

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ГЛЕБОВ ЕВГЕНИЙ МИХАЙЛОВИЧ

**ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОФИЗИКЕ И ФОТОХИМИИ
ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ**

01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

НОВОСИБИРСК - 2019

Содержание

Глава 1. Исторический аспект, постановка задачи и формальные параметры диссертации	9
1.1. Фотохимия комплексов платиновых металлов: история	9
1.2. Области применения фотохимии комплексов платиновых металлов	11
1.3. Цели и задачи работы	12
1.4. Объем и структура диссертации	13
1.5. Личный вклад автора и вклады соавторов	14
1.6. Публикации и апробация работы	14
Глава 2. Обзор литературы	16
2.1. Спектроскопия и основные типы фотохимических реакций координационных соединений	16
2.2. Механизмы реакций фотовосстановления и фотосольватации комплексов переходных металлов	17
2.3. Демонстрация основных принципов: фотохимия галогенидных комплексов Fe(III) в спиртовых растворах	20
2.4. Демонстрация основных принципов: фотохимия хлоридных комплексов Cu(II)	23
2.5. Спектроскопия и фотохимия комплекса PtCl_6^{2-}	26
2.5.1. Строение и спектроскопия хлоридных комплексов Pt(IV) и Pt(II)	26
2.5.2. Расчет спектров возможных интермедиатов Pt(III)	27
2.5.3. Фотозамещение и фотообмен в водных растворах хлоридных комплексов Pt(IV)	34
2.5.4. Импульсный радиолиз комплексов PtCl_6^{2-} и PtCl_4^{2-} в водных растворах	38
2.5.5. Фотохимия комплекса PtCl_6^{2-} в органических растворителях	43
2.5.6. Резюме по разделу обзора	49
2.6. Фотохимия комплекса PtBr_6^{2-}	49
2.6.1. Строение и спектроскопия бромидных комплексов Pt(IV)	49
2.6.2. Комплексообразование и термические реакции в водных растворах комплекса PtBr_6^{2-}	52
2.6.3. Фотоакватация комплекса PtBr_6^{2-}	54
2.6.4. Фотохимия комплекса PtBr_6^{2-} в органических растворителях	57
2.6.5. Импульсный радиолиз водных растворов комплекса PtBr_6^{2-}	59
2.7. Строение, химические свойства и фотохимия хлоридных комплексов иридия	62
2.7.1. Строение и электронные спектры поглощения комплексов иридия	62
2.7.2. Химические свойства комплекса IrCl_6^{2-}	67

2.7.2.1.	Комплекс IrCl_6^{2-} как окислитель	67
2.7.2.2.	Окисление спиртов комплексом IrCl_6^{2-}	68
2.7.2.3.	Импульсный радиолиз водных растворов комплексов IrCl_6^{2-} и IrCl_6^{3-}	69
2.7.3.	Фотохимия комплексов IrCl_6^{2-} и IrCl_6^{3-}	72
2.7.3.1.	Фотолиз комплекса IrCl_6^{2-} в воде и водно-кислотных смесях	72
2.7.3.2.	Фотолиз комплекса IrCl_6^{3-} в воде и водно-кислотных смесях	75
2.7.3.3.	Комбинированная фотолитическая-электролитическая технология получения водорода и хлора из соляной кислоты с использованием гексахлороиридатов (III) и (IV)	76
2.7.3.4.	Фотолиз комплекса IrCl_6^{2-} в органических растворителях	77
2.7.4.	Резюме по разделу обзора	79
2.8.	Строение, спектроскопия и химические свойства хлоридных комплексов осмия	80
2.8.1.	Строение и электронные спектры поглощения хлоридных комплексов осмия	80
2.8.2.	Акватация комплекса OsCl_6^{2-}	82
2.8.3.	Радиационная химия и фотохимия хлоридных комплексов Os(IV)	83
2.8.4.	Резюме по разделу обзора	84
2.9.	Специфические интермедиаты фотохимических реакций – радикальные комплексы	84
2.9.1.	Медь(I)	84
2.9.2.	Другие катионы	87
2.9.3.	Фотохимия комплексов Fe(III) с органическими кислотами	88
2.10.	Сверхбыстрые процессы в фотофизике и фотохимии координационных соединений	90
2.10.1.	Краткое описание экспериментальных методов	90
2.10.2.	Особенности сверхбыстрых процессов для координационных соединений	93
2.10.3.	Реакционные свойства термически равновесного возбужденного состояния: пример комплекса-прототипа $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	96
2.10.4.	Фотофизика комплекса-прототипа $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: сверхбыстрые процессы	101
2.10.5.	Сверхбыстрая динамика возбужденного комплекса $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$	102
2.10.6.	Сверхбыстрая динамика комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: от ИК до рентгеновского диапазона	105
2.10.7.	Когерентные процессы	110

2.10.8. Процессы и времена: сверхбыстрая интеркомбинационная конверсия	112
2.10.9. Процессы и времена: колебательная релаксация и релаксация растворителя	113
2.10.10. Процессы и времена: перенос электрона	115
2.10.11. Сверхбыстрые процессы для некоторых гексагалогенидных комплексов платиновых металлов	116
2.10.12. Резюме по разделу обзора	119
2.11. Перспективные области применения фотохимии комплексов платиновых металлов	119
2.11.1. Фотокатализ	119
2.11.2. Синтез металлической платины посредством четырехэлектронного фотовосстановления PtCl_6^{2-}	123
2.11.3. Применение комплексов платиновых металлов в фотохимиотерапии злокачественных опухолей	126
Глава 3. Методическая часть	132
3.1. Стационарные методы фотохимического эксперимента	132
3.2. Лазерный импульсный фотолиз	135
3.3. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия	137
3.4. Реагенты и приготовление образцов	141
Глава 4. Фотохимия и фотофизика комплекса PtBr_6^{2-}	142
4.1. Фотоакватация комплекса PtBr_6^{2-}	142
4.1.1. Постановка задачи	142
4.1.2. Электронный спектр поглощения и термическая акватация PtBr_6^{2-}	142
4.1.3. Стационарный фотолиз PtBr_6^{2-}	143
4.1.4. Лазерный импульсный фотолиз PtBr_6^{2-}	147
4.1.5. Механизм фотоакватации комплекса PtBr_6^{2-}	148
4.1.6. Заключение по п. 4.1.	151
4.2. Фотолиз PtBr_6^{2-} в метаноле	151
4.3. Фотохимия комплекса PtBr_6^{2-} в замороженной метанольной матрице	154
4.3.1. Постановка задачи	154
4.3.2. Детали эксперимента	156
4.3.3. Фотолиз PtBr_6^{2-} в замороженной метанольной матрице: оптические и ЭПР спектры продуктов	156
4.3.4. Механизм фотолиза комплекса PtBr_6^{2-} в замороженной метанольной матрице	160

4.3.5.	Заключение по п. 4.4.	165
4.4.	Первичные фотофизические и фотохимические процессы для комплекса PtBr_6^{2-}	165
4.4.1.	Постановка задачи	165
4.4.2.	Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия водных растворов PtBr_6^{2-}	166
4.4.3.	Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия спиртовых растворов PtBr_6^{2-}	172
4.4.4.	Механизм фотолиза PtBr_6^{2-} в водных и спиртовых растворах: от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов	175
4.4.5.	Заключение по п. 4.5.	178
	Глава 5. Фотохимия и фотофизика и комплекса PtCl_6^{2-}	179
5.1.	Фотохимия водных растворов комплекса PtCl_6^{2-}	179
5.1.1.	Квантовый выход фотоакватации PtCl_6^{2-} при значениях pH, близких к нейтральному	179
5.1.2.	Лазерный импульсный фотолиз водных растворов PtCl_6^{2-}	183
5.1.2.1.	Спектры промежуточного поглощения: идентификация интермедиатов	184
5.1.2.2.	Выход и кинетические характеристики интермедиатов Pt(III)	186
5.1.2.3.	Образование и гибель анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$	188
5.1.2.4.	Резюме по разделу 5.1.2.	191
5.1.3.	Цепной механизм фотоакватации комплекса PtCl_6^{2-}	191
5.1.4.	Зависимость квантового выхода фотоакватации PtCl_6^{2-} от pH среды	192
5.2.	Некоторые аспекты фотохимии $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в метаноле	195
5.3.	Первичные фотофизические и фотохимические процессы для комплекса PtCl_6^{2-} в водных и спиртовых растворах	198
5.4.	Фотофизика PtCl_6^{2-} в водных и спиртовых растворах: идентификация короткоживущих интермедиатов	203
5.5.	О причинах различия фотохимических свойств изоэлектронных комплексов PtCl_6^{2-} и PtBr_6^{2-}	209
5.6.	Фотохимия комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в ацетонитриле	210
5.6.1.	ЭСП $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в ацетонитриле и стационарный фотолиз	210
5.6.2.	Лазерный импульсный фотолиз	211
5.6.3.	Первичный фотохимический процесс: внутрисферный или внешнесферный перенос электрона?	216
5.6.4.	Цепная фотосольватация PtCl_6^{2-} в CH_3CN	219

5.6.5.	Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия	222
5.6.6.	Резюме по фотохимии $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в ацетонитриле	226
5.7.	Фотохимия соли $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в хлороформе	227
5.7.1.	Квантовый выход и продукты фотолиза	227
5.7.2.	Лазерный импульсный фотолиз	233
5.7.3.	Механизм цепной фотосольватации	235
5.7.4.	Может ли быть полностью исключен цепной процесс, основанный на реакциях свободных радикалов?	236
5.7.5.	Резюме по разделу	239
Глава 6. Фотохимия и фотофизика псевдогалогенидного комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$		240
6.1.	Механизм фотолиза $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в водных растворах	240
6.2.	Фотохимия $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в этаноле	248
6.3.	Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$	251
6.4.	Резюме по Главе 6	257
Глава 7. Фотофизика и фотохимия комплекса IrCl_6^{2-}		258
7.1.	Механизм фотолиза комплекса IrCl_6^{2-} в жидком метаноле	258
7.1.1.	Термическая реакция IrCl_6^{2-} с метанолом	258
7.1.2.	Стационарный фотолиз (308 нм) IrCl_6^{2-} в метаноле	260
7.1.3.	Лазерный импульсный фотолиз (308 нм)	261
7.1.4.	Стационарный фотолиз (248 нм)	263
7.1.5.	Резюме по разделу	266
7.2.	Фотохимия комплекса IrCl_6^{2-} в замороженной метанольной матрице	266
7.2.1.	Изучение фотолиза IrCl_6^{2-} при 77 К методом низкотемпературной спектрофотометрии	267
7.2.2.	Спектры ЭПР продуктов фотолиза IrCl_6^{2-}	270
7.2.3.	Природа полосы поглощения с максимумом на 287 нм	273
7.2.4.	Исчезновение продуктов фотолиза IrCl_6^{2-} при повышении температуры метанольной матрицы	276
7.2.5.	Отжиг продуктов фотолиза IrCl_6^{2-} в присутствии кислорода	278
7.2.6.	Резюме по разделу	279
7.3.	Механизм фотовосстановления комплекса IrCl_6^{2-} в этаноле, 1-пропанолe, 2-пропанолe и 1-бутанолe	279
7.3.1.	Фотолиз IrCl_6^{2-} в спиртах при 295 К	279
7.3.2.	Фотолиз IrCl_6^{2-} в этаноле при 77 К	281
7.3.3.	Резюме по разделу	286

7.4.	Фотолиз комплекса IrCl_6^{2-} в ацетонитриле	287
7.5.	Фотоакватация комплекса IrCl_6^{2-}	292
7.5.1.	Стационарный фотолиз водных растворов IrCl_6^{2-}	292
7.5.2.	Лазерный импульсный фотолиз IrCl_6^{2-} в водных растворах без добавления свободных хлорид-ионов	292
7.5.3.	Образование дигалоидного анион-радикала $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ при фотолизе IrCl_6^{2-} в присутствии свободных хлорид-ионов	293
7.5.4.	Особенности механизма фотолиза при возбуждении комплексов в области LMCT и d-d полос	300
7.5.5.	Гибель анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$	304
7.5.6.	Резюме по п. 7.7	305
7.6.	Первичные фотофизические процессы для комплекса IrCl_6^{2-}	305
7.6.1.	Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии IrCl_6^{2-} в водных растворах	305
7.6.2.	Возможные механизмы релаксации электронного возбуждения IrCl_6^{2-} в водных растворах	307
7.6.3.	Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии IrCl_6^{2-} в спиртовых растворах	310
7.6.4.	Возможные процессы, происходящие после возбуждения IrCl_6^{2-} в $^2\text{T}_{2u}$ полосу переноса заряда	313
7.6.5.	Сверхбыстрые процессы при возбуждении IrCl_6^{2-} в ближней УФ области	317
7.6.6.	Резюме по п. 7.6	319
Глава 8. Фотохимия и фотофизика комплекса OsCl_6^{2-}		320
8.1.	Фотохимия и фотофизика комплекса OsCl_6^{2-} в водных растворах	321
8.1.1.	Спектр поглощения водных растворов OsCl_6^{2-}	321
8.1.2.	Стационарный фотолиз водных растворов OsCl_6^{2-}	323
8.1.3.	Лазерный импульсный фотолиз водных растворов OsCl_6^{2-}	325
8.1.4.	Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия водных растворов OsCl_6^{2-}	326
8.1.5.	Об идентификации ключевого интермедиата, возникающего при фотолизе OsCl_6^{2-} в водном растворе	330
8.1.5.1.	Методика квантово-химических расчетов	331
8.1.5.2.	Геометрия основного состояния и ЭСП комплекса OsCl_6^{2-}	331
8.1.5.3.	ЭСП возможных короткоживущих интермедиатов фотолиза	

OsCl_6^{2-}	336
8.1.6. Резюме по фотохимии OsCl_6^{2-} в водных растворах	341
8.2. Фотосольватация комплекса OsCl_6^{2-} в метаноле	341
8.2.1. Стационарный фотолиз	341
8.2.2. Фотопревращения комплексов $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ и $\text{OsCl}_5(\text{OH})^{2-}$	342
8.3. Резюме по Главе 8	347
Глава 9. Фотохимия комплексов Pt(IV) со смешанным составом лигандов	348
9.1. Фотохимия комплекса <i>цис, транс</i> - $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$	348
9.1.1. Спектроскопия комплекса	348
9.1.2. Стационарный фотолиз	350
9.1.3. Лазерный импульсный фотолиз	353
9.1.4. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия	354
9.1.5. Возможные схемы первой стадии фотолиза	357
9.1.6. Резюме по разделу 9.2	359
9.2. Двухквантовая фотохимия комплекса <i>цис, транс</i> - $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	359
Заключение и перспективы дальнейших исследований	367
Основные результаты и выводы	369
Приложение. Детали квантово-химических расчетов комплексов осмия	370
Благодарности	386
Список литературы	387

Глава 1. Введение: исторический аспект, постановка задачи и формальные параметры диссертации

1.1. Фотохимия комплексов платиновых металлов: история

Фотохимия координационных соединений, в том числе комплексов платиновых металлов, исследуется человечеством с начала XIX века. Первая работа по фотохимии соединения, которое на современном языке следует назвать комплексом PtCl_6^{2-} , опубликована в 1832 году.¹ Систематическое изучение фотохимии координационных соединений началось в 40-50^е годы XX века и продолжается в наше время.

Исторически фотохимия координационных соединений развивалась по двум направлениям: вширь и вглубь. Развитие вширь означало увеличение количества исследуемых соединений: вовлекались в рассмотрение практически все металлы таблицы Менделеева в комбинации с лигандами все более сложной структуры. При этом использовались все возможные стационарные методы идентификации конечных продуктов фотореакций, измерялись квантовые выходы процессов, и на основе полученной информации предлагались механизмы реакций.

Параллельно накоплению первичной информации в 50-е годы XX века стали развиваться методы изучения фотохимических реакций, основанные на прямой регистрации промежуточных частиц: радикалов, ион-радикалов, возбужденных молекул и.т.д. В 1949 году Дж. Портером был предложен метод импульсного фотолиза² (Нобелевская премия по химии 1967 г.), который позволил получать информацию о спектральных и кинетических параметрах короткоживущих активных частиц фотохимических реакций. Возбуждение осуществлялось импульсными лампами; временное разрешение составляло несколько микросекунд. С момента появления лазеров (1960 год) начинает развиваться метод лазерного импульсного фотолиза, позволивший поставить исследование реакций короткоживущих интермедиатов фотохимических реакций на поток. Временное разрешение типичной установки лазерного импульсного фотолиза составляет несколько наносекунд.

Сочетание широты охвата изучаемых соединений с применением (к отдельным системам) микро- и наносекундных импульсных методов привели в 70-80^е годы прошлого века к фактическому завершению “периода первоначального накопления” в фотохимии координационных соединений. В это время были написаны классические монографии, актуальные до сегодняшнего дня. Прежде всего это классическая книга В. Бальзани и В. Карассити³ и дополняющие ее более поздние монографии.^{4,5,6} Важный вклад в

исследование фотохимии комплексов платины на этом этапе внесли представители ленинградской школы, созданной Г.А. Шагисултановой.⁷

Современный этап в фотохимии характеризуется развитием фемтохимии, связанной прежде всего с именем А. Зеваила^{8,9} (Нобелевская премия по химии 1999 г.). Использование методов фемтохимии в фотохимии координационных соединений очень сильно изменило представления о начальных стадиях фотохимических процессов.

В настоящее время в распоряжении фотохимиков имеется возможность сканирования практически всех этапов фотопревращений во времени, начиная с поглощения светового кванта. Дополнительная возможность обеспечивается развитием квантовой химии – расчеты позволяют осуществлять идентификацию короткоживущих интермедиатов по электронным и колебательным спектрам поглощения. Таким образом, совокупный потенциал современной науки позволяет провести полное исследование фотохимии любого не слишком сложного соединения: от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов. Под полнотой исследования мы понимаем регистрацию и идентификацию короткоживущих промежуточных частиц и измерение констант скорости реакций с их участием.

В конце XX века основной интерес фотохимиков переместился в сторону изучения сложных комплексов с органическими лигандами. Ярким отражением современного периода развития является двухтомная коллективная монография под редакцией В. Бальзани и С. Кампанья.^{10,11} Возможность полного экспериментального описания привела к тому, что фотофизика и фотохимия некоторых типов комплексов, имеющих, по мнению исследователей, особое значение, исследована максимально подробно. Так, литература по фотохимии полипиридинных комплексов рутения насчитывает тысячи наименований¹⁰ (только количество статей по фотохимии комплекса-прототипа $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-бипиридин) составляет несколько сотен).

На фоне такого информационного бума может показаться парадоксальным, что фотохимия простых систем, таких, как галогенидные комплексы переходных металлов, не сильно изменилась с 70-х годов прошлого века. С одной стороны, в принципе известны основные процессы и охарактеризованы основные короткоживущие интермедиаты. С другой стороны, многие представления, сформированные в 60-е годы XX века на основе стационарных экспериментов, дожили до настоящего времени, так и не получив адекватного экспериментального обоснования. Более того, на проверку они часто оказываются неверными или, во всяком случае, сильно упрощенными. Однако, например, литература по фотохимии комплекса PtCl_6^{2-} , содержит немалое количество статей, в которых глобальные выводы о механизмах делаются исключительно на основе

стационарных методов. Как ни странно, имеется также немалое количество соединений, в том числе широко распространенных (к которым относится, например, комплекс OsCl_6^{2-}), фотохимия которых находится в зачаточном состоянии.

Диссертационная работа является продолжением систематических исследований фотохимии комплексов платиновых металлов, проводимых в лаборатории фотохимии ИХКГ им. В.В. Воеводского СО РАН под руководством В.Ф. Плюснина.^{12,13,14} В рамках этого цикла работ были подробно изучены фотопроцессы для комплексов PtCl_6^{2-} , IrCl_6^{2-} и OsCl_6^{2-} в органических растворителях (в основном в спиртах) в нано- и микросекундном временных диапазонах. Концентрированным до предела результатом этих работ является представление о переносе электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс как об основном процессе, приводящем к фотовосстановлению галогенидных комплексов переходных металлов в полярных органических растворителях. Этот механизм существенно отличается от господствовавших ранее в литературе представлений, основанных на процессе внутрисферного переноса электрона в возбужденных светом комплексах.

Однако полное описание фотохимических процессов даже для простых комплексов платиновых металлов на сегодняшний день не достигнуто. Логическая цепочка «от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов» реализована лишь для небольшого количества соединений.

1.2. Области применения фотохимии комплексов платиновых металлов

До 70^х годов прошлого века фотохимия простых (например, гексагалогенидных) комплексов платиновых металлов носила исключительно фундаментальный характер. Простота строения комплексов позволяла экспериментально проверять механизмы фотолиза, предложенные из общих соображений². В настоящее время фундаментальность исследований усиливается ввиду возможности исследовать процессы, протекающие непосредственно после поглощения светового кванта, и развития квантовой химии. Однако помимо очевидного фундаментального аспекта в последней четверти XX века исследуемые задачи приобрели прикладное значение. Прикладных моментов в фотохимии простых галогенидных комплексов платиновых металлов по меньшей мере три: (1) фотокатализ, (2) фотохимический синтез металлических наночастиц и (3) фотохимиотерапия злокачественных опухолей.

(1) Фотокаталитическое расщепление воды явилось прорывом в экологии, а свойства некоторых материалов используются для преобразования солнечной энергии в

химическую через окислительно-восстановительные процессы. Из множества различных фотокатализаторов наиболее широко используется TiO_2 . Благодаря сильным окислительным способностям, сверхгидрофильности, химической стабильности, долговечности, нетоксичности, низкой стоимости и прозрачности для видимого света он используется во многих областях. При этом фотокаталитическая активность TiO_2 может быть значительно улучшена путем легирования благородными металлами, такими как металлы платиновой группы. Это позволяет сдвинуть спектр поглощения TiO_2 в видимую спектральную область, способствуя эффективному использованию солнечного света.¹⁵ В частности, способность комплексов Pt(IV) к четырехэлектронному фотовосстановлению¹⁶ позволяет проводить легирование фотохимически.

(2) Способность комплексов платиновой группы к фотовосстановлению используется для синтеза наночастиц благородных металлов.¹⁷ Фотохимический способ может оказаться полезным для создания наноструктур для материалов будущего, например, наночастиц платины, привитых на оксид графена.¹⁸

(3) Важнейшей проблемой современной медицины является усовершенствование медицинской технологии фотодинамической терапии (ФДТ), использующей комплексы металлов платиновой группы в качестве пролекарств (терапию с помощью фотоактивируемых комплексов платиновых металлов, следуя англоязычным источникам, мы будем называть фотохимиотерапией). Эта методика активно тестируется в медицине, однако фотохимия целевых комплексов (среди которых встречаются комплексы платины, рутения и иридия достаточно простого строения) изучена слабо.¹⁹ Понимание фундаментальной фотохимии представляется критически важным для успешного применения комплексов платиновых металлов в фотохимиотерапии.

1.3. Цели и задачи работы

Целью работы является исследование первичных фотофизических и фотохимических процессов для простых модельных комплексов платиновых металлов (шестикординированных комплексов платины, иридия и осмия и смешанолигандных комплексов платины). Мы стремились к полной реализации программы «от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов». Фундаментальность исследования обеспечивалась применением широкого набора физико-химических методов — стационарных (фотолиз с УФ, ЭПР и ЯМР-регистрацией) и импульсных (наносекундный лазерный импульсный фотолиз и сверхбыстрая кинетическая спектроскопия с временным разрешением от 100 фс). В ряде случаев использовались квантово-химические расчеты

структуры и электронных спектров поглощения предполагаемых короткоживущих продуктов фотолиза.

Положения, выносимые на защиту

Подробный и доказательный механизм фотофизических и фотохимических процессов для ряда комплексов платиновых металлов в нескольких растворителях:

PtBr_6^{2-} в воде и простых спиртах;

PtCl_6^{2-} в воде, ацетонитриле и хлороформе;

$\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в воде и этаноле;

IrCl_6^{2-} в воде, простых спиртах и ацетонитриле;

OsCl_6^{2-} в воде и метаноле;

Разнолигандных диiodидных комплексов Pt(IV): *цис, транс*- $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ и *цис, транс*- $[\text{Pt}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

Научная новизна

Для нескольких гексагалогенидных комплексов платиновых металлов в принципе достигнуто полное описание фотофизики и фотохимии – от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов. Тем самым мы дополнили небольшой список полностью описанных модельных систем в фотохимии координационных соединений, включавший бипиридилные комплексы рутения, ацетилацетонатный комплекс хрома и цианидные комплексы железа.

Впервые исследованы первичные фотопроцессы для комплексов Pt(IV) со смешанным составом лигандов, моделирующих системы, тестируемые в противоопухолевой фотохимиотерапии.

1.4. Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 409 страницах машинописного текста, содержит 175 рисунков и 46 таблиц. Работа состоит из историко-мотивационного введения (глава 1), обзора литературы (глава 2), описания экспериментальных методов и подходов (глава 3), результатов (главы 4-9), заключения, основных результатов и выводов, приложения и списка цитируемой литературы из 510 пунктов.

1.5. Личный вклад автора и вклады соавторов

Представленные в работе экспериментальные данные по стационарному фотолизу и лазерному импульсному фотолизу получены автором либо под его руководством. Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии проведены И.П. Поздняковым, А.В. Литке и А.В. Коломейцем. Квантово-химические расчеты проведены М.В. Рогозиной и А.Г. Федунным.

Импульсные установки, использованные в работе, созданы В.П. Гривиным и В.Ф. Плюсниним (лазерный импульсный фотолиз, ИХКГ им. В.В. Воеводского СО РАН), Н.В. Ткаченко, и Х. Лемметайненем (сверхбыстрая кинетическая спектроскопия, Технологический университет Тампере, Финляндия) и С.В. Чекалиным с сотрудниками (сверхбыстрая кинетическая спектроскопия, Институт спектроскопии АН, Троицк, Москва).

Некоторые комплексы платиновых металлов, использованные в работе, синтезированы и охарактеризованы сотрудниками ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН А.Б. Венедиктовым, С.В. Корневым, Д.Б. Васильченко и А.В. Задеснцем.

Статьи, на которых основана диссертационная работа, написаны автором при участии В.Ф. Плюснина, И.П. Позднякова, С.Г. Матвеевой, М.В. Рогозиной и Р.Г. Федунна.

Вклад в работу В.Ф. Плюснина как учителя и мотиватора неоценим.

1.6. Публикации и апробация работы

По теме работы опубликовано 27 статей в рецензируемых журналах^{20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46}, включая обзор³⁷, 2 главы в коллективных монографиях^{47,48} и 3 статьи в сборниках трудов конференций.^{49,50,51} Под руководством автора С.Г. Матвеева защитила кандидатскую диссертацию по фотохимии комплексов платины и осмия.⁵² Материалы диссертации докладывались на ряде российских и международных конференций:

2nd International Conference “Modern Trends in Chemical Kinetics and Catalysis” (Novosibirsk, Russia, 1995); VI Voevodsky Conference on Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes (Novosibirsk, Russia, 2002); XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Кишинев, Молдова, 2005); Всероссийский симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах» (Красноярск, Россия, 2006); 5th Research Workshop on Diffusion Assisted Reactions (Novosibirsk, Russia, 2006); X International Conference on the Problems of Solvation

and Complex Formation in Solutions” (Suzdal, Russia, 2007); XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Одесса, Украина, 2007); XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Санкт-Петербург, Россия, 2009); XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, Россия, 2010); XXV International Conference on Photochemistry (Beijing, China, 2011); VIII International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes” (Novosibirsk, Russia, 2012); Международная конференция «Современные проблемы химической физики», посвященная 50-летию Института химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения (Ереван, Армения, 2012); XXIV International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry (Smolenice, Slovakia, 2013); XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Красноярск, Россия, 2013); XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, Россия, 2014); 21st International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (Krakow, Poland, 2015); IVth International Symposium “Molecular Photonics” Dedicated to Academician A.N. Terenin (Peterhof, St. Petersburg, Russia, 2016); XIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, Россия, 2016); XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии комплексов платиновых металлов (Екатеринбург, Россия, 2016); 22nd International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (Oxford, United Kingdom, 2017); XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, Россия, 2017); 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Nizhny Novgorod, Russia, 2017); 6th International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (Ohrid, Macedonia, 2018); 43rd International Conference on Coordination Chemistry (Sendai, Japan, 4, 2018); International Conference on Ultrafast Optical Science (Moscow, Russia, 2018 и 2019).

Глава 2. Обзор литературы

При написании некоторых разделов обзора литературы активно использовался обзор литературы из кандидатской диссертации автора.¹⁴

2.1. Спектроскопия и основные типы фотохимических реакций координационных соединений

Фотохимия тесно связана со спектроскопией. Для координационных соединений существуют три типа оптических полос поглощения, связанных непосредственно с комплексообразованием.⁵³

а) Полосы переноса заряда лиганд-металл (ПЗЛМ), когда электрон переносится с орбитали, локализованной на лигандах, на орбиталь, принадлежащую центральному иону.

б) Полосы переноса заряда металл-лиганд (ПЗМЛ), демонстрирующие ситуацию переноса электрона с орбитали металла на разрыхляющие орбитали лигандов.

ПЗЛМ и ПЗМЛ-переходы разрешены по четности; значения молярных коэффициентов поглощения могут достигать нескольких десятков тысяч.

в) Малоинтенсивные d-d (f-f) полосы, обусловленные переходами внутри электронной оболочки центрального иона. Эти полосы обычно находятся в видимой области спектра; как правило, они определяют окраску соединения. Низкая интенсивность d-d (f-f) полос (молярный коэффициент поглощения как правило не превышает значение $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) обусловлена запретом по четности.

г) Кроме того, координационные соединения могут, естественно, иметь полосы поглощения, характерные для свободных лигандов.

Исходя из этой классификации, следует выделить основные типы фотохимических реакций, характерных для координационных соединений ионов переходных металлов: фотозамещение, фотоизомеризация и фотохимические окислительно-восстановительные реакции. Фотохимическая активность координационных соединений ионов переходных металлов зависит от длины волны возбуждающего света. Так, возбуждение в видимом диапазоне спектра (в области d-d полос) чаще всего приводит к реакциям фотозамещения, например, к фотосольватации.³⁻⁵ Возбуждение в области полос переноса заряда как правило приводит к существенному перераспределению электронной плотности и в итоге к изменению валентности центрального иона. Чаще всего центральный ион восстанавливается³⁻⁵, однако при наличии в системе акцепторов электронов (например, галогенуглеводородов) может происходить и фотоокисление исходного комплекса.⁵⁴

Связь между видом фотохимической реакции и возбуждением в определенную полосу не всегда, однако, бывает такой простой. Во-первых, d-d полосы могут

перекрываться с полосами переноса заряда и иметь склонность к окислительно-восстановительным фотохимическим реакциям.⁵⁵ Во-вторых, фотозамещение может идти по сложному механизму, включающему окислительно-восстановительные стадии.⁵⁶

Реакции фотосольватации и фотовосстановления могут протекать параллельно (ряд примеров будет приведен в основной части диссертации).

В дальнейшем мы будем концентрироваться на двух типах реакций координационных соединений: окислительно-восстановительных реакциях и реакциях фотозамещения (в основном – фотосольватации). Мы будем называть галогенидными комплексами частицы, в координационной сфере которых находится хотя бы один ион галогена.

