

## Первичные фотофизические и фотохимические процессы для комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$

Е. М. Глебов,<sup>a,б\*</sup> И. П. Поздняков,<sup>a,б</sup> В. П. Чернецов,<sup>в</sup> В. П. Гривин,<sup>а</sup> А. Б. Венедиктов,<sup>г</sup>  
А. А. Мельников,<sup>д</sup> С. В. Чекалин,<sup>д</sup> В. Ф. Плюснин<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт 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

<sup>б</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

<sup>в</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
Российская Федерация, 630073 Новосибирск, просп. Карла Маркса, 20

<sup>г</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5

<sup>д</sup>Институт спектроскопии Российской академии наук,  
Российская Федерация, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5

Методами стационарного фотолиза, наносекундного лазерного импульсного фотолиза и сверхбыстрой кинетической спектроскопии исследована фотосольватация псевдогалогенидного комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в воде и этаноле. Единственными продуктами фотолиза являются комплексы  $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})^-$  и  $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$ . Квантовые выходы фотосольватации не зависят от длины волны возбуждения и равны 0.25 и 0.5 для растворов комплекса в воде и этаноле соответственно. Фотосольватация протекает по механизму гетеролитического разрыва связи металл—лиганд без участия окислительно-восстановительных процессов. Характерное время образования конечных продуктов в обоих растворителях составляет ~10 пс. В пикосекундном временном диапазоне зарегистрированы три последовательных интермедиата, интерпретированные как комплексы  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ . Обсуждается природа интермедиатов и возможный механизм фотосольватации.

**Ключевые слова:** фотохимия, псевдогалогенидные комплексы платины(IV), водные и спиртовые растворы, лазерный импульсный фотолиз, сверхбыстрая кинетическая спектроскопия, первичные фотофизические и фотохимические процессы.

В последние два десятилетия наблюдается устойчивый интерес к фотохимии галогенидных комплексов металлов платиновой группы. Четырехэлектронное фотовосстановление  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  до  $\text{Pt}^0$  в водно-спиртовых смесях<sup>1</sup> позволяет использовать фотолиз комплекса  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$  для синтеза наночастиц платины<sup>2</sup>. Другими сферами применения фотохимии комплексов платиновых металлов являются полупроводниковый фотокатализ\*, фотоэлектрическое производство водорода<sup>4</sup> и фотодинамическая терапия злокачественных опухолей<sup>5</sup>. Полное описание фото процессов в практически важных системах, включающих комплексы платиновых металлов, требует информации как о гетерогенных процессах, так и о фотохимии комплексов в растворах.

Исторически механизмы фотохимических реакций координационных соединений были предложены

на основе результатов стационарных экспериментов<sup>6–9</sup>. В настоящее время эти механизмы могут быть проверены времяразрешенными методами, начиная с фемтосекундного временного разрешения. В частности, первичные фотофизические и фотохимические процессы исследованы для пяти гексагалогенидных комплексов платиновых металлов:  $\text{PtBr}_6^{2-}$ ,<sup>10–15</sup>  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,<sup>13–16</sup>  $\text{IrCl}_6^{2-}$ ,<sup>17–19</sup>  $\text{IrBr}_6^{2-}$ ,<sup>20,21</sup> и  $\text{OsBr}_6^{2-}$  (см. лит.<sup>11,12</sup>). Полученные результаты проанализированы в обзоре<sup>21</sup>. Представляет интерес сравнение результатов фотохимических исследований гексагалогенидных комплексов и изучения псевдогексагалогенидных соединений.

Псевдогалогены (галогеноиды) — неорганические соединения с более чем двумя атомами в молекулах, которые проявляют в свободном состоянии химические и физические свойства, характерные для галогенов. Это позволяет псевдогалогенам замещать галогены в химических соединениях некоторых классов<sup>22</sup>. Фотохимическое поведение псевдогалогенидных комплексов металлов обычно подобно поведению галогено-

\* Фотохимическое допирование поверхности фотокатализаторов платиновым металлом позволяет сдвинуть рабочую область в видимый диапазон спектра<sup>3</sup>.

нидных комплексов. В частности, фотохимические свойства гексатиоцианатного комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в водных растворах аналогичны свойствам комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  (см. лит.<sup>23,24</sup>). УФ-облучение растворов  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в воде<sup>24</sup> и кислых (1 М  $\text{HClO}_4$ ) смесях воды и ацетонитрила<sup>23</sup> приводит к фотоаквации по механизму гетеролитического разрыва связи металл—лиганд с характерным временем  $< 50$  нс; никакие интермедиаты не были зарегистрированы в микросекундном временном диапазоне<sup>24</sup>. Возможность фотовосстановления  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  до  $\text{Pt}^{\text{II}}$  была отвергнута на основе результатов экспериментов<sup>24</sup> с добавлением свободных ионов  $\text{SCN}^-$ .

В настоящей работе представлены результаты исследования растворов комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в воде и этаноле методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии. В дополнение приведены данные по стационарному фотолизу и наносекундному лазерному импульсному фотолизу раствора  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в этаноле. Обсуждаются возможные механизмы фотолиза рассматриваемого псевдогалогенидного комплекса.

### Экспериментальная часть

Растворы комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  готовили с использованием комплексной соли  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ , синтезированной по описанной ранее<sup>25</sup> методике, а также деионизованной воды и оптической чистой этанола («Aldrich»). При необходимости кислород из образцов удаляли продувкой аргоном.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре «Varian Cary 50» («Varian Inc.», США). Для стационарного фотолиза использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-500 с набором стеклянных фильтров для выделения излучения нужной длины волны. Измерения интенсивности возбуждающего света, необходимые для вычисления квантовых выходов, проводили с помощью измерителя мощности светового излучения «SOLO 2» («Gentec Electro Optics Inc.», Канада). Эксперименты по наносекундному лазерному импульсному фотолизу выполняли на установке с возбуждением третьей гармоникой неодимового лазера (355 нм, длительность импульса 5 нс, энергия лазерных импульсов  $\sim 10$  мДж). Детальное описание установки приведено в работе<sup>26</sup>.

