

Полные статьи

УДК 544.522+544.435+544.53

Первичные фотофизические и фотохимические процессы при УФ-возбуждении комплексов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} в воде и метаноле*

И. П. Поздняков,^{а,б} Е. М. Глебов,^{а,б} С. Г. Матвеева,^а В. Ф. Плюснин,^{а,б} А. А. Мельников,^в С. В. Чекалин^в*

^аИнститут химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.
Факс: (383) 330 7350. E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

^бНовосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

^вИнститут спектроскопии Российской академии наук,
Российская Федерация, 142190 Москва, ул. Физическая, 5

Методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии исследованы первичные фотофизические и фотохимические процессы для комплексов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в воде и метаноле при возбуждении в области полос переноса заряда с групповых орбиталей π -типа, центрированных на лигандах, на e_g^* -орбиталь комплексного аниона Pt^{IV} (LMCT-полосы). Проведено сравнение с ранее полученными результатами при возбуждении в области $d-d$ -полос. Независимо от длины волны возбуждения, фотохимические свойства комплексов обусловлены реакциями интермедиатов, протекающими в пикосекундном диапазоне времени. Эти интермедиаты идентифицированы как $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$ при фотолизе $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ и (предположительно) адамсоновская радикальная пара $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}(\text{C}_4\text{v})\dots\text{Cl}^\bullet]$ при фотолизе $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. Разница в длинах волн возбуждающего света сказывается лишь на первой стадии процессов — переходе от франк-кондоновского возбужденного состояния к интермедиатам.

Ключевые слова: фотохимия, галогенидные комплексы платины(IV), водные и спиртовые растворы, сверхбыстрая кинетическая спектроскопия, первичные фотофизические и фотохимические процессы.

Первое сообщение о фотохимической активности соединений платины было опубликовано¹ в 1832 г. Объектом исследования в этой работе согласно со-

временной терминологии являлся комплекс $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. На протяжении 150 лет интерес к фотохимии галогенидных комплексов Pt^{IV} был чисто академическим^{2–5} и связан с разнообразием фотопроцессов, особенно характерным для гексахлороплатината. Интерес вызывали три аспекта: 1) большое количество интермедиатов, в основном идентифицированных как комп-

* По материалам XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (6–10 октября 2014 г., Казань).

лексы Pt^{III} ,^{6–12} 2) необычные процессы цепной фотохимической акватации^{10,11} и 3) труднообъяснимые различия в фотохимических свойствах комплексов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$, имеющих сходную структуру валентных орбиталей^{2,3}.

В конце XX в. фотохимия галогенидных комплексов платиновых металлов получила новый стимул к развитию, обусловленный практическими задачами. Открытый^{13,14} процесс четырехэлектронного фотовосстановления Pt^{IV} до Pt^0 в водно-метанольных смесях активно используют для получения наночастиц платины^{15–22}. В фотокатализе модификация (как правило, фотохимическая) поверхности TiO_2 (см. лит.^{23–26}) и CdS (см. лит.^{27,28}) комплексами платиновых металлов позволяет сдвинуть спектр поглощения полупроводников в видимую спектральную область. Наконец, бурно развивающейся областью применения комплексов платины является фотодинамическая терапия (ФДТ) злокачественных опухолей. Использование комплексов платины в ФДТ (см. лит.^{29–31}) позволяет надеяться на создание медицинской технологии, сочетающей цитотоксичность комплексов платины и специфические преимущества ФДТ (селективность и пониженную токсичность).

Для успешного применения фотохимии в фотокатализе и ФДТ нужна детальная информация о механизмах реакций. Для построения полностью обоснованного механизма фотохимической реакции необходимо проследить весь путь превращений от первичных фотофизических процессов до образования конечных продуктов. Исторически механизмы фотолиза координационных соединений были предложены на основе результатов стационарных исследований^{2–5}. В ряде случаев постулировано образование ненаблюдаемых короткоживущих активных промежуточных частиц, таких как радикальные пары Адамсона³². В настоящее время возможно прямое наблюдение интермедиатов в экспериментах с фемтосекундным разрешением по времени. В частности, первичные фотофизические и фотохимические процессы изучены для галогенидных комплексов платиновых металлов: $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$,^{10,33–36} $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$,^{10,36} $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$,^{37–39} $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ (см. лит.^{35,40}) и $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ (см. лит.³⁵).

В работах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплексов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ (см. лит.^{10,33,36}) и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (см. лит.^{10,36}) в водных и спиртовых растворах использовано лазерное возбуждение в области 400–420 нм. Известно, что фотохимическое поведение водных растворов этих комплексов при изменении длины волны возбуждения различное. Квантовый выход фотоакватации $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ не зависит от длины волны облучения^{41,42}. Для комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ такая зависимость есть¹². В настоящей работе описаны эксперименты по фемтосекундной кинетической спектроскопии комплексов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} в воде и метаноле с возбуждением в ближней УФ-области (320 нм). Целью являлось сравнение процессов, инициируемых возбуждением комплексов в различные электронные состояния.

Экспериментальная часть

Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии проводили на установке, детально описанной ранее⁴³. Для возбуждения использовали импульсы длительностью ~100 фс на длине волны 320 нм (четвертая гармоника сигнальной волны параметрического усилителя TOPAS). Часть возбуждающего лазерного пучка фокусировали в кювету с водой для генерации зондирующего излучения (континуума). Энергия импульсов составляла ~1 мкДж при частоте повторения 1 кГц. Для регистрации одного спектра промежуточного поглощения с определенной задержкой по времени между возбуждающим и зондирующим импульсами использовали 200 лазерных импульсов. В экспериментах применяли кювету с длиной оптического пути 1 мм; для обеспечения однородности облучения образца и уменьшения влияния фотодеградации использовали проточную систему с общим объемом 10 мл. Экспериментальные данные аппроксимировали с помощью процедуры обработки массива кинетических кривых одним набором параметров (global fit). С помощью программы обработки осуществляли коррекцию дисперсии групповой скорости (chirp correction) и вычисляли аппаратную функцию установки (response function).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Agilent 8453» («Agilent Technologies»). Стационарный фотолиз проводили с использованием ртутной лампы высокого давления с набором стеклянных фильтров для выделения излучения нужной длины волны или светодиодов с шириной спектральной линии ~5 нм на полувысоте. Для измерения квантовых выходов использовали кювету толщиной 1 см; раствор в кювете перемешивали с помощью магнитной мешалки. Интенсивность источников света, необходимая для вычисления квантовых выходов, измеряли измерителем мощности «SOLO 2» («Gentec EO»).

Растворы комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ готовили из соли $\text{Na}_2\text{PtBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированной по описанной ранее методике⁴⁴. В качестве источника ионов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ использовали соль Na_2PtCl_6 («Aldrich»), а для приготовления растворов — деионизованную воду и спектрально чистый метанол («Aldrich»). Чистоту растворителей контролировали спектрофотометрически.

Обсуждение полученных результатов

Электронные спектры поглощения и фотохимия комплексов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. Электронные спектры поглощения (ЭСП) комплексов в водных растворах приведены на рисунке 1. Вертикальными линиями на рисунке (включая вставку) отмечены длины волн, на которых проведены фемтосекундные эксперименты в настоящей и предыдущих работах^{10,33,36}. Информация о природе этих полос поглощения и фотохимических процессах в водных и спиртовых растворах, вызванных возбуждением в соответствующих областях спектра, представлена в таблице 1.

