2-}$ ) в присутствии и в отсутствие ионов  $\text{Br}^-$ ,  $\Delta A^{360}$  — изменение оптической плотности при 360 нм (максимум полосы поглощения  $\text{Br}_2^{\cdot-}$ ),  $\tilde{\epsilon} = \epsilon_{\text{aq}}^{490}/\epsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490} = 1/2$ ,  $\epsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490}$ ,  $\epsilon_{\text{aq}}^{490}$  и  $\epsilon_{\text{Br}_2^{\cdot-}}^{360}$  — коэффициенты экстинкции соответствующих полос поглощения  $\text{IrCl}_6^{2-}$ ,  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  и  $\text{Br}_2^{\cdot-}$ .

Таким образом, в этой модели экспериментально определяемые величины  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  и  $\Delta A_{\text{rel}}$  (см. уравнения (19) и (20)) будут зависеть от двух параметров —  $\alpha$  и  $\beta$ .

**Механизм 2. Акцептирование атома хлора бромид-ионом.** Другая возможность образования дигалогенид-

ного анион-радикала при фотолизе  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в присутствии бромид-ионов связана с акцептированием ионом  $\text{Br}^-$  атома хлора вторичной радикальной пары. В этом случае механизм фотолиза определяется реакциями (1)–(3), протекающими в отсутствие  $\text{Br}^-$ , и реакциями (21), (22), приводящими к образованию анион-радикала  $\text{Br}_2^{\cdot-}$ :



Реакция (22) протекает с диффузионной константой скорости<sup>21</sup>. Даже при минимальных использованных в эксперименте концентрациях бромид-ионов ( $\sim 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>) характерное время образования  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  составит  $\sim 100$  нс. Квантовый выход в этом случае не зависит от концентрации  $\text{Br}^-$ . Для относительного изменения оптической плотности в полосе поглощения  $\text{IrCl}_6^{2-}$  на 490 нм с учетом  $\tilde{\epsilon} = 1/2$  справедливо уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\Delta A^{490}}{\Delta A_0^{490}} &= \frac{\epsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490}}{\epsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490} - \epsilon_{\text{aq}}^{490}} \left( 1 - \frac{\epsilon_{\text{aq}}^{490}}{\epsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490}} \frac{k_3}{k_3 + k_{21}[\text{Br}^-]} \right) = \\ &= \frac{1}{1 - \tilde{\epsilon}} \left( 1 - \tilde{\epsilon} \frac{1}{1 + \gamma [\text{Br}^-]} \right) = \frac{1 + 2\gamma [\text{Br}^-]}{1 + \gamma [\text{Br}^-]}, \quad (23) \end{aligned}$$

где  $\gamma = k_{21}/k_3$ . Относительный выход анион-радикалов  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  определяется выражением

$$\frac{\Delta[\text{Br}_2^{\cdot-}]}{\Delta[\text{IrCl}_6^{2-}]} = \frac{k_{21}[\text{Br}^-]}{k_3 + k_{21}[\text{Br}^-]} = \frac{\gamma [\text{Br}^-]}{1 + \gamma [\text{Br}^-]}, \quad (24)$$

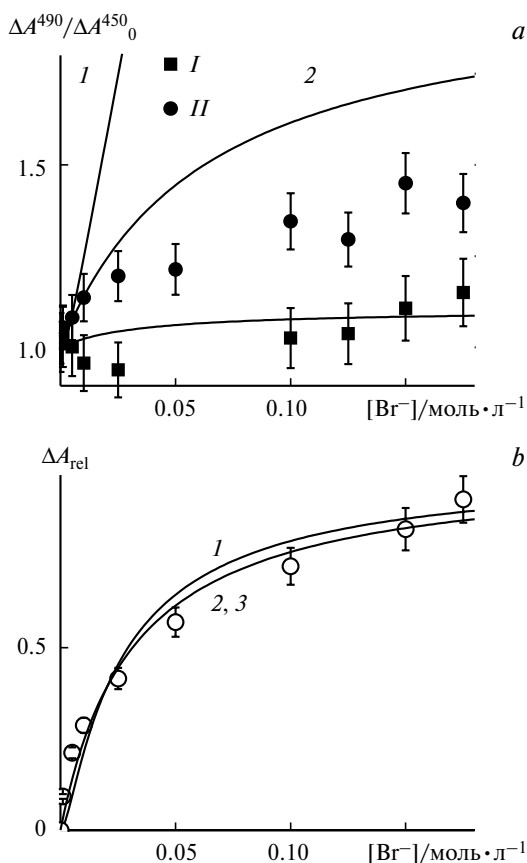
Переходя к изменениям оптических плотностей в импульсном эксперименте, получаем