Для изучения промежуточного поглощения в пикосекундном временном диапазоне использовали установку сверхбыстрой кинетической спектроскопии («CDP Systems Corp.», Москва, Россия), детально описанную ранее<sup>27</sup>. Образцы облучали лазерными импульсами с длительностью  $\sim 60$  фс на длине волны  $\sim 400$  нм (вторая гармоника системы генератор—усилитель на основе Ti-сапфирового лазера) и импульсами длительностью  $\sim 100$  фс на длине волны  $\sim 320$  нм (четвертая гармоника сигнальной волны параметрического усилителя «TOPAS»). В обоих случаях энергия возбуждающих импульсов была порядка  $1$  мкДж·имп.<sup>-1</sup>, частота повторения составляла  $1$  кГц. Часть возбуждающего лазерного пучка фокусировалась в кювету с водой для генерации зондирующего излучения (континуума). Для регистрации одного спектра промежуточного поглощения с определенной временной задержкой между возбуждающим и зондирующим импульсами использовали 200 лазерных импульсов. Каждая кинетическая кривая состояла из 110 точек (60 точек с шагом 100 фс, 20 точек с шагом 500 фс и 30 точек с шагом 3 пс). Исследуемый раствор (пол-

ный объем составлял 20 мл) прокачивали через кювету с толщиной оптического пути 1 мм. Применение проточной кюветы позволяло обеспечить равномерность возбуждения и предотвратить возможную фотодеградацию образца. Экспериментальные данные аппроксимировали с помощью процедуры глобальной обработки массива кинетических кривых одним набором параметров (global fit), использовали трехэкспоненциальную кинетическую модель. Программа обработки позволяла осуществлять коррекцию дисперсии групповой скорости (chirp correction) и вычислять аппаратную функцию установки (response function).

Необходимо отметить, что при анализе кинетических кривых приходилось исключать точки, попадающие во временной интервал задержек между возбуждающим и зондирующим импульсами ( $-500$  фс  $< \tau < 300$  фс). Необходимость этого была обусловлена когерентным артефактом, вызванным когерентным взаимодействием возбуждающего и зондирующего импульсов<sup>28</sup>. Таким образом, реальное временное разрешение установки составляло  $\sim 400$  фс.

### Обсуждение полученных результатов

Электронные спектры поглощения и фотохимические свойства комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в воде и этаноле. Комплекс  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  представляет собой октаэдрический псевдогалогенидный комплекс с электронной конфигурацией  $5d^6$ . Связывание с центральным ионом осуществляется через атом серы<sup>29</sup>. Комплекс является низкоспиновым, наивысшая заполненная орбиталь имеет симметрию  $2t_{2g}$ , следовательно, основной терм —  $^1A_{1g}$  (см. лит.<sup>30</sup>). На рисунке 1 показана примерная структура энергетических уровней, основанная на данных работы<sup>30</sup>. Спектр поглощения  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в этаноле приведен на рисунке 2 (кри-

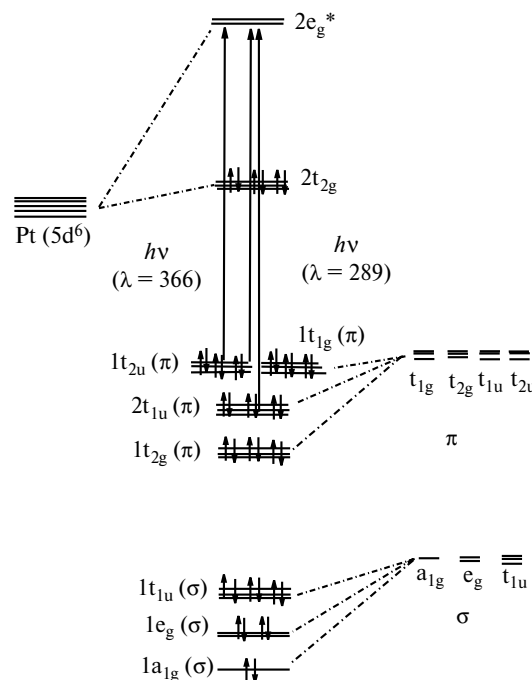
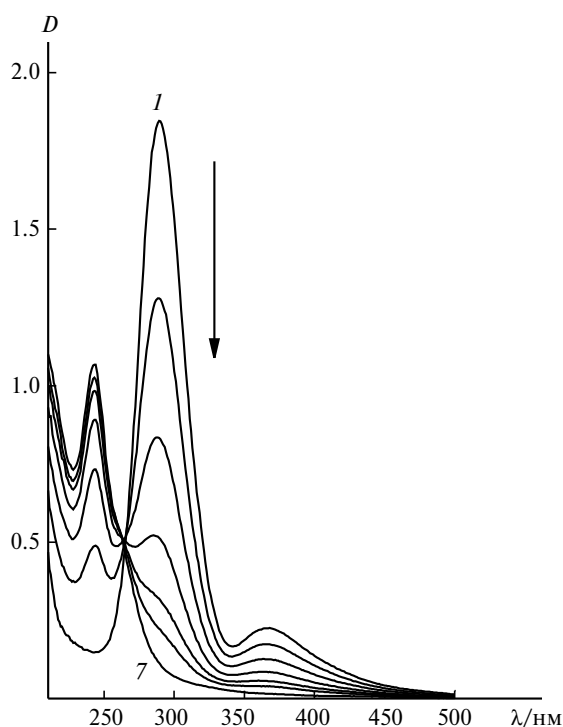


Рис. 1. Качественная структура молекулярных орбиталей для комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  согласно работе<sup>30</sup>; значения длин волн ( $\lambda$ ) приведены в нм; нижние заполненные орбитали не показаны.



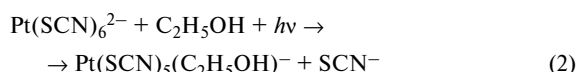
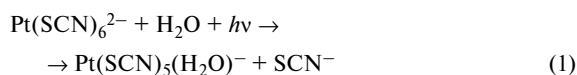
**Рис. 2.** Изменения ЭСП в ходе стационарного фотолиза  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в этаноле ( $\lambda = 313$  нм): исходный спектр (1) и после облучения в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6) и 90 с (7). Толщина кюветы 1 см, начальная концентрация  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6] 3.8 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , естественное содержание кислорода.