Комплексы $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ являются низкоспиновыми октаэдрическими с электронной конфигурацией $5d^6$. Наиболее интенсивная полоса переноса заряда в спектре комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ (см. рис. 1) имеет максимум при 226 нм. Она соответствует переносу электронной плотности с групповых орбиталей σ -типа, центрированных на лигандах, на вакантные

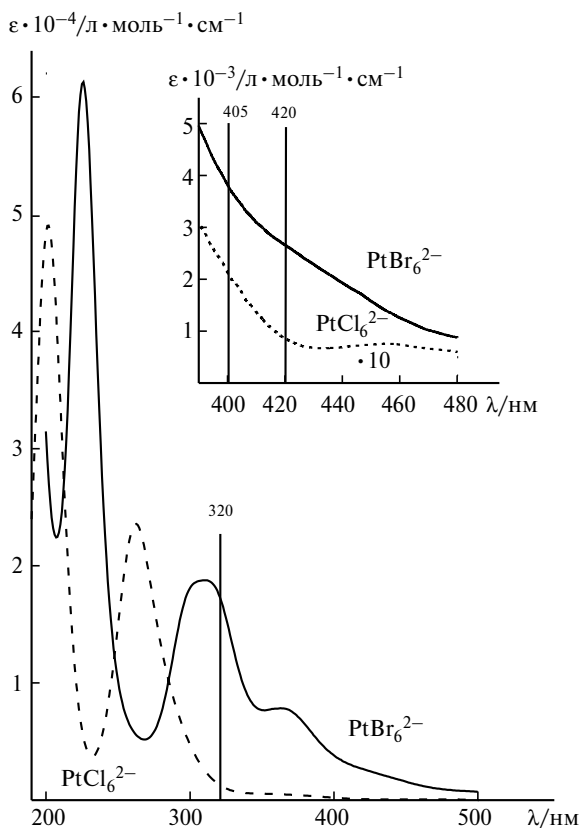


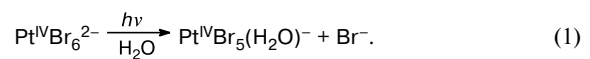
Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплексов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} в водных растворах. На вставке — видимая часть спектра (синяя область). Вертикальными линиями отмечены длины волн возбуждения, использованные в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии.

σ^* -орбитали, преимущественно локализованные на центральном ионе⁴⁵. Менее интенсивные полосы переноса заряда в области 290—450 нм отвечают переходам с групповых орбиталей π -типа, центрированных на лигандах, на групповые e_g^* -орбитали комп-

лексного аниона (LMCT-переходы). Эти LMCT-полосы частично перекрываются с $d-d$ -полосами⁴⁵. Полоса переноса заряда с максимумом при 311 нм соответствует переходам $\pi(t_{2u}) \rightarrow d(e_g^*)$ и $\pi(t_{1u}) \rightarrow d(e_g^*)$ ^{35,45}. Согласно расчетам^{34,35} поглощение при 400—420 нм, отвечающее возбуждению комплекса в фемтосекундных экспериментах^{10,33,36}, обусловлено LMCT-переходом $\pi(t_{1g}) \rightarrow d(e_g^*)$ (401 нм) и $d-d$ -переходом $d(t_{1g}) \rightarrow d(e_g^*)$ (413 нм). Оба этих перехода являются запрещенными.

Спектр хлоридного комплекса по сравнению с бромидным сдвинут в сторону более коротких длин волн (см. рис. 1). Наиболее интенсивная LMCT-полоса поглощения $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ с максимумом при 202 нм соответствует полосе поглощения $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ с максимумом при 226 нм,^{47,50} а менее интенсивная с максимумом при 263 нм — полосе с максимумом при 311 нм в спектре $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$. Плечо при ~355 нм и малоинтенсивная широкая полоса при ~455 нм принадлежат $d-d$ -переходам^{47,50}.

Облучение водных растворов комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ приводит на первой стадии к превращению⁴¹



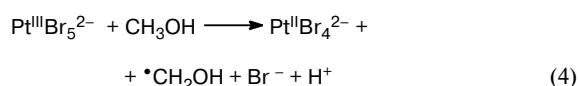
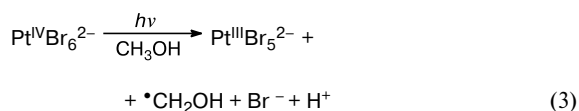
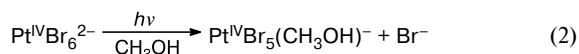
Квантовый выход реакции (1) близок к 0.4 и не зависит от длины волны облучения^{41,42}. Результатом продолжительного облучения^{41,42} является дальнейшая аквазация комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. В экспериментах по наносекундному лазерному импульсному фотолизу наблюдали⁴² только мгновенное изменение поглощения, соответствующее разности оптических спектров комплексов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$.

Облучение комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в метанольном растворе при ~313 нм приводит¹⁰ к параллельным реакциям фотосольватации с образованием комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ и двухэлектронного фотовосстановления с образованием комплекса $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Br}_4^{2-}$. Совокуп-

Таблица 1. Спектроскопические и фотохимические характеристики комплексов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} в воде и метаноле

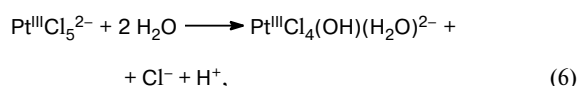
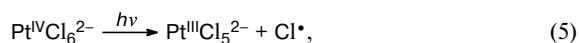
Комп-лекс	$\lambda/\text{нм}$	Полоса поглощения	Переход	Фотохимический процесс	
				H_2O	MeOH
PtBr_6^{2-}	320	Максимум при 311 нм	LMCT $\pi(t_{2u}) \rightarrow d(e_g^*)$ и $\pi(t_{1u}) \rightarrow d(e_g^*)$ ^{35,45}	Фотоаквация, $\varphi_{\text{aq}} = 0.4$ (см. лит. ^{41,42})	Фотосольватация + фотовосстановление $\varphi \approx 0.4$ (см. лит. ⁴⁶), $\varphi_{\text{solv}} \approx 1.5\varphi_{\text{red}}$ (см. лит. ¹⁰)
	405—420	Длинноволновый край интенсивной полосы при 365 нм + слабая полоса при 435 нм	LMCT $\pi(t_{1g}) \rightarrow d(e_g^*)$ и $d(t_{1g}) \rightarrow d(e_g^*)$ ^{35,45} (запрещенные)		
PtCl_6^{2-}	320	Длинноволновый край интенсивной полосы при 263 нм + слабые LMCT-полосы при 325 и 329 нм	LMCT $\pi(t_{1u}) \rightarrow d(e_g^*)$ и $d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g^*)$ ⁴⁷	Фотоаквация, φ_{aq} зависит от длины волны, интенсивности возбуждающего света и концентрации PtCl_6^{2-} , цепной процесс ¹²	Фотосольватация + фотовосстановление ^{48,49} , $\varphi_{\text{solv}} \geq 0.6$ (313 нм), $\varphi_{\text{solv}} > \varphi_{\text{red}}$
	405—420	Длинноволновый край слабой полосы при 353 нм	$d(t_{2g}) \rightarrow d(e_g^*)$ ⁴⁷	То же	$\varphi_{\text{solv}} \geq 0.1$

ность данных процессов может быть описана уравнениями (2)—(4). Квантовый выход фотореакции⁴⁶ при возбуждении в диапазоне длин волн 254—436 нм равен 0.4, независимо от концентрации комплекса и интенсивности возбуждающего света. Отношение квантовых выходов фотосольватации и фотовосстановления при облучении при 313 нм близко¹⁰ к 1.5, их значения составляют $\varphi_{\text{solv}} = 0.24$ и $\varphi_{\text{red}} = 0.16$. Гидроксиметильные радикалы не реагируют с комплексами Pt^{IV} и Pt^{II} с экспериментально измеримыми константами скорости¹⁰.

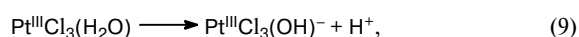
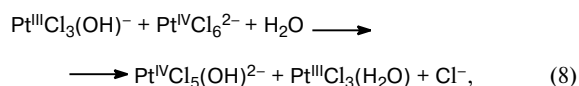


Для водных растворов комплекса Pt^{IV}Cl₆²⁻ характерны окислительно-восстановительные фотохимические реакции. Начиная с работы⁵¹, в большинстве статей по фотохимии Pt^{IV}Cl₆²⁻ в воде в качестве первичного процесса рассматривается гомолитический разрыв связи Pt—Cl с выходом атома Cl в объем растворителя (реакция (5)). Однако интегральным фотохимическим процессом является^{9,12,51–55} фотоакватация с образованием на первой стадии комплекса Pt^{IV}Cl₅(H₂O)⁻. В случае реализации первичного процесса (5) фотоакватация может протекать по цепному механизму. Анализ экспериментальных данных^{9,12,52–55} и результатов квантово-химических расчетов^{56–58}, проведенный в работах^{10,36}, позволил сделать вывод о том, что переносчиком цепи должен быть плоский комплекс трехвалентной платины со структурой Pt^{III}Cl_{4-n}X_n (n = 1–3; X = OH⁻, H₂O). Возможная схема цепных процессов с участием комплекса Pt^{III}Cl₃(OH)⁻ в качестве переносчика цепи представлена уравнениями (6)—(11).