$$\begin{aligned} \left( \frac{\Delta A^{360}}{\epsilon_{\text{Br}_2^{\cdot-}}^{360}} \right) \Bigg/ \left( \frac{\Delta A^{490}}{\epsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490}} \right) &= \Delta A_{\text{rel}} = \frac{\gamma [\text{Br}^-]}{(1 - \tilde{\epsilon}) + \gamma [\text{Br}^-]} = \\ &= \frac{\gamma [\text{Br}^-]}{0.5 + \gamma [\text{Br}^-]}. \quad (25) \end{aligned}$$

Таким образом, при реализации этой модели величины  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  (23) и  $\Delta A_{\text{rel}}$  (25) определяются единственным параметром  $\gamma$ .

**Анализ моделей образования дигалогенидных анион-радикалов.** Зависимости  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  и  $\Delta A_{\text{rel}}$  от концентрации бромид-ионов представлены на рисунке 7. Сплошные линии отвечают результатам аппроксимации экспериментальных данных по представленным выше моделям первичных процессов. При этом использовали следующую процедуру. Зависимость  $\Delta A_{\text{rel}}$  аппроксимировали методом нелинейной регрессии. Найденные оптимальные параметры подставляли в уравнение для нахождения зависимости  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  от концентрации ионов  $\text{Br}^-$  для сравнения с экспериментальными данными.

Сплошная кривая 1 (см. рис. 7, б) соответствует обработке зависимости  $\Delta A_{\text{rel}}$  в рамках первой модели



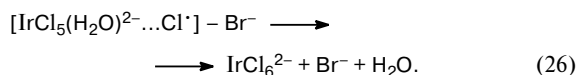
**Рис. 7.** Зависимости  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  (a) и  $\Delta A_{rel}$  (b) (см. текст) от концентрации ионов  $\text{Br}^-$  при импульсном фотолизе комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в воде. Точки — экспериментальные величины  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  (a) в моменты времени 0 (I) и 50 мкс после лазерного импульса (II) и значения  $\Delta A_{rel}$  (b); сплошные кривые (1–3) — расчет в рамках механизмов 1–3 соответственно.

(см. уравнение (20)). Подставляя найденные оптимальные параметры  $\alpha = 20$  и  $\beta = 200$  в уравнение (19), получаем зависимость 1 (см. рис. 7, b) для  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$ . Очевидно, что экспериментальные данные никак не соответствуют этому механизму (внешнесферный перенос электрона). Действительно, в рамках этой модели наблюдаемый в эксперименте рост  $\Delta A_{rel}$  с увеличением концентрации  $\text{Br}^-$  должен сопровождаться увеличением квантового выхода фотолиза. Однако относительное изменение величины  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  демонстрирует лишь слабую зависимость от концентрации бромид-ионов. Даже если вместо величины  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  сразу после лазерного импульса взять ее значение к моменту окончания термических реакций с участием исходного комплекса (~50 мкс — кривая 2 на рис. 5, b, что соответствует конечному значению квантового выхода фотолиза комплекса), это не позволит существенно улучшить ситуацию (см. рис. 7, a).