2.2. Механизмы реакций фотовосстановления и фотосольватации комплексов переходных металлов

В настоящее время в литературе можно выделить два основных механизма фотовосстановления галогенидных комплексов ионов переходных металлов. Первый механизм, предложенный в пятидесятых годах прошлого века, связан с выбросом атома галогена из координационной сферы центрального иона. Он был предложен для простейших комплексов кобальта(III) с одним галоид-ионом в координационной сфере - $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ (X - атом галогена).^{57,58} Схема процесса, разработанная Адамсоном,⁵⁷ выглядит следующим образом:



где Δ - разность энергии светового кванта и минимальной энергии, необходимой для гомолитического разрыва связи металл-лиганд; L – лиганд, отличный от галогена (например, NH_3), S - молекула растворителя. Частицы $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_5, \text{X}^\bullet]$ и $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_5\text{S}, \text{X}^\bullet]$ традиционно, следуя Адамсону, называют первичной и вторичной радикальными парами, хотя фактически это пары ион-радикал. Отсюда общепринятое название – модель радикальных пар Адамсона. Эта модель описывает как окислительно-восстановительные реакции, так и фотосольватацию. Выход атома (в нашем случае галогена) в объем растворителя (2.4) приводит к фотовосстановлению, обратный перенос электрона (2.5) – к фотосольватации.

Прямым доказательством верности модели (2.1 - 2.5) могла бы стать регистрация кинетики выхода атома галогена из координационной сферы в объем растворителя. Эта задача не является простой по спектроскопическим причинам - атомы галогенов поглощают в далекой УФ области спектра.^{59,60} В импульсных экспериментах в присутствии свободных галоид-ионов были обнаружены анион-радикалы $X_2^{\bullet-}$,^{61,62,63} возможно, появляющиеся в реакции



Дигалоидные ион-радикалы легко могут быть зарегистрированы по интенсивным (молярные коэффициенты поглощения в максимумах $\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) полосам поглощения в ближней УФ части спектра (340-400 нм).^{64,65,66} Однако факт их обнаружения еще не является доказательством первичного механизма (2.1 - 2.5). Дело в том, что анион-радикалы $X_2^{\bullet-}$ обычно могут быть зарегистрированы только при наличии в растворе достаточно большой концентрации ($10^{-2} - 10^{-1} \text{ M}$) свободных галоид-ионов. В этом случае возможно появление иона X^{-} во второй координационной сфере иона Co(III) и прямой перенос электрона с X^{-} на возбужденный светом комплекс:



Для доказательства первичного процесса (2.1-2.5) необходимо зарегистрировать передний фронт появления дигалоидного ион-радикала при малых концентрациях галоид-ионов. В случае $\text{Co(NH}_3)_5X^{2+}$ такие эксперименты не были проведены, поэтому вопрос о первичном механизме фотолиза даже для таких модельных комплексов не закрыт.

Механизм, аналогичный (2.1-2.5), можно встретить в литературе, относящейся практически ко всем комплексам, для которых характерно фотовосстановление. Для примера укажем на первые работы по фотолизу галогенидных комплексов Fe(III) ,⁶⁷ Cu(II) ,⁶⁸ Pt(IV) ,⁶⁹ Ir(IV) .⁵⁵ Однако вывод о механизме делался чаще всего на основе стационарных экспериментов или импульсных экспериментов с невысоким (микросекундным) временным разрешением, которые не позволяли зарегистрировать быстрые процессы, протекающие в окрестности первой и второй координационных сфер.

Второй возможный механизм фотовосстановления галоидных комплексов переходных металлов связан с внешнесферным переносом электрона на возбужденный светом комплекс. Чаще всего электрон переносится с молекулы растворителя



Механизм с внешнесферным переносом электрона был предложен для фотолиза ряда негалогенидных координационных соединений: $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$, $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{3+}$ ⁷⁰ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ⁷¹. Для случая галогенидных комплексов переходных металлов такая схема впервые обсуждалась в работе по фотохимии комплекса FeBr_4^- ⁷².

Таким образом, в литературе имеются два механизма фотовосстановления галогенидных комплексов переходных металлов. Выбор между ними может оказаться весьма непростой задачей. Так, при фотолизе хлоридных комплексов в спиртовых растворах образуется гидроксильные радикалы:⁷³ $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ в метаноле и $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$ в этаноле. Причиной их появления может быть как перенос электрона с растворителя



так и внутрисферный перенос электрона с появлением атома хлора в первой координационной сфере катиона металла с последующим выходом в объем и отрывом атома водорода от молекулы растворителя



Константа скорости реакции (2.11) велика: $k_{1.11} = 2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ в метаноле при 294 K.⁷⁴ Попытка акцептировать атом хлора свободным ионом Cl^- заставляет учитывать возможность переноса электрона с этой частицы. Приведенный пример демонстрирует сложности, возникающие при попытке определения механизма фотовосстановления.

Фотосольватация, как и фотовосстановление, может протекать по двум механизмам. В случае гетерогенного разрыва связи металл-лиганд центральный ион в течение всего процесса не меняет свое валентное состояние. Такой тип фотосольватации мы будем называть прямым.



Характерным примером прямой фотосольватации является фотоакватация PtBr_6^{2-} .⁷⁵

Альтернативным механизмом фотосольватации является описанный выше механизм радикальных пар Адамсона, пример которого для комплекса CoL_5X представлен реакциями (2.1 – 2.5). В нем первичным процессом является внутрисферный перенос электрона, аналогичный реакции (2.1). Окисление восстановленного иона металла происходит в реакции обратного переноса электрона, аналогичной (2.5), непосредственно в клетке растворителя.

В случае если валентное состояние иона, восстановленного в результате внутрисферного переноса электрона, является нестабильным, фотосольватация может протекать по цепному механизму. Ярким примером цепной фотосольватации является фотоакватация комплекса $PtCl_6^{2-}$,⁷⁶ подробно рассмотренная в Главе 5.

Далее мы рассмотрим, как работают общие положения, на примере двух типов систем, подробно исследованных В.Ф. Плюсниним – галогенидных комплексов железа(III) и меди(II) в спиртовых растворах.

2.3. Демонстрация основных принципов: фотохимия галогенидных комплексов Fe(III) в спиртовых растворах

Ион Fe^{3+} может образовывать ряд галогенидных комплексов, высшим из которых является комплекс FeX_4^- .⁷⁷ Комплексы $FeCl_2^{2+}$ и $FeCl_2^+$ имеют октаэдрическое строение⁷⁸ и полосы переноса заряда в области 310-320 нм.⁷⁷ Дальнейшая спектральная информация касается метанольных растворов. Комплекс $FeCl_3$ имеет координационное число 4⁷⁸ и полосы поглощения с максимумами при 235 и 340 нм.⁷⁸ Высший комплекс $FeCl_4^-$ имеет искаженное тетраэдрическое строение⁷⁹ и четыре полосы переноса заряда с максимумами при 242, 272, 317 и 364 нм.^{80,79}

В ранних работах по фотохимии галогенидных комплексов Fe(III)^{67,81,82} сформирована точка зрения на первичный фотопроецесс как на диссоциацию возбужденного комплекса с выходом атома галогена в объем растворителя:



Атом галогена, согласно этой схеме, инициирует последующие термические реакции. Доказательством механизма (2.14) служил состав конечных продуктов фотолиза, например, обнаружение атомов хлора в концевых группах полимеров при фотосенсибилизированной комплексом $FeCl_3$ полимеризации.^{81,82} Прямым доказательством образования атома галоида в первичном фотопроецессе могла бы стать регистрация кинетики появления анион-радикалов $X_2^{\bullet-}$ (при небольшой концентрации галоид-ионов в растворе), однако такие эксперименты в литературе отсутствуют.

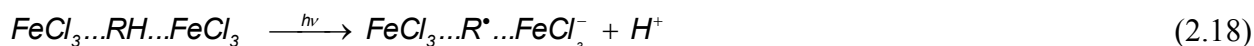
Альтернативный механизм фотолиза, связанный с внешнесферным переносом электрона (реакция 2.9) был предложен В.Ф. Плюсниним и Н.М. Бажиным⁷² для замороженных спиртовых растворов комплекса $FeBr_4^-$



При больших (> 2 М) концентрациях бромид-ионов с каналом (2.15) начинает конкурировать реакция переноса электрона с внешнесферного аниона Br^- с последующим образованием дигалоидного ион-радикала.⁷²



Для больших ($> 10^{-2}$ М) концентраций комплекса FeCl_3 в замороженных спиртовых матрицах появляется еще один канал фотовосстановления центрального иона, также связанный с внешнесферным переносом электрона.⁷³



Таким образом, при фотолизе в замороженных матрицах фотовосстановление галогенидных комплексов Fe(III) протекает по конкурирующим каналам, связанным с внешнесферным переносом электрона на возбужденный светом комплекс, а процесс с выходом атома галогена из первой координационной сферы центрального иона (2.14) не реализуется. Причиной этого может быть быстрая обратная реакция атома галогена с ионом Fe(II) , эффективная в условиях отсутствия диффузионной подвижности.

Однако и жидкофазные импульсные эксперименты подтверждают доминирующую роль внешнесферного переноса электрона. При лазерном импульсном фотолизе комплекса FeCl_4^- в этаноле⁸³ было обнаружено образование ион-радикала $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Однако ион-радикал был зарегистрирован лишь при концентрациях свободного хлорид-иона, превышающих 2 М. Если бы реализовывался первичный процесс (2.10), дополненный реакциями,



то зависимость относительного выхода $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ от концентрации Cl^- определялась бы конкуренцией молекул спирта и хлорид-ионов за атом хлора (уравнение 2.22)

$$\frac{\Delta[\text{Cl}_2^{\bullet-}]}{\Delta[\text{FeCl}_4^-]} = \frac{1}{1 + \frac{k_{2.21}[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{k_{2.20}[\text{Cl}^-]}} \quad 2.22$$

Константа скорости реакции (2.20) является диффузионной.^{84,85,86} Соотношение констант таково, что при концентрации хлорид-ионов порядка 1 М авторы работы⁸³ должны были бы уверенно регистрировать сигнал промежуточного поглощения дигалоидного анион-

радикала. Его отсутствие свидетельствует в пользу механизма внешнесферного переноса электрона с хлорид-иона на возбужденный светом комплекс. Отсутствие $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ при концентрациях хлорид-ионов меньше 2 М объяснено в работе⁸³ невозможностью сближения двух отрицательно заряженных ионов при малом радиусе ионной атмосферы.

Экспериментальная ситуация существенно изменяется для бромидных комплексов железа(III). Атом брома реагирует со спиртами значительно медленнее, чем атом хлора. (константа скорости его реакции с метанолом равна всего $9 \times 10^5 \text{ М}^{-1} \text{с}^{-1}$ ⁸⁷). Это способствует его выходу из координационной сферы возбужденного комплекса с последующим образованием дигалоидного ион-радикала. Ион-радикал $\text{Br}_2^{\bullet-}$ был зарегистрирован в работе⁸⁸ при фотолизе водных растворов комплекса FeBr_2^+ . Однако кинетика образования ион-радикалов в этой работе не была измерена из-за большой концентрации бромид-ионов, необходимой для существования комплекса.

Передний фронт образования $\text{Br}_2^{\bullet-}$ был зарегистрирован⁸⁹ при облучении FeBr_2^+ в 1:1 смеси метанола с диэтиловым эфиром (растворитель, в котором нужный бромидный комплекс существует при концентрации свободного иона $[\text{Br}^-] < 10^{-3} \text{ М}$). Относительный выход $\text{Br}_2^{\bullet-}$ зависел от температуры и при 200 К не превышал 30%. Фотовосстановление остальных 70% комплексов происходит по механизму переноса электрона с растворителя. Отметим, что FeBr_2^+ представляет единственный пример галоидного комплекса переходных металлов, для которого в полярных органических растворителях напрямую экспериментально обнаружен выход атома галогена в объем растворителя.

В случае фотолиза комплекса FeBr_3 образование $\text{Br}_2^{\bullet-}$ происходит непосредственно в первой координационной сфере иона железа с последующим выходом в объем растворителя.⁸⁹ Однако выход $\text{Br}_2^{\bullet-}$ и для этого комплекса не превышает 50%. Для комплекса FeBr_4^- выход $\text{Br}_2^{\bullet-}$ составляет 100%.⁸⁹ Решить вопрос о механизме образования дигалоидных анион-радикалов в этом случае оказалось затруднительно, так как комплекс FeBr_4^- существует лишь при больших ($> 10^{-2} \text{ М}$) концентрациях свободных бромид-ионов, когда характерное время образования $\text{Br}_2^{\bullet-}$ в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу становится короче длительности лазерного импульса.

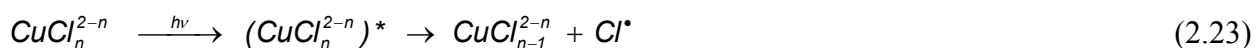
Таким образом, все факты свидетельствует о том, что первичным процессом при фотовосстановлении галогенидных комплексов железа(III) в полярных органических растворителях является внешнесферный перенос электрона. Пример свидетельствует о том, что выводы о механизме фотопроцессов, сделанные на основе одних лишь стационарных экспериментов, могут быть ошибочными.

2.4. Демонстрация основных принципов: Фотохимия хлоридных комплексов Cu(II)

Ион Cu(II), подобно ионам трехвалентного железа, может образовывать различные комплексы с галогид-ионами. Высшим хлоридным комплексом Cu(II) является комплекс CuCl_4^{2-} .⁹⁰ Комплекс CuCl_3^- в водных и спиртовых растворах не существует.⁹¹ При увеличении концентрации Cl^- в этих растворителях комплекс $\text{Cu}_{\text{solv}}^{2+}$ последовательно трансформируется в комплексы CuCl^+ , CuCl_2 и CuCl_4^{2-} .⁹²

Комплекс CuCl_4^{2-} имеет полосы переноса заряда в УФ и видимой области спектра с максимумами при 240, 295 и 405 нм и молярными коэффициентами поглощения 2170, 6410 и 2570 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (водный раствор).⁹³ Спектр комплекса CuCl_2 (группа симметрии D_{4h} с 4 молекулами растворителя в экваториальной плоскости) состоит из двух полос поглощения с максимумами при 238 и 278 нм и $\epsilon = 2000$ и $4000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.⁹² Комплекс CuCl^+ (группа C_{4v}) имеет полосу переноса заряда в области 250 нм⁹⁴ с коэффициентом молярного поглощения 2000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.⁹² Следует отметить, что в широкой области концентраций хлорид-ионов сосуществуют различные комплексы с перекрывающимися полосами поглощения, что приводит к довольно большому разбросу литературных значений коэффициентов молярного поглощения для CuCl^+ и CuCl_2 .^{94,95}

В работах по фотохимии хлоридных комплексов меди(II), как и для железа(III), для объяснения фотохимической активности используются два основных механизма восстановления центрального иона. В ранних работах (см. обзор⁹⁶) обычно представлен механизм с выбросом атома хлора из координационной сферы, предложенный Кочи⁶⁸

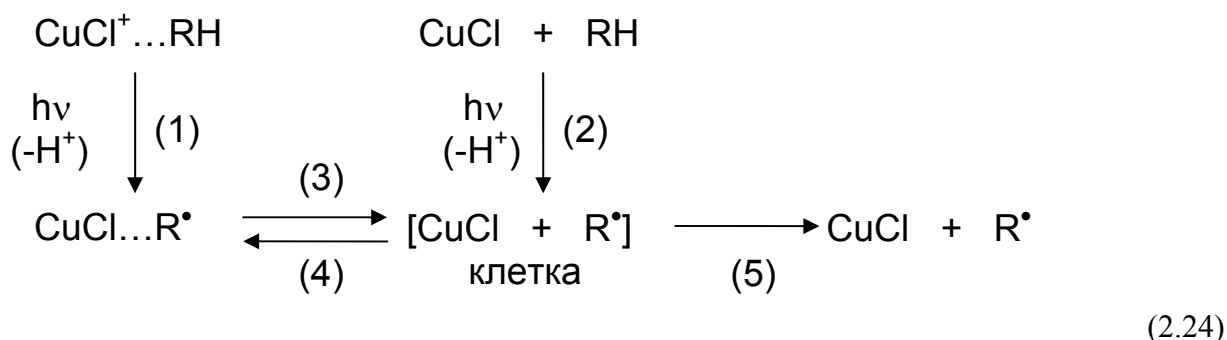


Этот механизм активно использовался и в более поздних работах.⁹⁷ Однако корректные доказательства выхода атома хлора в объем растворителя отсутствуют. Так, в работе⁹⁸ при импульсном фотолизе комплекса CuCl_4^{2-} в ацетонитриле зарегистрирован ион-радикал $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, из чего сделан вывод о реализации механизма (2.23). Однако передний фронт кинетики возникновения $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ не был зарегистрирован из-за недостаточного временного разрешения, что позволяет предложить и другие механизмы образования ион-радикала. Например, подобно случаю комплексов железа, возможен перенос электрона с иона Cl^- , находящегося во второй координационной сфере, на возбужденный светом комплекс. В работе⁹⁷ вывод о механизме был сделан на основе стационарной зависимости квантового выхода фотолиза от концентрации спиртов в растворе ацетонитрила. Однако наличие такой зависимости может быть альтернативно объяснено более высокой эффективностью переноса электрона с молекул спиртов по сравнению с ацетонитрилом.

Значительную роль для понимания природы первичных фотопроцессов в фотохимии хлоридных комплексов меди(II) сыграли эксперименты в стеклообразных органических матрицах при 77 К. Позняк⁹⁹ обнаружил при облучении хлоридных комплексов Cu(II) в спиртовых матрицах возникновение оптической полосы поглощения с максимумом на 450 нм, отсутствующей при стационарном фотолизе жидких растворов этих комплексов. Природа этой полосы в работе⁹⁹ не была выяснена. В работах В.Ф. Плюснина и Н.М. Бажина^{100,101,102} аналогичная полоса была отнесена к радикальному комплексу иона одновалентной меди со спиртовым радикалом¹⁰⁰ или радикалом диметилформамида¹⁰² (радикальный комплекс $[\text{Cu(I)}\dots\text{R}^\bullet]$). Оказалось, что все исчезнувшие при фотолизе начальные комплексы CuCl_4^{2-} дают органические радикалы, причем примерно 50% радикалов образуют комплекс с ионом CuCl_4^- , а остальные стабилизируются во второй координационной сфере иона меди. При небольшом (до 120 К) разогреве матрицы свободные радикалы также образуют радикальные комплексы, что приводит к удвоению оптической плотности полосы с максимумом на 450 нм.

Дополнительным аргументом в пользу гипотезы о радикальном комплексе $[\text{Cu(I)}\dots\text{R}^\bullet]$ явилось его получение радиационно-химическим путем.¹⁰⁰ Для этого замороженный при 77 К раствор иона Cu^+ в этаноле подвергали радиолизу для накопления радикалов $\text{CH}_3^\bullet\text{CHOH}$. Затем образец отжигали и, начиная с температуры 105 К, наблюдали появление как полосы оптического поглощения, так и спектр ЭПР радикального комплекса $\text{Cu(I)}\dots\text{R}^\bullet$. Наконец, в работе¹⁰¹ Н.П. Грицан был проведен квантово-химический расчет такого рода комплексов, давший хорошее согласие рассчитанных оптических и ЭПР спектров с экспериментальными.

Таким образом, низкотемпературные эксперименты свидетельствуют в пользу механизма фотолиза с переносом электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс (2.9). Проведенные в работе¹⁰³ эксперименты по лазерному импульсному фотолизу комплекса CuCl^+ позволили детализировать предложенный механизм. Подробный механизм происходящих процессов описывается схемой (2.24), где $\text{CuCl}^+\dots\text{RH}$ - комплекс иона CuCl^+ с молекулой спирта, $\text{CuCl}\dots\text{R}^\bullet$ - комплекс Cu(I) с радикалом (радикальный комплекс), $\text{CuCl}^+ + \text{RH}$ обозначает ситуацию, когда молекула спирта расположена во второй координационной сфере иона меди. Размораживание подвижности (при $T > 120$ К) приводит к рекомбинации (3) иона Cu(I) и радикала и увеличению числа радикальных комплексов. При комнатной температуре время жизни радикального комплекса составляет несколько наносекунд.



При больших концентрациях комплекса CuCl_4^{2-} в спиртовых стеклах и в матрице диметилформамида относительный выход свободных радикалов и радикальных комплексов синхронно уменьшается.¹⁰⁴ Это объясняется реакцией переноса электрона с радикалов или радикальных комплексов на возбужденный светом комплекс.

Если фотолиз комплексов Cu(II) проводится в органических стеклах, насыщенных кислородом, то при отжиге матрицы до 108 К первичный радикальный комплекс $\text{Cu(I)} \dots \text{R}^\bullet$ начинает трансформироваться во вторичный радикальный комплекс иона меди(I) с перекисным радикалом - $\text{Cu(I)} \dots \text{RO}_2^\bullet$.¹⁰⁵ Этот комплекс имеет специфическое оптическое поглощение и спектр ЭПР, характерный для перекисного радикала. Методом импульсного фотолиза в работе¹⁰⁵ были определены константы скорости реакций пероксидных радикалов изопропанола и диметилформамида с Cu(I) и Cu(II) :



Константа скорости образования радикального комплекса (2.25) оказалась близка к диффузионной ($\approx 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при комнатной температуре), а константа скорости реакции (2.26) - на порядок меньше ($3.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для изопропанола).

Таким образом, первичным процессом при фотовосстановлении хлоридных комплексов меди(II) в полярных органических растворителях (спирты, ДМФА) является перенос электрона с молекул растворителя на возбужденный светом комплекс. При этом наблюдается возникновение первичных $\text{Cu(I)} \dots \text{R}^\bullet$ и вторичных $\text{Cu(I)} \dots \text{RO}_2^\bullet$ радикальных комплексов. Радикальные комплексы со связью металл-алкил хорошо известны из радиационной химии.¹⁰⁶

Далее, вооружившись общими представлениями и продемонстрировав их на примере фотохимии галогенидных комплексов железа и меди в полярных органических растворителях, мы приступаем к рассмотрению фотохимии целевых соединений нашей работы – галогенидных комплексов платиновых металлов.

2.5. Спектроскопия и фотохимия комплекса $PtCl_6^{2-}$

Основными валентными состояниями платины являются двух- и четырехвалентное. Соединения платины(III) как правило встречаются лишь в качестве интермедиатов химических и фотохимических реакций. Наличие трех валентных состояний обуславливает особую сложность фотохимии соединений этого металла.

2.5.1. Структура и спектроскопия хлоридных комплексов $Pt(IV)$ и $Pt(II)$

Комплекс $PtCl_6^{2-}$ (электронная конфигурация $5d^6$) имеет октаэдрическое строение с длиной связи Pt-Cl 2.32 Å.¹⁰⁷ Он существует в растворах без добавления свободных хлорид-ионов. Впервые спектр этого комплекса (Рис. 2.1) был приведен в работе Йоргенсена.¹⁰⁸ Детальное исследование спектра в разных растворителях проведено Свихартом и Мэйсоном.¹⁰⁹ Информация о полосах поглощения $PtCl_6^{2-}$ в различных органических растворителях приведена в Табл. 2.1. Спектр содержит d-d полосы в видимом и ближнем УФ диапазонах и полосы ПЗЛМ в ультрафиолетовой области спектра. d-d полосы имеют достаточно большую интенсивность, что не вполне обычно для октаэдрических комплексов, где эти переходы запрещены по четности. Однако в спектре наблюдается даже d-d переход с дополнительным запретом по спину (21500 см^{-1} , $\epsilon \sim 50\text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$), что связано с большой константой спин-орбитального взаимодействия, снимающего запрет.

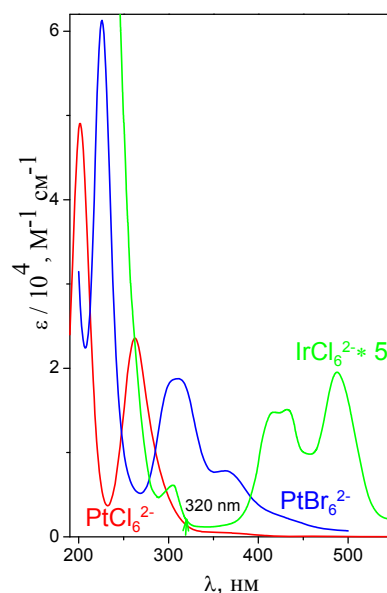


Рисунок 2.1. ЭСП комплексов $[Pt^{IV}Cl_6^{2-}]$, $[Pt^{IV}Br_6^{2-}]$ и $[Ir^{IV}Cl_6^{2-}]$ в водных растворах.

Теоретический расчет электронного строения и оптического спектра PtCl_6^{2-} с помощью метода Х α был проведен Гурсо с сотр.¹¹⁰ Расчеты показали, что высшей по энергии занятой орбиталью является МО $2t_{2g}$, а низшей свободной - $3e_g$. Расчетные спектры как для d-d так и для LMCT-полос удовлетворительно согласуются с экспериментальными (Табл. 2.2).

Хлоридный комплекс платины(II) - PtCl_4^{2-} - имеет плоское квадратное строение.¹⁰⁷ В его оптическом спектре¹¹¹ выделяется полоса переноса заряда с максимумом на 217 нм ($\epsilon = 9580 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Самая интенсивная из d-d полос (264 нм) имеет коэффициент экстинкции $\epsilon = 250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Таблица 2.1. Спектр комплекса PtCl_6^{2-} в органических растворителях.¹⁰⁹ Положение полос в нм; в скобках приведен коэффициент экстинкции в $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

DMF	CH_3CN	CH_3OH	2- CH_3THF + 50% CH_3OH , 300 К	2- CH_3THF + 50% CH_3OH , 77 К
465 (69)	463 (65)	461 (58)	465 (52)	465 (32) 483 (27)
366 sh (530)	361 (455)	360 (470)	349 (470)	353 (200) 366 (294)
	269 (28800)	265 (27500)	266 (24100)	271 (28800)
	202 (69000)			

Таблица 2.2. Расчет ЭСП комплекса PtCl_6^{2-} .¹¹⁰ Основное электронное состояние – $^1A_{1g}$.

Переход	Тип перехода	Конечные состояния	Энергии переходов, расчет (нм)	Энергии переходов, эксперимент (CH_3CN), нм)
$2t_{2g} \rightarrow 3e_g$ (F)	d-d	$^3T_{1g}, ^3E_g$ $^3T_{1g}, ^3T_{2g}$ $^3T_{2g}, ^3T_{1g}$	437 422 421	463
$2t_{2g} \rightarrow 3e_g$ (F)	d-d	$^1T_{1g}, ^1A_{1g}$ $^1T_{1g}, ^1T_{1g}$ $^1T_{2g}, ^1E_g$ $^1T_{2g}, ^1T_{2g}$ $^1T_{2g}, ^1A_{2g}$	362 362 362 362 361	361
$1t_{1g} \rightarrow 3e_g$ (F)	LMCT	$^1T_{2g}$ $^1T_{1g}$	329 325	
$3t_{1u} \rightarrow 3e_g$ (A)	LMCT	$^1T_{1u}, ^1T_{2u}$	264	269
$1t_{2u} \rightarrow 3e_g$ (A)	LMCT	$^1T_{1u}, ^1T_{2u}$	257	
$2t_{1u} \rightarrow 3e_g$ (A)	LMCT	$^1T_{1u}, ^1T_{2u}$	206	202

2.5.2. Расчет спектров возможных интермедиатов Pt(III)

В 80-е годы прошлого века исследователями группы Гурсо были проведены квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения интермедиатов Pt(III), которые могут возникать в фотохимических и радиационно-химических процессах с участием комплексов PtCl_6^{2-} и PtCl_4^{2-} .^{112,113,114,115} Для проведения расчетов использовались

численные релятивистские самосогласованные расчеты методом MS X α (MS – multiply scattering, многократное рассеяние).¹¹⁶ Метод X α относится к ранним версиям методов самосогласованного поля, использовавшихся на компьютерной базе 70-х годов прошлого века. Метод содержит неопределенный параметр α , который подбирается для разных атомов по определенным правилам. Путем подбора параметров методом X α достаточно успешно рассчитывались спектры стабильных комплексов тяжелых металлов, в том числе PtCl $_6^{2-}$,¹¹⁰ PtCl $_4^{2-}$ ¹¹⁷ и IrCl $_6^{2-}$.¹¹⁸

Успешное применение метода MS X α для расчетов спектров стабильных комплексов позволяет надеяться на то, что расчеты короткоживущих интермедиатов тоже дадут разумные результаты. В работах¹¹²⁻¹¹⁵ рассчитывались спектры комплексов Pt(III), геометрия которых задавалась жестко (например, для комплекса Pt^{III}Cl $_5^{2-}$ с геометрией C $_{4v}$ задавались различные длины связи Pt – аксиальный ион Cl⁻). При совпадении вида спектра экспериментально зарегистрированного интермедиата со спектром какого-либо из рассчитанных комплексов и химической разумности предполагаемого процесса утверждалось, что идентификация произведена. Поскольку в настоящее время других расчетов спектров хлоридных комплексов Pt(III) не существует, соответствие экспериментального спектра интермедиата расчетам¹¹²⁻¹¹⁵ разумно полагать условием достоверности идентификации.

Комплекс PtCl $_6^{3-}$

Для этого комплекса в работе¹¹² были рассчитаны спектры поглощения для геометрий O $_h$ и D $_{4h}$. Для случая октаэдра основным состоянием является ^2E_g , для D $_{4h}$ – $^2A_{1g}$. В комплексе PtCl $_6^{3-}$ электронная плотность дополнительного по сравнению с PtCl $_6^{2-}$ электрона разделена примерно наполовину между атомами Pt и Cl. На высшей занятой орбитали (НОМО) $3e_g$ находится один электрон. Результаты расчета спектров для симметрии O $_h$ и для аксиального растяжения Pt-Cl связи (D $_{4h}$) представлены в Табл. 2.3. Предполагается, что переходы $3a_{2u} \rightarrow 5a_{1g}$ и $2a_{2u} \rightarrow 5a_{1g}$ ($Cl_{ax} 3P\sigma \rightarrow Pt 5d_{z^2}$) должны быть интенсивными ($\epsilon \sim 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), тогда как все другие значительно слабее.

Комплекс Pt^{III}Cl $_5^{2-}$

Комплекс Pt^{III}Cl $_5^{2-}$ по строению может быть тригональной бипирамидой (D $_{3h}$) или четырехугольной пирамидой (C $_{4v}$). Расчет для симметрии D $_{3h}$ проведен в работе.¹¹² Высшей занятой орбиталью (НОМО) является орбиталь $5e'$. На ней находятся три электрона, т.е. основным является состояние $^2E'$. Рассчитанный спектр представлен в Таблице 2.4. Единственным разрешенным LMCT-переходом на LUMO $5a'_1$ для этой

структуры является переход $3a''_2 \rightarrow 5a'_1$. Предсказывается, что интенсивными будут переходы с длинами волн 264, 323 и 329 нм.