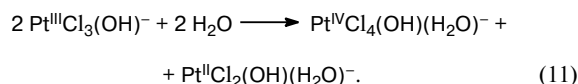
Инициирование цепи:



Продолжение цепи:



Обрыв цепи:



Квантовый выход фотоакватации Pt^{IV}Cl₆²⁻ (φ_{aq}) зависит от концентрации исходного комплекса, длины волны облучения и интенсивности возбуждающего света¹². В зависимости от условий эксперимента квантовый выход может быть как меньше^{9,52,53}, так и существенно больше единицы^{12,43,52}. В дополнение к цепному возможен и нецепной механизм фотоакватации¹⁰, аналогичный допускаемому в случае фотолиза бромидного комплекса.

Для спиртовых растворов комплекса Pt^{IV}Cl₆²⁻, как и для бромидного комплекса, протекают параллельные реакции фотосольватации с образованием комплекса Pt^{IV}Cl₅(CH₃OH)⁻ (аналогично реакции (2)) и двухэлектронного фотовосстановления⁴⁶ с образованием комплекса Pt^{II}Cl₄²⁻. Спектральные изменения, соответствующие начальной стадии фотолиза, приведены на рисунке 2, а. На начальной стадии процесса (кривые 1–4) сохраняются изобестические точки при 223.5 и 244 нм, но при дальнейшем облучении они исчезают (см. рис. 2, а, кривая 5). Продукты фотовосстановления⁴⁸ — комплексы Pt^{II} — не обладают заметным поглощением в области >230 нм.

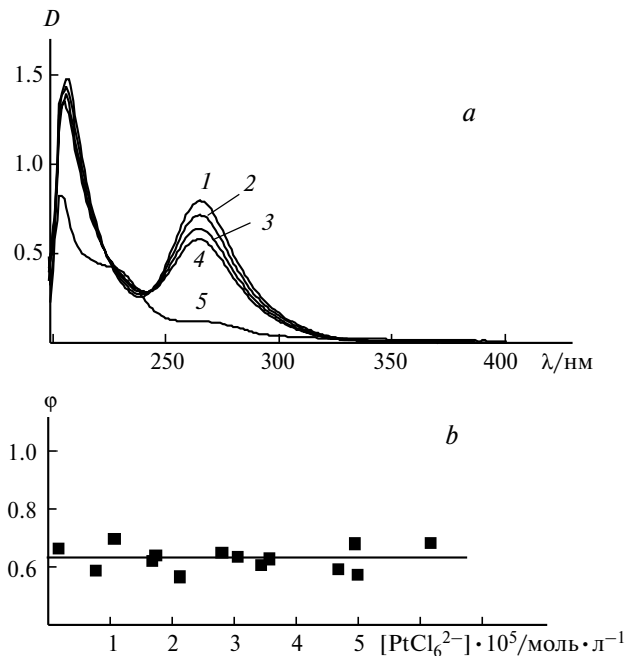
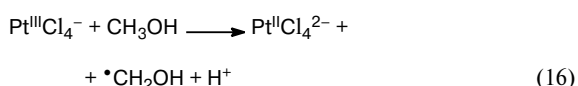
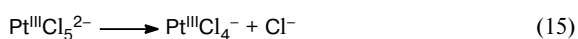
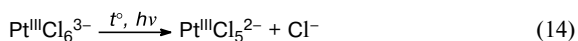
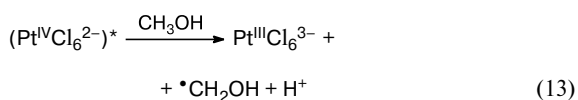
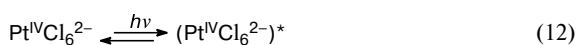


Рис. 2. Спектральные изменения (кювета 1 см, естественное содержание кислорода) в ходе фотолиза (282 нм) комплекса PtCl₆²⁻ (3.4 · 10⁻⁵ моль · л⁻¹) в метаноле (а): при облучении в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 90 с (5). Зависимость квантового выхода фотосольватации от концентрации исходного комплекса (б) (облучение при 313 нм); при вычислении квантового выхода предполагали, что продукт сольватации — комплекс Pt^{IV}Cl₅(CH₃OH)⁻ — не поглощает при 265 нм.

Поэтому поведение изобестических точек свидетельствует о том, что на первой стадии фотолиза наблюдается в основном процесс фотосольватации, т.е. квантовый выход фотосольватации существенно выше квантового выхода фотовосстановления.

Квантовый выход для первой стадии процесса вычисляли в предположении, что продукт фотосольватации — комплекс $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ — не поглощает при 265 нм (максимум полосы поглощения $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в метаноле). Это предположение дает оценку квантового выхода снизу. Квантовый выход фотосольватации не зависит от концентрации исходного комплекса (см. рис. 2, *b*) и при $\lambda = 313$ нм величина $\phi_{\text{solv}}^{313} \geq 0.63 \pm 0.07$. Независимость квантового выхода от концентрации исходного комплекса противоречит утверждению⁴⁶ о цепном механизме процесса. Оценка снизу квантового выхода фотосольватации при $\lambda = 405$ нм существенно ниже: $\phi_{\text{solv}}^{405} \geq 0.1$.

Первые стадии фотовосстановления $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в простых спиртах при $\lambda = 308$ нм исследованы в работах^{49,59,60} методом наносекундного лазерного импульсного фотолиза. Инициировал восстановление Pt^{IV} внешнесферный перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс с образованием интермедиата $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ и гидроксиалкильного радикала⁶⁰. Механизм фотолиза для раствора $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в метаноле представлен уравнениями (12)—(16). Комплекс $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ диссоциирует на ионы $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ и Cl^- (см. реакцию (14)); процесс протекает как термически, так и фотохимически⁴⁹). Интермедиат $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ также диссоциирует с образованием относительно долгоживущего комплекса $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$. Конечным продуктом фотолиза является комплекс $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$. Гидроксиметильные радикалы, как и в случае бромидных комплексов, не реагируют с комплексами платины любой валентности с измеримыми константами скорости⁵⁹.



Механизм реакций (12)—(16) подтвержден регистрацией гидроксиалкильных радикалов методом ЭПР при фотолизе $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в замороженных спиртовых матрицах (как непосредственно⁶¹, так и с использованием спиновых ловушек⁶²). Специфическими интермедиатами, усложняющими схему реакций фото-

лиза (12)—(16), являются комплексы Pt^{III} с гидроксиалкильными радикалами^{59,60}.

На основании результатов стационарного фотолиза (независимость квантового выхода фотосольватации от концентрации исходного комплекса) и лазерного импульсного фотолиза (возникновение интермедиата Pt^{III} в первичном фотохимическом процессе) можно сделать вывод о том, что фотосольватация и фотовосстановление $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в спиртах являются параллельными фотохимическими процессами.

Обработка экспериментальных данных по сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Опишем данные, полученные для растворов комплексов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии при возбуждении в ближней УФ-области (320 нм). Экспериментальные кривые аппроксимировали трехэкспоненциальной функцией (17):

$$\Delta D(\lambda, t) = A_1(\lambda)\exp(-k_1 t) + A_2(\lambda)\exp(-k_2 t) + A_3(\lambda)\exp(-k_3 t). \quad (17)$$

Результаты глобальной аппроксимации и предполагаемое соотношение наблюдаемых времен с элементарными фотофизическими и фотохимическими процессами приведены в таблице 2.

Аппроксимация результатов функцией (17) предполагает (см. табл. 2) последовательную трансформацию интермедиатов (по схеме $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow$ основное состояние + продукты, которые не поглощают в диапазоне длин волн регистрации). Дифференциальные спектры поглощения, соответствующие отдельным компонентам этой цепочки превращений (SADS — Species Associated Difference Spectra), вычисляли по формулам⁶³

$$S_1(\lambda) = A_1(\lambda) + A_2(\lambda) + A_3(\lambda), \quad (18)$$

$$S_2(\lambda) = A_2(\lambda)(k_1 - k_2)/k_1 + A_3(\lambda)(k_1 - k_3)/k_1, \quad (19)$$

$$S_3(\lambda) = A_3(\lambda)(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)/(k_1 k_2). \quad (20)$$

Отметим, что $S_1(\lambda)$, $S_2(\lambda)$ и $S_3(\lambda)$ практически совпадают с амплитудами индивидуальных компонент $A_1(\lambda)$, $A_2(\lambda)$ и $A_3(\lambda)$ при большой разнице констант скоростей (далее при записи SADS аргумент λ опущен).