Для второй модели акцептирования атома хлора ионом брома ситуация также остается неудовлетворительной. Полученное из аппроксимации концентрационной зависимости  $\Delta A_{rel}$  (см. уравнение (25)) оптимальное значение параметра  $\gamma = 16$  (кривая 2, см. рис. 7, b) при подстановке в уравнение (23) дает

кривую 2 (см. рис. 7, a). В рамках этой модели квантовый выход фотолиза комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  не зависит от концентрации бромид-ионов, однако параметр  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  при больших концентрациях  $\text{Br}^-$  должен возрастать в 2 раза (см. уравнение (23)) из-за изменения природы конечного комплекса. Без ионов  $\text{Br}^-$  конечным продуктом является аквагидратированный комплекс  $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ , который поглощает на 490 нм ( $\tilde{\epsilon} = 1/2$ ), тогда как в присутствии  $\text{Br}^-$  образуется комплекс  $\text{Ir}^{\text{III}}-\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ , слабо поглощающий на 490 нм. Однако при увеличении концентрации ионов  $\text{Br}^-$  величина  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  остается практически неизменной при одновременном росте поглощения ион-радикала  $\text{Br}_2^{\cdot-}$ . Это означает, что суммарный квантовый выход фотолиза  $\text{IrCl}_6^{2-}$  уменьшается с увеличением концентрации бромид-ионов.

**Механизм 3. Модифицированная модель радикальных пар.** Для того чтобы обеспечить падение квантового выхода фотолиза  $\text{IrCl}_6^{2-}$  при увеличении концентрации ионов  $\text{Br}^-$ , допустим возможность перехода вторичной радикальной пары в исходный комплекс в реакции, которая индуцируется бромид-ионом:



При этом реакцию (26) следует добавить к реакциям (1)–(3) и (21), (22). Квантовый выход фотолиза в данном случае определяется выражением

$$\phi = \phi_0 \left\{ 1 - \frac{\delta[\text{Br}^-]}{1 + (\gamma + \delta)[\text{Br}^-]} \right\}, \quad (27)$$

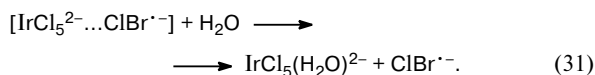
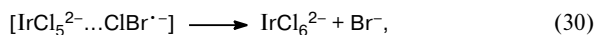
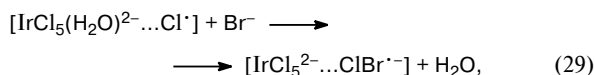
где  $\gamma = k_{21}/k_3$  и  $\delta = k_{26}/k_3$ . Параметр  $\Delta A_{rel}$ , как и во второй модели, будет определяться выражением (25). Относительное изменение поглощения в полосе исходного комплекса на 490 нм вместо выражения (23) будет определяться уравнением (с учетом  $\tilde{\epsilon} = 1/2$ )

$$\frac{\Delta A^{490}}{\Delta A_0^{490}} = \frac{1 + 2\gamma[\text{Br}^-]}{1 + (\gamma + \delta)[\text{Br}^-]}. \quad (28)$$

На рисунке 7 (кривые 3) показаны результаты аппроксимации концентрационных зависимостей  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  и  $\Delta A_{rel}$  по уравнениям (25) и (28). Используя параметр  $\gamma = 16$ , извлеченный из зависимости  $\Delta A_{rel}$  от концентрации ионов  $\text{Br}^-$  в соответствии с уравнением (28), можно удовлетворительно описать концентрационную зависимость  $\Delta A^{490}/\Delta A_0^{490}$  ( $\delta = 13 \pm 2$ ). Этому не удавалось сделать в рамках механизмов 1 и 2. Таким образом, введение в механизм обратной реакции (26) позволяет описать наблюдаемые экспериментальные данные. При оптимальных значениях параметров  $\gamma$  и  $\delta$  уменьшение квантового выхода фотолиза  $\text{IrCl}_6^{2-}$  при добавлении 0.1 M  $\text{Br}^-$  составляет ~25%.