вая 1). Он содержит две полосы поглощения в ближней УФ-области с максимумами при 289 и 366 нм и молярными коэффициентами поглощения 49000 и 6100 л  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  см $^{-1}$  соответственно. Спектр поглощения в воде выглядит аналогично<sup>24,30</sup>. Максимумы расположены при 288 и 360 нм, молярные коэффициенты поглощения равны 50000 и 6300 л  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  см $^{-1}$  (см. лит.<sup>24</sup>). Низкоэнергетическая полоса представляет собой полосу переноса заряда лиганд—металл (LMCT)  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow a^1\text{T}_{2u}$ , соответствующую возбуждению  $1t_{2u}(\pi) \rightarrow 2e_g^*$ .<sup>30</sup> Высокоэнергетическая полоса обусловлена возбуждением  $1t_{2u}(\pi), 2t_{1u}(\pi) \rightarrow 2e_g^*$  и отвечает LMCT-переходу  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow a, b^1\text{T}_{1u}$ .

Эксперименты по стационарному фотолизу комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в этаноле и воде проводили на длинах волн возбуждения 313 и 365 нм. Изменения ЭСП комплексов в ходе фотолиза для двух растворителей были аналогичны и не зависели от длины волны возбуждения. Изменения ЭСП, обусловленные облучением раствора  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в этаноле, приведены на рисунок 2. В результате фотолиза возникает новая полоса с максимумом при 242 нм. Изобестическая точка в области 264 нм сохраняется на протяжении всей фотохимической реакции, что свидетельствует об образовании единственного поглощающего свет продукта. Для раствора в воде максимум новой полосы поглощения и изобестическая точка расположены при  $\lambda = 243$  и 270 нм.<sup>24</sup> Сохранение изобестической точки до большой глубины превращения позволяет

оценить молярный коэффициент поглощения в максимуме новой полосы: 28000 л  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  см $^{-1}$  в обоих растворителях.

Основываясь на данных работы<sup>23</sup>, в которой количество свободных тиоцианат-ионов, образовавшихся в ходе фотолиза, измеряли химическим методом, и аналогичной форме спектральных изменений в воде и этаноле, мы полагаем, что единственным наблюдаемым фотохимическим процессом является фотосольватация (уравнения (1) и (2)).



Новая полоса с максимумом при 242 нм (см. рис. 2), очевидно, соответствует LMCT-переходу в комплексе  $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$ . Для гексагалогенидных комплексов платиновых металлов понижение симметрии в результате фотосольватации приводит к сдвигу полосы переноса заряда в синюю область спектра, что верно для случаев  $\text{PtCl}_6^{2-}$  и  $\text{PtBr}_6^{2-}$  (см. лит.<sup>6</sup>). Аналогичный эффект наблюдается и для псевдогексагалогенидного комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ . Наличие кислорода в растворах не влияет на процесс фотосольватации.

Сохранение изобестической точки до большой глубины превращения было использовано для вычисления квантовых выходов реакций (1) и (2). Например, для кривой 7 (см. рис. 2) поглощение при  $\lambda = 289$  нм (максимум полосы комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ ) составляет <6% от начального поглощения (см. кривую 1). Это позволяет определить квантовый выход (относящийся как к расходованию исходного комплекса, так и к возникновению продукта) в предположении, что сольватированный комплекс не поглощает на длине волны 289 нм. Квантовые выходы фотосольватации  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в воде и этаноле для двух полюсов переноса заряда приведены в таблице 1.

В пределах точности экспериментов квантовые выходы, соответствующие возбуждению в различные полосы переноса заряда, совпадают для обоих растворителей. В то же время квантовый выход фотосольватации в этаноле оказался в 2 раза выше, чем в воде.

**Лазерный импульсный фотолиз  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ .** Можно предположить, что фотосольватация  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  может протекать по двум принципиально различным механизмам. Для первого механизма первичным фо-

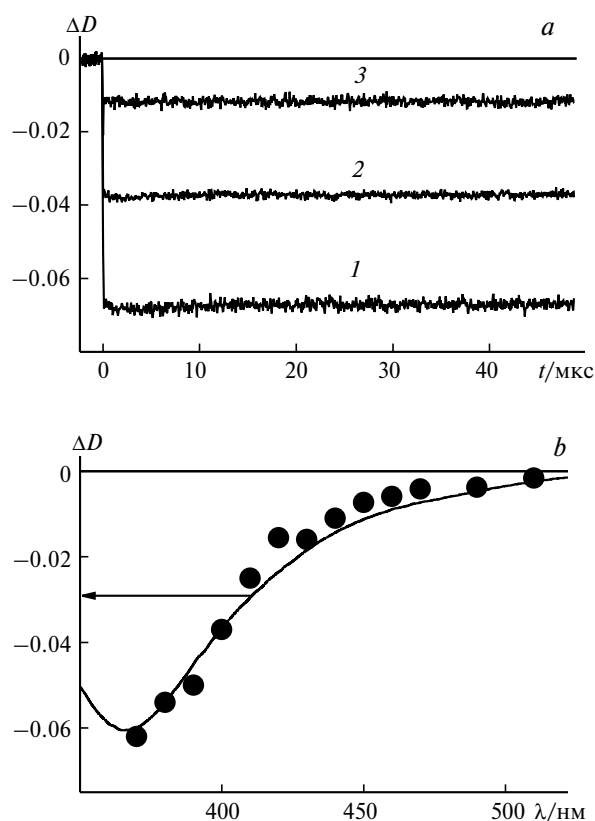
**Таблица 1.** Квантовые выходы ( $\Phi_\lambda$ ) фотосольватации  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  при  $\lambda = 313$  и 365 нм