Таблица 2.3. Расчет ЭСП комплекса $Pt^{III}Cl_6^{3-}$.¹¹² Переходы на LUMO $5a_{1g}$ ($Pt\ 5d_{z^2}$). Длины волн указаны в нм. **Выделены интенсивные переходы.**

Переход с МО	Тип МО	Растяжение аксиальной связи Pt – Cl (атомные единицы)			
		0 (O_h)	0.2	0.4	1.0
$3a_{2u}$	$Cl_{ax}(3P\sigma)$	212	266	318	540
$4e_u$	$Cl_{ax}(3P\pi)$		259	302	477
$3e_u$	$Cl_{eq}(3P\sigma)$	228	250	276	403
$2e_u$	$Cl_{eq}(3P\sigma)$	175	203	214	313
$2a_u$	$Cl_{eq}(3P\pi) + Cl_{ax}(3P\sigma)$		207	235	330

Таблица 2.4. Расчет ЭСП комплекса $Pt^{III}Cl_5^{5-}$ с симметрией D_{3h} .¹¹² **Выделены интенсивные переходы.**

Переход	Тип МО	Длина волны перехода (нм)
$1e'' \rightarrow 5e'$	$Cl_{eq}(3P\pi) + Cl_{ax}(3P\pi)$	228
$3a_2'' \rightarrow 5a'_1$	$Cl_{eq}(3P\pi) + Cl_{ax}(3P\sigma)$	232
$3e' \rightarrow 5e'$	$Cl_{eq}(3P\pi) + Cl_{ax}(3P\pi)$	264
$4e' \rightarrow 5e'$	$Cl_{eq}(3P\pi) + Cl_{ax}(3P\pi)$	323
$1a_2' \rightarrow 5e'$	$Cl_{eq}(3P\pi)$	329
$2e'' \rightarrow 5e'$	$Cl_{eq}(3P\pi) + Cl_{ax}(3P\pi)$	374

Таблица 2.5. Расчет ЭСП комплекса $Pt^{III}Cl_5^{5-}$ с симметрией C_{4v} .¹¹³ Переходы на НОМО $6a_1$. Длины волн указаны в нм. **Выделены интенсивные переходы.**

Переход с МО	Тип МО	Растяжение аксиальной связи Pt – Cl (атомные единицы)		
		0	0.4	1.0
$5e'$	$Cl_{ax}(\pi)$	355	455	593
$4e$	$Cl_{eq}(\pi)$	320	400	540
$5a_1$	$Cl_{eq}(\pi)$	280	370	560
$3e$	$Cl_{eq}(\sigma)$	255	304	380
$4a_1$	$Cl_{ax}(\sigma) + M(d_\sigma)$	210	284	450

Расчет спектра комплекса PtCl_5^{2-} со структурой четырехугольной пирамиды (C_{4v}) представлен в работе.¹¹³ На высшей занятой орбитали (НОМО) $6a_1$ находится один электрон, основным является электронное состояние $^2A_1$. Положение полос в спектре (Табл. 2.5) зависит от растяжения связи Pt – аксиальный атом Cl. Интенсивными являются переходы $5a_1 \rightarrow 6a_1$ и $4a_1 \rightarrow 6a_1$. Для случая C_{4v} ожидаемый спектр смещен в более длинноволновую область по сравнению с D_{3h} . Растяжение связи Pt-Cl_{ax} способствует длинноволновому сдвигу полос поглощения. При достаточно большом растяжении этой связи можно ожидать появления двух интенсивных полос в видимой области спектра.

Комплекс PtCl_4^-

Спектр интермедиата со структурой $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ рассчитан в работе.¹¹² Комплекс является плоским (группа симметрии D_{4h}). НОМО является орбиталь $2b_{2g}$ с одним электроном, т.е. основным состоянием является состояние $^2B_{2g}$. В спектре предсказывается наличие двух интенсивных переходов $2e_u \rightarrow 2b_{2g}$ и $3e_u \rightarrow 2b_{2g}$ с максимумами на длинах волн 410 и 620 нм соответственно.

Кислородсодержащие интермедиаты

В работе¹¹³ для расчета энергетики и спектров комплексов, содержащих гидроксил-ион или молекулу воды, использовался максимально упрощенный подход. Подход заключался в том, что вместо OH^- и H_2O вводился сферический ион O^{2-} (с десятью электронами). Были рассчитаны три структуры: $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{O}^{3-}$ (моделирующая комплекс $\text{PtCl}_4(\text{OH})^{2-}$), $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{O}_2^{5-}$ (моделирующая комплексы $\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2^{3-}$) и $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5\text{O}^{4-}$ (моделирующая комплекс $\text{PtCl}_5(\text{OH})^{3-}$). Для случаев структур $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{O}^{3-}$ и $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5\text{O}^{4-}$ задавалась геометрия C_{4v} с различным удлинением связи Pt—O; для $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{O}_2^{5-}$ – геометрия D_{4h} . Разрешенными для этих структур являются переходы типа $a_1 \rightarrow a_1$. Результаты расчетов приведены в Табл. 2.6-2.8. Основной вывод заключается в том, что наличие интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра предсказывается только для структуры $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{O}_2^{5-}$.

В более поздней работе¹¹⁵ Гурсо с сотр. использовали несколько усложненную модель для расчета спектров кислородсодержащих интермедиатов Pt(III). Вместо представления OH-группы в виде 10-электроного аниона кислорода использовалось ее реалистическое моделирование с представлением атома водорода в виде сферы (подобно представлению всех других атомов в методе MS-X α). В работе¹¹⁵ рассчитаны спектры комплексов $\text{PtCl}_4(\text{OH})^{2-}$ (симметрия C_s), *цис*- и *транс*- $[\text{PtCl}_3(\text{OH})^{2-}]$ (симметрия C_s и C_{2v} соответственно), *транс*- $[\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (симметрия C_s), а также плоских четырехкоординированных комплексов, содержащих, помимо хлорид-ионов, гидроксид-

ионы или молекулы воды. Расчеты показали, что подход, использованный в работе¹¹³, является вполне удовлетворительным для описания положения полос переноса заряда, находящихся в видимой области спектра, однако слишком грубым для описания УФ-полос переноса заряда.

Таблица 2.6. Расчет ЭСП комплекса $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{O}^{3-}$ с симметрией C_{4v} .¹¹³ Переходы на НОМО $6a_1$. Длины волн указаны в нм. Длины нерастянутой и растянутой связи Pt-O 2.04 и 2.32 Å. **Выделены интенсивные переходы.**

Переход с МО	Тип МО	Растяжение связи Pt – O	
		Без растяжения	С растяжением
6e	$O(\pi)$	850	1080
5e	$M(d\pi) + Cl_{eq}(\pi)$	360	504
4e	$Cl_{eq}(\pi)$	250	280
5a ₁	$Cl_{eq}(\sigma)$	240	340

Таблица 2.7. Расчет ЭСП комплекса $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{O}_2^{5-}$ с симметрией D_{4h} .¹¹³ Переходы на НОМО $8a_1$. Длины связи Pt-O 2.32 Å (растяжение 0.28 Å). **Выделены интенсивные переходы.**

Переход с МО	Тип МО	Максимум полосы поглощения, нм
7e	$O(\pi)$	615
6e	$O(\pi)$	506
7a ₁	$O(\sigma)$	460
5e	$M(d\pi) + Cl_{eq}(\pi)$	355
4e	$Cl_{eq}(\sigma)$	220
6a ₁	$M(d\sigma) + O(\sigma)$	240

Результаты расчетов для 5- и 6-координированных комплексов приведены в Табл. 2.9. В отдельную таблицу 2.10 выделены спектры комплексов *цис*- и *транс*- $[\text{PtCl}_3(\text{OH})^2]$, где представлена зависимость положения полосы поглощения от длин связей Pt-Cl и Pt-O. Видно, что в ряде случаев растяжением связей можно добиться сдвига полос поглощения из УФ в видимую область спектра.

Четырехкоординированные интермедиаты Pt(III), рассмотренные в работе,¹¹⁵ показаны на Рис. 2.2, а информация об их спектрах поглощения собрана в Табл. 2.11. В отличие от спектра комплекса PtCl_4^- , который должен иметь две хорошо разнесенных полосы в видимой области, для кислородсодержащих интермедиатов предсказывается одна (возможно, структурированная) интенсивная полоса переноса заряда.

Таблица 2.8. Расчет ЭСП комплекса $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5\text{O}^{4-}$ с симметрией C_{4v} .¹¹³ Переходы на НОМО 8а₁. Длины волн указаны в нм. Длины нерастянутой и растянутой связей Pt-O и Pt-Cl_{ax} равны 2.04, 2.32, 2.85 и 3.06 Å. **Выделены интенсивные переходы.**

Переход с МО	Тип МО	Растяжения связей Pt – O и Pt – Cl _{ax}	
		Без растяжения	С растяжением
7e	$O(\pi)$	600	635
6e	$M(d\pi) + Cl_{eq}(\pi)$	340	410
7a ₁	$O(\sigma) + Cl_{ax}(\sigma)$	260	360
5e	$Cl_{ax}(\pi)$	235	260
4e	$Cl_{eq}(\sigma)$	220	230
6a ₁	$O(\sigma) + Cl_{eq}(\pi)$	207	220

Таблица 2.9. Расчет ЭСП 5- и 6-координированных комплексов Pt(III) симметрии C_{4v} .¹¹⁵ Структуры приведены на Рис. 2.1. Указаны только интенсивные LMCT-переходы.

Комплекс	Симметрия	Тип МО	Длина волны, нм
$[\text{PtCl}_4\text{O}]^{3-}$ (1)	C_{4v}	$O p_z \rightarrow Pt d_{z^2}$	430
$[\text{PtCl}_4(\text{OH})]^{2-}$ (2)	C_s	$O p_z \rightarrow Pt d_{z^2}$ $O p_z, \text{H} \rightarrow Pt d_{z^2}$	450 190
$[\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ (3)	C_s	$O p_z \rightarrow Pt d_{z^2}$	450 250 (O _w) ^a
		$O p_z, \text{H} \rightarrow Pt d_{z^2}$	200 150 (O _w)
^b $[\text{PtCl}_4(\text{OH})]^{2-}$ (4a)	C_s	$O p_z, Cl_3 p_z \rightarrow Pt d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	420
		$Cl_4 p_y, Cl_5 p_z \rightarrow Pt d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	300
		$Cl_3 p_y, p_x \rightarrow Pt d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	280
		$Cl_3 p_y, p_x \rightarrow Pt d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	190
		$O p_z \rightarrow Pt d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	180
^b $[\text{PtCl}_4(\text{OH})]^{2-}$ (4b)	C_s	$O p_x \rightarrow Pt d_{xz}$	540
		$Cl_3 p_z \rightarrow Pt d_{xz}$	330
		$Cl_3 p_z \rightarrow Pt d_{xz}$	290

^aO_w обозначает локализацию соответствующего уровня на атоме кислорода молекулы воды.

^bДлина связи Pt-O для моделей **4a** и **4b** равна 2.20 и 2.25 Å соответственно.

Таблица 2.10. Расчет ЭСП комплексов *цис*- и *транс*-[PtCl₃(OH)]²⁻.¹¹⁵ Структуры приведены на Рис. 2.1. Указаны только интенсивные LMCT-переходы.

Комплекс	Длины связей, Å			Максимумы LMCT полос, нм
	Pt-Cl ₃	Pt-Cl ₄	Pt-OH	
<i>транс</i> (5)	2.32	2.32	2.25	290
				250
	2.53	2.53	2.25	370
				425
<i>цис</i> (6)	2.62	2.53	2.25	420
				450
				290
				280
				270
				260
				235
				170

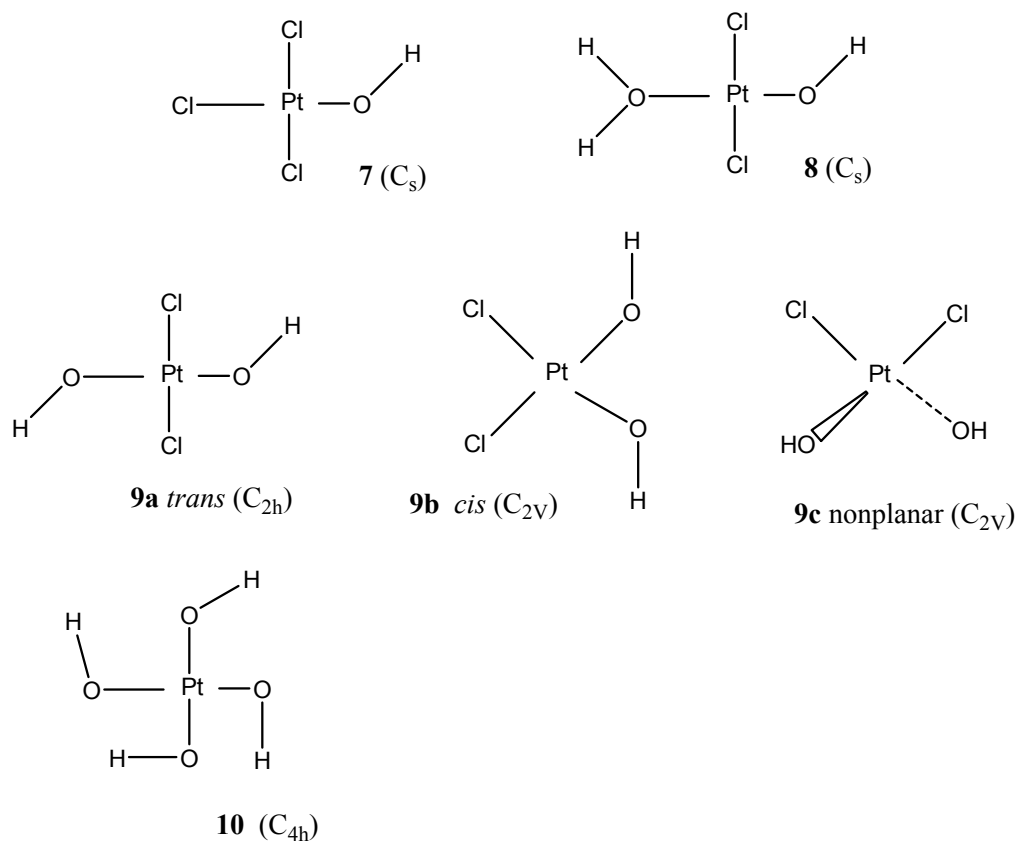


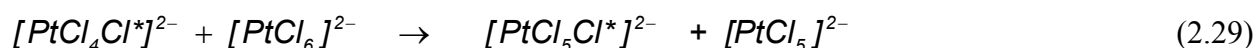
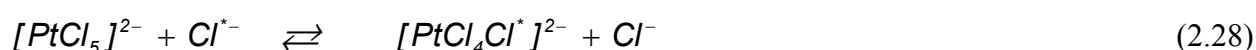
Рисунок 2.2. Структуры четырехкоординированных комплексов Pt(III), рассмотренные в работе¹¹⁵ См. Табл. 2.11.

Таблица 2.11. Расчет ЭСП четырехкоординированных комплексов Pt(III).¹¹⁵ Структуры приведены на Рис. 2.2. Указаны только интенсивные ЛМСТ-переходы.

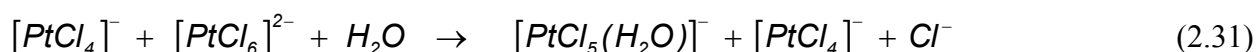
Комплекс	Длины связей, Å		Максимумы ЛМСТ полос, нм
	Pt-Cl	Pt-O	
[PtCl ₄] ⁻	2.32		620 410
[PtCl ₃ (OH)] ⁻ (7)	2.10	2.04	414 395
[PtCl ₂ (OH)(H ₂ O)] (8)	2.20	2.04	425 410
<i>транс</i> -[PtCl ₂ (OH) ₂] ⁻ (9a)	2.32	2.00	408
<i>цис</i> -[PtCl ₂ (OH) ₂] ⁻ (9b)	2.32	1.96	415
[Pt(OH) ₄] ⁻ (10)	2.32	2.04	415

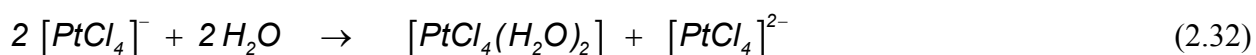
2.5.3. Фотозамещение и фотообмен в водных растворах хлоридных комплексов Pt(IV)

Несмотря на то, что фотохимия комплекса [PtCl₆]²⁻ в водных растворах на протяжении 60 лет периодически привлекала внимание исследователей, картина фотолиза далека от полноты. Рич и Таубе⁶⁹ обнаружили, что свет катализирует реакцию изотопного обмена свободного хлорид-иона с ионом в координационной сфере Pt(IV). Фотокатализ был объяснен последовательностью реакций:



Начиная с работы,⁶⁹ в большинстве работ, посвященных фотохимии водных растворов [PtCl₆]²⁻, гомолитический разрыв связи Pt–Cl с выходом атома хлора в объем растворителя (2.27) рассматривался в качестве первичного фотохимического процесса. Между тем интегральным фотопроцессом для [PtCl₆]²⁻ является реакция фотоакватации с образованием комплекса [PtCl₅(H₂O)]⁻.^{119,120,121} В случае реализации первичного процесса (2.27) фотоакватация должна протекать по цепному механизму. Возможный вариант развития цепи предложен в работе¹²⁰ и включает реакции (2.30-2.33). Переносчиком цепи в этой схеме является комплекс [PtCl₄]⁻.





Переносчиками цепи могут выступать и другие лабильные промежуточные комплексы Pt(III). В работе¹¹⁹ в качестве такового предполагается комплекс $[PtCl_5]^{2-}$.

Квантовый выход фотоаквации $[PtCl_6]^{2-}$ зависит от длины волны облучения, начальной концентрации комплекса, интенсивности света и pH среды.¹¹⁹⁻¹²¹ При этом величина квантового выхода может быть существенно выше единицы.^{119,120} Дополнительным аргументом в пользу цепного механизма явилась регистрация в экспериментах по импульсному фотолизу с микросекундным временным разрешением промежуточных комплексов трехвалентной платины (предположительно $[PtCl_4]^-$).¹²¹

Однако литературные данные по фотоаквации $[PtCl_6]^{2-}$ весьма противоречивы. Кокс, Петерс и Вехри⁷⁶ при измерении квантового выхода процесса в 1 М HClO₄ получили следующие результаты:

- при облучении в области 450 нм (d-d полосы) $\phi \approx 0.9$;
- при облучении в области полосы переноса заряда (с максимумом на 262 нм – кривая 1 на Рис. 1) квантовый выход много больше 1 (полученные значения лежат в интервале 8 – 33);
- квантовый выход немонотонно меняется при изменении концентрации исходного комплекса;
- квантовый выход при возбуждении на 270 нм примерно в 2 раза *меньше*, чем при возбуждении в области 365 нм (длинноволновый край полосы переноса заряда) – сам по себе очень странный факт;
- квантовый выход падает с увеличением интенсивности света;
- добавление молекулярного хлора ингибирует фотолиз.

Шагисултанова с сотр.^{120,121} измеряли зависимость квантового выхода от концентрации исходного комплекса, интенсивности света и pH среды. Получено, что:

- зависимость квантового выхода фотоаквации от концентрации исходного комплекса (соответствующая приближению квазистационарной концентрации короткоживущих промежуточных частиц в схеме (2.27, 2.30-2.33)) имеет вид

$$\phi_\lambda = \phi_\lambda^0 \left(1 + \frac{k_{pr} c_0}{\sqrt{k_{dec} \phi_\lambda^0 I_\lambda}} \right) \quad (2.34)$$

где ϕ_λ^0 - квантовый выход первичного фотопроцесса (2.27), c_0 – концентрация исходного комплекса, I_λ - интенсивность света на длине волны λ (выраженная в молях поглощенных

в образце световых квантов на литр), $k_{\text{пр}}$ – константа скорости реакции продолжения цепи (2.31), k_{dec} – эффективная константа скорости обрыва цепи (реакции 2.32, 2.33;

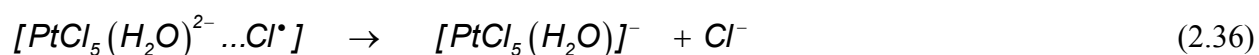
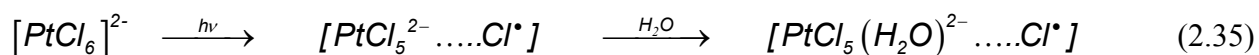
- квантовый выход падает с увеличением длины волны возбуждения (значения первичного квантового выхода φ_{λ}^0 на длинах волн 254 и 365 нм равны соответственно 0.46 и 0.15);

- максимальное измеренное значение квантового выхода равно 7;

- фотолиз ускоряется в кислой среде.

Несмотря на то, что количественно сравнить результаты работы⁷⁶ и работ^{120,121} не представляется возможным ввиду отсутствия полного описания условий эксперимента, ясно, что они противоречат друг другу. Это касается монотонности зависимостей квантового выхода от длины волны и концентрации исходного комплекса.

Райт и Лоуренс в работе по ламповому импульсному фотолизу¹¹⁹ определили, что только около 10% возбужденных в результате первичного фотопроцесса комплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ подвергаются восстановлению, сопровождающемуся выходом атома хлора в объем растворителя. Они полагали, что основным процессом, приводящим к образованию конечного продукта – акватированного комплекса $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, является гетеролитический разрыв связи Pt–Cl. Прямой (цепной) механизм фотоакватации может быть связан с обратным переносом электрона в геминальной паре ион Pt(III) – атом хлора.



При этом существенным является то, что Райт и Лоуренс¹¹⁹ работали в области низких концентраций исходного комплекса (5×10^{-5} М), а возбуждение осуществлялось в широком диапазоне длин волн.

В работе¹²² описан эксперимент по лазерному импульсному фотолизу PtCl_6^{2-} при возбуждении в области 265 нм. Было обнаружено, что в пределах временного интервала до 40 мкс выделяются три спектральных области с разным кинетическим поведением промежуточного поглощения (к сожалению, отсутствие первичных экспериментальных данных в работе¹²² не позволяет оценить достоверность описываемых результатов, и последующее описание приводится со слов авторов работы). В области 220–310 нм в результате очень быстрых (< 1 мкс) трансформаций с малой амплитудой возникает полоса с максимумом на 230 нм и минимумом на 275 нм, что в принципе соответствует интегральному процессу фотоакватации комплекса PtCl_6^{2-} с образованием $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$.

Вторая характеристическая спектральная область находится в диапазоне 400 – 480 нм. Наблюдалось возникновение и исчезновение полосы в области 445 нм. Образование и гибель этой полосы описывается реакцией первого порядка с константами скорости $(4.8 \pm 0.5) \times 10^5$ и $(1.4 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Полоса трансформируется в другую полосу с максимумом в области 410 нм, которая остается практически стабильной в исследуемом временном интервале. Константы скорости гибели первого интермедиата и образования второго интермедиата совпадают. Кинетические данные, полученные из спектров, хорошо согласуются с результатами измерений проводимости. Наконец, третья характерная область находится в интервале длин волн 310-380 нм; на времена жизни промежуточного поглощения в этом диапазоне существенное влияние оказывает добавление в раствор свободных хлорид-ионов.

На основе квантовохимических расчетов Гурсо с сотр.¹¹² полосы поглощения в области 450 и 410 нм были приписаны¹²² интермедиатам Pt(III) состава $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{Cl})_{6-m}(\text{X})_m]$ ($m = 0 - 2$, $\text{X} = \text{OH}^-$, H_2O), геометрическое строение - искаженный октаэдр, и $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{Cl})_{4-n}(\text{X})_n]$ ($n = 1 - 3$, $\text{X} = \text{OH}^-$, H_2O) с плоской геометрией, близкой к квадрату. Поглощение в области около 340 нм было приписано атому хлора, упомянутый факт его роста при добавлении в раствор свободных хлорид-ионов объяснен образованием анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$.

Следует отметить, что доказательства в пользу участия в процессе тех или иных интермедиатов Pt(III) всегда основаны на результатах расчетов группы Гурсо,¹¹²⁻¹¹⁵ однако трактовка соответствий наблюдаемых и расчетных спектральных изменений не всегда является бесспорной. Так, в работе¹²¹ в эксперименте по ламповому импульсного фотолизу (с временным разрешением около 50 мкс) была обнаружена полоса промежуточного поглощения с максимумом на 410 нм, приписанная комплексу PtCl_4^- . При этом авторы¹²¹ ссылаются на расчеты ЭСП, проведенные в работе.¹¹² Однако в¹¹² для комплекса PtCl_4^- предсказывается также интенсивная полоса с максимумом на 620 нм, которая не была зарегистрирована в работе¹²¹ (см. п. 2.5.2).

В работе¹¹⁴ фотохимия PtCl_6^{2-} в водном растворе исследовалась методом пикосекундного лазерного импульсного фотолиза. После лазерного импульса наблюдалось поглощение в виде двух широких полос с максимумами на 440 и 640 нм, исчезающее по первому порядку за времена около 200 пс (причем длина волны 640 нм представляла собой длинноволновый край диапазона регистрации, т.е. реальный максимум поглощения интермедиата лежал в области $\lambda \geq 640 \text{ нм}$). Это поглощение было приписано комплексу PtCl_5^{2-} . Для объяснения короткого времени жизни интермедиата

авторы рассмотрели две возможности. Первая из этих возможностей связана с поглощением основного состояния комплекса, тогда время жизни определяется вхождением молекулы воды в координационную сферу. Вторая возможность связана с поглощением возбужденного состояния $PtCl_5^{2-}$, тогда время исчезновения поглощения определяется временем жизни этого возбужденного состояния. Однако в данной интерпретации имеется спорный момент. Спектр комплекса $PtCl_5^{2-}$ был зарегистрирован в органических растворителях в виде полосы с максимумом на 530 нм,^{123,124} а в работе¹¹⁴ вообще не обнаружено никакого поглощения в этой области.

Таким образом, цепной процесс фотозамещения и фотообмена в водных растворах $PtCl_6^{2-}$, можно описать схемой, начинающейся с выброса атома хлора в объем растворителя (реакция 2.27). Однако детали механизма не проработаны. Напрашивается попытка проведения экспериментов по лазерному импульсному фотолизу в различных временных диапазонах с целью определения спектральных и кинетических характеристик интермедиатов трехвалентной платины и их надежной идентификации.

2.5.4. Импульсный радиолиз комплексов $PtCl_6^{2-}$ и $PtCl_4^{2-}$ в водных растворах

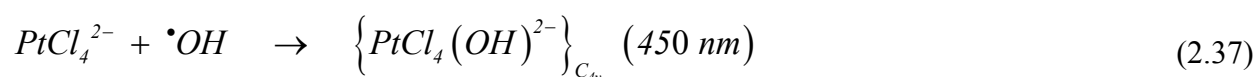
Эксперименты по импульсному радиолизу хлоридных комплексов Pt(IV) и Pt(II) в водных растворах проводились в группах Броцкевича^{125,126,127} и Гурсо¹²². Во всех случаях регистрировались интермедиаты, интерпретированные как комплексы Pt(III). В частности, работы Броцкевича^{125,127} противоречат друг другу, что никак не комментируется автором.

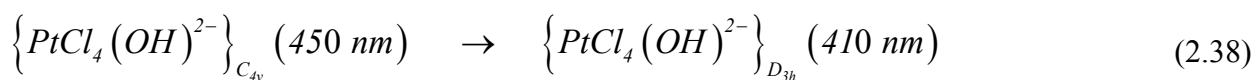
Как в работах^{125,126}, так и в более поздней работе¹²⁷ в экспериментах по импульсному радиолизу комплекса $PtCl_4^{2-}$ в водном растворе, насыщенном N_2O , наблюдалось образование полосы с максимумом на 450 нм и ее последующая трансформация в полосу с максимумом на 410 нм (N_2O в экспериментах по импульсному радиолизу используется для конвертации акватированных электронов в гидроксильные радикалы по реакции $e_{aq}^- + N_2O \rightarrow N_2 + OH^- + \bullet OH$). В работах^{125,126} эти полосы были интерпретированы как принадлежащие пятикоординированному комплексу состава $PtCl_4(OH)^{2-}$ с различным геометрическим строением:

«полоса на 450 нм» - соответствует структуре квадратной пирамиды (C_{4v});

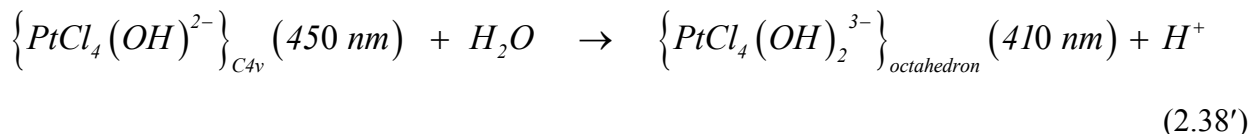
«полоса на 410 нм» - принадлежит комплексу со структурой тригональной бипирамиды (D_{3h}).

Соответствующие уравнения реакций выглядят следующим образом:

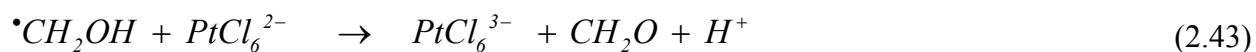




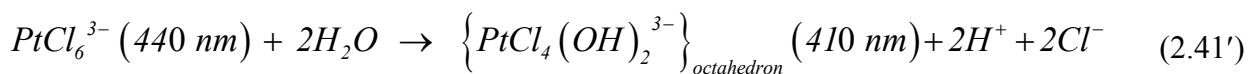
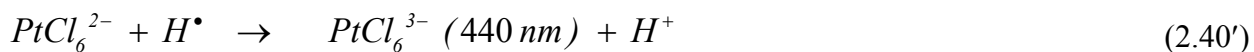
Однако в более поздней работе¹²⁷ «полоса на 410 нм» была приписана (основываясь на измерениях проводимости) комплексу $PtCl_4(OH)_2^{3-}$ со структурой искаженного октаэдра:



Эксперименты по импульсному радиолизу комплекса $PtCl_6^{2-}$ описаны в работах.^{125,127} В обоих случаях для акцептирования $\bullet OH$ радикалов использовались спирты (метанол в работе¹²⁵ и трет-бутанол в работе¹²⁷). Временное разрешение установки импульсного радиолиза в обоих случаях было на уровне 1 мкс. Результаты работ^{125,127} существенно отличаются. В работе¹²⁵ была зарегистрирована только полоса с максимумом в области 410 нм. Эта полоса была приписана комплексу $PtCl_5^{2-}$ со структурой тригональной бипирамиды (D_{3h}). Были сделаны предположения о том, что спектры комплексов $PtCl_5^{2-}$ и $PtCl_4(OH)^{2-}$ с геометрией D_{3h} практически совпадают, а комплекс $PtCl_6^{3-}$ не поглощает в ближнем УФ и видимом спектральных диапазонах. На основе этих допущений в работе¹²⁵ был предложен следующий механизм радиолиза:



В работе¹²⁷ была зарегистрирована полоса с максимумом на 440 нм, трансформирующаяся в полосу с максимумом на 410 нм. Основываясь на данных УФ-спектроскопии и измерений проводимости, авторы,¹²⁷ как и в случае радиолиза комплекса $PtCl_4^{2-}$, приписали «полосу на 410 нм» комплексу $PtCl_4(OH)_2^{3-}$. «Полоса на 440 нм» рассматривалась как отличная от «полосы на 450 нм», возникающей при радиолизе комплекса $PtCl_4^{2-}$; она была приписана комплексу $PtCl_6^{3-}$. Соответственно, механизм радиолиза (2.39-2.43), предложенный Броцкевичем с соавторами,¹²⁵ в работе¹²⁷ был заменен (Броцкевичем с новыми соавторами) на механизм (2.39'-2.42') (реакцией между бутоксильным радикалом и исходным комплексом, аналогичной реакции 2.43 для случая гидроксиметильного радикала, пренебрегли):



Принципиальный вопрос заключается в том, почему замена акцептора $^\bullet OH$ радикала (*трет*-бутиловый спирт был использован вместо метилового) привела к существенному изменению механизма радиолиза, выразившемуся в появлении полосы с максимумом на 440 нм. Этот вопрос не обсуждался в работе.¹²⁷

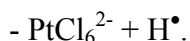
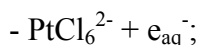
Предполагая, что в экспериментальном отношении как работа,¹²⁵ так и работа¹²⁷ являются правильными, можно дать следующие комментарии:

- Для того чтобы «полоса на 440 нм» могла образоваться с характерным временем порядка 1 мкс, реакция между комплексом $PtCl_6^{2-}$ и радикалом $^\bullet CH_2(CH_3)_2COH$ должна протекать с диффузионной константой скорости ($\sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Для случая радикала $^\bullet CH_2OH$ эта реакция должна быть как минимум на два порядка величины медленнее.
- Как следует из анализа расчетов спектров интермедиатов Pt(III), «полоса на 410 нм» скорее всего принадлежит либо плоскому комплексу с набором лигандов, состоящим из хлорид-ионов и гидроксид-ионов, либо комплексу $PtCl_4^-$ с дополнительным слабо связанным осевым лигандом (см. п. 2.5.2).
- Интерпретация «полосы на 440 нм» как принадлежащей комплексу $PtCl_6^{3-}$ противоречит расчетам Гурсо с сотр.^{112,113} (см. п. 2.5.2).
- «Полоса на 440 нм» и «полоса на 450 нм» могут представлять собой одну и ту же полосу, принадлежащую, например, шестикоординированному комплексу $PtCl_4(OH)(H_2O)^{2-}$, что соответствует теоретическим расчетам.