Реакции (26) и (21), вероятно, отвечают образованию и гибели одного и того же интермедиата. Можно предположить, что в результате реакции атома хлора вторичной радикальной пары с бромид-ионом образуется промежуточная частица, в которой ион-радикал  $\text{ClBr}^{\cdot-}$  находится в первой координационной

сфере иона  $\text{Ir}^{\text{III}}$ . При распаде этого интермедиата в объем растворителя выходит либо ион брома, либо анион-радикал  $\text{ClBr}^{\cdot-}$ :



В данном случае механизм реакции (26) описывается процессами (29) и (30). Реакция (31) может вносить вклад в образование ион-радикала  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  из-за быстрой конвертации  $\text{ClBr}^{\cdot-} \rightarrow \text{Br}_2^{\cdot-}$ .

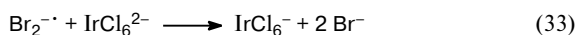
#### 3.4. Процессы исчезновения ион-радикала $\text{Br}_2^{\cdot-}$ .

Для определения процессов исчезновения ион-радикала  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  по начальному наклону кинетических кривых на 360 нм измеряли зависимость эффективной константы скорости первого порядка ( $k_{\text{app}}$ ) от амплитуды начального поглощения. Основным каналом исчезновения  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  является реакция диспропорционирования (32), так как  $k_{\text{app}}$  линейно зависит от его начального поглощения  $\Delta A^{360}$  после лазерного импульса (рис. 8, a).



Отношение  $2k_{32}/\varepsilon = (6.9 \pm 0.5) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  с коэффициентом экстинкции полосы  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  ( $\varepsilon_{360} = 9000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ )<sup>22</sup> дает величину  $2k_{32} = (6.2 \pm 0.5) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Полученные ранее<sup>23</sup> значения этой константы скорости лежат в диапазоне  $(3.8-6.6) \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Кроме реакции (32) ион-радикал  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  исчезает также в реакции с исходным комплексом  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (уравнение (33)), что приводит к формированию дополнительного просветления на 490 нм (см. рис. 5, b).



Других промежуточных частиц с существенной концентрацией, которые могли бы привести к дополнительному исчезновению исходного комплекса на микросекундных временах, в растворе нет. Поскольку во всех известных реакциях дигалогенидные ион-радикалы выступают в качестве окислителей<sup>23</sup>, естественно и в данном случае предположить образование комплекса  $\text{Ir}^{\text{V}}-\text{IrCl}_6^-$ . Комплекс  $\text{IrCl}_6^{2-}$  с электронной конфигурацией  $5d^5$  является комплексом сильного поля (низкоспиновым) со спином  $S = 1/2$ .<sup>1</sup> Комплекс  $\text{IrCl}_6^{2-}$  с электронной конфигурацией  $5d^4$  скорее всего также является низкоспиновым со спином 1. Таким образом, реакция переноса электрона (33) разрешена по спину. При  $[\text{IrCl}_6^{2-}] \gg [\text{Br}_2^{\cdot-}]$  (характерные концентрации  $\text{IrCl}_6^{2-}$  составляли  $4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , а концентрация ион-радикала  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  сразу после лазерного импульса не превышала  $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) эффективная константа скорости