Растворитель	$\Phi_{313}$	$\Phi_{365}$
$\text{H}_2\text{O}^*$	$0.28 \pm 0.04$	$0.20 \pm 0.04$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$0.54 \pm 0.08$	$0.52 \pm 0.08$

\* См. лит.<sup>24</sup>

топроцессом является гетеролитический разрыв связи металл—лиганд. В этом случае катион металла не меняет степень окисления на протяжении всего фотопроцесса, что происходит<sup>10–15</sup> при фотоакватации комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$ . Характерная особенность этого механизма — отсутствие интермедиатов в микросекундном временном диапазоне (т.е. во временной шкале типичного эксперимента по лазерному импульсному фотолизу), что и наблюдалось<sup>24</sup> при фотоакватации  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ . Второй механизм фотосольватации основан на окислительно-восстановительном первичном процессе. Он реализуется для водных растворов комплекса  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . В этом случае в микросекундном временном диапазоне регистрируется<sup>31</sup> поглощение, характерное для интермедиатов  $\text{Pt}^{\text{III}}$ . Фотоакватация, являющаяся результатом первичного окислительно-восстановительного процесса, может протекать по цепному механизму<sup>32</sup>.

Результаты эксперимента по лазерному импульсному фотолизу раствора комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в этаноле, насыщенном воздухом, проиллюстрированы на рисунке 3. На рисунке 3, *a* показаны характерные кинетические кривые. Наличие растворенного кис-



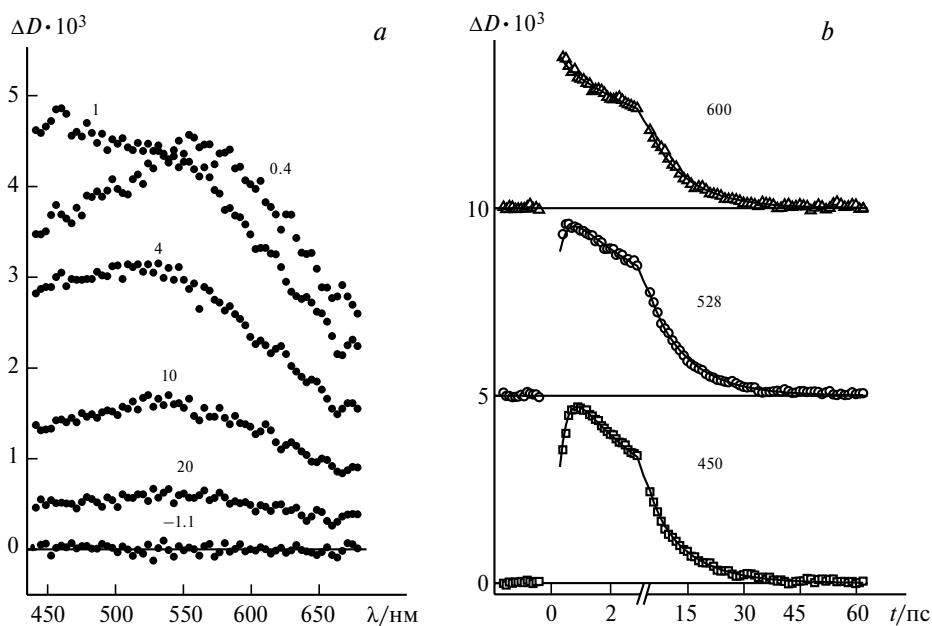
**Рис. 3.** (*a*) Характерные кинетические кривые, полученные в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу  $1.1 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  в этаноле при  $\lambda = 370$  (1), 400 (2) и 440 нм (3); (*b*) спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные сразу после лазерного возбуждения  $1.3 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  (точки), сплошная линия — разность спектров комплексов  $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$  и  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  (сшивки на длине волны 400 нм). Возбуждение на 355 нм, толщина кюветы 1 см; растворы, насыщенные воздухом.

лорода не влияет на их вид. Ситуация для раствора комплекса в этаноле аналогична случаю растворов в воде<sup>24</sup>. При облучении светом с разной длиной волны наблюдаются лишь мгновенные изменения поглощения в полосе исходного комплекса (см. рис. 3, *a*). Спектр этих изменений (точки на рис. 3, *b*) совпадает с разностью спектров поглощения сольватированного комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$  и исходного комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  (см. рис. 3, *b*, сплошная линия), полученной в экспериментах по стационарному фотолизу (см. рис. 2). Таким образом, характерное время фотосольватации заведомо меньше временного разрешения экспериментальной установки (50 нс). Никакого промежуточного поглощения, которое можно было бы приписать короткоживущим комплексам  $\text{Pt}^{\text{III}}$  (как для случая фотолиза  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в воде<sup>31</sup>), не наблюдается.

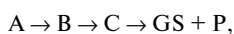
Основываясь на результатах экспериментов по стационарному и наносекундному лазерному импульсному фотолизу, можно сделать вывод, что фотосольватация комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в воде<sup>24</sup> и этаноле протекает по механизму гетеролитического разрыва связи металл—лиганд аналогично фотосольватации комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в воде<sup>10–15</sup>.

**Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ .** Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии были проведены с возбуждением на двух длинах волн (320 и 400 нм), что соответствует высоко- и низкоэнергетической полосам переноса заряда (см. рис. 1 и 2). Спектры промежуточного поглощения регистрировали в диапазоне 440—680 нм. Как упоминалось в Экспериментальной части, точки на кинетических кривых, отвечающие временным задержкам в интервале  $-500 \text{ фс} < \tau < 300 \text{ фс}$ , не представлены ввиду наличия когерентного артефакта<sup>28</sup>. Примеры спектров промежуточного поглощения и кинетических кривых (для случая возбуждения светом с длиной волны 320 нм в воде) приведены на рисунке 4. Непосредственно после лазерного импульса в спектре возникает полоса с максимумом при 560 нм, которая с характерным временем  $< 1$  пс сдвигается на 460 нм, а затем появляется широкая полоса с максимумом в области 550 нм. Последний интермедиат исчезает с характерным временем  $\sim 10$  пс (см. рис. 4, *b*). Таким образом, наблюдается последовательное образование трех интермедиатов с существенно различающимися спектрами поглощения. Спектральные изменения, вызываемые возбуждением  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в области 400 нм, аналогичны, единственная разница заключается в спектре первого интермедиата. Вид спектральных изменений в этаноле подобен случаю растворов в воде.