Резюмируя анализ результатов работ,¹²⁵⁻¹²⁷ отметим, что было бы полезно воспроизвести работы по импульсному радиолизу с разными акцепторами гидроксильного радикала.

Помимо работ Броцкевича с сотр.,¹²⁵⁻¹²⁷ в литературе имеется работа Гурсо с сотр.¹²² В ней интермедиаты Pt(III) возникали в следующих реакциях (преобладание определенной реакции достигалось варьированием концентраций реагентов и pH среды):

- $PtCl_4^{2-} + ^\bullet OH$;
- $PtCl_6^{2-} +$ радикал трет-бутанола;

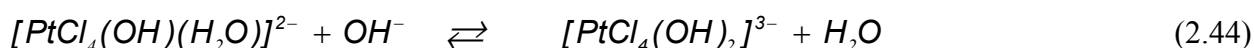


Во всех случаях наблюдались два интермедиата в видимой области спектра: исходный (обычно с максимумом в области 450 нм) и вторичный с максимумом в области 410 нм. В дополнение к оптическим спектрам поглощения измерялась проводимость растворов. Спектральные данные интермедиатов (и конкретизация условий их получения) приведены в Табл. 2.12.

Далее мы, следуя работе,¹²² прокомментируем результаты Табл. 2.12.

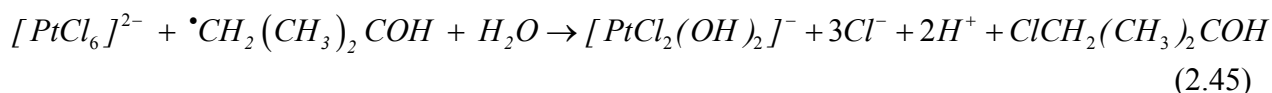
Система $\text{PtCl}_4^{2-} + \bullet\text{OH}$

Интермедиаты, возникающие вследствие реакции $\bullet\text{OH} + \text{PtCl}_4^{2-}$, идентифицированы в работе¹²² как комплексы $[\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^-$ соответственно, что согласуется с данными по проводимости растворов и MS- X_α - расчетами (см. п. 2.5.2.). В щелочных растворах спектр первичного интермедиата сдвигается в область 410-415 нм, т.е. фактически наблюдается увеличение интенсивности и сужение полосы. Эти эффекты объяснены реакцией



Система t-Bu радикал + PtCl_6^{2-}

Спиртовый радикал возникает в реакции 2.42'. Интегральная реакция комплекса PtCl_6^{2-} с t-Bu радикалом, по мнению авторов,¹²² имеет вид



Трет-бутанол был выбран в качестве акцептора $\bullet\text{OH}$ радикалов ввиду малости констант скорости его реакций с акватированным электроном и атомом водорода. В условиях эксперимента к моменту окончания импульса ионизирующего излучения (несколько наносекунд) около 90% радикальных частиц в растворе представляли собой t-Bu радикалы. Единственным наблюдаемым интермедиатом Pt(III) был комплекс $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2]^-$, возникающий в реакции (2.45) (эта реакция, очевидно, имеет сложный механизм). Отметим, что в прокомментированной выше работе Броцкевича с сотр.¹²⁵ в аналогичной системе наблюдались не один, а два последовательно возникающих интермедиата Pt(III). Разница, вероятно, объясняется различиями в концентрациях исходных реагентов.

Таблица 2.12. Спектральные параметры интермедиатов Pt(III), зарегистрированных в работе¹²² при импульсном радиолизе водных растворов комплексов PtCl_4^{2-} и PtCl_6^{2-} .

Реакция образования Pt(III)	pH	Полоса на 450 нм			Полоса на 410 нм		
		λ_{max} , нм	fwhm, нм	$10^{-3}\epsilon$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ_{max} , нм	fwhm, нм	$10^{-3}\epsilon$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
$(\bullet\text{OH} + \text{PtCl}_4^{2-})^{\text{a}}$	4.5	455	85	3.5	415	65	4.4
	10.7	415	> 100	2.9	395	65	4.2
	11.1	410	80	3.3	410	60	4.4
$(\text{t-Bu радикал} + \text{PtCl}_6^{2-})^{\text{b}}$	4.2				415	65	4.1
$(e_{\text{aq}}^- + \text{PtCl}_6^{2-})^{\text{c}}$	5.1	450		ca. 3.4	415	65	4.1
$(\bullet\text{H} + \text{PtCl}_6^{2-})^{\text{d}}$	2.6	455	90	2.2	420	65	3.9
	2.2	ca. 445		ca. 1.4	420	50	4.2

^aУсловия: 80-290 мкМ PtCl_4^{2-} , раствор насыщен N_2O .

^bУсловия: 200 мкМ PtCl_6^{2-} , раствор насыщен N_2O , 0.11 М *трет*-бутанола (t-Bu). Полоса на 450 нм не наблюдалась.

^cУсловия: 100 мкМ PtCl_6^{2-} , раствор насыщен Ar, 0.11 М *трет*-бутанола.

^dУсловия: 40 мкМ PtCl_6^{2-} , раствор насыщен Ar.

Система $e_{\text{aq}}^- + \text{PtCl}_6^{2-}$

В реакции комплекса PtCl_6^{2-} с акватированным электроном (2.39') возникает комплекс PtCl_6^{3-} , спектральное проявление которого авторы¹²² обнаружили в области 320-380 нм на фоне просветления в полосе поглощения исходного комплекса PtCl_6^{2-} . Полоса с максимумом на 450 нм образуется в реакции первого порядка с константой скорости $4.8 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ и трансформируется в полосу с максимумом на 415 нм также в реакции первого порядка с константой скорости $1.1 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$, в пределах точности совпадающей с соответствующей константой для системы $\text{PtCl}_4^{2-} + \bullet\text{OH}$. Это является аргументом в пользу того, что в обоих случаях наблюдаются одни и те же интермедиаты.

Система $\text{H}^\bullet + \text{PtCl}_6^{2-}$

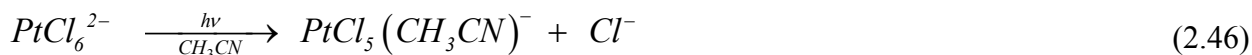
Реакция исследовалась в диапазоне pH 2.2 – 2.7, обеспечивавшем быструю (с характерным временем в несколько наносекунд) конвертацию акватированных электронов в атомы водорода в реакции с протонами. Значение коэффициента экстинкции полосы с максимумом в области 445 – 455 нм оказалось меньше, чем для систем $\text{PtCl}_4^{2-} + \bullet\text{OH}$ и $e_{\text{aq}}^- + \text{PtCl}_6^{2-}$. Авторы¹²² объясняют этот факт возможным образованием в кислом растворе комплекса $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ вместо $[\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

Резюмируя результаты экспериментов по импульсному радиолизу водных растворов хлоридных комплексов Pt(II) и Pt(IV), отметим, что в большинстве случаев наблюдались два последовательных интермедиата трехвалентной платины, поглощающие

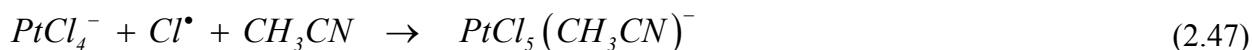
в видимой области спектра. Структуры этих интермедиатов согласуются с квантово-химическими расчетами п. 2.5.2, проведены измерения коэффициентов экстинкции интермедиатов и некоторых констант скорости реакций с их участием.

2.5.5. Фотохимия комплекса $PtCl_6^{2-}$ в органических растворителях

При облучении комплекса $PtCl_6^{2-}$ в ацетонитриле как в области полос переноса заряда, так и в районе d-d полос происходит только реакция фотозамещения¹²³



Вывод о протекании единственной реакции сольватации сделан на основе сохранения изобестических точек в ходе фотолиза и количественного образования свободных хлорид-ионов. Квантовый выход фотолиза зависит от длины волны, но всегда превышает единицу. Это позволило, подобно случаю водных растворов, сделать вывод о реализации радикально-цепного процесса с участием промежуточных комплексов Pt(III). С помощью лампового фотолиза (временное разрешение около 50 мкс) было обнаружено поглощение с максимумом на 530 нм, приписанное комплексу $PtCl_5^{2-}$. Его образование, по мнению авторов,¹²³ происходит в результате внутрисферного переноса электрона с последующим выходом атома хлора из координационной сферы возбужденного комплекса платины (реакция 2.27). Дальнейшие события развиваются по реакциям продолжения цепи (2.30, 2.31) с обрывом в реакции

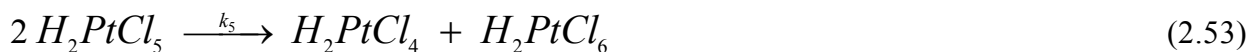


Однако спектр комплекса $PtCl_4^-$ в работе¹²³ не обнаружен. Существенным недостатком данной работы является, как это часто бывает, отсутствие доказательств образования атома хлора именно в первичном процессе (2.27).

Хоггардом с соавторами^{128,129} была изучена фотохимия комплекса $PtCl_6^{2-}$ в хлороформе (облучение осуществлялось на длине волны 297 нм). Применялись только стационарные методы исследования. Было обнаружено фотовосстановление Pt(IV) до Pt(II). В качестве первичного фотопроцесса предполагался внешнесферный перенос электрона (2.27). Схема фотолиза включает реакцию радикала $\bullet CCl_3$ с исходным комплексом (последующие реакции написаны в предположении о том, что все ионы являются протонированными).

Механизм 1





Аргументом в пользу справедливости механизма (2.48-2.53) является обнаруженная авторами¹²⁸ пропорциональность начальной скорости фотолиза квадратному корню из интенсивности света. Такая зависимость получается из предложенной схемы в квазистационарных условиях:

$$\frac{d[PtCl_4^{2-}]}{dt} = \frac{I_0 f_R \phi}{V} + k_3 \left(\frac{I_0 f_R \phi}{k_4 V} \right)^{1/2} [PtCl_6^{2-}] \quad (2.54)$$

где ϕ - квантовый выход первичной стадии (2.48), I_0 - интенсивность фотолизующего источника, f_R - доля света, поглощенного комплексом $PtCl_6^{2-}$, V - объем образца. При больших концентрациях исходного комплекса второй член в выражении (2.53) является доминирующим, приводя к экспериментально наблюдаемой корневой зависимости от интенсивности.

Существенным недостатком работ^{128,129} является то, что реакция фотовосстановления фактически постулируется, альтернативный вариант протекания реакции фотосольватации (или параллельных реакций фотовосстановления и фотосольватации) вообще не рассматривался. Очевидно, что фотохимия $PtCl_6^{2-}$ в хлороформе требует дальнейших исследований.

Интерес к фотохимии гексахлороплатината в спиртовых растворах был инициирован работами Кэмерона и Бокарсли^{16,130}, обнаружившими процесс четырехэлектронного фотовосстановления Pt^{IV} до Pt^0 при облучении $PtCl_6^{2-}$ в водно-спиртовых смесях. Для фотолиза использовался видимый свет (488 нм). Обнаруженный процесс было предложено использовать для фотохимического нанесения платиновых покрытий и получения коллоидной платины с частицами контролируемых размеров.

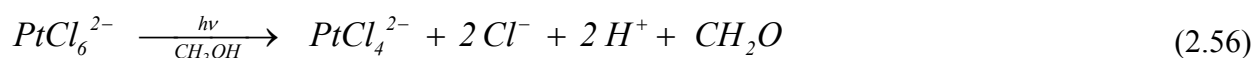
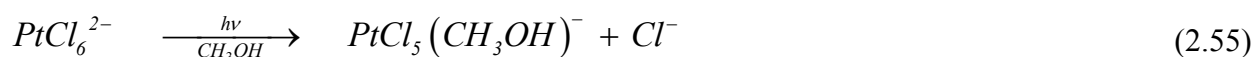
Кинетическое исследование процесса проведено в работе¹³⁰ методом ЯМР на ядрах ^{195}Pt . Процесс является двухстадийным. На первой стадии комплекс $PtCl_6^{2-}$ восстанавливается до $PtCl_4^{2-}$. Квантовый выход этой стадии достаточно высок. Для 1:9 смеси D_2O : 2-пропанол при 1 атм. O_2 и облучения в области 488 нм приводятся значения квантовых выходов исчезновения $PtCl_6^{2-}$ (0.32) и образования $PtCl_4^{2-}$ (0.0074). 4-кратное

различие квантовых выходов объяснено наличием равновесия

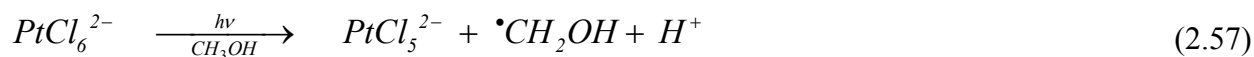
$2 PtCl_5^{2-} \rightleftharpoons PtCl_6^{2-} + PtCl_4^{2-}$. Парамагнитные комплексы Pt(III) уширяют сигналы Pt(IV) и Pt(II), что негативно сказывается на аналитических возможностях метода ЯМР. Впрочем, следует отметить, что отсутствие первичных экспериментальных данных в работе¹³⁰ не позволяет читателю оценить корректность процедуры измерения квантового выхода.

Образование металлической платины начинается при достижении 90% выхода $PtCl_4^{2-}$. После появления металлической платины процесс ускоряется. Автокаталитический характер процесса был подтвержден экспериментом с добавлением металлической платины на второй стадии. Органическими продуктами фотолиза при окислении 2-пропанола были ацетон и ацетальдегид, при окислении этанола ацетальдегид был единственным зарегистрированным органическим продуктом.

Механизм фотолиза комплекса $PtCl_6^{2-}$ в спиртах (метанол) впервые изучался Шагисултановой с сотр.¹²⁴ При наличии в растворе кислорода авторы¹²⁴ предполагали протекание двух реакций – фотосольватации и фотовосстановления:



Однако экспериментальных доказательств одновременного протекания двух фотопроцессов в работе не приведено. В случае фотолиза обескислороженных метанольных растворов, согласно работе,¹²⁴ протекает только реакция фотовосстановления (2.56). Первичный фотопроцесс представляется авторами как перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный комплекс:



Аргументация в пользу этого первичного процесса связана с работой по низкотемпературному фотолизу¹³¹, где были обнаружены спектры ЭПР гидроксиметильного радикала и еще одной частицы, интерпретированной как комплекс трехвалентной платины - $Pt^{III}Cl_5(CH_3OH)^{2-}$. Результаты работы¹³¹ носят качественный характер, так как не был определен относительный выход радикалов в процессе фотолиза.

Влияние кислорода в механизме фотолиза (2.57) объясняется в работе¹²⁴ трансформацией радикала $\bullet CH_2OH$ в перекисный радикал¹³² и его последующей реакцией с комплексом $PtCl_5^{2-}$



В отсутствие кислорода комплекс $PtCl_5^{2-}$ диссоциирует на $PtCl_4^-$ и Cl^- , а гидроксиметильный радикал исчезает в двух реакциях: рекомбинации (2.60)¹³³ и реакции с исходным комплексом (2.61):



Комбинация этих процессов обеспечивает приведенную в работе¹²⁴ зависимость квантового выхода фотолиза от интенсивности света I и концентрации исходного комплекса C :

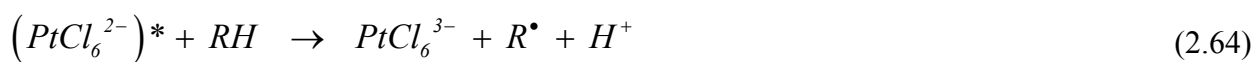
$$\varphi = \varphi_0 + k_2 C \left(\frac{2\varphi_0}{k_1 I} \right)^{1/2} \quad (2.62)$$

Аргументом в пользу приведенной схемы является обнаружение промежуточного поглощения комплексов трехвалентной платины: $PtCl_5^{2-}$ ($\lambda_{\max} = 530$ нм) и $PtCl_4^-$ ($\lambda_{\max} = 410$ нм), что в принципе согласуется с теоретическим расчетом спектров этих частиц п. (2.5.2).

Подробное изучение первичных процессов в фотохимии спиртовых растворов $PtCl_6^{2-}$ в работах В.Ф. Плюснина с сотр.^{134,135,136} подтвердило верность идеи о внешнесферном переносе электрона, однако детальный механизм оказался значительно более сложным, чем предложенный в работе¹²⁴.

В работе¹³⁴ методом лазерного импульсного фотолиза обнаружено, что промежуточный комплекс $PtCl_5^{2-}$ (согласно расчетам¹¹², см. Табл. 2.4, 2.5, он должен иметь структуру квадратной пирамиды с симметрией C_{4v} и существенным удлинением связи Pt- Cl_{ax}) образуется в двух процессах: частично во время действия лазерного импульса и частично в ходе последующего кинетического процесса с характерным временем несколько микросекунд. Соотношение этих двух каналов зависит от энергии лазерного импульса. Зависимости вкладов каждого канала от энергии возбуждающего импульса нелинейны: доля комплекса $PtCl_5^{2-}$, возникающего непосредственно за время лазерного импульса, мала при низкой интенсивности света и быстро растет с ее увеличением. В работе¹³⁵ предложена схема, объясняющая зависимость выхода $PtCl_5^{2-}$ от интенсивности:



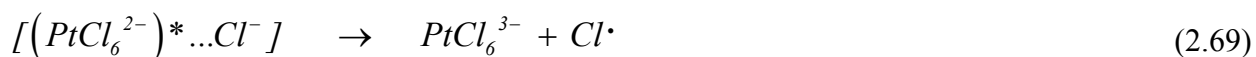


В этой схеме предполагается, что короткоживущий промежуточный комплекс $PtCl_6^{3-}$, подобно исходному комплексу, является фотохимически активным при облучении в области 308 нм.

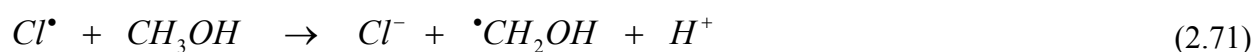
Другой возможный процесс, объясняющий нелинейность, связан с диссоциацией возбужденного светом комплекса четырехвалентной платины:



В этой реакции должен возникать атом хлора. Его образование в ходе фотолиза доказано в работе.¹³⁵ При добавлении в раствор 2 М LiCl зарегистрирован спектр промежуточного поглощения с максимумом при 340 нм, принадлежащий анион-радикалу $Cl_2^{\bullet-}$.¹³⁷ Однако атом хлора, помимо реакции (2.68), может возникать и в результате прямого переноса электрона с хлорид-иона, находящегося во второй координационной сфере возбужденного светом комплекса:



В случае реализации процесса (2.69), зависимость выхода $Cl_2^{\bullet-}$ от концентрации хлорид-ионов должна иметь S-образный характер, определяемый конкурирующими процессами переноса электрона (2.64) и (2.69) и опять-таки конкурирующими процессами гибели атома хлора в реакциях со свободным хлорид-ионом и растворителем.



Экспериментальная зависимость относительного выхода $Cl_2^{\bullet-}$ действительно является S-образной,¹³⁵ что свидетельствует в пользу прямого переноса электрона с внешнесферного хлорид-иона. Другим доказательством этого утверждения является линейность зависимости выхода $Cl_2^{\bullet-}$ от интенсивности лазерного импульса (в случае реализации процесса (2.68) она заведомо была бы нелинейной).

Таким образом, фотолиз PtCl_6^{2-} в метаноле при комнатной температуре происходит по схеме (2.63-2.67), которую при больших концентрациях хлорид-ионов необходимо дополнить реакцией (2.69). Аналогичный механизм фотолиза реализуется и в других простых спиртах.¹³⁶

При фотолизе комплекса PtCl_6^{2-} в спиртах в условиях пониженной температуры возникает новое поглощение с максимумом в области 370 нм.¹³⁴ Этот интермедиат образуется только в присутствии кислорода в растворе. Было показано,¹³⁴ что это поглощение принадлежит вторичному радикальному комплексу, образованному промежуточным комплексом трехвалентной платины - PtCl_6^{3-} и перекисным радикалом $\text{RO}_2^\bullet$. Предшественником вторичного радикального комплекса является первичный радикальный комплекс $[\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{R}^\bullet]$. Радикальный комплекс возникает при появлении во второй координационной сфере иона платины(III) гидроксиалкильного радикала, рожденного в первичном процессе переноса электрона. При комнатной температуре радикальный комплекс диссоциирует на ион и радикал за времена, недоступные для измерений в наносекундном диапазоне. При пониженной температуре эта частица более стабильна. В результате ее окисления кислородом возникает вторичный радикальный комплекс $[\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{RO}_2^\bullet]$. Кинетика этого процесса измерена в работе¹³⁴ в температурном диапазоне 250-130 К. Основным процессом гибели вторичного радикального комплекса, согласно работе¹³⁴, является реакция его диссоциации на PtCl_6^{3-} и перекисный радикал $\text{RO}_2^\bullet$.

При фотолизе PtCl_6^{2-} в замороженной метанольной матрице (77 К) не возникают ни оптические, ни ЭПР спектры, которые можно было бы приписать радикальным комплексам.¹³⁴ Основным продуктом является комплекс двухвалентной платины PtCl_4^{2-} , образующийся в результате двухэлектронного фотовосстановления исходного комплекса. Относительный выход свободных радикалов при этом не превышает 1% от числа исчезнувших ионов PtCl_6^{2-} .

Таким образом, первичным фотопроцессом для PtCl_6^{2-} в спиртовых растворах является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный комплекс.

2.5.6. Резюме по разделу обзора

Фотохимия комплекса PtCl_6^{2-} по сравнению с другими галогенидными комплексами платиновых металлов изучена наиболее полно. Для большинства растворителей (вода, хлороформ, ацетонитрил) в качестве первичного процесс предполагается гомолитический разрыв связи Pt-Cl. Для простых спиртов первичным

процессом является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс. В качестве нерешенных проблем выделяются следующие:

1. Наличие противоречий в литературных данных по стационарному фотолизу PtCl_6^{2-} в водных растворах.
2. Необходимость согласования набора интермедиатов для водных и спиртовых растворов.
3. Отсутствие в литературе аргументированных объяснений различия фотохимических свойств изоэлектронных комплексов PtCl_6^{2-} и PtBr_6^{2-} (см. п. 2.6).
4. Отсутствие экспериментальных доказательств реализации механизма гомолитического разрыва связи Pt-Cl при фотолизе в хлороформе и ацетонитриле.
5. Отсутствие расчетов электронных спектров поглощения интермедиатов Pt(III), проведенных с применением современных методов квантовой химии.

Для решения этих проблем требуется систематическое исследование фотофизики и фотохимии комплекса PtCl_6^{2-} времяразрешенными методами в разных временных диапазонах, начиная от фемтосекундного.

2.6. Фотохимия комплекса PtBr_6^{2-}

2.6.1. Строение и спектроскопия бромидных комплексов Pt(IV)

Комплекс PtBr_6^{2-} представляет собой низкоспиновый комплекс с электронной конфигурацией $5d^6$. В октаэдрическом окружении верхняя заселенная орбиталь (“металлического” характера) имеет структуру t_{2g}^6 ; соответственно, основным термом комплекса PtBr_6^{2-} является терм $^1A_{1g}$.

Электронный спектр поглощения комплекса в водном растворе, соответствующий данным работ,^{138,139} представлен на Рис. 2.3. На вставке в большем масштабе представлена длинноволновая часть спектра. Интенсивная полоса переноса заряда (СТ) с максимумом на 226 нм ($\epsilon = 53000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ в водном растворе) соответствует переносу электронной плотности с $t_{1u}(\sigma)$ -орбитали, локализованной на лигандах, на вакантную $e_g(\sigma^*)$ -орбиталь, “металлического” характера. Переходам с $t_{1u}(\pi)$ - и $t_{2u}(\pi)$ -орбиталей ионов брома на $e_g(\sigma^*)$ -орбиталь отвечают менее интенсивные полосы переноса заряда на 310 и 365 нм ($\epsilon = 17800$ и $7400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, соответственно), которые перекрываются со слабыми d-d переходами в синглетное $^1T_{1g}$ (435 нм) и триплетное $^3T_{1g}$ (525 нм) возбужденные состояния.¹³⁸

В диссертационной работе Игоря Желдакова,¹⁴⁰ выполненной в 2010 году в Университете Боулинг Грин (Огайо, США) под руководством проф. А. Тарновского, приведены результаты квантово-химических расчетов структурных и спектральных

параметров для четырех бромидных комплексов Pt(IV): гексабромоплатината PtBr_6^{2-} , акватированного комплекса $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, а также синглетного и триплетного пентакоординированных комплексов $^1\text{PtBr}_5^-$ и $^3\text{PtBr}_5^-$, которые могут выступать в роли короткоживущих интермедиатов фотохимических реакций. Расчеты проводились методами DFT и TD-DFT.

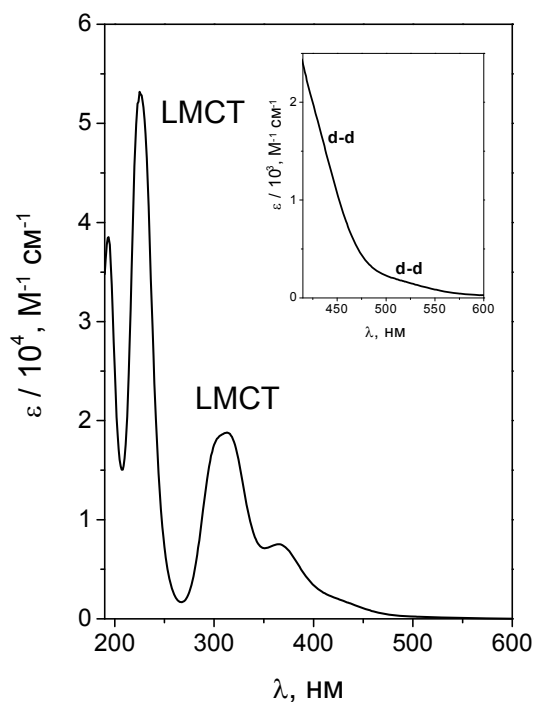


Рисунок 2.3. ЭСП комплекса PtBr_6^{2-} в водном растворе. Вид спектра и значения коэффициентов экстинкции соответствуют данным.^{138,139}

Результаты расчетов геометрии основных состояний комплексов приведены в Табл. 2.13. Интересно, что синглетный комплекс $^1\text{PtBr}_5^-$ имеет структуру квадратной пирамиды, в то время как триплетный $^3\text{PtBr}_5^-$ представляет собой искаженную тригональную бипирамиду. Оптимальные геометрии комплексов иллюстрирует Рис. 2.4.

Квантово-химические расчеты спектроскопических параметров комплекса PtBr_6^{2-} , проведенные Желдаковым¹⁴⁰ тремя различными методами, находятся в удовлетворительном согласии между собой и хорошо соответствуют экспериментальному спектру поглощения. Согласие расчетных данных с экспериментом для исходного комплекса позволяет надеяться на то, что и для спектров комплексов, являющихся возможными короткоживущими интермедиатами фотохимических реакций, квантовая химия дает разумные предсказания.

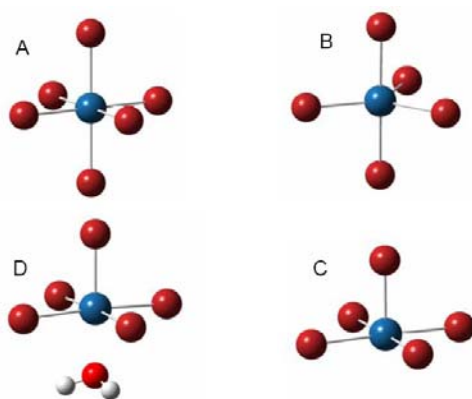


Рис. 2.4 Оптимизированные структуры основных состояний комплексов PtBr_6^{2-} (A), $^3\text{PtBr}_5^-$ (B), $^1\text{PtBr}_5^-$ (B) и $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$.¹⁴⁰

Таблица 2.13. Структура основных состояний комплексов Pt(IV) согласно данным квантово-химических расчетов.¹⁴⁰

Комплекс, симметрия	Параметр	Длина связи, Å	Угол между связями, градусы
1	2	3	4
PtBr_6^{2-} O_h	Pt—Br Br—Pt—Br	2.492	90.0
$^1\text{PtBr}_5^-$ C_{4v} квадратная пирамида	Pt—Br _{ax} Pt—Br _{eq} Br _{ax} —Pt—Br _{eq} Br _{eq} —Pt—Br _{eq}	2.359 2.488	91.1 89.9
$^3\text{PtBr}_5^-$ C_{2v} искаженная тригональная бипирамида	Pt—Br _{ax} Pt—Br _{eq} Pt—Br _{eq} Br _{ax} —Pt—Br _{eq} Br _{ax} —Pt—Br _{eq} Br _{eq} —Pt—Br _{eq} Br _{eq} —Pt—Br _{eq}	2.473 2.512 2.425	89.8 90.2 128.6 102.8
$\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ C_1	Pt—Br _{ax} Pt—Br _{eq} Pt—Br _{eq} H—O Pt—O Br _{ax} —Pt—Br _{eq} O—Pt—Br _{eq} O—Pt—H	2.397 2.476 2.484 0.968 2.147	91.9 88.1 108.5

Расчеты проведены методом DFT, уровень теории M052X/TZ/CPCM, параметризация H_2O .

Результаты расчетов спектральных параметров четырех комплексов приведены в Табл. 2.14. Для всех рассмотренных систем предсказывается наличие интенсивного поглощения в области 260-270 нм. Наличие такого поглощения для акватированного комплекса $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ подтверждается в экспериментах по стационарному фотолизу PtBr_6^{2-} .¹³⁹ Для триплетного пятикоординированного интермедиата $^3\text{PtBr}_5^-$, в отличие от

синглетного, расчеты предсказывают наличие заметного поглощения в видимой области спектра.

2.6.2. Комплексообразование и термические реакции в водных растворах комплекса $PtBr_6^{2-}$

При растворении в воде комплексных солей, содержащих ион $PtBr_6^{2-}$, происходит установление равновесия, связанное со ступенчатым гидролизом и образованием комплексов $PtBr_{n-1}(H_2O)_{7-n}^{5-n}$, $n = 4, 5, 6$.^{141,142,143} Равновесие устанавливается весьма медленно: Элдинг и Густафссон¹⁴² выдерживали образцы, содержащие гексабромоплатинат, 2-3 месяца при 25 °С; Дэвидсон и Джеймсон¹⁴¹ проводили измерение констант устойчивости в образцах, выдержанных 10-14 суток при 50 °С. Процесс может быть сокращен до нескольких часов облучением в УФ-диапазоне.¹⁴² Авторы утверждают, что ЭСП выдержанных в темноте и облученных образцов совпадают.