Первичные фотопроцессы для комплекса PtBr_6^{2-} . Примеры кинетических кривых для водных растворов комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ приведены на рисунке 3. Процессы при всех длинах волн полностью завершаются за ~50 пс. На начальных участках кинетических кривых ($t < 0.8$ пс, см. рис. 3, *b*) проявляется когерентный артефакт, обусловленный когерентным взаимодействием между возбуждающим и зондирующим импульсами⁶⁴. Величина когерентного артефакта зависит, в частности, от длины волны лазерного возбуждения. В экспериментах^{10,33,36}, проводившихся при возбуждениях на длине волны 400—420 нм, когерентный артефакт был настолько мал, что не препятство-

Таблица 2. Данные сверхбыстрой кинетической спектроскопии по галогенидным комплексам Pt^{IV} в воде и метаноле

Комплекс, растворитель	$\tau_1/\text{пс}$	Процесс	$\tau_2/\text{пс}$	Процесс	$\tau_3/\text{пс}$	Процесс		
PtBr ₆ ²⁻ , H ₂ O	0.4	Возбуждение при 405–420 нм* (PtBr ₆ ²⁻)* → → ³ PtBr ₅ ⁻ + Br ⁻			2.2	³ PtBr ₅ ⁻ → → ¹ PtBr ₅ ⁻	15	¹ PtBr ₅ ⁻ → PtBr ₆ ²⁻ , ¹ PtBr ₅ ⁻ → PtBr ₅ (H ₂ O) ⁻
PtBr ₆ ²⁻ , CH ₃ OH	1.3±0.3	³ PtBr ₅ ⁻ → ¹ PtBr ₅ ⁻ , ³ PtBr ₅ ⁻ + CH ₃ OH → → ² PtBr ₅ ²⁻	8.7	¹ PtBr ₅ ⁻ + Br ⁻ → → PtBr ₆ ²⁻ , ¹ PtBr ₅ ⁻ + + CH ₃ OH → → PtBr ₅ (CH ₃ OH) ⁻	130	² PtBr ₅ ²⁻ + CH ₃ OH → → PtBr ₄ ²⁻ + продукты		
PtCl ₆ ²⁻ , H ₂ O	0.6±0.02	PtCl ₆ ²⁻ ³ (T _{1g} + T _{2g}) → A*	8.6	A* → A	220	Переход в основное состояние и образование продуктов		
PtCl ₆ ²⁻ , CH ₃ OH	0.7±0.1		4.3		350			
PtBr ₆ ²⁻ , H ₂ O	0.3±0.1	Возбуждение при 320 нм (PtBr ₆ ²⁻)* → → ³ PtBr ₅ ⁻ + Br ⁻			2.6±0.2	³ PtBr ₅ ⁻ → → ¹ PtBr ₅ ⁻	14.5±0.3	¹ PtBr ₅ ⁻ → PtBr ₆ ²⁻ ¹ PtBr ₅ ⁻ → → PtBr ₅ (H ₂ O) ⁻
PtBr ₆ ²⁻ , CH ₃ OH	2.0±0.5	³ PtBr ₅ ⁻ → ¹ PtBr ₅ ⁻ , ³ PtBr ₅ ⁻ + + CH ₃ OH → → ² PtBr ₅ ²⁻	10.3±1.0	¹ PtBr ₅ ⁻ + Br ⁻ → → PtBr ₆ ²⁻ , ¹ PtBr ₅ ⁻ + + CH ₃ OH → → PtBr ₅ (CH ₃ OH) ⁻	118±16	² PtBr ₅ ²⁻ + + CH ₃ OH → → PtBr ₄ ²⁻ + + продукты		
PtCl ₆ ²⁻ , H ₂ O	0.6±0.1	PtCl ₆ ²⁻ ^{1,3} (T _{1u} + T _{2u}) → → A*	6.2±1.0	A* → A	180±40	Переход в основное состояние и образование продуктов		
PtCl ₆ ²⁻ , CH ₃ OH	0.4±0.2		6.7±2.5		~200			

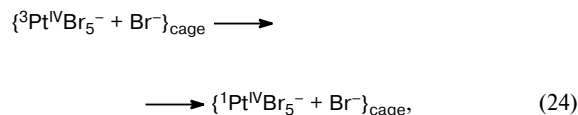
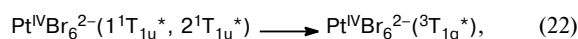
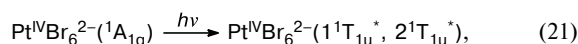
* По данным для PtBr₆²⁻ в H₂O,³³ PtBr₆²⁻ и PtCl₆²⁻ в CH₃OH,¹⁰ PtCl₆²⁻ в H₂O.^{10,36}

вал обработке кинетических кривых. В случае возбуждения при 320 нм когерентный артефакт не позволил корректно определить спектральные и кинетические параметры интермедиатов, возникающих в первую пикосекунду после лазерного импульса. При обработке кинетических кривых (см. рис. 3) точки с временами задержки >0.5 пс исключены.

На рисунке 4 показаны SADS водных растворов комплекса Pt^{IV}Br₆²⁻, полученные при обработке кинетических кривых на рисунке 3 по формулам (17)–(20). Результаты аппроксимации представлены в таблице 2. Для сравнения в таблице 2 приведены опубликованные данные, соответствующие возбуждению комплекса в видимой области спектра. Во всех случаях для удовлетворительной обработки кинетических данных требовалась трехэкспоненциальная аппроксимация (17), однако из-за наличия когерентного артефакта надежное определение начального спектра промежуточного поглощения и самого короткого характерного времени невозможно.

Вследствие этого исходный спектр промежуточного поглощения (см. рис. 4, кривая S₁) с максимумами при 470–530 и 600 нм соответствует не начальному франк-кондоновскому состоянию, а его трансформации в течение нескольких сотен фемтосекунд. Фак-

тически (за исключением небольших пропорциональных изменений оптической плотности) SADS S₁ и S₂ совпадают. Затем с характерным временем ~3 пс формируется полоса с максимумом поглощения при 420–450 нм; соответствующий SADS представлен кривой S₃ на рисунке 4. В целом наблюдаемые после лазерного импульса спектральные изменения и их интерпретация аналогичны предложенным в случае фотолиза при 400–420 нм (см. табл. 2). Схема наблюдаемых процессов представлена уравнениями (21)–(26).



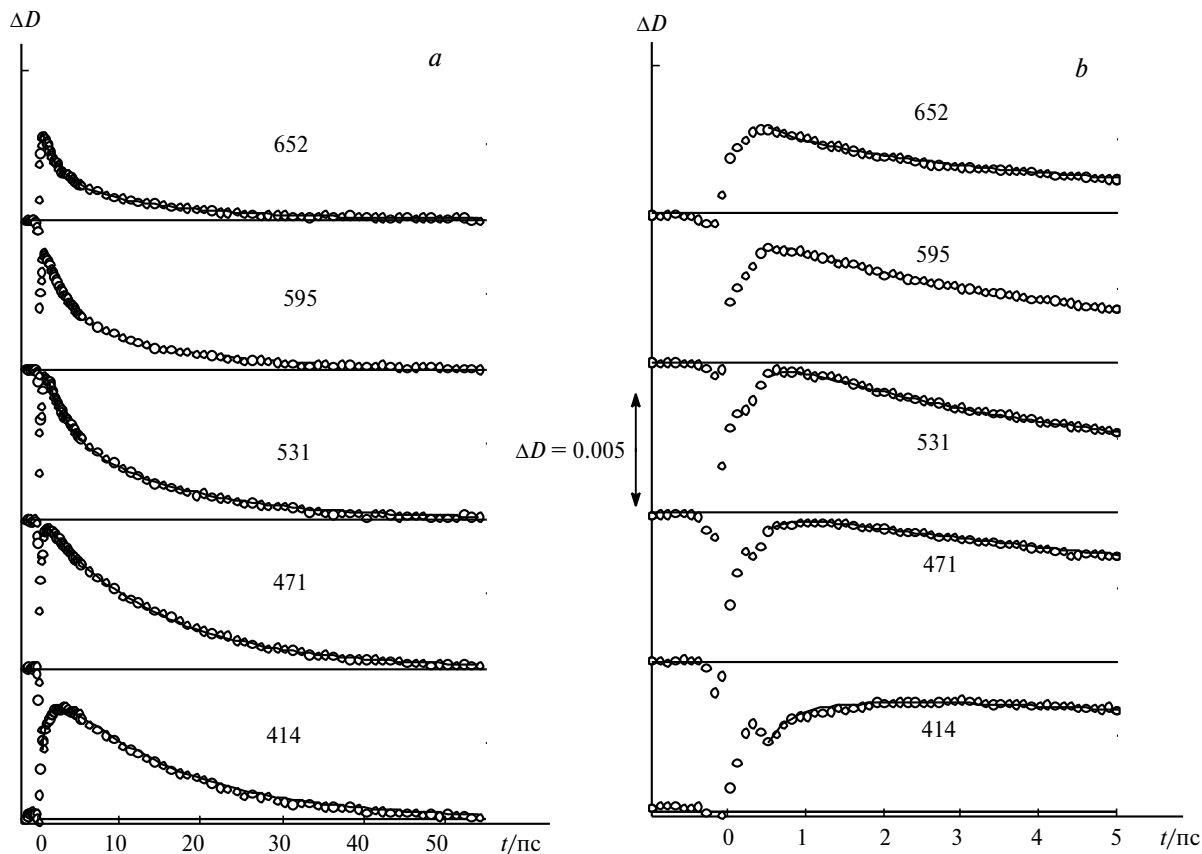
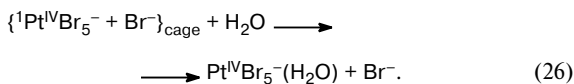