Кинетические кривые, полученные в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии, описывали трехэкспоненциальной функцией (3), поскольку биекспоненциальная модель не давала удовлетворительного описания. Трехэкспоненциальное описание массива кинетических данных предполагает цепочку последовательных превращений



**Рис. 4.** Результаты исследований водного раствора  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  ( $4.4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , толщина кюветы 1 мм) методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии ( $\lambda_{\text{pump}} = 320$  нм): (а) спектры промежуточного поглощения при различных временах задержки (пс, цифры на кривых) между возбуждающим и зондирующим импульсами; (б) экспериментальные кинетические данные (точки) и их трехэкспоненциальная аппроксимация (сплошные линии), цифры на кривых —  $\lambda/\text{нм}$ .



где GS — основное состояние, P — продукты. Дифференциальные спектры поглощения, соответствующие отдельным компонентам этой цепочки превращений (далее мы будем использовать общепринятую английскую аббревиатуру SADS — Species Associated Difference Spectra), вычисляли по формулам (4)–(6)<sup>33</sup>.

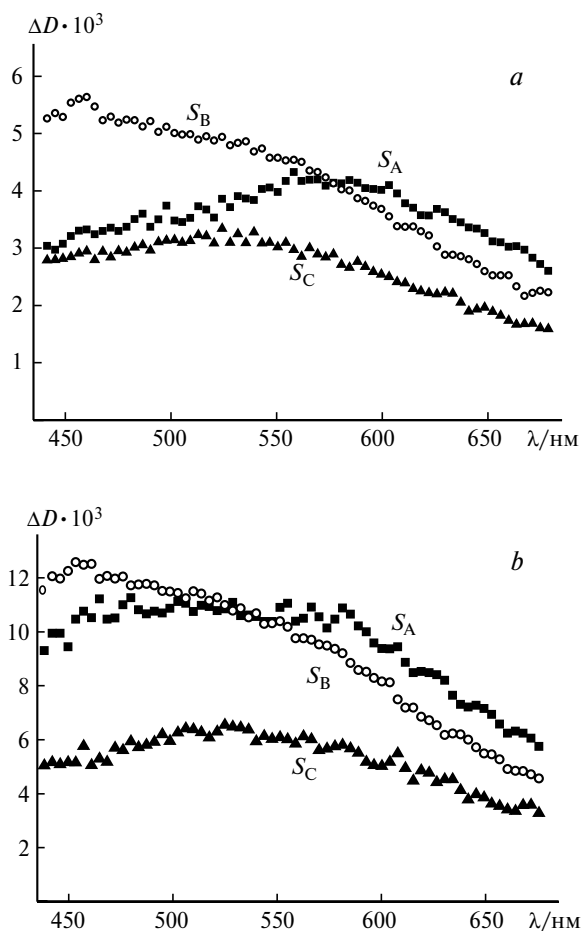
$$\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda)\exp(-k_1 t) + A_2(\lambda)\exp(-k_2 t) + A_3(\lambda)\exp(-k_3 t) \quad (3)$$

$$S_A(\lambda) = A_1(\lambda) + A_2(\lambda) + A_3(\lambda) \quad (4)$$

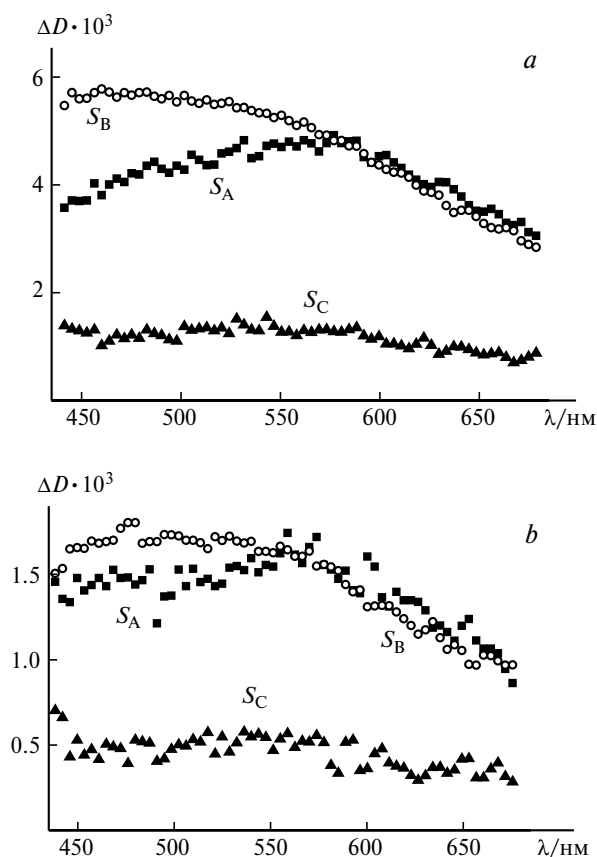
$$S_B(\lambda) = A_2(\lambda)(k_1 - k_2)/k_1 + A_3(\lambda)(k_1 - k_3)/k_1 \quad (5)$$

$$S_C(\lambda) = A_3(\lambda)(k_1 - k_2)(k_2 - k_3)/(k_1 k_2) \quad (6)$$

Зарегистрированные SADS, отвечающие кинетическим кривым для  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  при возбуждении на  $\lambda = 320$  и  $400$  нм, показаны на рисунках 5 (растворы в воде) и 6 (растворы в этаноле). Найденные значения характерных времен и их интерпретация приведены в таблице 2. Для первого интермедиата A SADS ( $S_A$ ) зависит от длины волны возбуждения, но не от растворителя (рис. 7). Амплитуды  $S_A$ , полученные при возбуждении светом с  $\lambda = 400$  нм, имеют максимум в области  $555$ – $575$  нм, в то время как для спектров  $S_A$ , зарегистрированных при возбуждении светом с  $\lambda 320$  нм, характерно наличие широкого плато в области  $470$ – $560$  нм. Таким образом, мы полагаем, что амплитуды  $S_A$  соответствуют начальному франк-кондоновскому состоянию комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ . Согласно данным литературы<sup>30</sup> этими состояниями являются колебательно возбужденные термы  ${}^1T_{2u}$  при облучении на  $400$  нм и суперпозиция