Дэвидсон и Джеймсон¹⁴¹ использовали метод кривой Джоба для определения состава комплексов. Утверждается, что поглощение в области 305-325 нм (полоса с максимумом на 315 нм) принадлежит комплексу с соотношением $[Pt]:[Br^-]=1:6$ ($PtBr_6^{2-}$), а поглощение в области 240-260 нм определяется комплексом с соотношением $[Pt]:[Br^-]=1:4$ ($PtBr_4(H_2O)_2$), однако кривые Джоба не приводятся. Из анализа ЭСП комплексов в работах^{146,147} вычислялись ступенчатые константы устойчивости

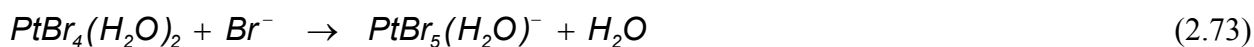
$$K_n = \frac{[PtBr_n(H_2O)_{6-n}^{4-n}]}{[PtBr_{n-1}(H_2O)_{7-n}^{5-n}][Br^-]}, \quad n = 4, 5, 6.$$

Результаты приведены в Табл. 2.15. С учетом

разницы температур можно считать, что значения K_6 , определенные в работах¹⁴¹ и¹⁴², неплохо согласуются (изменение константы равновесия в два раза при увеличении температуры от 25 до 50 °С соответствует достаточно разумному значению изменения стандартной энтальпии в реакции $\Delta_r H^\circ \approx 5 \text{ ккал / моль}$).

Пентакввабромид платины (IV) проявляет кислотные свойства ($pK_a = 4.4$ ¹⁴¹).

Элдингом и Густафсоном^{142,143} изучены реакции анации комплексов $PtBr_5(H_2O)^-$ и $PtBr_4(H_2O)_2$



Было установлено, что константы скорости анации зависят от концентрации свободных бромид-ионов по закону

В работе¹⁴² для реакций (2.72, 2.73) при температуре 25 °С и ионной силе 0.5 М, поддерживавшейся хлорной кислотой, были получены следующие значения констант скорости:

$$k_1' = (1.8 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}, k_1'' = (4.5 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ М}^{-2} \text{ с}^{-1},$$

$$k_2' = (3.2 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}, k_1''' = (4.0 \pm 0.1) \times 10^{-1} \text{ М}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Из приведенных значений видно, что (а) замещение воды на бромид в комплексе $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ происходит на порядок быстрее, чем в комплексе $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$; (б) при больших (~ 1 М) концентрациях бромида реакции второго порядка становятся доминирующими. Наличие второго порядка по бромид-иону в реакциях анации было объяснено образованием внешнесферного комплекса между комплексным ионом платины и бромид-ионом. Образованием такого комплекса объясняются небольшие изменения формы полосы переноса заряда комплекса PtBr_6^{2-} при высоких (порядка 1 М) концентрациях свободных бромид-ионов.

Таблица 2.15. Ступенчатые константы устойчивости комплексов $\text{PtBr}_{n-1}(\text{H}_2\text{O})_{7-n}^{5-n}$.

Константа	Работа ¹⁴⁶ , 50 °С	Работа ¹⁴⁷ , 25 °С
$K_6 \times 10^{-3} / \text{М}^{-1}$	0.7	1.5 ± 0.5
$K_5 \times 10^{-3} / \text{М}^{-1}$		1.0 ± 0.25
$K_4 \times 10^{-3} / \text{М}^{-1}$		1.1 ± 0.2

Реакция анации бромидных комплексов Pt(IV) ускоряется в присутствии ионов Pt(II).¹⁴⁷ Скорость замещения молекулы воды на бромид-ион для комплекса $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ в присутствии комплексов PtBr_4^{2-} определяется выражением

$$\frac{d[\text{PtBr}_6^{2-}]}{dt} = (k_1'[\text{Br}^-] + k_1''[\text{Br}^-]^2 + \frac{k_1'''[\text{Br}^-]}{1 + k_1^{iv}[\text{Br}^-]}[\text{PtBr}_4^{2-}]) \times [\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-] \quad (2.76)$$

Причиной эффекта авторы¹⁴³ считают образование димерного интермедиата Pt(IV)-Pt(II).

2.6.3. Фотоакватация комплекса PtBr_6^{2-}

Наличие интенсивных полос переноса заряда в УФ и видимой областях спектра комплекса PtBr_6^{2-} ¹³⁸ сопровождается достаточно высокой фотохимической активностью.³ Фотохимия PtBr_6^{2-} в водных растворах изучалась с середины прошлого века.^{3,57,144,145,146,,147} Представления о механизме фотолиза, высказанные в ранних работах, являлись весьма противоречивыми. Противоречия касались не только интерпретации экспериментальных данных, но и их фактического содержания.

Адамсон и Спорер⁵⁷ обнаружили, что квантовый выход реакции фотоиндуцированного обмена лигандов в системе $\text{PtBr}_6^{2-} - \text{Br}^-$ намного превышает единицу. Для объяснения этого факта был предложен цепной механизм, который ранее привлекался для объяснения большой величины квантового выхода обмена хлорид-ионов в системе $\text{PtCl}_6^{2-} - \text{Cl}^-$.⁶⁹ Предполагалось, что первичной стадией фотолиза является гомолитический разрыв связи Pt-Br с образованием промежуточного комплекса Pt(III) и атома брома



Позднее Пенкетт и Адамсон¹⁴⁴ в экспериментах по ламповому импульсному фотолизу (временное разрешение составляло ~ 30 мкс) не обнаружили промежуточного поглощения, которое можно было бы приписать атому брома, комплексам Pt(III) или продуктам их вторичных реакций. Конечными продуктами фотолиза на временах больше нескольких десятков миллисекунд являлись акватированные комплексы Pt(IV). В качестве первичного процесса Пенкетт и Адамсон¹⁴⁴ предложили реакцию двухэлектронного фотовосстановления PtBr_6^{2-} с выходом молекулы брома из координационной сферы и образованием комплекса двухвалентной платины – PtBr_4^{2-}



По мнению авторов¹⁴⁴ комплекс PtBr_4^{2-} появляется в неравновесной (неплоской) геометрии и может служить переносчиком цепи в реакции обмена лигандов. В этом случае стадией, ответственной за обрыв цепи, является обратная реакция комплексов Pt(II) с молекулярным бромом, возвращающая их в четырехвалентное состояние. Появление акватированных комплексов Pt(IV) было объяснено процессами акватации комплекса PtBr_4^{2-} .

Третья схема была предложена Бальзани с соавторами.^{139,145,146} В ней предполагается, что разрыв связи Pt-Br является гетеролитическим, и акватированный комплекс $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ представляет собой первичный продукт фотохимического процесса

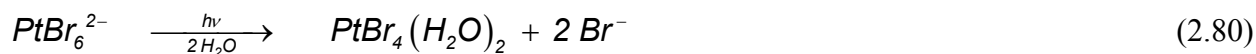


Комплекс $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ подвергается дальнейшей фотоакватации с образованием комплекса $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Квантовый выход первой стадии, согласно¹⁴⁶, при нейтральных pH равен 0.4 ± 0.1 и не зависит от длины волны возбуждающего света. Это свидетельствует, по мнению авторов, о быстрых безизлучательных переходах в нижнее возбужденное (предположительно триплетное) состояние, из которого и происходит фотоакватация.

Авторы¹⁴⁶ обратили также внимание на рост квантового выхода фотолиза при уменьшении pH растворов.

Бальзани и Карассити³, сравнив имеющиеся экспериментальные данные по фотообмену лигандов и фотоакватации комплекса PtBr_6^{2-} , предположили, что обмен, в отличие от акватации, является цепным процессом, обусловленным наличием в растворах примесей молекул окислительной природы.

Шагисултанова с соавторами¹⁴⁷ при фотолизе PtBr_6^{2-} в кислых ($\text{pH} < 1$) растворах наблюдали сохранение трех изобестических точек (215, 238, 286 нм). На основе анализа спектральных изменений авторы сделали вывод об одновременной (во временных рамках стационарного эксперимента) замене в координационной сфере двух ионов брома на две молекулы воды с квантовым выходом 0.3.



Резюмируя ранние литературные данные по фотоакватации комплекса PtBr_6^{2-} , необходимо отметить два момента.

(1) Противоречия касались не только механизма фотолиза, но и интерпретации экспериментальных данных. Не был однозначно сделан выбор между фотоакватацией и фотовосстановлением.

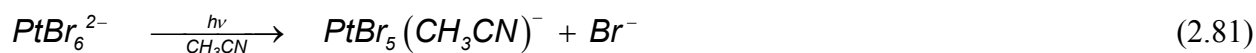
(2). Все количественные измерения квантового выхода фотолиза PtBr_6^{2-} давали цифру значительно ниже 1. В то же время, как будет показано в соответствующем разделе обзора литературы, для изоэлектронного комплекса PtCl_6^{2-} квантовый выход фотолиза может быть существенно больше единицы.

Как отмечено Фордом с сотр.,¹⁴⁸ понять причину различий фотохимических свойств комплексов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} невозможно без детального исследования механизма фотолиза с помощью времязрешенных методов.

Наши работы по фотоакватации комплекса PtBr_6^{2-} , описанные в Главе 4, в целом подтвердили точку зрения Бальзани с сотр. о ступенчатой фотоакватации. Важное уточнение в механизм фотоакватации PtBr_6^{2-} было внесено группой проф. Тарновского (Университет Боулинг Грин, Огайо, США).^{140,149} Эти работы, в которых использовался метод сверхбыстрой кинетической спектроскопии при поддержке квантово-химических расчетов высокого уровня, выполнялись параллельно с нашими. Они будут прокомментированы в главе о фотоакватации PtBr_6^{2-} (п. 4.5.4).

2.6.4. Фотохимия комплекса $PtBr_6^{2-}$ в органических растворителях

Исследование фотохимических реакций комплекса $PtBr_6^{2-}$ в ацетонитриле, проведенное в работе,¹⁵⁰ показало, что на начальной стадии облучения (до 20% разложения комплекса) единственной наблюдаемой реакцией является фотосольватация

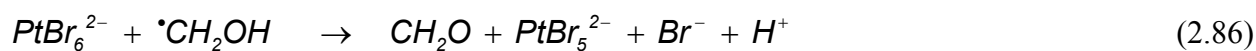
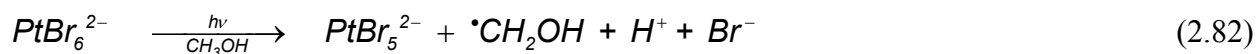


Вывод о протекании единственной реакции следовал из факта сохранения изобестических точек (218, 248 и 288 нм) при фотолизе. Вывод о механизме фотолиза сделан авторами¹⁵⁰ на основе накопления в растворе свободных бромид-ионов и отсутствия комплексов платины(II) (хотя не ясно, на каком основании сделан последний вывод). Квантовый выход фотосольватации (2.81) при комнатной температуре по данным¹⁵⁰ равен 0.39.

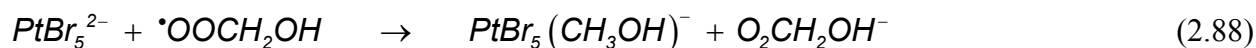
Механизм фотолиза $PtBr_6^{2-}$ в ацетонитриле, по мнению авторов,¹⁵⁰ является гетеролитическим, т.е. в процессе отсутствуют окислительно-восстановительные стадии. В качестве аргумента в пользу гетеролитического механизма фотосольватации авторы¹⁵⁰ приводят факт отсутствия радикальных и ион-радикальных продуктов переноса электрона в экспериментах, проведенных в замороженных (77 К) растворах. Интерпретация этого факта, однако, может быть иной. Ацетонитрил не является стеклющимся растворителем, поэтому при замораживании образцов до 77 К авторы¹⁵⁰ не имели возможности регистрировать оптические спектры поглощения. В их распоряжении был только метод ЭПР, и фактическим результатом эксперимента являлось отсутствие образования парамагнитных частиц при облучении образцов. Полученный отрицательный результат может иметь разные причины; авторы¹⁵⁰ указали только одну из них. Другими причинами отрицательного результата могут быть (а) падение квантового выхода при уменьшении температуры до 77 К и (б) технические сложности при проведении фотолиза в непрозрачной системе: свет не проникает внутрь образца, а количество активных промежуточных частиц, образовавшихся на поверхности, может быть недостаточно велико для их регистрации. Тем не менее, вывод авторов¹⁵⁰ о сольватации по гетеролитическому механизму выглядит вполне разумным, поскольку фотохимические процессы для координационных соединений в воде и в ацетонитриле часто протекают сходным образом (в качестве примера можно сослаться на фотохимию комплекса $IrCl_6^{2-}$, рассмотренную в настоящей работе).

В работе Шагисултановой с соавторами¹²⁴ рассмотрена фотохимия комплекса $PtBr_6^{2-}$ в растворе метанола при комнатной температуре. По данным авторов, направление процесса зависит от содержания растворенного кислорода. Авторы полагают, что

первичным фотопроцессом для PtBr_6^{2-} в метанольном растворе является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс. Конечным продуктом фотолиза в обескислороженном растворе, согласно¹²⁴, является комплекс платины(II) - PtBr_4^{2-} . Для его получения из исходного комплекса необходим перенос двух электронов. Авторами предлагается механизм процесса, включающий образование и последующие реакции промежуточных комплексов платины(III) и гидроксиметильного радикала:



В растворах с естественным содержанием кислорода, согласно,¹²⁴ происходит изменение механизма фотолиза. Основным продуктом становится комплекс платины(IV) – $\text{PtBr}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$, образовавшийся в результате окисления промежуточного комплекса платины(III) перекисным радикалом:



Таким образом, интегральным процессом в данном случае является фотосольватация исходного комплекса.

Доказательство справедливости механизма (2.82-2.88) в работе¹²⁴ основано на двух фактах. Во-первых, это регистрация гидроксиметильных радикалов и комплексов Pt(III) при фотолизе комплекса PtBr_6^{2-} в низкотемпературной метанольной матрице (77 К).¹³¹ Однако необходимо отметить, что механизмы фотолиза в жидком растворе и в замороженной матрице могут существенно отличаться. К тому же результаты работы¹³¹ носят качественный характер. Выход свободных радикалов по отношению к количеству прореагировавших исходных комплексов PtBr_6^{2-} не измерялся, поэтому на основании работы¹³¹ невозможно сказать, образуются ли радикалы в основном канале фотопроцесса или в одном из побочных каналов. Более того, весь иллюстративный материал, приведенный в работе¹³¹, относится исключительно к комплексу PtCl_6^{2-} . О бромидном же

комплексе сказано лишь, что для него квантовый выход фотолиза на два порядка меньше, чем для хлоридного комплекса (абсолютные цифры не приводятся).

Второй аргумент в пользу справедливости механизма фотолиза (2.82-2.88) в работе¹²⁴ был получен из экспериментов по ламповому импульсному фотолизу. Фотовозбуждение метанольных растворов комплекса PtBr_6^{2-} осуществлялось импульсной лампой с длительностью вспышки 50 мкс. Было зарегистрировано образование полос промежуточного поглощения двух типов. Первая полоса, с максимумом на 680 нм, появлялась как в обескислороженных, так и в кислородсодержащих растворах. Она была приписана промежуточному комплексу трехвалентной платины - PtBr_5^{2-} . Вторая полоса с максимумом на 560 нм наблюдалась только в обескислороженных растворах, она была приписана другому промежуточному комплексу платины(III) - PtBr_4^- .

Таким образом, основываясь на данных работы,¹²⁴ можно было ожидать появления нескольких интермедиатов в экспериментах по наносекундному лазерному импульсному фотолизу PtBr_6^{2-} в метаноле. Однако из дальнейшего изложения (Глава 4) будет видно, что нам не удалось воспроизвести результаты работы¹²⁴ в части, касающейся импульсного фотолиза метанольных растворов комплекса PtBr_6^{2-} , а также результаты работы¹³¹ в части, касающейся фотолиза PtBr_6^{2-} в замороженной метанольной матрице.

2.6.5. Импульсный радиолиз водных растворов комплекса PtBr_6^{2-}

Броцкевич и Войнович¹⁵¹ провели эксперименты по импульсному радиолизу (возбуждение осуществлялось пучком электронов с энергией 10 МэВ, длительность электронного импульса составляла 0.5 мкс) водных растворов комплексов PtBr_6^{2-} и PtBr_4^{2-} . Для исследования восстановления PtBr_6^{2-} акватированным электроном и атомом водорода использовались насыщенные аргоном растворы с нейтральным значением pH. Для акцептирования гидроксильных радикалов, образовавшихся при радиолизе воды, в растворы добавлялся трет-бутанол. При изучении окисления комплекса PtBr_4^{2-} гидроксильными радикалами или анион-радикалами $\text{Br}_2^{\bullet-}$ растворы насыщались N_2O для акцептирования акватированных электронов. В обоих случаях наблюдались интермедиаты, интерпретированные как комплексы трехвалентной платины.

При окислении комплекса PtBr_4^{2-} гидроксильным радикалом сразу после возбуждающего наблюдалось образование полос промежуточного поглощения с максимумами в области 530 нм (Интермедиат А) и 430-440 нм. Дополнительно наблюдалась полоса с максимумом в области 360 нм, приписанная анион-радикалу $\text{Br}_2^{\bullet-}$. Анион-радикал возникал вследствие радиолиза свободных бромид-ионов, образовавшихся в результате частичного (~ 1%) гидролиза исходного комплекса PtBr_4^{2-} . В течение 40 мкс

все упомянутые полосы исчезали и образовывалась единственная полоса с максимумом на длине волны 420 нм (интермедиат В).

Исходный интермедиат с максимумом поглощения на 530 нм (интермедиат А) был интерпретирован авторами¹⁵¹ как комплекс Pt(III) состава $\text{PtBr}_4(\text{OH})^{2-}$, образовавшийся в результате реакции исходного комплекса с $\cdot\text{OH}$ радикалом



Молярный коэффициент поглощения комплекса $\text{PtBr}_4(\text{OH})^{2-}$ был определен по радиационному выходу гидроксильного радикала. Константа скорости реакции (2.89) была измерена экспериментах с добавлением трет-бутанола по конкуренции с известной константой скорости реакции ($\cdot\text{OH} + t\text{-BuOH}$). Соответствующие величины составили $\epsilon^{530} = (1420 \pm 150) \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и $k_{2.89} = (1.2 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Исчезновение интермедиата А происходит в реакции первого порядка с константой скорости $(1.1 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$; с такой же константой скорости происходит образование полосы с максимумом на 420 нм (интермедиата В). Гибель интермедиата во временном диапазоне работы¹⁵¹ (несколько десятков микросекунд) не наблюдалась. Интерпретация интермедиата В вызвала определенные затруднения у авторов работы¹⁵¹ и в работе не приводится.

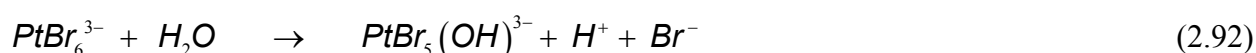
При проведении импульсного радиолиза PtBr_4^{2-} в насыщенных N_2O растворах с добавлением 0.1 М KBr сразу после электронного импульса наблюдалась полоса с максимумом на 360 нм (очевидно, принадлежащая $\text{Br}_2^{\cdot-}$), которая в течение 40 мкс трансформировалась в полосу с максимумом на длине волны 310 нм. Частицей, ответственной за это поглощение (назовем ее интермедиатом С), может быть только комплекс платины, поскольку в отсутствие платины он не возникает. Авторы работы¹⁵¹ интерпретировали интермедиат С как комплекс PtBr_4^- , возникающий в реакции



Коэффициенты экстинкции и константа скорости образования этого интермедиата трехвалентной платины равны соответственно $\epsilon^{310} = (6480 \pm 500) \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и $k_{2.90} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. В такой интерпретации полоса с максимумом на 420 нм не может принадлежать комплексу PtBr_4^- .

В экспериментах по восстановлению комплекса PtBr_6^{2-} акватированным электроном и атомом водорода авторами¹⁵¹ было обнаружено образование полосы с максимумом области 530-540 нм сразу после электронного импульса (интермедиат D). В течение 40 мкс эта полоса трансформировалась в полосу с максимумом на 440 нм

(интермедиат Е). Спектры интермедиатов D и Е практически совпадают со спектрами интермедиатов А и В, полученными при окислении PtBr_4^{2-} гидроксильным радикалом. Интермедиат С, подобно интермедиату В, стабилен во временной шкале радиационно-химического эксперимента (несколько десятков микросекунд). Более того, коэффициенты молярного поглощения интермедиатов D и Е, определенные по суммарному радиационному выходу акватированных электронов и атомов водорода, в пределах экспериментальной точности совпадают с коэффициентами молярного поглощения интермедиатов А и В. Тем не менее, в интерпретации авторов¹⁵¹ интермедиаты А и С и, соответственно, В и D, различны. Интермедиат D интерпретирован как комплекс PtBr_6^{3-} , а интермедиат Е – как комплекс $\text{PtBr}_5(\text{OH})^{3-}$. Реакции образования и гибели PtBr_6^{3-} описываются уравнениями



Константы скорости равны $k_{2.91} = (3.3 \pm 0.5) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и $k_{2.92} = (3.8 \pm 0.6) \times 10^4 \text{ c}^{-1}$. Отличие k_{15} от константы скорости трансформации интермедиата А в интермедиат В является аргументом в пользу того, что в экспериментах по окислению PtBr_4^{2-} и восстановлению PtBr_6^{2-} действительно наблюдались разные частицы.

Вся информация о промежуточных комплексах Pt(III), возникающих в экспериментах по импульсному радиолизу PtBr_6^{2-} , приведена в Табл. 2.16.

Таблица 2.16 Промежуточные комплексы Pt(III), возникающие в экспериментах по импульсному радиолизу водных растворов комплекса PtBr_6^{2-} (по данным¹⁵¹).

Интермедиат	λ_{max} , нм	ϵ_{max} , $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Интерпретация	Примечание
А	530	1400 ± 200	$\text{PtBr}_4(\text{OH})^{2-}$	$k_{\text{A} \rightarrow \text{B}} = (1.1 \pm 0.1) \times 10^5 \text{ c}^{-1}$
В	420	—	—	
С	310	6500 ± 500	PtBr_4^-	
D	530	1400 ± 200	PtBr_6^{3-}	$k_{\text{D} \rightarrow \text{E}} = (3.8 \pm 0.8) \times 10^4 \text{ c}^{-1}$
Е	420		$\text{PtBr}_5(\text{OH})^{3-}$	

Резюмируя данные,¹⁵¹ отметим, что, несмотря на очевидную неполноту интерпретации (отсутствие отнесения интермедиата В), эта работа показывает, что в радиационно-химическом эксперименте образуются различные типы комплексов Pt(III) с бромидными лигандами, имеющие существенное поглощение в видимой области от 10 мкс до > 100 мкс.

2.7. Структура, химические свойства и фотохимия хлоридных комплексов иридия

2.7.1. Структура и электронные спектры поглощения комплексов иридия

Комплекс IrCl_6^{2-}

Комплекс IrCl_6^{2-} с электронной конфигурацией $5d^5$ является комплексом сильного поля (низкоспиновым).¹⁵² Он имеет октаэдрическое строение (группа симметрии O_h) с длиной связи Ir—Cl 2.47 Å.¹⁵³ Комплекс длительное время (несколько суток) остается стабильным в водных растворах без добавления свободных хлорид-ионов.

Электронный спектр поглощения IrCl_6^{2-} содержит полосы переноса заряда лиганд – металл (LMCT) в УФ и видимой области и d-d полосы (Рис. 2.5). Спектр был интерпретирован Йоргенсеном в рамках теории поля лигандов^{138,154,113,155}, Табл. 2.17.

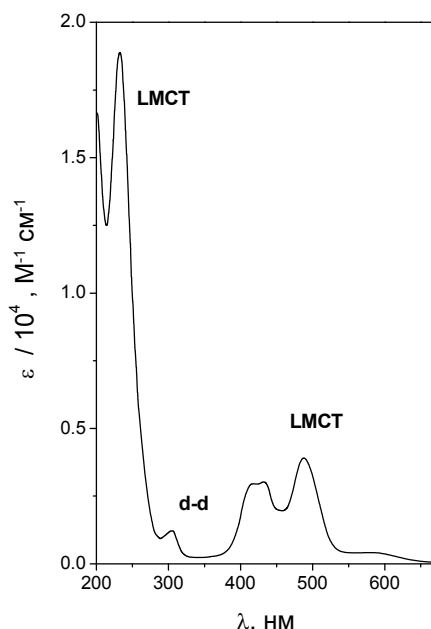


Рисунок 2.5. Электронный спектр поглощения комплекса IrCl_6^{2-} в воде. Температура 295 К.

Необходимо отметить, что в работах Йоргенсена для классификации энергетических уровней в комплексах с октаэдрической симметрией применяется редко используемая в современной литературе классификация Бете.¹⁵⁶ Связь между классификацией Бете (γ_i) и общеупотребительными в настоящее время обозначениями Малликена¹³⁸ приведена в Табл. 2.1.18. К обозначению уровня в классификации Малликена добавляется информация о четности состояния (например, a_{1g} или t_{2u}).

Упрощенная схема энергетических уровней и электронных переходов для комплекса IrCl_6^{2-} представлена на Рис. 2.6. Интерпретация схемы уровней, поясняющая Рис. 2.6., согласно Йоргенсену¹³⁸, выглядит следующим образом. В октаэдрическом комплексе ML_6 катион металла находится в поле лигандов симметрии O_h . Пять вырожденных d-орбиталей Ir(IV) в октаэдрическом комплексе формируют две эквивалентных орбитали с симметрией e_g и три эквивалентных орбитали с симметрией t_{2g} . Поле лигандов, действующее на лиганд L, имеет симметрию C_{4v} , которая может быть хорошо аппроксимирована линейной симметрией без центра инверсии $C_{\infty v}$. Описание такой системы отличается от общеизвестного описания сферически симметричной задачи тем, что квантовые числа L (орбитальный момент системы), J (полный момент системы) и l (орбитальный момент отдельно взятого электрона) меняются на квантовые числа Λ , Ω и λ соответственно. Квантовое число j (полный момент одного электрона) меняется на квантовое число $\omega = \lambda \pm 1/2$. При рассмотрении в рамках схемы Рассел-Саундерса внешняя p-оболочка лиганда (например, иона галогена), на которой находились 6 электронов, делится на подоболочки из двух σ -электронов ($\lambda = 0$) и четырех π -электронов ($\lambda = 1$). Таким образом, для шести лигандов имеем 12 σ -электронов и 24 π -электрона. В поле с симметрией O_h σ -оболочка расщепляется на уровни a_{1g} , e_g и t_{1u} . π -оболочка расщепляется на уровни t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} и t_{2u} .

Таблица 2.17. ЭСП комплекса IrCl_6^{2-} в водном растворе (по данным¹³⁸).

Тип перехода	λ_{max} , нм	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
LMCT, $\pi \rightarrow t_{2g}$ I	590	410
$\pi \rightarrow t_{2g}$ II	487	3950
$\pi \rightarrow t_{2g}$ IIIa	434	2560
$\pi \rightarrow t_{2g}$ IIIb	410	2410
LMCT, $\pi \rightarrow e_g^*$	232	21600
d-d, $t_{2g} \rightarrow e_g^*$	360	300
$t_{2g} \rightarrow e_g^*$	306	1170

Таблица 2.18. Связь классификаций электронных уровней энергии в комплексах с группой симметрии O_h по Бете и Малликену.¹³⁸

Размерность представления	Классификация Бете	Классификация Малликена
1	γ_1	a_1
	γ_2	a_2
2	γ_3	e
3	γ_4	t_1
	γ_5	t_2

В результате такого рассмотрения становится ясно, что для гексагалогенидных комплексов переходных металлов возможны четыре типа LMCT-переходов: $\pi \rightarrow d(t_{2g})$, $\pi \rightarrow d(e_g^*)$, $\sigma \rightarrow d(t_{2g})$, $\sigma \rightarrow d(e_g^*)$. Для низкоспиновой конфигурации d^5 картина переходов выглядит весьма просто. Суб-оболочка симметрии t_g комплекса имеет одну дырку, поэтому конфигурация $d(t_{2g})^5$ порождает ровно один терм – дублетный терм ${}^2T_{2g}$, соответствующий основному состоянию комплекса IrCl_6^{2-} . Возбуждение комплекса в области, например, перехода $\pi(t_{2u}) \rightarrow d(t_{2g})$, разрешенного по правилам Лапорта,¹⁵⁴ приводит к перемещению дырки из суб-оболочки t_{2g} катиона металла в область групповой молекулярной орбитали лигандов $\pi(t_{2u})$. При этом, как и в основном состоянии, образуется ровно один возбужденный терм ${}^2T_{2u}$.

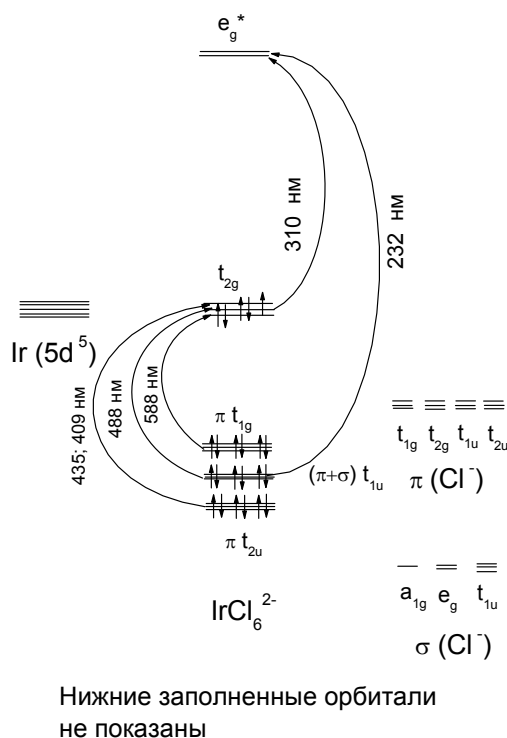


Рисунок 2.6. Примерная структура молекулярных орбиталей и электронных переходов для комплекса IrCl_6^{2-} согласно.¹³⁸

В спектре поглощения IrCl_6^{2-} (Рис. 2.5) обращает на себя внимание большая величина коэффициентов экстинкции запрещенных d-d переходов в области 300-370 нм. Это обусловлено сильным спин-орбитальным взаимодействием для иона иридия, которое частично снимает запрет на соответствующие переходы. Заметим, что наличие характеристических полос поглощения в видимой области позволяет легко идентифицировать комплекс IrCl_6^{2-} и следить за его концентрацией, что особенно существенно в импульсных фотохимических экспериментах.

Приведенная выше интерпретация спектра поглощения комплекса IrCl_6^{2-} , основанная на теории поля лигандов, как правило является вполне достаточной для объяснения механизмов фотохимических реакций. Далее мы увидим, что для количественного описания результатов фемтосекундных экспериментов может понадобиться более подробное описание, учитывающее релятивистские эффекты (спин-орбитальное взаимодействие). Релятивистские расчеты для IrCl_6^{2-} были проведены в работах.^{157,118} В рамках релятивистского приближения в поле симметрии группы O_h существуют двумерные и четырехмерные представления, обозначаемые буквами e и u (аналогом такого описания для поля сферической симметрии являются полные моменты $j = 1/2$ и $j = 3/2$). Структура энергетических уровней для комплекса IrCl_6^{2-} , соответствующая нерелятивистскому и релятивистскому приближениям, приведена на Рис. 2.7.