Рис. 3. Кинетические кривые (a, b) промежуточного поглощения в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса $PtBr_6^{2-}$ в воде ($\lambda_{exc} = 320$ нм, концентрация $2.2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$). Кювета 1 мм. Точки — эксперимент, сплошные линии — результат глобальной аппроксимации экспериментальных кривых трехэкспоненциальной функцией после свертки с аппаратной функцией установки. Здесь и на рисунке 5 цифры у кривых — $\lambda_{exc}/\text{нм}$.



Уравнения (21)–(26) соответствуют независимости квантового выхода фотоакватации от длины волны возбуждения. За исключением не наблюдаемых в нашем эксперименте реакций (см. уравнения (21) и (22)), остальные совпадают с приведенными в работе³⁶ для фотолиза комплекса $Pt^IVBr_6^{2-}$ при 400–420 нм. Диссоциативный характер нижнего возбужденного триплетного состояния $Pt^IVBr_6^{2-}(^3T_{1g})$ был доказан ранее³⁴. Интермедиатами являются пятикоординированные комплексы Pt^IV .^{34,35} Интерпретация наблюдаемых спектров промежуточного поглощения (см. рис. 4, табл. 2) достаточно проста: кривая S_2 принадлежит комплексу $Pt^IVBr_5^-$ с симметрией, близкой к D_{3h} , основное состояние которого триплетное, а кривая S_3 — комплексу того же состава с симметрией C_{4v} (основное состояние синглетное). Таким образом, при фотовозбуждении водных растворов комплекса $Pt^IVBr_6^{2-}$ независимо от длины волны возбуждения происходит быстрая (с характерным временем 15 пс) фотоакватация по гетеролитическому механизму.

Кинетические кривые и SADS, возникающие при фотолизе растворов комплекса $Pt^IVBr_6^{2-}$ в метаноле, приведены на рисунках 5 и 6 соответственно. Резуль-

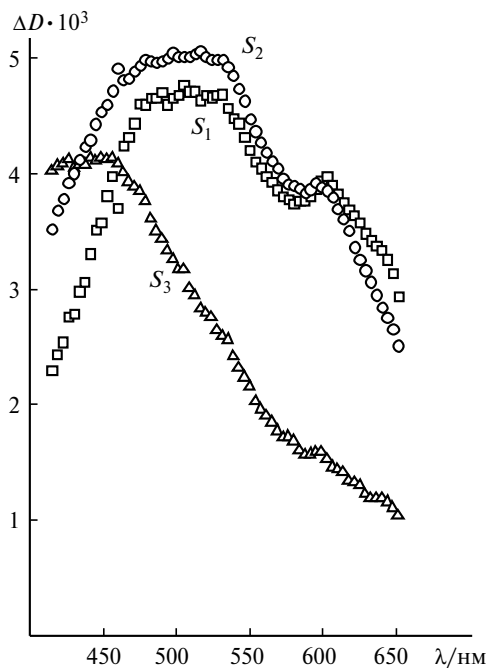


Рис. 4. Дифференциальные спектры интермедиатов (SADS), возникающих в ходе эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса $PtBr_6^{2-}$ в воде ($\lambda_{exc} = 320$ нм, концентрация $2.2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$). Кювета 1 мм. Спектры получены обработкой экспериментальных данных (см. рис. 3) по формулам (17)–(20).

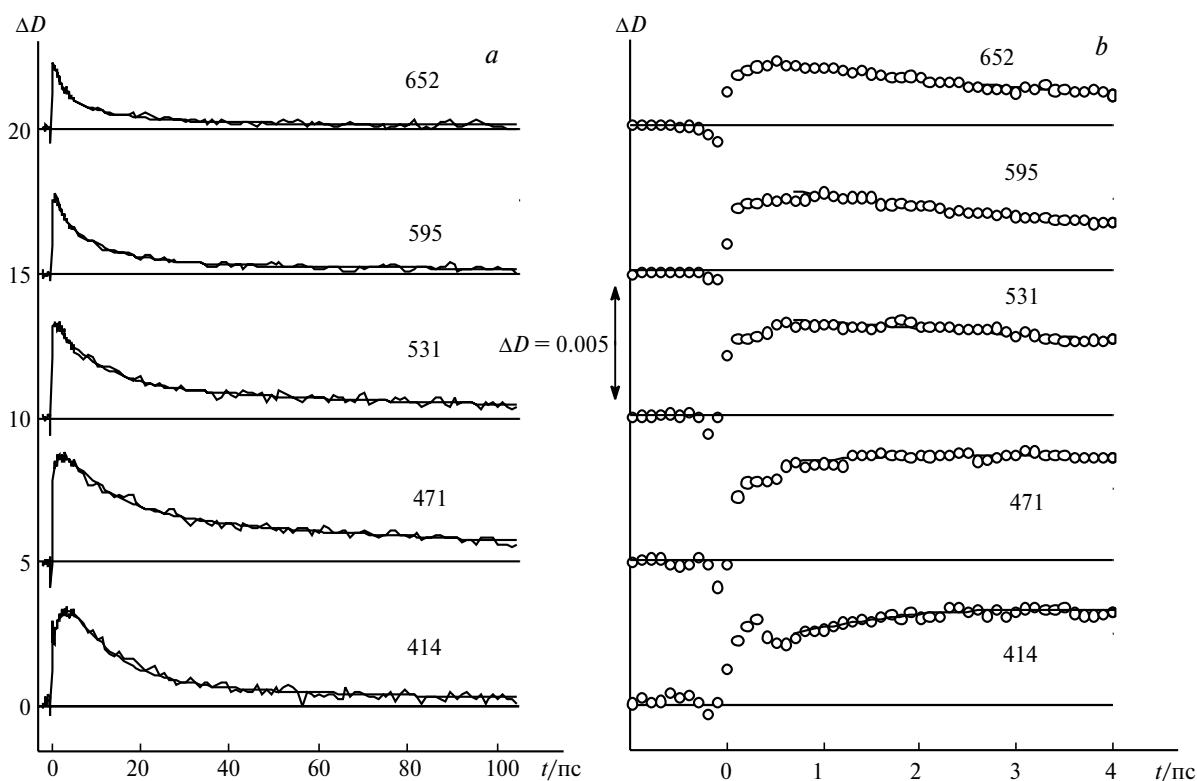


Рис. 5. Кинетические кривые промежуточного поглощения в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtBr_6^{2-} в метаноле ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ нм, концентрация $2.7 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$). Кювета 1 мм. Ломаные линии (a) и точки (b) — эксперимент, гладкие линии — результат глобальной аппроксимации экспериментальных кривых трехэкспоненциальной функцией после свертки с аппаратной функцией установки.

таты обработки вместе с интерпретацией наблюдаемых процессов представлены в таблице 2.