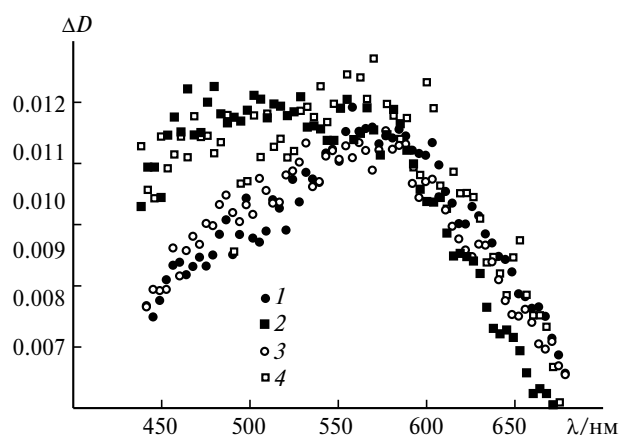
**Рис. 5.** Результаты обработки результатов экспериментов по изучению водного раствора  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии: (а)  $\lambda_{\text{pump}} = 320$  нм (начальная концентрация  $4.4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ); (б)  $\lambda_{\text{pump}} = 400$  нм (начальная концентрация  $7.1 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ).



**Рис. 6.** Результаты обработки результатов экспериментов по изучению раствора  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в этаноле методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии: (а)  $\lambda_{\text{pump}} = 320$  нм (начальная концентрация  $4.1 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ); (б)  $\lambda_{\text{pump}} = 400$  нм (начальная концентрация  $6.3 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ).

колебательно возбужденных термов а, б  ${}^1\text{T}_{1u}$  при облучении на 320 нм (см. рис. 1).

Из рисунков 5 и 6 видно, что SADS  $S_B$  и  $S_C$  во всех случаях выглядят одинаково. Учитывая существенные различия исходных SADS и принимая во внимание механизмы фотолиза, характерные для гексагалогенидных комплексов платиновых металлов<sup>21</sup>, полученные экспериментальные данные можно интерпретировать двумя способами. Качественные схемы реакций механизмов 1 и 2 приведены на рисунке 8. В рамках обоих рассматриваемых механизмов предполагается, что интермедиаты В и С (см. табл. 2) представляют собой комплексы  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  различной структуры.



**Рис. 7.** Зарегистрированные SADS  $S_A$  для комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  при возбуждении в воде (1, 2) и этаноле (3, 4) на 320 (1, 3) и 400 нм (2, 4). Кривые, приведенные на рисунках 5 и 6, нормированы на длине волны 570 нм.

**Механизм 1.** В рамках механизма 1, представленного уравнениями (7)—(11) для возбуждения раствора  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в воде светом с  $\lambda = 400$  нм, первый наблюдаемый процесс с характерным временем 250—300 фс интерпретируется как переход из «горячего» франк-кондоновского состояния в нижнее электронно-возбужденное состояние исходного комплекса (это состояние также колебательно возбуждено). Нижним возбужденным состоянием является триплетный d—d-терм  ${}^3\text{T}_{1g}$ , порожденный электронной конфигурацией  $[2t_{2g}]^5[2e_g]^1$  (см. рис. 1)<sup>29</sup>. Его спектр — это SADS  $S_B$  на рисунках 5 и 6. Второй процесс представляет собой выход лиганда из координационной сферы комплекса  $[\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}({}^3\text{T}_{1g})]_{\text{hot}}$  с образованием пентакоординированного комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$ , причем оба партнера еще находятся в клетке растворителя. Дифференциальный спектр этого интермедиата, обозначенного как  $\{\text{Pt}(\text{SCN})_5^- \dots (\text{SCN})^-\}_{\text{cage}}$ , — это SADS  $S_C$  на рисунках 5 и 6. Основное состояние пентакоординированного комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$  может быть как синглетным, так и триплетным. Пентакоординированный интермедиат, основное состояние которого — синглетное, возникает в ходе фотоакватации комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  (см. лит.<sup>12</sup>); пример противоположного рода представлен фотоакватацией комплекса  $\text{OsBr}_6^{2-}$  (см. лит.<sup>11,12</sup>). Если основное состояние интермедиата  $\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$

**Таблица 2.** Характерные времена и интерпретация\* сверхбыстрых процессов для комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$

Растворитель	$\lambda_{\text{ex}}/\text{нм}$	$\tau_1/\text{фс}$	Процесс	$\tau_2/\text{пс}$	Процесс	$\tau_3/\text{пс}$	Процесс
$\text{H}_2\text{O}$	320	$300 \pm 100$	FC → В	$2.0 \pm 0.5$	В → С	$10 \pm 1$	С → GS + P
	400	$300 \pm 100$	То же	$1.9 \pm 0.6$	То же	$10 \pm 1$	То же
EtOH	320	$250 \pm 90$	»»	$6.2 \pm 2.0$	»»	$12.5 \pm 5.0$	»»
	400	$250 \pm 120$	»»	$6.3 \pm 1.3$	»»	$13.7 \pm 3.0$	»»

\* FC — франк-кондоновское состояние; В и С — интермедиаты (см. далее механизмы 1 и 2); GS — основное состояние  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ .