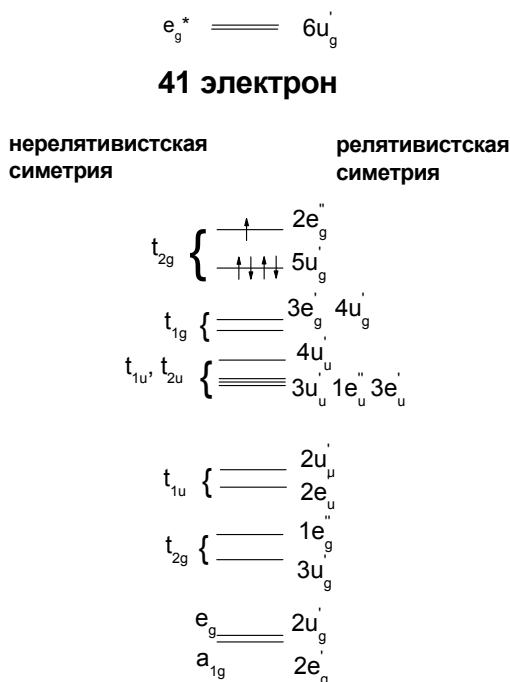


Рисунок 2.7. Примерная структура молекулярных орбиталей для комплекса IrCl_6^{2-} согласно¹³⁸ (нерелятивистское приближение, левая сторона) и¹⁵⁷ (релятивистское приближение, правая сторона). Электроны заполненных орбиталей, лежащих ниже $5u_g'$, не показаны.

Комплекс IrCl_6^{3-}

IrCl_6^{3-} является низкоспиновым комплексом с электронной конфигурацией $5d^6$. Электронный спектр поглощения (табл. 2.19) изучен в^{138,158}. Полосы переноса заряда лежат в далекой УФ области, в видимой области спектра имеются только малоинтенсивные d-d полосы.

Таблица 2.19. Электронный спектр поглощения комплекса IrCl_6^{3-} в водном растворе (по данным^{138,158}).

Тип перехода	λ_{max} , нм	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
LMCT, $\pi - \gamma_3$	206	28000
d-d	360	70
d-d	430	90

Акватированные хлоридные комплексы Ir(IV) и Ir(III)

Акватация комплексов иридия(IV) приводит к изменениям длинноволновой полосы переноса заряда, но поглощение в видимой области спектра остается достаточно большим. Акватированные комплексы иридия(III), подобно IrCl_6^{3-} , имеют в видимой области лишь слабые d-d полосы. Литературные данные приведены в Табл. 2.20.

Таблица 2.20. Электронные спектры поглощения акватированных хлоридных комплексов Ir(IV) и Ir(III) в водных растворах.

Валентность	Комплекс	λ_{max} , нм	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Ссылка
IV	$\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$	450 360	3320 a	60 159
IV	<i>trans</i> - $\text{Ir}(\text{OH}_2)\text{Cl}_4$	350 445 535	1090 2900 1310	160 160, ¹⁶¹ 160
IV	<i>cis</i> - $\text{Ir}(\text{OH}_2)\text{Cl}_4$	390 (плечо) 445 535	700 2790 1290	160
IV	$1,2,6\text{-Ir}(\text{OH}_2)_3\text{Cl}_3^+$	320 375 510	a 1700 1400	162 160,162 160
IV	$1,2,3\text{-Ir}(\text{OH}_2)_3\text{Cl}_3^+$	375 512	1900 1750	160
III	$\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$	345 400	~100 ~100	160
III	<i>trans</i> - $\text{Ir}(\text{OH}_2)\text{Cl}_4^-$	333 392	115 103	160
III	<i>cis</i> - $\text{Ir}(\text{OH}_2)\text{Cl}_4^-$	332 393	120 93	160
III	$1,2,6\text{-Ir}(\text{OH}_2)_3\text{Cl}_3$	320 378	99 92	160
III	$1,2,3\text{-Ir}(\text{OH}_2)_3\text{Cl}_3$	320 380	118 95.5	160

a - не приведен коэффициент экстинкции

Гидроксокомплексы Ir(IV) , Ir(V) и Ir(VI)

В дальнейшем при рассмотрении первичных процессов в фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} будет показано, что в некоторых случаях из кинетических данных следует необходимость рассматривать процесс окисления Ir(IV) до Ir(V) . В литературе известно лишь небольшое количество соединений иридия в высших степенях окисления (V и VI).^{162,163} В работах^{164,165} электрохимическим окислением гидроксокомплекса Ir(IV)

получены гидроксокомплексы Ir(V) и Ir(VI). В работе¹⁶⁵ приведены спектры поглощения этих комплексов и дана их интерпретация на основе теории поля лигандов. Соответствующая информация содержится в Табл. 2.21.

Гидроксокомплексы Ir(V) и Ir(VI) в щелочных растворах неустойчивы и восстанавливаются с характерными временами 10 мин (Ir(VI) → Ir(V)) и 2 ч (Ir(V) → Ir(VI)).¹⁶⁵

Таблица 2.21. Электронные спектры поглощения гидроксокомплексов Ir(IV), Ir(V) и Ir(VI) в щелочных (3 М NaOH) водных растворах (по данным¹⁶⁵).

Валентность	Комплекс	λ_{max} , нм	ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹	Электронный переход
IV	Ir(OH) ₆ ²⁻	278	1500	$t_{2u} \rightarrow t_{2g}$
		314	2800	$t_{1u} \rightarrow t_{2g}$
		355	400	$t_{1g} \rightarrow t_{2g}$
		382	100	$t_{2g} \rightarrow e_g$
V	Ir(OH) ₆ ⁻	276	1800	$t_{2u} \rightarrow t_{2g}$
		320	2800	$t_{1u} \rightarrow t_{2g}$
		364	1600	$t_{1g} \rightarrow t_{2g}$
		406	320	$t_{2g} \rightarrow e_g$
VI	Ir(OH) ₆	256	3700	$t_{2u} \rightarrow t_{2g}$
		306	5400	$t_{1u} \rightarrow t_{2g}$
		364	800	$t_{1g} \rightarrow t_{2g}$
		408	450	$t_{2g} \rightarrow e_g$

2.7.2. Химические свойства комплекса IrCl₆²⁻

2.7.2.1. Комплекс IrCl₆²⁻ как окислитель

Таблица 2.22. Константы скорости некоторых реакций окисления стабильных частиц комплексом IrCl₆²⁻ в водных растворах при 298 К.

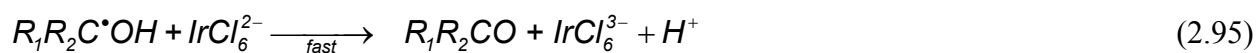
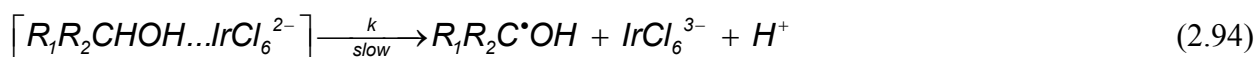
Реагент	k , М ⁻¹ с ⁻¹	Ссылка
S ₂ O ₃ ²⁻	$(1.74 \pm 0.01) \times 10^2$	166
I ⁻	$(4.09 \pm 0.05) \times 10^2$	168
SCN ⁻	$(4.55 \pm 0.31) \times 10^{-3}$	168
N ₃ ⁻	$(1.06 \pm 0.02) \times 10^{-1}$	168
NO ₂ ⁻	9.8 ± 0.1	168
SO ₃ ²⁻	$(5.6 \pm 0.1) \times 10^4$	168
N ₂ H ₄	2.4×10^{-3}	167

Комплекс IrCl₆²⁻ интенсивно исследуется как окисляющий реагент в реакциях с ионами, органическими и органометаллическими соединениями. Окислительно-восстановительный потенциал для полуреакции IrCl₆³⁻ = IrCl₆²⁻ + e⁻ равен -0.892 В,¹⁶⁸ т.е. комплекс является достаточно сильным окислителем. В Табл. 2.22 приведены некоторые

значения констант окислительно-восстановительных реакций с его участием. Важные для дальнейшего изложения работы по окислению спиртов выделены в специальный раздел.

2.7.2.2. Окисление спиртов комплексом IrCl_6^{2-}

В работе¹⁶⁹ изучалась кинетика окисления спиртов комплексом IrCl_6^{2-} в водных растворах. Использовался спектрофотометрический метод, регистрация велась по исчезновению полос поглощения IrCl_6^{2-} и проводился анализ продуктов реакции (альдегидов). Обнаружено, что реакция имеет первый порядок по IrCl_6^{2-} и менее чем первый - по спиртам. Ионы H^+ ингибируют реакцию. Предложен механизм реакции, включающий образование промежуточного комплекса Ir(IV) с молекулой спирта, в котором возможен перенос электрона на ион иридия.



В рамках этой схемы скорость брутто-реакции исчезновения IrCl_6^{2-} определяется уравнением (2.96) (в работе¹⁶⁹ пропущен коэффициент 2, который возникает при условии, что все радикалы исчезают в реакции (2.92)):

$$-\frac{d[\text{IrCl}_6^{2-}]}{dt} = 2 \frac{kK[\text{ROH}][\text{IrCl}_6^{2-}]}{1 + K[\text{ROH}]} \quad (2.96)$$

Характерные кинетические параметры реакции IrCl_6^{2-} со спиртами приведены в табл. 2.23.

Таблица 2.23. Наблюдаемая скорость окисления спиртов комплексом IrCl_6^{2-} в водных растворах по данным¹⁶⁹. $[\text{IrCl}_6^{2-}] = 1.18 \times 10^{-4}$ М.

рН	Метанол			Этанол			Изопропанол		
	t, °C	Конц. Моль	$k \times 10^4 \text{c}^{-1}$	t, °C	Конц. Моль	$k \times 10^4 \text{c}^{-1}$	t, °C	Конц. Моль	$k \times 10^4 \text{c}^{-1}$
3.42	35	0.6	0.89	30	0.24	0.89	30	0.6	0.52
3.72			1.20			1.63			0.76
4.05			1.87			2.71			1.09
4.27			2.27			4.30			1.53
4.45			3.02			4.68			2.06
4.63			3.64			7.19			2.48

В работе приводятся также графики температурных зависимостей константы скорости k лимитирующей стадии (2.94) и константы равновесия K обратимой реакции (2.93), позволяющие по формуле (2.96) рассчитать наблюдаемую скорость реакции.

Отметим, что механизм термической реакции (2.93-2.95) формально совпадает с механизмом фотохимической реакции восстановления центрального иона путем переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный комплекс.

2.7.2.3. Импульсный радиолиз водных растворов комплексов IrCl_6^{2-} и IrCl_6^{3-}

Импульсный радиолиз водных растворов комплекса IrCl_6^{2-} изучался в работах.^{170,171,172,173,174,175} Броцкевичем¹⁷¹ показано, что в растворе, насыщенном азотом, происходит восстановление исходного комплекса до IrCl_6^{3-} . При добавлении в раствор спирта RH (изобутанола) выход восстановления увеличивается. Предложена схема радиолиза:



Измеренные константы скоростей быстрых реакций с участием иридиевых комплексов приведены в Табл. 2.24.

При радиолизе IrCl_6^{3-} в образце, насыщенном N_2 , образуется IrCl_6^{2-} в реакции исходного комплекса с $\bullet\text{OH}$ радикалом



Значения константы скорости реакции (2.100), полученные в разных работах, довольно сильно отличаются друг от друга. Константа измерялась не напрямую, а по конкуренции с другой известной реакцией гидроксильного радикала: с ионом CO_3^{2-} в работе¹⁷⁵ и с трет-бутильным спиртовым радикалом в работе¹⁷¹, и возможное образование комплекса иона иридия с молекулой спирта (реакция 2.93) является источником ошибок. Поэтому измеренное в работе¹⁷⁵ меньшее значение ($4.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), представляется предпочтительным.

При добавлении в раствор 2-бутанола комплекс IrCl_6^{2-} не образуется, но возникает новое поглощение с максимумом на 280 нм и коэффициентом экстинкции $1700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Это поглощение приписано в работе¹⁷¹ комплексу двухвалентного иридия - IrCl_6^{4-} . Предполагается следующий механизм радиолиза:



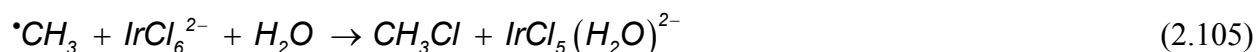
Роль спирта в образовании полосы с максимумом на 280 нм, по мнению Броцкевича, заключается в том, что он, перехватывая гидроксильные радикалы, ингибирует образование комплекса $IrCl_6^{2-}$, также имеющего поглощение в этой области с $\varepsilon \approx 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Аналогичная полоса в области 280 нм была зарегистрирована в работе¹⁷³ при импульсном радиолизе комплекса $IrCl_6^{3-}$ в присутствии 2-пропанола и тоже проинтерпретирована (со ссылкой на данные¹⁷¹) как комплекс иридия(II). В более поздней работе по импульсному радиолизу растворов $IrCl_6^{3-}$ ¹⁷⁶ не было сделано попытки зарегистрировать это промежуточное поглощение. Константы скорости реакций комплекса $IrCl_6^{4-}$ измерялись в этой работе по изменению поглощения сольватированного электрона (реакция 2.101) и иона $IrCl_6^{2-}$ (реакция 2.104).

Таблица 2.24. Константы скорости быстрых реакций комплексов иридия с акватированным электроном и неорганическими радикалами, измеренные методом импульсного радиолиза.

№	Реакция	$k, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Ссылка
1.54	$IrCl_6^{2-} + e^-_{aq} \rightarrow IrCl_6^{3-}$	9.3×10^9	170
		$(9.6 \pm 0.8) \times 10^9$	171
1.58	$IrCl_6^{3-} + e^-_{aq} \rightarrow IrCl_6^{4-}$	$(6.4 \pm 0.4) \times 10^9$	171
		3×10^9	170
		6.1×10^9	175
1.55	$IrCl_6^{2-} + H^\bullet \rightarrow IrCl_6^{3-}$	9.2×10^9	171
1.59	$IrCl_6^{3-} + H^\bullet \rightarrow IrCl_6^{4-}$	6×10^9	175
1.57	$IrCl_6^{3-} + \bullet OH \rightarrow IrCl_6^{2-} + OH^-$	$(8.9 \pm 0.1) \times 10^9$	171
		4.7×10^9	175
		1.3×10^{10}	174
1.62	$IrCl_6^{4-} + IrCl_6^{4-} \rightarrow IrCl_6^{3-} + IrCl_6^{5-}$	$(3.3 \pm 0.4) \times 10^9 (2k)$	171
1.63	$IrCl_6^{2-} + IrCl_6^{4-} \rightarrow IrCl_6^{3-} + IrCl_6^{3-}$	6×10^8	175
1.64	$IrCl_6^{2-} + O_2^{\bullet -} \rightarrow IrCl_6^{3-} + O_2$	1×10^7	175
1.65	$IrCl_6^{2-} + HO_2^\bullet \rightarrow IrCl_6^{3-} + O_2 + H^+$	6.5×10^8	175

Как будет показано ниже, полоса с максимумом на 280 нм скорее всего принадлежит другой частице - слабо связанному комплексу между ионом $IrCl_6^{3-}$ и спиртовым радикалом.

В работе¹⁷⁶ методом импульсного радиолиза исследованы реакции IrCl_6^{2-} с органическими радикалами в водных растворах. Химический анализ продуктов радиолиза (анализировались как органические продукты, так и состав координационной сферы) комплексов трехвалентного иридия методом хлорного окисления (п. 2.7.3.1) позволил установить механизм реакций. Оказалось, что алкильные радикалы переносят атом хлора из координационной сферы IrCl_6^{2-} (пример - реакция 2.105), аналогичным образом реагируют карбонил- или хлоро-замещенные алкильные радикалы.



Радикалы вида $>\text{C}\cdot\text{OR}$, где R = H или алкил, реагируют с образованием комплекса IrCl_6^{3-} (Уравнение 2.95). Константы скорости соответствующих реакций приведены в Табл. 2.25. Большинство величин констант скорости близки к диффузионному пределу.

Таблица 2.25. Константы скорости реакций IrCl_6^{2-} с органическими радикалами (k), измеренные методом импульсного радиолиза. Данные работы.¹⁷⁶

Радикал	$k \times 10^{-9}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Радикал	$k \times 10^{-9}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\cdot\text{CH}_3$	1.15	$\cdot\text{CH}_3\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$	5.7
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.1	$\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.4
$\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3.6	$\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	0.42
$\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3.8	$\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	0.46
$\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	1	$\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	0.11
$\cdot\text{CHCl}_2$	0.5	$\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CHON}$	2.3
$\cdot\text{CCl}_3$	0.028	$\cdot\text{O}_2\text{CC}\cdot\text{CHON}$	2.0
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1	$\cdot\text{O}_2\text{CC}\cdot\text{CHO}$	1.8
$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	6.0	$\cdot\text{CO}_2^-$	1.7
$\cdot\text{CH}_3\text{CHON}$	4.5	$\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$	1.7
$(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CON}$	4.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	4
$\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$	6.5		

2.7.3. Фотохимия комплексов IrCl_6^{2-} и IrCl_6^{3-}

2.7.3.1. Фотолиз комплекса IrCl_6^{2-} в воде и водно-кислотных смесях

Обзор ранних (до 1975 года) работ по фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} , в которых получены основные результаты по стационарному фотолизу, содержится в работах.^{3,149} Фотохимия иона IrCl_6^{2-} в водных растворах представляет собой комбинацию фотосольватации и фотовосстановления, причем квантовые выходы этих процессов зависят от длины волны возбуждающего света. В первой систематической работе¹⁷⁷ утверждалось, что при облучении как в области коротковолновой полосы переноса заряда (254 нм), так и в области d-d полос (360 нм) происходит только реакция фотоакватации



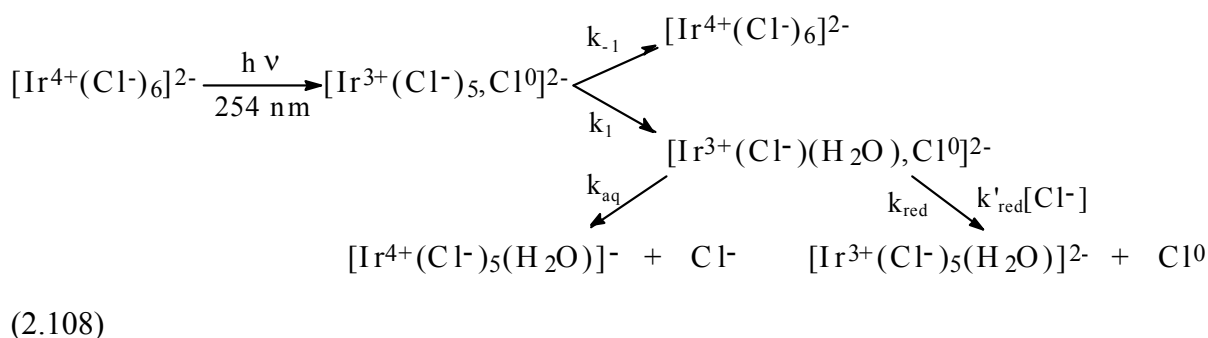
Согласно,¹⁷⁷ наблюдалось синхронное исчезновение по первому порядку полосы поглощения IrCl_6^{2-} с максимумом на 495 нм и возникновение поглощения на 358 нм, соответствующего комплексу $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. Спектры продуктов фотолиза оказались идентичными при проведении процесса в воде и в растворах HCl (концентрация не указана). Скорость фотолиза замедлялась при увеличении концентрации кислоты. Поскольку ни количественные данные, ни экспериментальные спектры в работе¹⁷⁷ не приводятся, комментировать ее сложно. Похоже, что единственным воспроизводимым фактом, приведенным в работе,¹⁷⁷ является отсутствие фотохимической активности видимых полос переноса заряда IrCl_6^{2-} .

Ошибочность работы¹⁷⁷ была продемонстрирована Бальзани с соавторами в работе⁵⁵ (результаты этой работы использованы в монографии³). Работа⁵⁵ выполнена стационарным методом. При этом наряду с обычным анализом спектров поглощения, использовался химический метод анализа состава первой координационной сферы комплексов иридия(III). Он основан на том, что комплексы трехвалентного иридия легко окисляются молекулярным хлором в 4-валентное состояние без изменения состава первой координационной сферы¹⁵⁹. Спектр же комплексов иридия(IV) имеет характерный вид.

Основным результатом работы,⁵⁵ в отличие от,¹⁷⁷ является обнаружение параллельных фотопроцессов акватации и восстановления, причем характер изменений зависит как от концентрации HCl в растворе, так и от длины волны возбуждающего света. Подробно рассмотрен механизм фотолиза в области 254 нм. Показано, что, наряду с $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, образуется комплекс трехвалентного иридия - $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$, который может возникнуть в процессе



Квантовый выход (при 5×10^{-4} М IrCl_6^{2-} и 2.5 М HClO_4) оказался равным 2.5×10^{-2} для фотоаквации и 4.5×10^{-3} для фотовосстановления. При добавлении 1.2 М HCl суммарный квантовый выход практически не изменился, однако изменилось соотношение реакций аквации и восстановления: новые значения составили $\varphi_{\text{aq}} = 8 \times 10^{-3}$ и $\varphi_{\text{redox}} = 2.2 \times 10^{-2}$. Предложена схема фотопроцессов, в целом соответствующая модели радикальных пар Адамсона (см. п. 2.2.).



Частица $[\text{Ir}^{3+}(\text{Cl}^-)_5, \text{Cl}^0]^{2-}$ представляется авторами работы⁵⁵ как комплекс, в котором атом хлора уже практически не связан с центральным ионом, но еще находится в клетке растворителя. Координирование молекулы воды по шестому месту приводит к образованию второго промежуточного комплекса - $[\text{Ir}^{3+}(\text{Cl}^-)_5(\text{H}_2\text{O}), \text{Cl}^0]^{2-}$. Наличие двух интермедиатов позволяет объяснить изменение соотношения продуктов восстановления и аквации в зависимости от концентрации Cl^- при сохранении суммарного квантового выхода. В самом деле, для квантового выхода в схеме (2.108) имеем:

$$\varphi_{\text{tot}} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \quad (2.109)$$

$$\varphi_{\text{aq}} = \varphi_{\text{tot}} \times \frac{k_{\text{aq}}}{k_{\text{aq}} + k_{\text{red}} + k'_{\text{red}}[\text{Cl}^-]} \quad (2.110)$$

$$\varphi_{\text{red}} = \varphi_{\text{tot}} \times \frac{k_{\text{red}} + k'_{\text{red}}[\text{Cl}^-]}{k_{\text{aq}} + k_{\text{red}} + k'_{\text{red}}[\text{Cl}^-]} \quad (2.111)$$

Из этих формул легко видеть, что $\varphi_{\text{tot}} = \text{const}$ и $\frac{\varphi_{\text{red}}}{\varphi_{\text{aq}}} = \frac{k_{\text{red}}}{k_{\text{aq}}} + \frac{k'_{\text{red}}}{k_{\text{aq}}}[\text{Cl}^-]$. Из эксперимента получено $\frac{k'_{\text{red}}}{k_{\text{aq}}} = 2 \text{ M}^{-1}$ и $\frac{k_{\text{red}}}{k_{\text{aq}}} = 0.22$.

Облучение в области d-d полос, согласно⁵⁵ приводит к другой схеме фотопроцессов. При отсутствии свободных хлорид-ионов наблюдается только фотоаквация ($\varphi_{\text{aq}} = 1 \times 10^{-2}$, $\lambda_{\text{ex}} = 313 \text{ нм}$ и $\varphi_{\text{aq}} = 1 \times 10^{-3}$ при $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ нм}$), а в присутствии

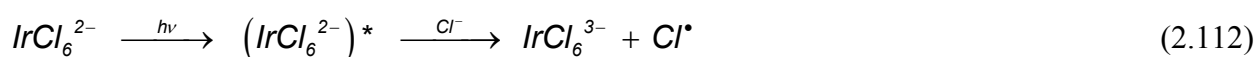
1.2 М Cl^- единственным фотопродуктом становится комплекс IrCl_6^{3-} ($\phi_{\text{red}} = 2 \times 10^{-2}$, $\lambda_{\text{ex}} = 313$ нм и $\phi_{\text{red}} = 5 \times 10^{-3}$ при $\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм соответственно). Механизм формирования IrCl_6^{3-} в работе⁶⁰ не обсуждается.

Таблица 2.26. Зависимость квантового выхода фотолиза комплекса IrCl_6^{2-} в 6 М водном растворе HCl от длины волны возбуждения (по данным¹⁷⁸).

λ , нм	254	313	366	420	488
ϕ	0.128	0.107	0.090	0.016	0.004

Объяснение возникновения комплекса IrCl_6^{3-} содержится в работе,¹⁷⁸ где изучался фотолиз IrCl_6^{2-} в присутствии 6 М HCl . Фотоакватация авторами¹⁷⁸ вообще не была обнаружена, а квантовый выход образования IrCl_6^{3-} сильно зависел от длины волны возбуждающего света (табл. 2.26). При этом одним из конечных продуктов фотолиза согласно¹⁷⁸ является молекулярный хлор.

Предлагаемый в работе¹⁷⁸ механизм фотолиза представляет собой перенос электрона с внешнесферного иона Cl^- на возбужденный светом комплекс



Дальнейшая схема реакций (2.113-2.116), написанная авторами¹⁷⁸, не дает верного описания происходящих термических процессов.



Очевидно, что в условиях работы¹⁷⁸ (6 М HCl) реакция образования молекулярного хлора (2.113) не может конкурировать с реакцией образования дигалоидного анион-радикала (2.114). Однако учет реакции диспропорционирования (2.117) и равновесий в системе $\text{Cl}_2 - \text{Cl}_3^- - \text{HOCl} - \text{Cl}^-$ (2.118, 2.119) показывает, что в системе действительно выделяется молекулярный хлор.



Константы равновесия реакций 2.1.8 и 2.1.9 равны соответственно

$$K_1 = \frac{[HOCl][Cl^-][H^+]}{[Cl_2(aq.)]} = 3.35 \times 10^{-4} M^2 \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[Cl_3^-]}{[Cl_2(aq.)][Cl^-]} = 0.19 M^{-1}.^{179}$$

В условиях работы¹⁷⁸ содержание в растворе хлорноватистой кислоты пренебрежимо мало, а значения равновесных концентраций молекулярного хлора и аниона Cl_3^- близки.

Для согласования результатов работ⁵⁵ и¹⁷⁸ в схему (1.64) нужно включить еще процесс (2.112), приводящий к зависимости суммарного квантового выхода от концентрации Cl^- . Получившийся механизм будет внутренне непротиворечив с точки зрения экспериментов по стационарному фотолизу. Однако, как было видно на примере комплекса $PtCl_6^{2-}$, стационарные эксперименты могут давать сильно упрощенную картину происходящих процессов.

2.7.3.2. Фотолиз комплекса $IrCl_6^{3-}$ в воде и водно-кислотных смесях

Как было показано выше, фотолиз комплекса $IrCl_6^{2-}$ в растворах концентрированной соляной кислоты приводит к восстановлению иридия до трехвалентного состояния и выделению молекулярного хлора.¹⁷⁸ Фотолиз же комплекса $IrCl_6^{3-}$ в тех же условиях приводит к образованию $IrCl_6^{2-}$ и молекулярного водорода (работа¹⁷⁸, стационарный эксперимент). Квантовый выход фотоокисления сильно зависит от длины волны возбуждения и pH среды. Фотолиз в области d-d полос практически отсутствует ($\phi_{ox} \sim 10^{-4}$ при $\lambda_{ex} = 313$ нм и $\phi_{red} = 0$ при $\lambda_{ex} = 365$ нм). Квантовые выходы для облучения в области коротковолновой полосы переноса заряда приведены в Табл. 2.27.

Таблица 2.27. Зависимость квантового выхода фотолиза комплекса $IrCl_6^{3-}$ (254 нм) в водном растворе от концентрации HCl (по данным¹⁷⁸).

[HCl], M	1	2	4	6	9	12
Φ	0.006	0.009	0.009	0.04	0.13	0.28

Предполагается, что реакционным интермедиатом является возбужденное состояние протонированной формы с внутримолекулярным переносом заряда на ион металла.





Таким образом, система $IrCl_6^{2-}$ - $IrCl_6^{3-}$ - HCl может быть использована в качестве фотолитического источника молекулярного водорода и хлора.

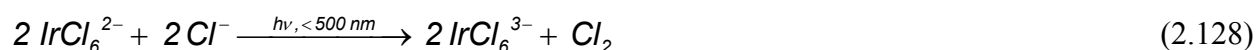
Имеются данные о том, что комплекс $IrCl_6^{3-}$ фотоактивен не только в кислых растворах, но и при значениях pH, близких к нейтральному, однако механизм фотолиза кардинально меняется. Облучение водных растворов $IrCl_6^{3-}$ в области 254 нм (длинноволновый край LMCT полосы с максимумом на 206 нм) приводит к фотоионизации.¹⁸⁰ В эксперименте по ламповому импульсному фотолизу был зарегистрирован акватированный электрон.¹⁸⁰ В экспериментах по стационарному фотолизу $IrCl_6^{3-}$ в присутствии N_2O авторы¹⁸⁰ оценили квантовый выход молекулярного азота, равный квантовому выходу акватированного электрона, величиной 0.03. Схема процессов описывается уравнениями (2.126 – 2.127).



2.7.3.3. Комбинированная фотолитическая-электролитическая технология получения водорода и хлора из соляной кислоты с использованием гексахлороиридатов (III) и (IV)

Гута с сотр.^{181,182} предложили использовать смесь комплексов $IrCl_6^{2-}/IrCl_6^{3-}$ в системе получения водорода и хлора из соляной кислоты. Описанная в работе¹⁸¹ экспериментальная установка представляет собой комбинацию фотохимического реактора и электролитической ячейки. В качестве электролита использовалась 6 М HCl. Фотолиз проводился с помощью концентратора солнечного света ($\lambda < 320$ нм).

Как было показано выше, гексахлороиридат (IV) в присутствии хлорид-ионов подвергается фотовосстановлению с образованием молекулярного хлора. Опуская детали, описанные в п. 2.7.3.1., интегральное уравнение реакции можно записать в виде



Далее в ходе электролитического процесса ион H_3O^{+} восстанавливался на катоде до молекулярного водорода, а комплекс $IrCl_6^{3-}$ окислялся на аноде до исходного комплекса $IrCl_6^{2-}$:

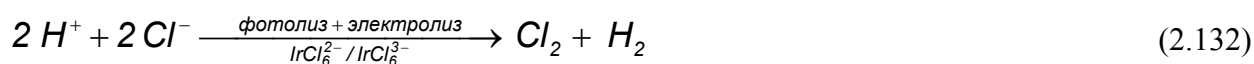




Уравнение результирующей электрохимической реакции имеет вид



Таким образом, результатом комбинированного фотохимически-электрохимического процесса является разложение соляной кислоты



Существенным фактором является то, что комбинированный процесс (2.132) протекает при более низком напряжении на электродах электролитической ячейки, чем необходимо для электролиза соляной кислоты. Для повышения квантового выхода фотохимической стадии (2.128) необходимо удалять из растворов излишний хлор посредством продувки инертным газом (эта процедура препятствует реокислению IrCl_6^{3-} молекулярным хлором). Квантовый выход образования молекулярного хлора растет при увеличении концентрации исходного комплекса IrCl_6^{2-} , а также при добавлении в раствор больших концентраций хлорида натрия. Максимальные значения квантовых выходов образования Cl_2 , полученные авторами работы¹⁸¹, составляют 0.007 для чисто фотохимического процесса и 0.08 для фотохимически-электрохимического процесса.

Таким образом, в работах^{181,182} продемонстрирована принципиальная возможность практического применения фотохимии комплексов иридия для производства хлора и водорода. В то же время ясно, что практическая реализация комбинированной фотолитически-электролитической технологии затруднительна ввиду ее сложности и низкой величины квантового выхода образования хлора.

2.7.3.4. Фотолиз комплекса IrCl_6^{2-} в органических растворителях

До наших исследований работ по фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} в органических растворителях было крайне мало. Фукузumi и Кочи¹⁸³ изучали фотолиз IrCl_6^{2-} в ацетонитриле. В работе утверждается, что при облучении раствора IrCl_6^{2-} в CH_3CN при температуре -30°C полным светом ртутной лампы высокого давления наблюдается монотонное исчезновение полос поглощения комплекса в области 490 и 433 нм с высоким квантовым выходом (0.6). При этом в диапазоне от комнатной температуры до -40°C не наблюдается возникновения сигнала ЭПР.