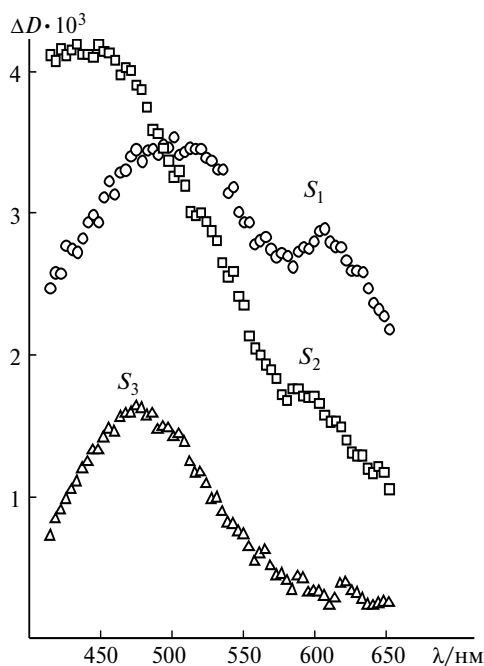
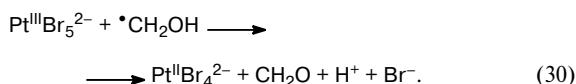
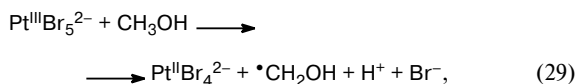
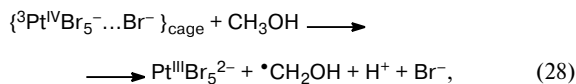
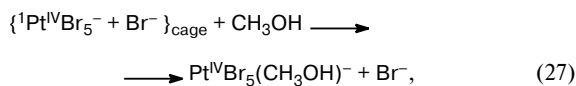


Рис. 6. Дифференциальные спектры интермедиатов (SADS), возникающих в ходе эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtBr_6^{2-} в метаноле ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ нм, концентрация $2.7 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$). Кювета 1 мм. Спектры получены обработкой экспериментальных данных (см. рис. 5) по формулам (17)–(20).

Особенностью фотолиза $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в спиртовых растворах является образование относительно долгоживущего (>100 пс, см. рис. 5) SADS S_3 (см. рис. 6) с максимумом при 480 нм. Исходный спектр (SADS S_1) принадлежит триплетному состоянию комплекса $^3\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$. Спектральные изменения в течение первых 150–200 фс, не разрешаемые в описываемом эксперименте, отражают несколько процессов: (I) внутреннюю конверсию, (II) интеркомбинационную конверсию $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в нижнее диссоциативное триплетно-возбужденное состояние $^3T_{1g}$, (III) потерю лиганда с образованием триплетного продукта $^3\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$; затем комплекс $^3\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$ участвует в параллельных процессах: (IV) переходит в синглетное состояние $^1\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$, (V) переносит электрон с молекулы растворителя или (VI) со сформировавшегося в предыдущем процессе гидроксиалкильного радикала с образованием интермедиата Pt^{III} . Процессы (I)–(IV) аналогичны протекающим в водных растворах, а (V) и (VI) являются специфическими для спиртов. За время ~ 10 пс комплекс $^1\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$ рекомбинирует в клетке растворителя с анионом Br^- и сольватируется с образованием комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$. Спектр S_3 (см. рис. 6) принадлежит комплексу $^2\text{Pt}^{\text{III}}\text{Br}_5^{2-}$. В результате переноса электрона с молекулы растворителя на этот интермедиат образуется конечный продукт фотовосстановления¹⁰ — плоский комплекс $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Br}_4^{2-}$.

Таким образом, при фотовозбуждении $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в простых спиртах протекают параллельные реакции фотосольватации и фотовосстановления. Подробный механизм фотолиза $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в спиртовых растворах

включает реакции (21)—(26), как в случае водных растворов, и реакции (27)—(30):



Результаты, полученные в настоящей работе для фотолиза метанольных растворов комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$, аналогичны рассмотренным¹⁰ для возбуждения при 420 нм. Такую же картину наблюдали для водных растворов. Между тем под облучением при 320 нм возбуждается интенсивная полоса переноса заряда, а облучение при 400—420 нм соответствует области пересечения менее интенсивного LMCT-перехода и d—d-перехода (см. рис. 1, табл. 1). Во всех случаях быстрая интеркомбинационная конверсия приводит к образованию нижнего электронного возбужденного состояния $^3\text{T}_{1g}$ исходного комплекса, которое является диссоциативным. Поэтому фотохимическое поведение комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ при возбуждении на разных длинах волн одинаково. Разница в фотофизических процессах, соответствующих разным полосам поглощения, может проявляться только в первые несколько сотен фемтосекунд после лазерного импульса.

Первичные фотопроцессы для комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. При облучении комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ светом с $\lambda = 405$ нм (d—d-переходы) образуются⁴⁷ триплетные возбужденные состояния с симметрией $^3\text{T}_{1g}$ и $^3\text{T}_{2g}$. Излучение при 320 нм соответствует пересечению длинноволнового крыла полосы переноса заряда с максимумом при 263 нм и d—d-полос, причем вклад последних, по видимому, не превышает 20% (см. рис. 1). В результате LMCT-переходов образуются возбужденные состояния с симметрией $^1\text{T}_{1u}$, $^3\text{T}_{1u}$, $^1\text{T}_{2u}$ и $^3\text{T}_{2u}$, а вклад d—d-переходов приводит к появлению состояний с симметрией $^1\text{T}_{1g}$ и $^3\text{T}_{2g}$.⁴⁶ В соответствии с этим можно ожидать существенной разницы в спектрах промежуточного поглощения, возникающих сразу после лазерного импульса фемтосекундного облучения при 405 и 320 нм.

Для водных растворов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ кинетические кривые для возбуждений при 320 и 405 нм (в последнем случае использованы данные работы¹⁰) удовлетворительно аппроксимируются трехэкспоненциальной функцией (17). Соответствующие SADS приведены на рисунке 7 (спектральные области регистрации в двух экспериментах несколько различаются), а их интерпретация — в таблице 2. В случае фотолиза при

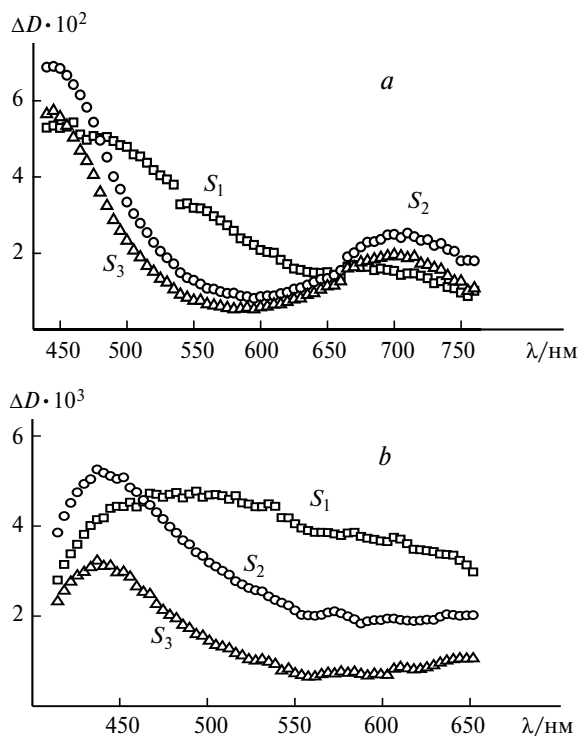
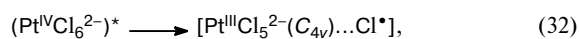
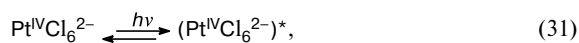


Рис. 7. Дифференциальные спектры интермедиатов (SADS), возникающих в ходе эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtCl_6^{2-} в воде. Спектры получены обработкой экспериментальных данных по формулам (17)—(20): *a* — $\lambda_{\text{exc}} = 405$ нм, концентрация 0.03 моль \cdot л $^{-1}$, кювета 1 мм (экспериментальные данные работы¹⁸); *b* — $\lambda_{\text{exc}} = 320$ нм, концентрация $2.4 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, кювета 1 мм.