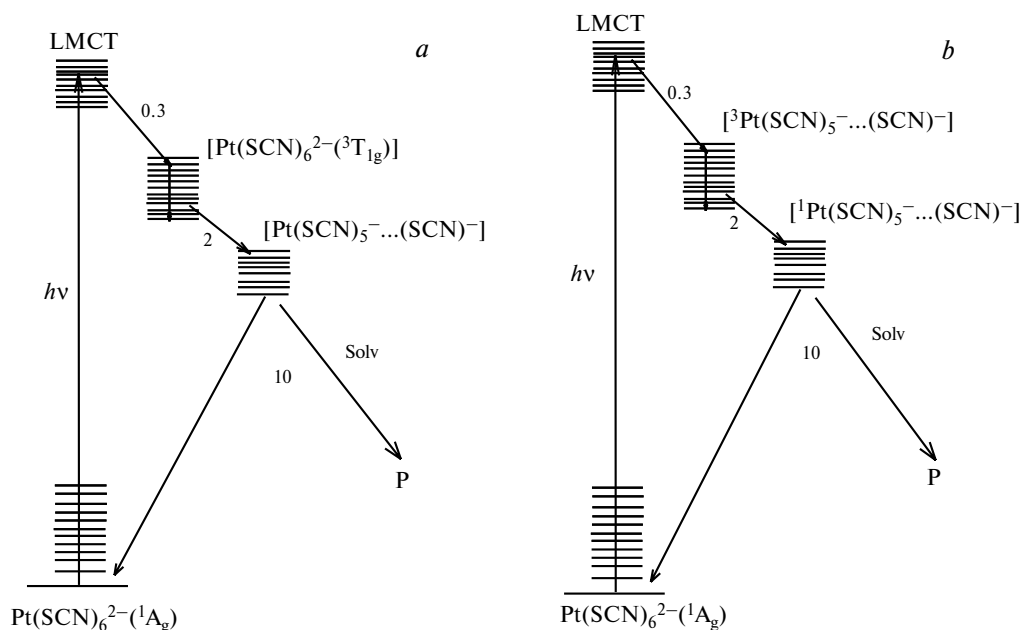
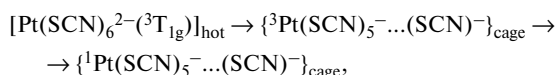
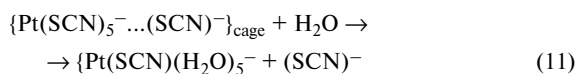
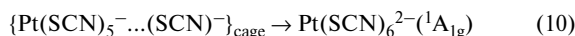
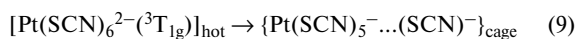
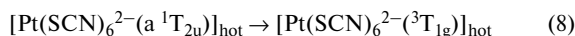
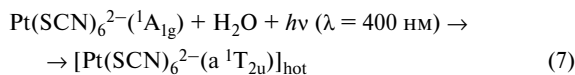


Рис. 8. Схемы реакций, соответствующие возбуждению  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  на длинах волн 320 и 400 нм согласно механизмам 1 (a) и 2 (b); цифры на прямых — время/пс, Solv — растворитель.

синглетное, то реакцию (9) следует рассматривать как двухстадийный процесс



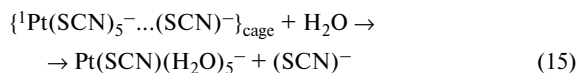
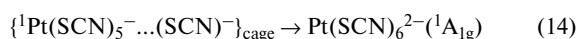
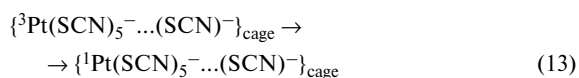
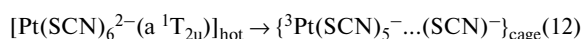
в ходе которого диссоциация и интеркомбинационная конверсия, имеющие близкие характерные времена, проявляют себя как единый процесс.



Предполагая, что процесс диссоциации является диффузионно-контролируемым, можно оценить характерное время реакции (9) по формуле  $\tau = R^2/D$ , где  $R$  — характерное смещение, а  $D$  — коэффициент диффузии. Полагая  $R = 1 \text{ \AA}$  и  $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , получаем характерное время  $\tau \sim 10$  пс, что согласуется с измеренными характерными временами второго процесса (см. табл. 2). Характерное время реакции В  $\rightarrow$  С зависит от природы растворителя (см. табл. 2), что можно считать косвенным аргументом в пользу рассматриваемого механизма.

**Механизм 2.** В рамках механизма 2 процесса возбуждения раствора  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в воде светом с  $\lambda = 400$  нм (см. уравнения (7) и (12)—(15)) интермедиаты В и С представляют собой соответственно триплетное и синглетное состояния пентакоординированного

комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$ . Этот механизм предложен по аналогии с механизмом фотолиза раствора  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в воде<sup>11,12</sup>. В данном случае в течение первых 250—300 фс после лазерного импульса (т.е. за время первого наблюдаемого процесса) протекает несколько последовательных процессов: интеркомбинационная конверсия в диссоциативное нижнее триплетно-возбужденное состояние  ${}^3\text{T}_{1g}$ , потеря лиганда и релаксация в нижнее триплетное состояние комплекса  ${}^3\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$ . Второй наблюдаемый процесс — интеркомбинационная конверсия  ${}^3\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$  в  ${}^1\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$ . Наконец, третий процесс — переход ионной пары  $\{\text{Pt}(\text{SCN})_5^-\dots(\text{SCN})^-\}_{\text{cage}}$  в основное состояние исходного комплекса и в продукты фотосольватации.



Ометим, что оба рассматриваемых механизма не включают в качестве отдельных стадий релаксационные процессы, что, скорее всего, связано с близостью характерных времен колебательной релаксации и релаксации растворителя и характерных времен других процессов. Ситуация, когда различные процессы с близкими временами (например, интеркомбинационная конверсия и колебательная релаксация) проявляют себя как единый процесс, встречается в сверхбыстрой кинетической спектроскопии довольно часто<sup>34</sup>.