Облучение в замороженном ацетонитриле при температуре 103 К (CH_3CN не является стеклующимся растворителем) приводит к возникновению анизотропного

спектра ЭПР, имеющего 4 компоненты, с параметрами $g_{||} = 2.001$, $g_{\perp} = 2.010$, $A_{||} = 47$ Г и $A_{\perp} = 25$ Г (иридий имеет два изотопа ^{191}Ir и ^{193}Ir , оба со спином 3/2 и близкими по величине магнитными моментами). Этот спектр исчезает при небольшом подогреве матрицы (до 110 К). Спектр ЭПР приписан атому хлора, находящемуся в координационной сфере иридия(III), т.е. фактически промежуточному комплексу $[\text{Ir}^{3+}(\text{Cl})_5, \text{Cl}^0]^{2-}$, идея об образовании которого мотивирована аналогией с работой.⁵⁵ Спектр ЭПР собственно атома хлора не зарегистрирован, по мнению авторов,¹⁸³ из-за сильного уширения линий ввиду спин-орбитального взаимодействия.

Результаты работы¹⁸³ представляются сомнительными. Во-первых, в ней не приведены оптические спектры, возникающие при фотолизе IrCl_6^{2-} в жидком ацетонитриле. Во-вторых, данные по ЭПР допускают другую интерпретацию, связанную с переносом электрона с молекулы ацетонитрила на возбужденный светом ион и последующим образованием комплекса между IrCl_6^{3-} и радикалом $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$, аналогично случаю фотолиза комплекса CuCl_4^{2-} в спиртах и ДМФА (п. 2.4). Следует также отметить, что, поскольку ацетонитрил не образует стеклующейся матрицы, весь свет поглощается в тонком пристеночном слое образца. При этом возможны вторичные фотопроцессы, запутывающие картину фотолиза.

Нам не удалось воспроизвести результаты работы¹⁸³ даже в части, касающейся фотолиза в жидком ацетонитриле.

Фаднис и Кемп¹⁸⁴ применили для изучения фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} (а также PtCl_6^{2-} и PdCl_6^{2-}) в жидких и замороженных (77 К) простых спиртах, водно-спиртовых смесях и ацетонитриле метод ЭПР. Для изучения фотолиза в жидких растворах использовались спиновые ловушки: бензилинен(t-бутил)амин N-оксид (bbaO) для органических растворителей и натриевая соль 2-сульфонатобензилиден(t-бутил)амин N-оксида (ловушка 1) для водно-органических смесей.

При фотолизе в водно-органических смесях (комнатная температура) во всех случаях регистрировались аддукты ловушки 1 с α -гидроксиалкильными радикалами ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ для метанола, $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$ для этанола, $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}$ для 1-пропанола, $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COH}$ для 2-пропанола и $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}$ для этандиола). Для случая органических растворителей без добавления воды были зарегистрированы аддукты bbaO с α -гидроксиалкильными радикалами для случаев 1-бутанола, 2-бутанола и аллилового спирта. Однако в случае 2-метил-1-пропанола и бензилового спирта регистрировались аддукты bbaO с кислородцентрированными радикалами $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}\cdot$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}\cdot$ соответственно). Подобная картина (образование α -гидроксиалкильных радикалов при

фотолизе в водно-органических смесях и либо углерод- либо кислородцентрированных радикалов в чисто органических растворителях) наблюдалась и для платинового и палладиевого комплексов (разумеется, использование разных спиртов для разных растворителей является существенным методическим недостатком работы¹⁸⁴).

При фотолизе IrCl_6^{2-} в замороженных матрицах (77 К) авторы¹⁸⁴ сообщают о регистрации спектров ЭПР углеродцентрированных радикалов для случаев метанола, этанола (+30% воды), этандиола, 1-пропанола (+30% воды) и ацетона. Для замороженного ацетонитрила (в отличие от работы¹⁸³) сообщается о регистрации радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$. Однако сами спектры ЭПР в статье не приводятся, указываются только константы сверхтонкого расщепления на α -протонах.

Работу Фадниса и Кемпа¹⁸⁴ трудно признать убедительными ввиду слишком краткого описания экспериментальных результатов. Во-первых, не приведены спектры ЭПР зарегистрированных радикалов. Во-вторых, не приводятся УФ-спектры образцов со спиновыми ловушками (их концентрации были очень велики, 0.1 М, поэтому возникает вопрос о возможности поглощения света ловушкой). В-третьих, результаты не являются количественными: концентрации радикалов авторами не определяются, поэтому не ясно, образуются ли радикалы в основном фотохимическом процессе или за их возникновение несут ответственность какие-либо побочные процессы.

2.7.4. Резюме по разделу обзора

Комплекс IrCl_6^{2-} интенсивно исследуется как окислитель в термических химических реакциях. Методом импульсного радиолиза исследован ряд быстрых (близких к диффузионным) реакций комплекса со свободными радикалами, в основном в водных растворах.

Фотохимия IrCl_6^{2-} в водных растворах исследована стационарными методами на количественном уровне. Показано, что протекает процесс фотоаквации с сильной зависимостью квантового выхода от длины волны. В присутствии большого количества свободных хлорид-ионов становится существенным фотовосстановление Ir(IV) до Ir(III) . Попытки регистрации интермедиатов импульсными методами не делались.

Изучение фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} в органических растворителях до наших работ находилось в зачаточном состоянии.

2.8. Строение, спектроскопия и химические свойства хлоридных комплексов осмия

2.8.1. Строение и электронные спектры поглощения хлоридных комплексов осмия

Электронная конфигурация осмия - ($5d^6 6s^2$) - допускает существование 9 степеней окисления - от 0 до 8.¹⁸⁵ Наиболее стабильными являются соединения с валентностью 2, 4 и 8.¹⁸⁵ Нас будут интересовать хлорсодержащие комплексы с валентностью 4 и 3.

Комплекс $OsCl_6^{2-}$

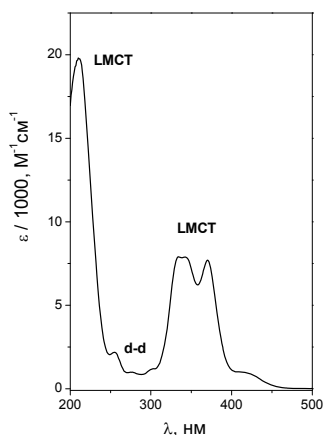


Рисунок 2.8. Электронный спектр поглощения комплекса $OsCl_6^{2-}$ в воде. Температуре 295 К.

Комплекс $OsCl_6^{2-}$ с электронной конфигурацией $5d^4$ является комплексом с сильным кристаллическим полем, как и $IrCl_6^{2-}$.¹⁸⁶ Он имеет октаэдрическое строение с длиной связи Os-Cl 2.36 Å.¹⁸⁶ В водных и метанольных растворах комплекс устойчив и при комнатной температуре не вступает в реакции замещения или гидролиза, тогда как облучение в этих растворителях приводит к многостадийной фотохимической реакции. При повышении температуры (90 °C), комплекс претерпевает обратимую фотосольватацию, образуя комплексы $Os^{IV}Cl_5(CH_3OH)^-$ (или $Os^{IV}Cl_5(H_2O)^-$ в воде).¹⁸⁷

Электронный спектр поглощения (Рис. 2.8, Табл. 2.28) подробно изучен Иоргенсеном.¹³⁸ Несколько отличные значения положений максимумов и коэффициентов экстинкции приведены в работе.¹⁸⁸ Спектры комплексов $OsCl_6^{2-}$ и $IrCl_6^{2-}$ похожи (с той лишь разницей, что длинноволновые полосы переноса заряда смещены в ближнюю ультрафиолетовую область). Это позволяет ожидать, что и механизмы фотопроцессов для $IrCl_6^{2-}$ и $OsCl_6^{2-}$ окажутся близкими. Отметим однако, что комплекс $OsCl_6^{2-}$ менее удобен

для изучения импульсными методами, поскольку полосы переноса заряда занимают важное “окно” в области 360-400 нм.

Таблица 2.28. Электронный спектр поглощения комплекса OsCl_6^{2-} в водном растворе.

Тип перехода	λ_{max} , нм	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Ссылка
LMCT, $\pi_{\text{Cl}}(t_{1g}) \rightarrow \text{Os}(t_{2g})$	418	1000	138
$(\pi+\sigma)_{\text{Cl}}(t_{1u}) \rightarrow \text{Os}(t_{2g})$	370	7300	138
	367	10800	188
$\pi_{\text{Cl}}(t_{2u}) \rightarrow \text{Os}(t_{2g})$, IIIa	341	7700	138
$\pi_{\text{Cl}}(t_{2u}) \rightarrow \text{Os}(t_{2g})$, IIIb	330	7900	138
	329	9800	188
d-d	301	1000	138
	278	700	138
	255	2000	154
LMCT, $\pi_{\text{Cl}} \rightarrow \text{Os}(e_g)$	213	~ 20000	154
	209	25230	188

Комплекс OsCl_6^{3-}

Комплекс $\text{Os}^{\text{III}}\text{Cl}_6^{3-}$ имеет оптический спектр поглощения, содержащий полосы с максимумами на 262 и 282 нм и перегибы в области 254 и 307 нм.¹³⁸ Этот комплекс в водном растворе быстро гидролизуется, поэтому в литературе не приводятся данных о коэффициентах экстинкции его полос. Так, в работе,¹⁸⁹ посвященной импульсному радиолизу $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в водном растворе, была зарегистрирована реакция восстановления этого комплекса гидратированным электроном, но конечный продукт не был определен. Малая устойчивость трехвалентного состояния комплекса осмия сказывается на формировании конечных продуктов в фотохимии $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$.

Комплекс $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$

Акватированный комплекс осмия (IV) описан в работе.¹⁸⁷ Он имеет полосу поглощения с максимумом при 344 нм и коэффициентом экстинкции $7200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Данные об оптических спектрах хлоридных комплексов $\text{Os}(\text{IV})$ с более чем одной молекулой воды в координационной сфере в литературе отсутствуют.

Биядерные соединения осмия(IV)

Биядерное соединения осмия(IV) состава $(\text{NH}_4)_4[\text{Cl}_5\text{OsOOsCl}_5] \times \text{H}_2\text{O}$ существует в твердом состоянии, а его водный раствор имеет полосу поглощения с максимумом при 397 нм и коэффициентом экстинкции $10900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^{187,190,191}

В литературе имеются различные точки зрения на природу этой полосы. Так, авторы работы¹⁹⁵ считают, что при растворении соли $(\text{NH}_4)_4[\text{Cl}_5\text{OsOOsCl}_5] \times \text{H}_2\text{O}$ в воде происходит разрыв связей Os-O-Os с образованием мооядерного гидроксокомплекса осмия(IV) состава $\text{Os}(\text{OH})\text{Cl}_5^-$, которому и принадлежит полоса с максимумом на 397 нм. При этом обнаружено, что спектр не меняется при кипячении в концентрированной соляной кислоте с добавлением NH_4Cl . Авторы работы¹⁸⁷ полагают, что такое поведение не характерно для гидроксокомплексов и объясняют оптическое поглощение существованием в растворе биядерного комплекса состава $[\text{Cl}_5\text{OsOOsCl}_5]^{4-}$. Наконец, авторы работы¹⁹¹ из анализа магнитных свойств растворов делают вывод о невозможности существования в растворе биядерных комплексов.

Таким образом, вопрос о принадлежности полосы с максимумом на 397 нм, в водных растворах соли $(\text{NH}_4)_4[\text{Cl}_5\text{OsOOsCl}_5] \times \text{H}_2\text{O}$ остается открытым.

2.8.2. Акватация комплекса OsCl_6^{2-}

Комплекс OsCl_6^{2-} весьма устойчив в водных растворах и при комнатной температуре не вступает в реакции замещения или гидролиза.¹⁸⁵ При повышенной температуре (79.5°C) обнаружена обратимая реакция акватации¹⁸⁷:



Определены численные значения констант скорости акватации. При 10^{-5} - 10^{-1} М HNO_3 и ионной силе 0.5 - 1.32 (создаваемой NaNO_3) $k_{2.133} = 3.5 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ (79.5°C). Измерены также аррениусовские параметры прямой реакции: $E_{\text{act}} = 33.1 \pm 0.6 \text{ ккал/моль}$ и $\lg(k_{1.75}, \text{c}^{-1}) = 15.1 \pm 0.4$. Близкие значения получены при замене азотной кислоты на соляную. В этом случае была определена константа скорости обратной реакции: $k_{-2.133} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ при 3.3 - 3.8 М HCl (79.5°C). Таким образом, даже при высокой температуре реакция (2.133) является очень медленной.

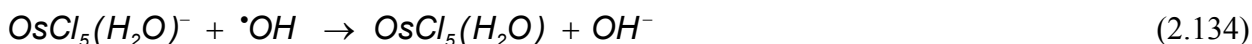
Авторы работы¹⁸⁷ обнаружили и выделили при помощи метода ионообменной хроматографии продукт вторичной реакции OsCl_6^{2-} . Он имеет узкую полосу поглощения с максимумом на 377 нм и коэффициентом экстинкции $11200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Соотношение Cl/Os в этом продукте равно 3.81, что хорошо согласуется с формулой $\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Однако на

основании скорости разделения на колонке был сделан вывод о том, что продукт является заряженной частицей, и ей была приписана структура $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4\text{OsOOsCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. В то же время, как указывалось выше, существование биядерных комплексов осмия в растворе вызывает сомнения. Можно предложить альтернативный вариант, удовлетворяющий необходимому соотношению Cl/Os - образование гидрохсокомплекса состава $\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^-$.

2.8.3. Радиационная химия и фотохимия хлоридных комплексов Os(IV)

Количество работ по изучению быстрых реакций хлоридных комплексов осмия крайне ограничено. Броцкевичем¹⁸⁹ был проведен эксперимент по импульсному радиолизу водно-кислотных растворов OsCl_6^{2-} и $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. Обнаружено восстановление комплекса $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ гидратированным электроном с константой скорости $(4.4 \pm 0.2) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (при нулевой ионной силе). При этом образование комплексов Os(III) не было обнаружено, как утверждает авторы, из-за большого поглощения исходного комплекса в области предполагаемого существования спектров интермедиатов.

В работе¹⁸⁹ обнаружены также реакции окисления комплексов осмия(IV). В растворах, насыщенных N_2O , комплекс $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ окисляется $\cdot\text{OH}$ радикалом:



Обнаружен спектр промежуточного поглощения с максимумом на 500 нм и коэффициентом экстинкции $3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, приписанный комплексу осмия(V) - $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})$. Константа скорости реакции (2.134) равна $(2.3 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Комплекс пентавалентного осмия в нейтральных и слабнокислых растворах устойчив на временах до 5 мс (однако в стационарных спектрах его присутствие не обнаружено).

При импульсном радиолизе растворов с большой концентрацией HCl в работе¹⁸⁹ обнаружено окисление комплексов Os(IV) дигалоидным ион-радикалом $\text{Cl}_2^{\cdot-}$.



Комплекс OsCl_6^- имеет полосу поглощения с максимумом на 450 нм и $\epsilon = 2800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Константа скорости реакции (2.135) равна $(3.2 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. OsCl_6^- исчезает в реакции первого порядка с константой скорости $(6.4 \pm 0.5) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (5 M HCl).

Комплекс $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ реагирует с $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ с константой скорости $(4.3 \pm 0.4) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, которая на порядок меньше, чем для неакватированного комплекса. Промежуточное поглощение комплекса $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ в сильноокислых растворах, в отличие от нейтральных, исчезает по первому порядку с характерным временем 2 мс. Предполагаемым в работе¹⁸⁹

основным каналом исчезновения комплексов 5-валентного осмия является их восстановление хлорид-ионами.

Таким образом, эксперимент по импульсному радиолизу демонстрирует наличие окислительно-восстановительных реакций для хлоридных комплексов осмия(IV). Что же касается фотохимии, то литературные данные до наших работ ограничивались наблюдением в работе¹⁹² в солянокислых растворах K_2OsCl_6 обратимых фотохимических реакций акватации и гидролиза. Акватация под светом идет даже в 11 М растворах HCl. При этом ни оптических спектров, ни какой-либо количественной информации в работе¹⁹² не приводится.

2.8.4. Резюме по разделу обзора

Фотохимия хлоридных комплексов Os(IV) изучена слабо. Наблюдался процесс фотосольватации этого комплекса. Возможно существование окислительно-восстановительных фотореакций, однако малая устойчивость трехвалентного состояния - комплекса $OsCl_6^{3-}$ - может сказаться на формировании конечных продуктов фотохимических реакций.

2.9. Специфические интермедиаты фотохимических реакций - радикальные комплексы

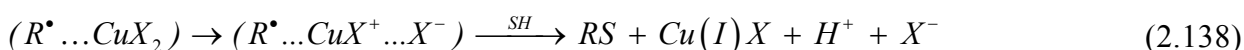
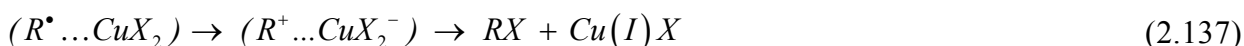
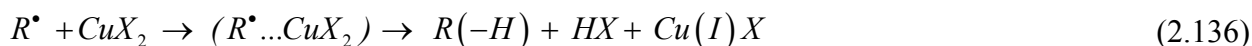
Слабосвязанные радикальные комплексы (РК) довольно часто могут выступать в роли интермедиатов в фотохимии координационных соединений. При проведении экспериментов в замороженных низкотемпературных матрицах РК могут быть стабилизированы и охарактеризованы посредством УФ и ЭПР-спектроскопии. В этом случае моделирование спектров ЭПР предполагаемых частиц позволяет однозначно интерпретировать наблюдаемые интермедиаты. При проведении экспериментов в жидких растворах при комнатной температуре использование метода ЭПР как правило не представляется возможным. В этом случае гипотеза о радикальных комплексах чаще всего подтверждается косвенным путем – анализом кинетических данных.

Обзор данных по РК опубликован в коллективной монографии⁴⁷ с участием автора.

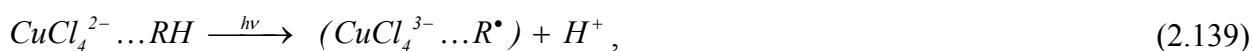
2.9.1. Медь(I)

Предположение об образовании промежуточных комплексов катионов меди со свободными радикалами было впервые высказано Кочи с сотр. в работе¹⁰⁶, где исследовался механизм термического окисления алкильных радикалов комплексами

металлов. Алкильные радикалы получали каталитическим разложением перекисей.¹⁹³ Согласно данным¹⁰⁶, реакция алкильных радикалов с галогенидными комплексами меди(II) протекает через образование интермедиата со связью медь-алкил. Конечные продукты окислительного замещения (2.137) и окислительного сольволиза (2.138) возникают в результате мономолекулярных (2.137) или бимолекулярных (2.138) реакций радикального комплекса.



По-видимому, первое экспериментальное наблюдение радикального комплекса меди принадлежит А.Л. Позняку.⁹⁹ При облучении хлоридных комплексов Cu(II) в замороженных этанольных матрицах в работе⁹⁹ было обнаружено появление в оптическом спектре полосы поглощения с максимумом на 450 нм. Частица, ответственная за это поглощение, была охарактеризована как состояние с переносом заряда, включающее атом хлора ($Cu^+ \dots Cl^{\bullet}$). Позднее было показано, что этот интермедиат является радикальным комплексом $[CuCl_4^{3-} \dots CH_2^{\bullet}CHOH]$.^{194,101,103} В работах В.Ф. Плюснина с сотр. было обнаружено, что аналогичная полоса возникает при фотолизе хлоридных комплексов Cu(II) во многих замороженных органических растворителях (спирты, эфиры, диметилформамид).^{100,102,104,105,195} Эта полоса отсутствует при облучении жидких растворов. Спектр принадлежит комплексу иона одновалентной меди и радикала растворителя, которые в условиях жесткой низкотемпературной матрицы образуют связанную пару.



Сигнал ЭПР радикальных комплексов был обнаружен в работе¹⁰⁰ при облучении $CuCl_4^{2-}$ в замороженной этанольной матрице. В ходе облучения сигнал комплекса $CuCl_4^{2-}$ уменьшался по интенсивности и одновременно появлялись линии радикала $CH_3^{\bullet}CHOH$. Однако количество радикалов, накопившихся к моменту полного исчезновения $CuCl_4^{2-}$, было значительно меньше начальной концентрации этого комплекса (50%).¹⁰⁰ Кроме линий радикала $CH_3^{\bullet}CHOH$ в спектре ЭПР образца наблюдаются дополнительные слабые линии. Для полного выделения спектра, связанного с этими линиями, образец после облучения отжигали при 120 К. Радикалы при этом практически полностью исчезали, а линии нового спектра увеличивались по

интенсивности. Фотокинетические характеристики и температурные области гибели нового спектра ЭПР и полосы поглощения на 455 нм были аналогичны, что свидетельствовало об их принадлежности обной и той же частице.

Радикальный комплекс $\text{Cu(I)}\dots\text{R}^\bullet$ был получен не только фотохимически, но и радиационно-химическим путем.^{194,102} Для этого замороженный при 77 К раствор иона Cu^+ в этаноле подвергали γ -облучению и накапливали радикалы $\text{CH}_3^\bullet\text{CHOH}$. При отжиге образца при температуре выше 105 К в оптическом спектре появлялась полоса поглощения с максимумом на 455 нм. В спектре ЭПР при повышении температуры линии радикала $\text{CH}_3^\bullet\text{CHOH}$ уменьшались по интенсивности, и одновременно появлялся спектр, тождественный полученному в фотохимических экспериментах.

Таким образом, возбужденное состояние комплекса CuCl_4^{2-} с вероятностью близкой к 50% окисляет молекулы спирта, находящиеся в области первой координационной сферы (по-видимому, в тетраэдрических пустотах комплекса) с образованием радикального комплекса $\text{CuCl}_4^{3-}\dots\text{CH}_3^\bullet\text{CHOH}$. Примерно с той же вероятностью на возбужденный комплекс переносится электрон с молекулы спирта, находящейся во второй координационной сфере. В этом случае образуется свободный радикал $\text{CH}_3^\bullet\text{CHOH}$ и комплекс одновалентной меди CuCl_4^{3-} . Реакция этих частиц при подогреве матрицы приводит к формированию дополнительного количества радикального комплекса.

Весьма удобным способом генерации радикальных комплексов является импульсный радиолиз. В ряде работ^{196,197,198,199,200,201,202} было обнаружено появление промежуточного поглощения при импульсном радиолизе водных растворов комплексов Cu(I) и Cu(II) с добавками органических молекул, в.т.ч. спиртов. Обычно эти полосы находятся в области 350-450 нм. Интермедиаты были охарактеризованы как радикальные комплексы типа $[\text{Cu}^+\dots\text{R}^\bullet]$ и $[\text{Cu}^{2+}\dots\text{R}^\bullet]$. Гидроксилалкильные радикалы ($\text{R}^\bullet\text{CHOH}$) реагируют (координируют) с ионом двухвалентной меди при комнатной температуре с константой скорости $\sim 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, тогда как для Cu(I) константа скорости близка к диффузионной.^{198,199} Комплексы $[\text{Cu}^+\dots\text{R}^\bullet]$ диссоциируют с константой скорости более 10^5 s^{-1} .¹⁹⁵

Феррауди²⁰³ впервые наблюдал радикальные комплексы меди в экспериментах по импульсному фотолизу. Метильные радикалы, полученные фотолизом комплекса $\text{Co(NH}_3)_5\text{OCOCH}_3^{2+}$ в водных растворах, реагировали с акватированными катионами двухвалентной меди с образованием интермедиата, интерпретированного как $[\text{Cu}^{2+}\dots\text{CH}_3^\bullet]$ (поглощает в области короче 350 нм). Процессы с участием Cu(II)

описываются следующей кинетической схемой



Константы скорости реакций (2.140, 2.141), согласно данным,²⁰³ составляют $k_{2.140} = 7.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и $k_{2.141} = 7.2 \times 10^2 \text{ c}^{-1}$.

При импульсном фотолизе водных растворов ацетата меди(II) Феррауди²⁰³ обнаружил интермедиат, имеющий полосу поглощения с максимумом на 370 нм, и интерпретировал его как радикальный комплекс $[\text{Cu}^+ \dots \bullet\text{CH}_3]$.

2.9.2. Другие катионы

Помимо радикальных комплексов с участием катионов меди зарегистрированы частицы аналогичной природы и для других ионов металлов. Известны комплексы радикалов с одновалентными ионами Cd^+ ,^{204,205,206,207} Co^+ , Zn^{2+} ,^{205,208} Ni^+ ,^{207,208,209} Cr^+ ,^{210,211,212} Ag^+ ²¹³ и двухвалентными - Fe^{2+} ,^{214,215,216} Hg^{2+} ,²¹⁷ Cr^{2+} .^{210,218,219,220,221,222,223}

Для комплексов $[\text{Ag(I)} \dots \text{R} \bullet \text{CHON}]^{219}$ и $[\text{Hg(II)} \dots \text{R} \bullet \text{CHON}]^{213}$ обнаружены спектры ЭПР, в которых проявляется значительная величина СТС на ядрах металлов, что свидетельствует о делокализации неспаренного электрона с радикала на ns орбиталь иона (электронная конфигурация nd^{10}). Спиртовые радикалы с диффузионной скоростью координируют с ионом Ni^+ ²¹⁵, и образующиеся радикальные комплексы оказываются достаточно стабильными. Они исчезают в реакции с водой с эффективной константой скорости $\approx 10 \text{ c}^{-1}$. Эти частицы имеют интенсивные полосы поглощения в области 250-300 нм ($\epsilon \sim 6500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Для комплексов $[\text{Cd(I)} \dots \text{R} \bullet]$ оптические спектры не обнаружены.²⁰⁴ Эти комплексы были зарегистрированы по изменению проводимости растворов после импульсного радиолиза. Комплекс $[\text{Fe}^{2+} \dots (\text{CH}_3)_2 \bullet \text{COH}]$ имеет полосу поглощения с максимумом на 280 нм и исчезает в реакции второго порядка.²²⁰

Комплексы двухвалентного хрома с различными алкильными и арильными радикалами достаточно устойчивы, и их можно изучать обычными стационарными методами. Так, например, в работе²¹⁸ получено 17 комплексов типа $[\text{Cr}^{2+} \dots \bullet\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ с различными замещенными бензильного радикала. Эти комплексы получают в результате реакций



Все бензилхромовые ионы имеют характерные УФ-спектры поглощения, состоящие из четырех интенсивных ($\epsilon \sim 2500-8500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) полос с максимумами на 360-370, 290-300, 270-280 и ≈ 240 нм (свободный бензильный радикал имеет полосу с максимумом на 320 нм с $\epsilon \approx 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ²²³). Известны комплексы Cr^{2+} с пиридиниевыми аналогами бензильного радикала ²²¹, с пропильными, бутильными, этильными радикалами ^{221,222} и со спиртовыми радикалами ²⁰⁸, которые получаются при окислении спиртов перекисью водорода в присутствии ионов хрома и также достаточно стабильны (константа скорости их гибели $k_{\text{эфф}} \approx 10^{-3}-10^{-4} \text{ c}^{-1}$). Эти же комплексы образуются при импульсном радиолизе водных растворов Cr^{2+} с органическими добавками. ²¹⁰

При фотолизе оксокомплексов Mo(VI) в замороженных спиртовых матрицах образуются комплексы $[\text{Mo(V)}\dots\text{R}]$. ²²⁴ Они обладают оптическим поглощением в области 500 нм ($\epsilon \sim 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Полоса радикального комплекса сохраняется при отжиге вплоть до температуры 215 К.

Полученная в работах В.Ф. Плюснина с сотр. обширная информация по оптическим и кинетическим свойствам радикальных комплексов, образующихся при фотолизе дитиокарбаматных и дитиолатных комплексов Cu(II) и Ni(II) , представлена в обзоре. ⁴⁷

2.9.3. Фотохимия комплексов Fe(III) с органическими кислотами

Яркий пример образования РК в ходе имеющего большое экологическое значение фотолиза карбоксилатных комплексов трехвалентного железа представлен в работах И.П. Позднякова с сотр. ^{225,226,227,228,229,230} (некоторые из этих работ выполнены при участии автора диссертации). (Поли)карбоксилаты (оксалат, малонат, цитрат и т.д.) образуют прочные комплексы с Fe(III) , которые обладают интенсивными полосами поглощения в видимой и УФ областях спектра. ³ Фотохимические реакции Fe(III) -(поли)карбоксилатных комплексов влияют на многие на железо-зависимые биогеохимические процессы, а также ответственны за фотохимическую продукцию CO , CO_2 и поглощение кислорода в природных водах. ^{231,232}

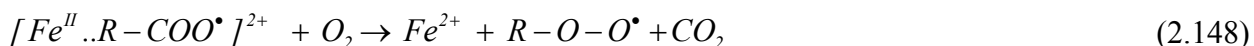
На основе данных, полученных стационарными методами, был предложен механизм фотолиза Fe(III) -(поли)карбоксилатных комплексов, первой стадией которого – внутримолекулярный перенос электрона с органического лиганда на ион железа. ⁴⁷ В отсутствие кислорода образовавшийся радикал окисляется невозбужденным комплексом с формированием конечных продуктов. ^{3,233} Для примера ниже приведена схема фотолиза оксалатных комплексов Fe(III) . ^{234,235,236,237,238}



В работах²²⁵⁻²³⁰ с помощью лазерного импульсного фотолиза с наносекундным временным разрешением был исследован целый ряд карбоксилатных комплексов Fe(III) с пировиноградной, винной, молочной, щавелевой и глиоксалевой кислотами. Показано, что первичным фотохимическим процессом при возбуждении в полосы переноса заряда действительно является внутрисферный перенос электрона с лиганда на ион. Однако для всех комплексов было обнаружено, что появление Fe(II) и выход органического радикала в объем растворителя (реакция 2.146) сразу после лазерного импульса является побочным фотопроцессом, на долю которого приходится не больше 5-10% фотопревращения исходного комплекса. Основным первичным интермедиатом является долгоживущий комплекс Fe(II) с органическим радикалом в первой координационной сфере (радикальный комплекс $[Fe^{II}..R-COO^{\bullet}]^{2+}$).



Основными каналами гибели радикальных комплексов является мономолекулярный распад и реакция с кислородом:



Для определения квантового выхода свободных некоординированных радикалов в первичном фотопроцессе в работах²²⁵⁻²²⁹ использован известный акцептор органических радикалов - дикатион метилвиологена (MV^{2+}).^{239,240} Оценки с измерением выхода $MV^{\bullet+}$ показывают, что общее количество органических радикалов в наносекундном диапазоне времени составляет не более нескольких процентов от числа исчезнувших исходных карбоксилатных комплексов Fe(III). Таким образом, канал фотолиза (2.146), рассматривавшийся в литературе как основной,^{3,234-236} для данных комплексов является побочным. Основной первичный фотопроцесс в фотохимии многих карбоксилатных комплексов Fe(III) связан с образованием долгоживущих радикальных комплексов $[Fe^{II}...R-COO^{\bullet}]^{2+}$. Этот вывод представляет несомненный экологический интерес, так как позволяет по-новому взглянуть на представления о фотопревращениях в природной воде.

Резюмируя сказанное в разделе обзора, отметим, что образование радикальных комплексов представляет собой достаточно распространенное явление для ионов металлов, и они могут играть значительную роль в радиационно-химических и

фотохимических процессах. Получившиеся комплексы могут распадаться либо в результате диссоциации, либо из-за реакций между партнерами или в реакции с другими веществами, присутствующими в растворе.