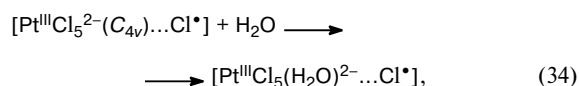
320 нм, несмотря на наличие когерентного артефакта, удалось зарегистрировать спектр исходного интермедиата. Как показано выше, спектры этих интермедиатов (кривые S_1 на рис. 7, *a* и *b*), соответствующие возбуждениям в областях переноса заряда и d—d-полос, существенно различаются. Исходный интермедиат трансформируется в другую частицу, которая в обоих случаях является одной и той же. В работах^{10,36} этот промежуточный продукт обозначен как интермедиат **A**. Он имеет две характерные полосы поглощения с максимумами при ~ 440 и 700 нм; его время жизни составляет ~ 200 пс (в экспериментах с возбуждением при 320 нм по техническим условиям зарегистрирован только коротковолновый участок спектра второй полосы). Гибель интермедиата **A** приводит к образованию продуктов, не поглощающих в доступной спектральной области. Спектры S_2 и S_3 на рисунке 7 отвечают колебательно-возбужденному и релаксированному состояниям интермедиата **A**. Совпадение интермедиатов, возникающих при возбуждении на разных длинах волн, свидетельствует об общности фотохимических процессов.

В работе¹⁰ интермедиат **A** интерпретирован как первичная радикальная пара $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}(\text{C}_4\text{v}) \dots \text{Cl}^\bullet]$, являющаяся ключевым участником окислительно-восстановительного механизма фотокатактики Адамсона³² (для таких частиц традиционно используется тер-

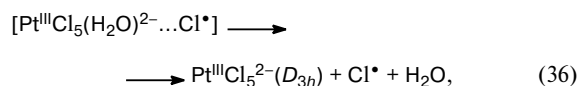
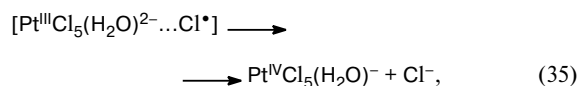
мин «адамсоновская радикальная пара» хотя на самом деле речь идет о паре радикал—ион металла в необычной степени окисления). Схема реакций, протекающих в диапазоне <1 нс, представлена уравнениями (31)—(36):



A



RP



B

где **A** и **B** — интермедиаты, **A** — первичная радикальная пара, **RP** — вторичная радикальная пара.

Уравнения (31)—(36) помимо спектрально наблюдаемого интермедиата **A** включают интермедиат **B**, не проявляющийся в доступной для измерений спектральной области. Введение интермедиата **B** позволяет согласовать сверхбыстрые стадии фотохимического процесса с дальнейшими реакциями, протекающими с характерными временами $\gg 1$ нс. Эти реакции представлены уравнениями (6)—(11). Спектральные характеристики предполагаемых интермедиатов Pt^{III} согласуются с результатами квантово-химических расчетов^{7,55–57}.

В целом схема реакций (31)—(36), дополненная уравнениями (6)—(11), совпадает с предложенной в работах^{10,36}. Разница заключается лишь в реакциях (31) и (32): облучение в областях полосы переноса заряда (320 нм, настоящая работа) и d—d-переходов (405 нм)^{10,36} приводит к образованию различных электронно-возбужденных состояний. Однако эти состояния дают один и тот же интермедиат **A**, в результате чего дальнейшие промежуточные и конечные продукты реакций одинаковые. Зависимость квантового выхода от длины волны облучения определяется относительным выходом интермедиата **A** в реакциях (31) и (32).

Дифференциальные спектры интермедиатов (SADS), которые являются результатами трехэкспоненциальной аппроксимации кинетических кривых

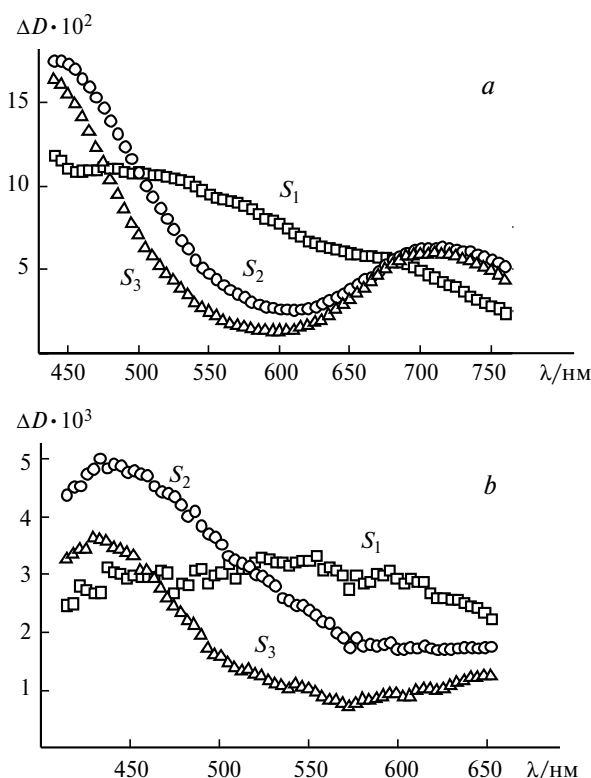


Рис. 8. Дифференциальные спектры интермедиатов (SADS), возникающих в ходе эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtCl_6^{2-} в метаноле. Спектры получены обработкой экспериментальных данных по формулам (17)—(20): *a* — $\lambda_{\text{exc}} = 405$ нм, концентрация 0.052 моль \cdot л $^{-1}$, кювета 1 мм (экспериментальные данные работы¹⁸); *b* — $\lambda_{\text{exc}} = 320$ нм, концентрация $2.7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, кювета 1 мм.

промежуточного поглощения, полученных при облучении комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в метаноле при 405 (см. лит.¹⁰) и 320 нм, приведены на рисунке 8. Измеренные константы скорости и их интерпретация представлены в таблице 2. Как и в случае водных растворов, спектры исходных интермедиатов, соответствующие возбуждению в областях переноса заряда и d—d-переходов (кривые S_1 на рис. 8, *a* и *b*), существенно различаются. Возбужденные состояния трансформируются в один и тот же интермедиат **A** (кривые S_3 на рис. 8, *a* и *b*), интерпретируемый как первичная адамсоновская радикальная пара $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}(\text{C}_{4v})\dots\text{Cl}^*]$ и переходящий в продукты реакции. Необходимо отметить почти двукратную разницу времен его гибели (см. табл. 2) в экспериментах с возбуждением при 405 нм (350 пс, см. лит.¹⁰) и при 320 нм (200 пс, настоящая работа). Единственным приемлемым объяснением этого различия является недостаточная протяженность использованного диапазона времени регистрации промежуточного поглощения. Значение $\tau_3 \approx 200$ пс следует рассматривать как оценочное.

Полная схема фото процессов для комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в метаноле включает реакции (31)—(33), аналогичные протекающим в водных растворах, с даль-

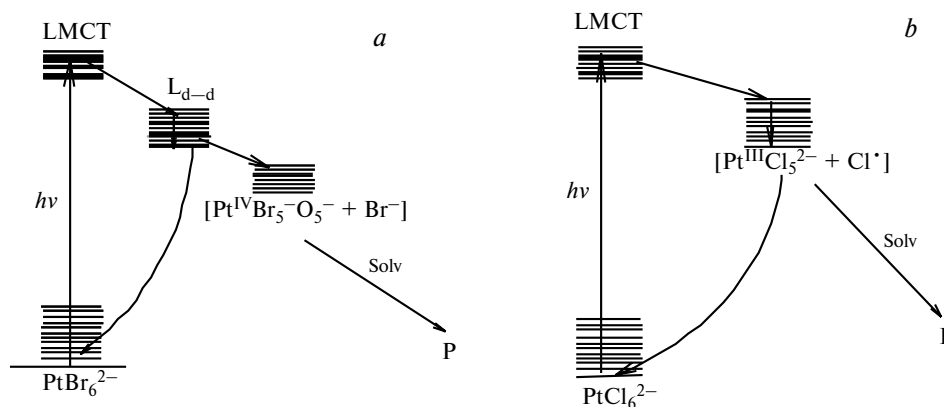
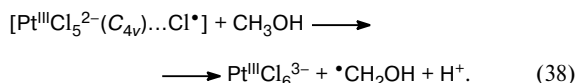
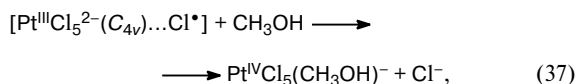


Рис. 9. Общий вид диаграмм Яблонского для фотолиза комплексов PtBr_6^{2-} (a) и PtCl_6^{2-} (b) в воде и метаноле; L_{d-d} — нижнее d—d-возбужденное состояние, Solv — растворитель, P — продукты.