Таким образом, исследованы первичные фотофизические и фотохимические процессы для комплекса

$\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ , растворенного в воде и этаноле. В обоих растворителях результирующим фотохимическим процессом является фотосольватация с образованием комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})^-$  или  $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$ . Полное время протекания всех процессов составляет ~10 пс, механизм фотолиза не включает окислительно-восстановительные процессы. В целом фотохимическое поведение гексатиоцианата  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  в воде близко к поведению гексабромидного комплекса<sup>21</sup>. В этаноле фотосольватация также является единственным процессом (в отличие от случая  $\text{PtBr}_6^{2-}$ , когда наблюдаются параллельные процессы фотосольватации и фотовосстановления<sup>13</sup>). Экспериментальные данные могут быть интерпретированы в рамках двух реакционных механизмов (см. рис. 8), различающихся строением короткоживущих интермедиатов. Для выбора между механизмами 1 и 2 представляется необходимым сравнение экспериментальных спектров интермедиатов с результатами квантово-химических расчетов высокого уровня.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10012).

#### Список литературы

1. R. E. Cameron, A. B. Vocarsly, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6116; R. E. Cameron, A. B. Vocarsly, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2910.
2. M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2009, **10**, 33; N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 400; N. Toshima, K. Nakata, H. Kitoh, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **265**, 149; H. Einaga, M. Harada, *Langmuir*, 2005, **21**, 2578; M. Harada, K. Okamoto, M. Terazima, *Langmuir*, 2006, **22**, 9142; Yu. Borodko, P. Ercius, D. Zherebetsky, Y. Wang, Y. Sun, G. Somorjai, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 26667; H. Chang, Y. Tsai, C. Cheng, C. Lin, P. Wu, *J. Power Sources*, 2013, **239**, 164; M. Wojnicki, P. Kwolek, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2016, **314**, 133.
3. L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Mayer, C. Antonius, D. Meissner, H. Kish, *Chem. Eur. J.*, 2006, **6**, 379; W. Macyk, H. Kish, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 1862; X. Z. Li, F. B. Li, *Chemosphere*, 2002, **48**, 1103; F. Mahlamvana, R. J. Kriek, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2014, **148–149**, 387; Q. Li, Zh. Chen, X. Zheng, Zh. Jin, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 5959; Zh. Jin, Zh. Chen, Q. Li, Ch. Xi, X. Zheng, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1994, **81**, 177; C. Harris, P. V. Kamat, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7321.
4. A. K. Gupta, R. Z. Parker, R. J. Hanrahan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1993, **18**, 713; A. K. Gupta, R. Z. Parker, C. E. Keefer, R. J. Hanrahan, *Solar Energy*, 1993, **51**, 409.
5. G. R. Gale, E. M. Walker, Jr., A. B. Smith, A. E. Stone, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1971, **136**, 1197.
6. V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Acad. Press, New York, 1970, p. 257–269, 307–312.
7. P. C. Ford, J. D. Petersen, R. E. Hintze, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **14**, 67.
8. *Concepts of Inorganic Photochemistry*, Eds A. W. Adamson, P. D. Fleischauer, Wiley, New York, 1975, 439 pp.
9. J. Sykora, J. Sima, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Elsevier, Amsterdam—Oxford—New York—Tokyo, 1990, 225 pp.
10. I. P. Pozdnyakov, E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **442**, 78.
11. I. L. Zheldakov, Ph. D. Thesis, Bowling Green State University, Bowling Green, Ohio, USA, 2010.
12. I. L. Zheldakov, M. N. Ryazantsev, A. N. Tarnovsky, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1540.
13. 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.
14. E. M. Глебов, А. В. Коломеец, И. П. Поздняков, В. П. Гривин, В. Ф. Плюсин, 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].
15. И. П. Поздняков, Е. М. Глебов, С. Г. Матвеева, В. Ф. Плюсин, А. А. Мельников, С. В. Чекалин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, 1784 [I. P. Pozdnyakov, E. M. Glebov, S. G. Matveeva, V. F. Plyusnin, A. A. Melnikov, S. V. Chekalin, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2015, **64**, 1784].
16. A. Goursot, A. D. Kirk, W. L. Waltz, G. B. Porter, D. K. Sharma, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 14.
17. A. V. Litke, I. P. Pozdnyakov, E. M. Glebov, V. F. Plyusnin, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **477**, 304.
18. E. M. Glebov, A. V. Kolomeets, I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, **10**, 1709.
19. E. M. Glebov, I. P. Pozdnyakov, A. A. Melnikov, S. V. Chekalin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2014, **292**, 34.
20. C. Rensing, O. T. Ehrler, J.-P. Yang, A.-N. Unterreiner, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 234306.
21. E. M. Glebov, I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, I. Khmelinskii, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2015, **24**, 1.
22. A. M. Golub, H. Kohler, V. V. Skopenko, *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam—Oxford—New York—Tokyo, 1986, 476 pp.
23. V. S. Sastri, C. H. Langford, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, 2616.
24. E. M. Glebov, V. P. Chernetsov, V. P. Grivin, V. F. Plyusnin, A. V. Venediktov, *Mendeleev Commun.*, 2014, **24**, 111.
25. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы*, под ред. И. И. Черняева, Наука, Москва, 1964, 101 с.
26. I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, D. Yu. Vorobyev, N. M. Bazhin, E. Vauthey, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, **182**, 75.
27. С. В. Чекалин, *Успехи физ. наук*, 2006, **176**, 657 [S. V. Chekalin, *Phys. Usp. (Engl. Transl.)*, 2006, **49**, 634].
28. L. Palfrey, T. F. Heinz, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1985, **2**, 674.
29. A. Sabatini, I. Bertini, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 959.
30. D. L. Swihart, W. R. Mason, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 1749.
31. I. V. Znakovskaya, Yu. A. Sosedova, E. M. Glebov, V. P. Grivin, V. F. Plyusnin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, **4**, 897.
32. L. E. Cox, D. G. Peters, E. L. Wehry, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **34**, 297; К. П. Балашев, В. В. Васильев, А. М. Зимняков, Г. А. Шагисултанова, *Координац. химия*, 1984, **10**, 976 [K. P. Balashev, V. V. Vasil'ev, A. M. Zimnyakov, G. A. Shagisultanova, *Russ. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)*, 1984, **10**, 976].
33. A. S. Rury, R. J. Sension, *Chem. Phys.*, 2013, **422**, 220.
34. A. Vlcek, Jr., *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **200–202**, 933.

Поступила в редакцию 7 июля 2016;  
после доработки — 8 ноября 2016