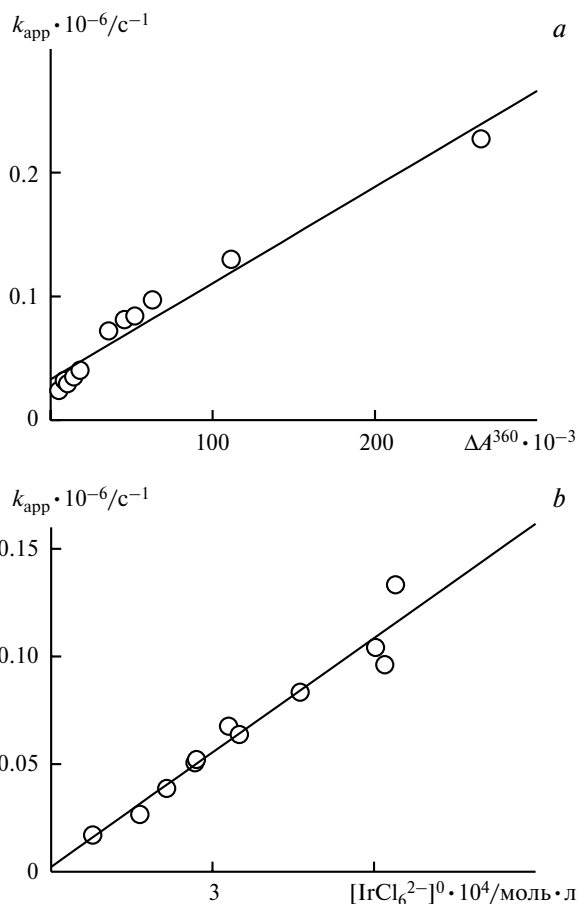


Рис. 8. Зависимости эффективных констант исчезновения поглощения анион-радикала  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  от его начальной оптической плотности на 360 нм (a) и дополнительного уменьшения поглощения на 490 нм от начальной концентрации  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (b) при импульсном фотолизе  $\text{IrCl}_6^{2-}$  ( $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в присутствии  $\text{NaBr}$  ( $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).

$k_{\text{app}}$  на 490 нм (в полосе  $\text{IrCl}_6^{2-}$ ) определяется выражением

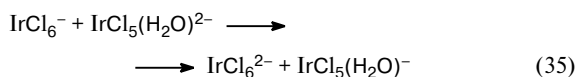
$$k_{\text{app}}(490) = k_{33}[\text{IrCl}_6^{2-}]_0. \quad (34)$$

На рисунке 8, b приведена линейная зависимость  $k_{\text{app}}(490)$  дополнительного просветления в полосе поглощения исходного комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  от его начальной концентрации. Из тангенса угла наклона этой зависимости определена константа скорости реакции ион-радикалов  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  с  $\text{IrCl}_6^{2-}$  ( $k_{33} = (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Окисление комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (см. реакцию (33)) представляет собой, по-видимому, достаточно необычное явление. Однако в литературе хорошо известны координационные соединения пятивалентного иридия<sup>24-27</sup>. Так, сообщается<sup>25</sup> о спектре гидроксокомплекса  $\text{Ir}^{\text{V}}$  и его восстановлении гидроксид-ионами с эффективной константой скорости  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  ( $25^\circ \text{C}$ ,  $3 \text{ M NaOH}$ ), т.е. время жизни этого комплекса достаточно велико.

Отметим, что реакция (33) не наблюдается в спиртовых растворах  $\text{IrCl}_6^{2-}$ .<sup>28</sup> Это может быть связано с быстрым восстановлением промежуточного комплекса  $\text{Ir}^{\text{V}}$  за счет переноса электрона с молекул спирта.

В импульсных экспериментах не обнаружено промежуточного поглощения, которое можно было бы отождествить с комплексом  $\text{IrCl}_6^-$ . Поскольку стабильными состояниями иридия являются  $\text{Ir}^{\text{III}}$  и  $\text{Ir}^{\text{IV}}$ , комплекс  $\text{Ir}^{\text{V}}$  должен исчезать, скорее всего, в реакции диспропорционирования с комплексом  $\text{Ir}^{\text{III}}-\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ , являющимся продуктом фотохимической реакции.



Проявлением реакции (35) в импульсном фотолизе могло бы быть уменьшение просветления на 490 нм в полосе комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$ . Однако на временах до 800 мкс этот эффект не зарегистрирован, поэтому, если реакция (35) реализуется, она должна быть достаточно медленной.

Таким образом, с помощью лазерного импульсного фотолиза показано, что механизмы фотолиза водных растворов комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  при облучении в области d—d-полос (308 нм) в присутствии свободных ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  различны. В присутствии хлорид-ионов внешнесферный перенос электрона с  $\text{Cl}^-$  на возбужденный комплекс приводит к образованию анион-радикалов  $\text{Cl}_2^{\cdot -}$ .<sup>12</sup> Введение в систему бромид-ионов приводит к изменению механизма фотолиза ввиду быстрой реакции иона  $\text{Br}^-$  с вторичной радикальной парой  $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-} \dots \text{Cl}^\cdot]$ . Продуктом этой реакции является ион-радикал  $\text{ClBr}^{\cdot -}$ , который быстро трансформируется в радикал  $\text{Br}_2^{\cdot -}$ . Введение в раствор ионов брома уменьшает квантовый выход фотолиза  $\text{IrCl}_6^{2-}$ , по-видимому, за счет специфических обратных реакций (29) и (30). Обнаружена реакция между  $\text{IrCl}_6^{2-}$  и  $\text{Br}_2^{\cdot -}$ , в результате которой могут образовываться промежуточные комплексы пятивалентного иридия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-00313, № 06-03-32110, № 07-02-91016-АФ, № 08-03-90102-Мол и № 08-03-90425-Укр) и Программы международных интеграционных проектов Сибирского отделения Российской академии наук (грант № 77).