нейшей трансформацией адамсоновской радикальной пары в продукты фотосольватации и фотовосстановления:



Дальнейшие процессы, происходящие в нано-микросекундном диапазоне времени, приводят к восстановлению атома Pt до двухвалентного состояния и описываются^{59–61} уравнениями (14)—(16).

Сравнение данных по фотовозбуждению комплексов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в различных спектральных диапазонах. В настоящей работе приведены данные по сверхбыстрой кинетической спектроскопии водных и метанольных растворов комплексов $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ при возбуждении в области полос переноса заряда с групповых орбиталей π -типа, центрированных на лигандах, на e_g^* -орбиталь комплексного аниона. Проведено сравнение с результатами, полученными ранее^{10,33,36} при возбуждении в области d—d-полос. Принципиальной разницы, связанной с возбуждением других электронных переходов, не обнаружено. Процессы описываются диаграммами Яблонского, представленными на рисунке 9. Фотохимические свойства комплексов обусловлены реакциями ключевых интермедиатов, образующихся независимо от длины волны возбуждения, — комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$ и адамсоновской радикальной пары $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}(\text{C}_{4v})\dots\text{Cl}^*]$ для $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ соответственно. Разница в длинах волн возбуждающего света сказывается только на первой стадии процессов — переходе от франк-кондоновского возбужденного состояния к реакционным интермедиатам. Отметим также, что отнесение ключевого интермедиата А, возникающего при фотолизе комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$, к адамсоновской радикальной паре требует проведения дополнительных квантово-химических расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00692-а) и Российского научного фонда (грант 15-13-10012).

Список литературы

1. J. Hershel, *Phil. Mag.*, 1832, **1**, 58.
2. V. Balzani, V. Carassiti, in *Photochemistry of Coordination Compounds*, Acad. Press, New York, 1970, 257—269, 307—312.
3. P. G. Ford, J. D. Petersen, R. E. Hintze, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **14**, 67.
4. *Concepts of Inorganic Photochemistry*, Eds A. W. Adamson, P. D. Fleischauer, Wiley, New York, 1975, 439 pp.
5. J. Sykora, J. Sima, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Elsevier, Amsterdam—Oxford—New York—Tokio, 1990, 225 pp.
6. R. C. Wright, G. S. Laurence, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 132.
7. A. Goursot, A. D. Kirk, W. L. Waltz, G. B. Porter, D. K. Sharma, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 14.
8. W. L. Waltz, J. Lillie, A. Goursot, H. Chermette, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 2247.
9. I. V. Znakovskaya, Yu. A. Sosedova, E. M. Glebov, V. P. Grivin, V. F. Plyusnin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, **4**, 897.
10. E. M. Glebov, A. V. Kolomeets, I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 5768.
11. L. E. Cox, D. G. Peters, E. L. Wehry, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **14**, 297.
12. К. П. Балашев, В. В. Васильев, А. М. Зимняков, Г. А. Шагисултанова, *Координац. химия*, 1984, **10**, 976 [*Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)*, 1984, **10**].
13. R. E. Cameron, A. B. Vocarsly, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6116.
14. R. E. Cameron, A. B. Vocarsly, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2910.
15. M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2009, **10**, 33.
16. N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1992, **65**, 400.
17. N. Toshima, K. Nakata, H. Kitoh, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **265**, 149.
18. H. Einaga, M. Harada, *Langmuir*, 2005, **21**, 2578.
19. M. Harada, K. Okamoto, M. Terazima, *Langmuir*, 2006, **22**, 9142.

20. M. Harada, H. Einaga, *Langmuir*, 2006, **22**, 2371.
21. Yu. Borodko, P. Ercius, D. Zherebetsky, Y. Wang, Y. Sun, G. Somorjai, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 26667.
22. H. Chang, Y. Tsai, C. Cheng, C. Lin, P. Wu, *J. Power Sources*, 2013, **239**, 164.
23. L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W.F. Mayer, C. Antonius, D. Meissner, H. Kish, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 379.
24. W. Macyk, H. Kish, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 1862.
25. H. Kish, *Adv. Inorg. Chem.*, 2011, **63**, Ch. 9, 371.
26. F. Mahlamvana, R. J. Kriek, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2014, **148–149**, 387.
27. Q. Li, Zh. Chen, X. Zheng, Zh. Jin, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 5959.
28. C. Harris, P. V. Kamat, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7321.
29. K. L. Swancutt, S. P. Mezyk, J. J. Kiddle, *Radiat. Res.*, 2007, **168**, 423.
30. J. Pracharova, L. Zerzankova, J. Stepankova, O. Novakova, N. J. Farrer, P. J. Sadler, V. Brabec, J. Kasparikova, *Chem. Res. Toxicol.*, 2012, **25**, 1099.
31. N. Cutillas, G. C. Yellol, C. de Haro, C. Vicente, V. Rodriguez, J. Riuz, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 2784.
32. A. W. Adamson, A. H. Sporer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3865.
33. I. P. Pozdnyakov, E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **442**, 78.
34. I. L. Zheldakov, M. N. Ryazantsev, A. N. Tarnovsky, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1540.
35. I. L. Zheldakov, Ph. D. Thesis, Bowling Green State University, 2010.
36. E. M. Глебов, А. В. Коломеец, И. П. Поздняков, В. П. Гривин, В. Ф. Плюснин, Н. В. Ткаченко, Х. Лемметяйнен, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2013, 1540 [E. M. Glebov, A. V. Kolomeets, I. P. Pozdnyakov, V. P. Grivin, V. F. Plyusnin, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2013, **62**, 1540].
37. A. V. Litke, I. P. Pozdnyakov, E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **477**, 304.
38. E. M. Glebov, A. V. Kolomeets, I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, **10**, 1709.
39. E. M. Glebov, I. P. Pozdnyakov, A. A. Melnikov, S. V. Chekalin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2014, **292**, 34.
40. C. Rensing, O. T. Ehrler, J.-P. Yang, A.-N. Unterreiner, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 234306.
41. V. Balzani, M. F. Manfrin, L. Moggi, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 354.
42. E. M. Глебов, В. Ф. Плюснин, В. П. Гривин, А. Б. Венедиктов, С. В. Коренев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2007, 2277 [E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, A. B. Venediktov, S. V. Korenev, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2007, **56**, 2357].
43. С. В. Чекалин, *Усп. физ. наук*, 2006, **176**, 657 [S. V. Chekalin, *Phys. Usp. (Engl. Transl.)*, 2006, **49**, 634].
44. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы*, под ред. И. И. Черняева, Наука, Москва, 1964, с. 339.
45. С. К. Jorgensen, *Mol. Phys.*, 1959, **2**, 309.
46. К. Р. Балашев, И. И. Блинов, Г. А. Шагисултанова, *Координац. химия*, 1987, **13**, 1674 [Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.), 1987, **13**].
47. A. Goursot, E. Penigault, H. Chermette, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **97**, 215.
48. J. Chatt, G. A. Gamlen, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc. Res.*, **1958**, 486–489.
49. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, I. I. Blinov, K. P. Balashev, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1990, **51**, 167.
50. D. L. Swihart, W. R. Mason, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1749.
51. R. L. Rich, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2608.
52. L. E. Cox, D. G. Peters, E. L. Wehry, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **14**, 297.
53. R. C. Wright, G. S. Laurence, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 132.
54. К. Р. Балашев, И. И. Блинов, Г. А. Шагисултанова, *Журн. неорган. химии*, 1987, **32**, 2470 [J. Inorg. Chem. USSR (Engl. Transl.), 1987, **32**].
55. W. L. Waltz, J. Lillie, A. Goursot, H. Chermette, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 2247.
56. A. Goursot, H. Chermette, E. Peigault, M. Chanon, W. L. Waltz, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3618.
57. A. Goursot, H. Chermette, E. Peigault, M. Chanon, W. L. Waltz, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1042.
58. A. Goursot, H. Chermette, W. L. Waltz, J. Lillie, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 2241.
59. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1990, **51**, 379.
60. V. P. Grivin, I. V. Khmelinski, V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, **59**, 153.
61. Г. А. Шагисултанова, *Координац. химия*, 1981, **7**, 1527 [Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.), 1981, **7**].
62. A. G. Fadnis, T. J. Kemp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 1237.
63. A. S. Rury, R. J. Sension, *Chem. Phys.*, 2013, **422**, 220.
64. L. Palfrey, T. F. Heinz, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1985, **2**, 674.

Поступила в редакцию 16 марта 2015;
после доработки — 9 июня 2015