#### Список литературы

1. С. К. Jorgensen, *Mol. Phys.*, 1959, **2**, 309.
2. S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 3022.
3. E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, N. I. Sorokin, V. P. Grivin, A. B. Venediktov, H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, **90**, 31.
4. E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, V. L. Vyazovkin, A. B. Venediktov, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, **107**, 93.

5. E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, Yu. V. Ivanov, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, **113**, 103.
6. E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, Yu. V. Ivanov, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Intern. J. Chem. Kinet.*, 1998, **30**, 711.
7. E. M. Глебов, В. Ф. Плюснин, В. Л. Вязовкин, *Химия высоких энергий*, 1999, **33**, 451 [*High Energy Chem.*, 1999, **33** (Engl. Transl.)].
8. E. M. Глебов, В. Ф. Плюснин, *Координац. химия*, 1998, **24**, 542 [*Russ. J. Coord. Chem.*, 1998, **24** (Engl. Transl.)].
9. T. P. Sleight, C. R. Hare, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1968, **4**, 165.
10. L. Moggi, G. Varani, M. F. Manfrin, V. Balzani, *Inorg. Chim. Acta*, 1970, **4**, 335.
11. P. K. Eidem, A. W. Mawerick, H. B. Gray, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **50**, 59.
12. E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys.*, 2000, **257**, 79.
13. A. W. Adamson, A. H. Sporer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 165.
14. T. Sumiyoshi, K. Miura, H. Hagiwara, M. Katayama, *Chem. Lett.*, 1987, 1429.
15. J. C. Scaiano, M. Barra, M. Krzywinski, R. Sinta, G. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8340.
16. H. Lemmetyinen, R. Ovaskanien, K. Nieminen, K. Vaskonen, I. Sychtchikova, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, 113.
17. I. A. Poulsen, C. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 2032.
18. A. A. El-Awady, E. J. Bounsall, C. S. Garner, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 79.
19. E. A. Буско, К. А. Бурков, С. К. Калинин, *Журн. аналит. химии*, 1974, **29**, 340 [*J. Anal. Chem. USSR*, 1974, **29** (Engl. Transl.)].
20. Б. Г. Ершов, *Успехи химии*, 2004, **73**, 107 [*Russ. Chem. Rev.*, 2004, **73** (Engl. Transl.)].
21. B. G. Ershov, M. Kelm, A. V. Gordeev, E. Janata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1872.
22. G. L. Hug, *Optical Spectra of Nonmetallic Inorganic Transient Species in Aqueous Solution*, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1981, Vol. NSRDS-NBS **69**, p. 160.
23. P. Neta, R. E. Huie, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, 1027.
24. D. J. Gulliver, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **46**, 1.
25. Н. А. Езерская, И. Н. Киселева, И. В. Голованева, А. П. Клягина, *Координац. химия*, 1990, **16**, 1127 [*Sov. J. Coord. Chem.*, 1990, **16** (Engl. Transl.)].
26. M. A. Esteruelas, F. J. Fernandez-Alvarez, A. M. Lopez, E. Onate, P. Ruiz-Sanchez, *Organometallics*, 2006, **25**, 5131.
27. M. Panda, C. Das, G. H. Lee, S. M. Peng, S. Goswami, *Dalton Trans.*, 2004, **17**, 2655.
28. E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, Yu. V. Ivanov, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, **113**, 103.

Поступила в редакцию 3 июня 2008;  
после доработки — 2 сентября 2008