2.10. Сверхбыстрые процессы в фотофизике и фотохимии координационных соединений

В XXI веке сверхбыстрая кинетическая спектроскопия стала широко применяемым, популярным и информативным методом исследования фотофизики и фотохимии координационных соединений. В распоряжении исследователей имеется линейка методов, различающихся по принципу регистрации промежуточного поглощения..^{241,242} Характерная длительность лазерных импульсов, используемых в фемтосекундной спектроскопии, составляет 50 – 100 фс (мы не будем касаться аттосекундных исследований).

2.10.1. Краткое описание экспериментальных методов

Спектроскопия промежуточного поглощения УФ и видимого диапазонов. Наиболее распространенным является метод с регистрацией промежуточного поглощения в видимом и УФ-диапазоне (ultrafast pump-probe transient absorption spectroscopy).²⁴³ Схема метода типична для любой установки импульсного фотолиза. Первый фемтосекундный импульс (“pump”, возбуждающий) возбуждает систему в момент времени $t = 0$. Исходным источником излучения как правило является титан-сапфировый (Ti-sapphire) лазер (основная гармоника имеет длину волны 800 нм; удвоение и утроение частоты дают соответственно гармоники на 400 и 267 нм). После возбуждения система зондируется вторым (“probe”, зондирующим) импульсом света, время задержки которого от возбуждающего импульса может меняться с помощью оптической линии задержки. Сверхкороткие световые импульсы для зондирования генерируются с помощью нелинейных оптических технологий, обеспечивающих широкий диапазон зондирования, включая диапазон длин волн короче 300 нм.²⁴⁴ Сигнал промежуточного поглощения определяется несколькими вкладами: а). уменьшением концентрации исходного соединения в основном состоянии (просветление); б). вынужденным излучением из возбужденного состояния, возникающим в случае, если зондирующий импульс попадает в полосу флуоресценции; с). поглощением зондирующего света возбужденным состоянием.

*Фемтосекундная флуоресценция (up-conversion).*²⁴⁵ После возбуждения люминесценции возбуждающим (pump) импульсом в момент времени $t = 0$ излучение собирается широкоугольной оптикой и фокусируется на нелинейный кристалл. Кристалл

осуществляет смешивание частоты люминесценции с частотой так называемого стробирующего импульса (gate pulse), время задержки которого может меняться по отношению к возбуждающему импульсу. За временной эволюцией сигнала флуоресценции можно следить, детектируя излучение на смешанных частотах (up-conversion, преобразование с увеличением частоты – для суммы частот, down-conversion, преобразование с уменьшением частоты – для разности частот) как функцию времени задержки стробирующего импульса. Большинство экспериментов по up-conversion проводятся с детектированием на одной частоте. Однако недавно были реализованы схемы, позволяющие записывать полный спектр люминесценции при каждом времени задержки.^{246,247} Up-conversion по реализации проще, чем спектроскопия поглощения, однако применимость метода ограничена люминесцентными состояниями.

Оба описанных метода не дают прямую информацию о природе (структуре, спине, заряде) регистрируемых возбужденных состояний. Такая информация должна предполагаться при выборе модели процесса и подтверждаться теоретическими соображениями (например, квантово-химическими расчетами спектров поглощения предполагаемых возбужденных состояний или интермедиатов).

Сверхбыстрая ИК-спектроскопия. Характеристичность ИК-диапазона делает его особенно привлекательным для сверхбыстрой спектроскопии. ИК-спектроскопия (в сочетании с квантово-химическими расчетами частот колебаний предполагаемых частиц) предоставляет, независимо от временного диапазона, намного больше возможностей для установления структуры, чем УФ-спектроскопия. Бурное развитие сверхбыстрой ИК-спектроскопии началось в конце XX века.^{248,249,250} Дополнительным и очень существенным преимуществом ИК-диапазона является возможность прямого наблюдения колебательной релаксации.²⁷⁷

Сверхбыстрая 2D-спектроскопия. Успехи нелинейной оптики в последнее десятилетие дали толчок к развитию сверхбыстрой 2D-спектроскопии.^{241,251} Ключевым фактором является возможность непрерывного изменения длины волны возбуждения. Это достигается с помощью оптических параметрических усилителей (OPA – optical parametric amplifier, и NOPA – non collinear optical parametric amplifier).²⁴¹ Так, в установке, описанной в,^{252,253} система (Ti-сапфировый лазер + NOPA) создает континуум видимого света (540 – 720 нм). Далее происходит удвоение частоты и выделение узкой (1.5 нм) полосы для возбуждения. В результате имеется возможность возбуждения в диапазоне 200 – 400 нм. Длительность возбуждающих импульсов в исходной версии установки составляла 150 фс;^{253,254} последующая модификация позволила уменьшить длительность до 50 фс.^{254,255} Зондирование осуществляется континуумом в диапазоне 245 - 380 нм. Эта

установка была, в частности, использована группой М. Чергуя для исследования спин-кроссовера в комплексе $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ ²⁵⁴ и фотофизики наночастиц TiO_2 .²⁵⁵

Сверхбыстрая 2D ИК-спектроскопия. Существует ИК-разновидность двумерной спектроскопии. В этой версии используется широкополосное ИК-возбуждение и ИК-зондирование с помощью ИК-континуума, полученного в системе Ti-сапфировый лазер + NOPA. В установке Хохштрассера с сотр.²⁵⁰ использовалось полоса излучения с максимумом на 1650 см^{-1} , шириной 130 см^{-1} и длительностью 150 фс. При взаимодействии структурных групп исследуемой молекулы в двумерном ИК-спектре возникают недиагональные кросс-пики, подобные кросс-пикам в двумерной ЯМР-спектроскопии. Например, если двумерная ЯМР-спектроскопия используется для исследования пространственной структуры сложной органической молекулы, то двумерная ИК-спектроскопия может использоваться для исследования движения структурных групп.²⁵⁰

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) - метод изучения строения вещества, основанный на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии. Метод позволяет определять абсолютные значения энергии связи (работу выхода) состояний. Тем самым, например, можно напрямую определить валентность катиона металла в комплексе. В течение длительного времени проблемой было применение метода ФЭС к жидким образцам ввиду несовместимости летучести образца и вакуума, необходимого для работы прибора. Проблема была решена в конце прошлого века в работах Фаубела и Винтера:²⁵⁶ была создана микроструйная технология, позволяющая впрыскивать жидкий образец в вакуум. В начале текущего столетия Фаубел и Абель с сотр. создали времяразрешенную ФЭС.^{257,258}

В основе сверхбыстрой ФЭС лежит эффект генерации высоких гармоник (High Harmonics Generation).²⁵⁹ Когда очень интенсивный лазерный импульс фокусируется в газе (как правило, используются благородные газы при пониженном давлении), сильные нелинейные взаимодействия могут привести к генерации очень высоких нечетных гармоник частот оптического импульса. Обычно это происходит при оптических интенсивности порядка 10^{14} Вт/см^2 или выше. Стартуя с излучения титан-сапфирового лазера (800 нм), можно получать фотоны с энергией до жесткого ультрафиолета и рентгеновского диапазона.^{257,258} Так, в установке Центра сверхбыстрых исследований Лозанны (М. Чергуй с сотр.^{260,261}) генерируется вакуумный ультрафиолет с энергией 39 эВ (25-я гармоника титан-сапфирового лазера). Это излучение используется для зондирования в схеме pump-probe.

Сверхбыстрая рентгеновская спектроскопия. Оптические сверхбыстрые методы не дают структурной информации (за исключением редких случаев, обычно из области

фотохимии малых молекул, когда может быть теоретически вычислена поверхность потенциальной энергии). Такая информация может быть получена зондированием в рентгеновском диапазоне.^{262,263,264}

Для зондирования необходим источник сверхкоротких рентгеновских импульсов. Все источники могут быть разделены на два класса – лабораторные установки и большие машины. К лабораторным установкам относятся уже упоминавшиеся генераторы высоких гармоник²⁵⁹⁻²⁶¹ и лазерно-плазменные источники излучения,²⁶⁵ которые могут генерировать рентгеновские импульсы длительностью 100 фс. Лабораторные установки ограничены по энергии диапазоном от вакуумного ультрафиолета (10 – 100 эВ) до мягкого рентгеновского (100 эВ – 6 кэВ).

К большим машинам относятся ускорители элементарных частиц (синхротроны). Они генерируют рентгеновские импульсы длительностью ~ 100 пс, которые могут быть сжаты до 100 фс.²⁶⁶ Другой класс больших машин – рентгеновские лазеры на свободных электронах, которые могут генерировать импульсы длительностью в несколько фемтосекунд.²⁶⁷

2.10.2. Особенности сверхбыстрых процессов для координационных соединений

В литературе имеется ряд обзоров по теме предмета,^{268,269,270,271,272,273,274,275} включая обзор по фотофизике и фотохимии платиновых металлов,³⁷ основанный на информации, изложенной в диссертационной работе.

Процессы, происходящие в природе после поглощения светового кванта, охватывают несколько принципиально разных по сущности протекающих процессов временных диапазонов. Влчек²⁶⁸ отметил, что протяженность временной шкалы для процессов, связанных со зрением и фотосинтезом, составляет 12 порядков величин. В связи с этим возникает вопрос, какие процессы мы должны называть сверхбыстрыми. Ответ на этот вопрос может сильно отличаться для разных научных дисциплин, что иллюстрирует приведенная Влчеком²⁶⁸ временная шкала процессов в природе (Рис. 2.9).

Вместо того чтобы указывать точные временные диапазоны для тех или иных процессов, более естественно определить их сущность. Так, *сверхбыстрые фотохимические явления* включают в себя процессы, обусловленные движением ядер: как внутримолекулярные (колебания, конформационная динамика), так и связанные со средой (изменение сольватной оболочки, изменение окружения отдельных функциональных групп). В переводе во временную шкалу эти процессы протекают в диапазоне от фемтосекунд до сотен пикосекунд. Реакции, в которых участвуют равновесные состояния молекул, протекают во временных диапазонах длиннее сотен пикосекунд. Важная

особенность сверхбыстрых фотохимических процессов - то, что они являются сверхдиффузионными. Повлиять на сверхдиффузионные процессы обычными химическими методами (добавлением каких-либо реагентов) невозможно, если эти реагенты не изменяют основное состояние реагирующих молекул.

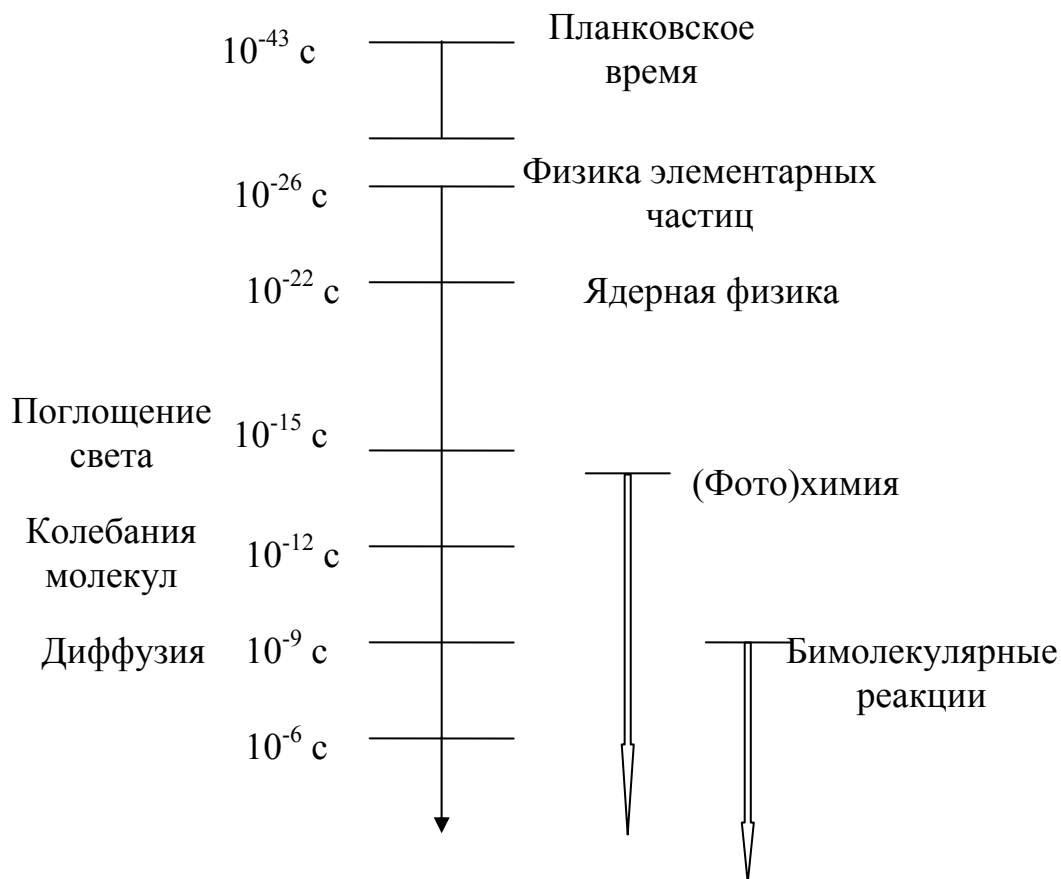


Рисунок 2.9. Шкала процессов в природе. В каждой области наук понятие «сверхбыстрые процессы» определяется по-своему. Химические сверхбыстрые процессы, включающие изменения распределения электронной плотности и движения атомных ядер, протекают в фемто – пикосекундном временном диапазоне. Адаптировано из обзора.²⁶⁸

Указанные особенности относятся к фотохимии в целом. Сверхбыстрые процессы для координационных соединений имеют ряд особенностей, связанных с большим количеством возбужденных состояний разной природы. Выделим эти особенности, опять-таки следуя обзору Влчека.²⁶⁸

1. Фотохимические реакции переходных металлов часто могут инициироваться низкоэнергетическими квантами видимого света, поскольку энергии возбуждения как правило ниже, чем для органических соединений. Прежде всего это относится к разрешенным низкоэнергетическим MLCT-переходам.

2. Для комплексов переходных металлов существуют различные типы возбужденных состояний, различающихся составом орбиталей, мультиплетностью, энергией, динамикой и реакционной способностью.
3. Плотность возбужденных состояний для комплексов металлов намного выше, чем для органических соединений. В узком диапазоне энергий могут сосуществовать несколько возбужденных состояний. Возбужденные состояния различной природы могут взаимодействовать как в геометрии Франк-Кондоновского (вертикального) возбужденного состояния, так и при движении вдоль специфических координат реакции. Это приводит к возникновению конкурирующих путей (как релаксационных, так и реакционных).
4. Ввиду сильного спин-орбитального взаимодействия (что особенно характерно для платиновых металлов!) интеркомбинационная конверсия является быстрой и ее отличие от внутренней конверсии размывается (однако для практических целей и наглядности чаще всего (возможно, пока еще) используются диаграммы Яблонского и обозначения мультиплетности состояний).
5. Многие комплексы переходных металлов даже в основном состоянии активны по отношению к окислительно-восстановительным процессам. Эта активность сохраняется для возбужденных состояний, что обуславливает особую роль процессов с переносом электрона.
6. Существует возможность изменения свойств возбужденных состояний посредством относительно небольших структурных изменений.

Перечисленные шесть пунктов можно кратко резюмировать следующим образом: традиционная для представлений об органической фотохимии «лесенка» процессов (фотовозбуждение → релаксация растворителя → колебательная релаксация → внутренняя конверсия → интеркомбинационная конверсия → химическая реакция) с соотношением констант скорости колебательной релаксации, внутренней конверсии и интеркомбинационной конверсии $k_{\text{vib}} > k_{\text{IC}} > k_{\text{ICS}}$ для фотохимии координационных соединений не работает. Различные процессы могут иметь близкие характерные времена и проявляться как единый процесс.

Далее мы рассмотрим примеры сверхбыстрой динамики для хорошо изученных комплексов: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ и цианидных комплексов железа. После этого мы попытаемся обобщить данные о временных характеристиках различных сверхбыстрых процессов для комплексов переходных металлов, не претендуя на сколько-нибудь полное описание ввиду обширности предмета (фотофизика координационных соединений

требует написания монографии, но материал таковой имеет большие шансы устареть в ходе написания).

2.10.3. Реакционные свойства термически равновесного возбужденного состояния: пример комплекса-прототипа $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Характерное время поглощения фотона составляет 1 фс.²⁶⁸ В результате образуется Франк-Кондоновское возбужденное состояние – своеобразная «дверь» в последующие термические процессы. Рассмотрим ситуацию на примере комплекса $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Рис. 2.10) - наиболее полно исследованного фотоактивного координационного соединения.^{276,277,278} Интерес к фотофизике и фотохимии полипиридилных комплексов рутения обусловлен уникальной комбинацией физико-химических свойств: химической стабильностью, наличием возбужденных состояний разной природы, наличием люминесценции, возможностью протекания окислительно-восстановительных реакций, реакционной способностью возбужденных состояний.²⁷⁸ С практической точки зрения стимулирующим фактором является способность комплексов Ru(II) к образованию огромного количества супрамолекулярных соединений, перспективных для молекулярной электроники и солнечной энергетики.²⁷⁸ Бурно исследуется как комплекс-прототип $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ так и сотни его химических модификаций.²⁷⁸

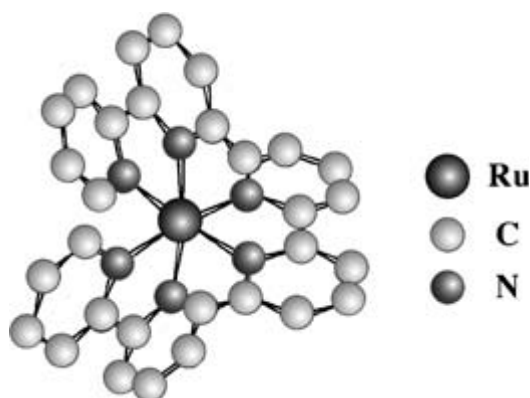


Рисунок 2.10. Комплекс $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

Катион Ru^{2+} имеет электронную конфигурацию d^6 . Полипиридилные лиганды представляют собой бесцветные молекулы с донорными σ -орбиталями, центрированными на атомах азота, и донорными π и акцепторными π^* -орбиталями, делокализованными по ароматическому кольцу. Структура орбиталей комплекса показана на Рис. 2.11.

Структура орбиталей комплекса в рамках наиболее простого предположения об октаэдрической симметрии приведена на Рис. 2.11а. Основными типами низкоэнергетических переходов являются MLCT, MC ($d-d$) и LC. На самом деле комплекс-

прототип $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, как и большинство полипиридилных комплексов $\text{Ru}(\text{II})$, имеют симметрию D_3 .²⁷⁹ Структура переходов с переносом заряда для этого случая приведена на Рис. 2.11b. Согласно нотации Оргела²⁸⁰ орбитали π^* могут обозначаться как χ и ψ (симметричные или антисимметричные относительно поворотов вокруг осей C_2 , сохраняющихся в комплексе для каждого из лигандов). ВЗМО представляют собой орбитали $\pi_{\text{M}a_1}(\text{d})$ и $\pi_{\text{M}e}(\text{d})$, локализованные преимущественно на центральном катионе; НСМО $\pi_{\text{L}a_2}^*(\psi)$ и $\pi_{\text{L}e}^*(\psi)$ локализованы преимущественно на лигандах. Основное состояние комплекса (электронная конфигурация $\pi_{\text{M}e}(\text{d})^4 \pi_{\text{M}a_1}(\text{d})^2$) является синглетным.

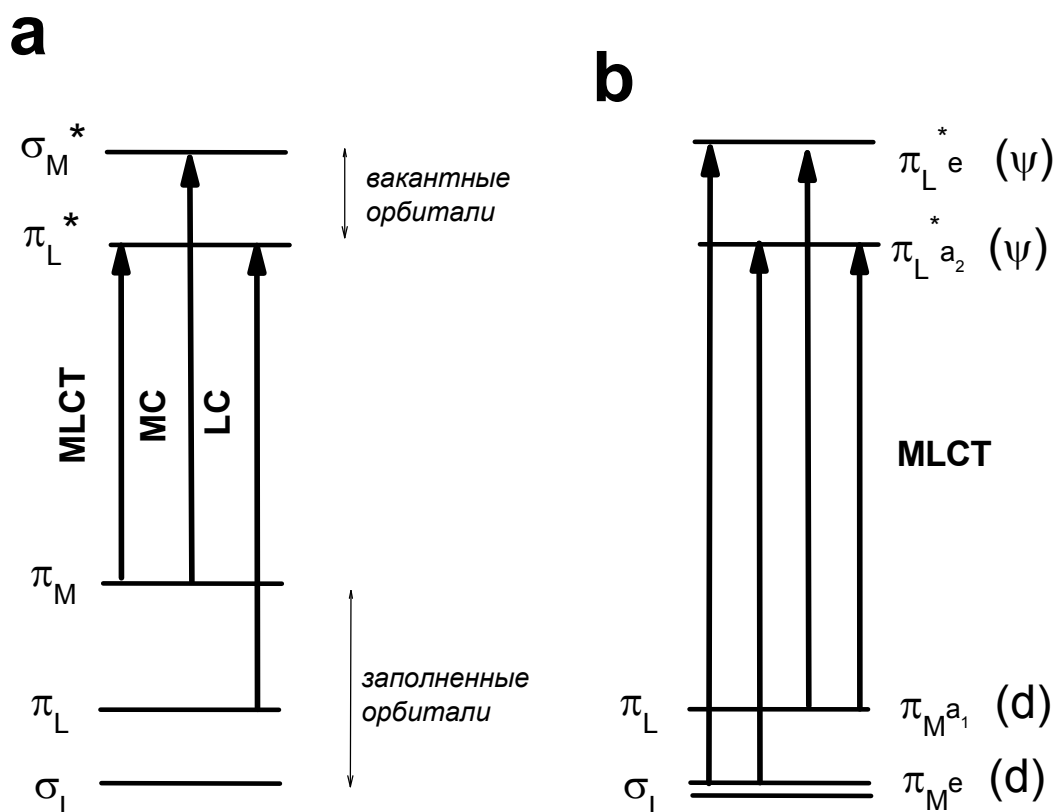


Рисунок 2.11. а - Упрощенная структура молекулярных орбиталей для полипиридилного комплекса $\text{Ru}(\text{II})$ в предположении октаэдрической симметрии. Указаны три типа низкоэнергетических электронных переходов. б – детальная схема MLCT-переходов для случая симметрии D_3 . Адаптировано из работы.²⁷⁹

Фотофизика и фотохимия комплексов переходных металлов в большой степени определяется природой нижнего электронно-возбужденного состояния. Если таковым является MC-состояние (d-d), то его геометрия сильно отличается от геометрии основного состояния, что приводит к быстрой диссоциации либо безизлучательной релаксации в основное состояние.²⁷⁸ Люминесценция при этом не наблюдается, а вероятности бимолекулярных реакций малы. Если же нижним электронно-возбужденным состоянием является MLCT или LC, ситуация становится обратной. Геометрия этих состояний в

меньшей степени отличается от геометрии основного состояния. Время жизни удлиняется (особенно в случае, если основное и возбужденного состояния имеют разные мультиплетности), наблюдаются люминесценция и бимолекулярные реакции. Для большинства полипиридных комплексов рутения нижним электронно-возбужденным состоянием является $^3(\text{MLCT})$, что обеспечивает богатство их фотофизики и фотохимии.

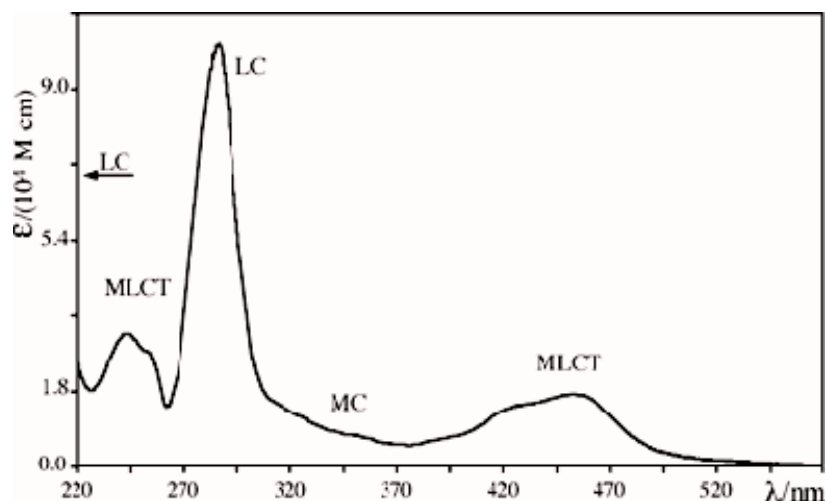


Рисунок 2.12. ЭСП комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в этаноле.²⁷⁸ Интерпретация полос дана согласно.²⁸¹

ЭСП комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ²⁷⁸ с интерпретацией природы полос поглощения согласно²⁸¹ показан на Рис. 2.12. Интенсивные полосы с максимумами на 185 нм (не показана на Рис. 2.12) и 285 нм относятся к разрешенным по спину внутрилигандным переходам $\pi \rightarrow \pi^*$. Полосы с максимумами в областях 240 и 450 нм принадлежат разрешенным по спину MLCT-переходам $d \rightarrow \pi^*$. Плечи в областях 322 и 344 нм относят к d-d переходам. Затянутый хвост в длинноволновой области спектра относят к запрещенным по спину MLCT-переходам.²⁸²

Нижнее электронно-возбужденное состояние $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (точнее, согласно²⁷⁸, говорить о кластере близко расположенных нижних электронно-возбужденных состояний) является относительно долгоживущим (время дезактивации по различным путям составляет несколько микросекунд с сильной зависимостью от растворителя и температуры). Это позволило хорошо изучить его свойства времяразрешенными методами (лазерный импульсный фотолиз и времяразрешенная люминесценция). Спектр кластера нижних электронно-возбужденных состояний приведен на Рис. 2.13.

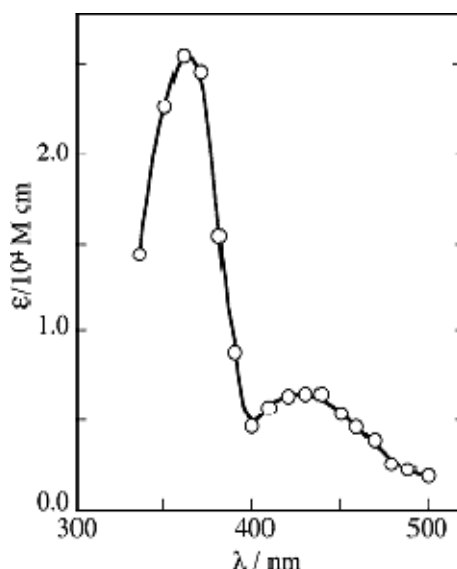


Рисунок 2.13. ЭСП нижнего электронно-возбужденного состояния комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в этаноле.²⁸³

Время образования нижнего электронно-возбужденного состояния в ранних работах оценивалось величиной $\ll 1$ нс.^{284,285} Далее будет показано, что это время лежит в области несколько десятков фемтосекунд. Соответственно вероятность интеркомбинационной конверсии из возбужденных синглетных состояний в нижнее возбужденное триплетное состояние равна единице.²⁸⁶ Комплекс имеет интенсивную люминесценцию (Рис. 2.14) из кластера нижних электронно-возбужденных состояний, которая по природе является триплетной. Испускание квантов происходит с трех близко расположенных уровней, находящихся в тепловом равновесии^{287,288} (далее мы будем обозначать люминесцентные состояния как $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ или $^3\text{MLCT}$. При этом совершенно невозможно отказаться от удовольствия привести англоязычную аббревиатуру термина «термически равновесное возбужденное состояние», введенную Влчеком:²⁶⁸ “Thermally equilibrated EXcited State” – THEXI state).

Длина волны, интенсивность и квантовый выход люминесценции зависят от температуры. Так, время жизни $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в замороженной (77 K) этанольной матрице составляет 5 мкс при квантовом выходе 0.4,²⁸⁹ т.е. радиационное время жизни составляет 13 мкс. При комнатной температуре время жизни уменьшается до 0.6 мкс.²⁷⁸

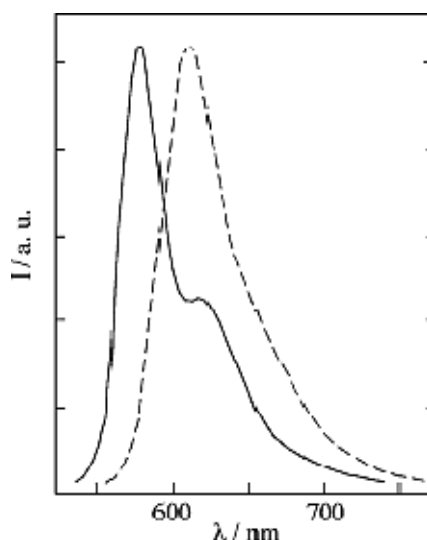


Рисунок 2.14. Спектр люминесценции комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в этаноле²⁷⁸ при 77 К (сплошная линия) и комнатной температуре (штриховая линия).

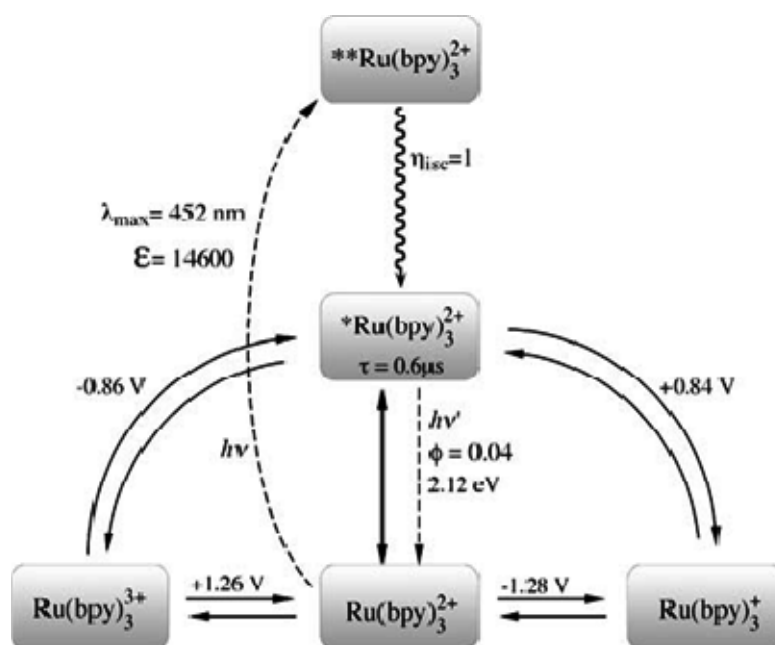
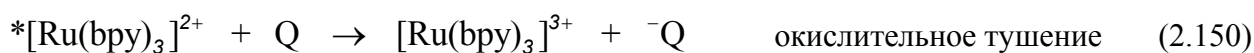
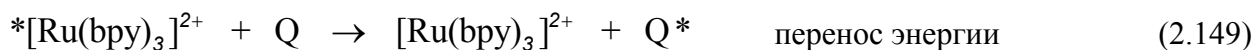


Рисунок 2.15. Химические свойства нижнего электронно-возбужденного состояния комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и его количественные характеристики.²⁷⁸ Редокс-потенциалы приведены для H_2O относительно насыщенного каломельного электрода.

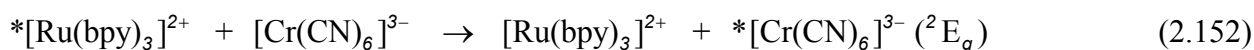
Время жизни состояния $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в растворах является достаточно длинным для того, чтобы обеспечить возможность протекания различных бимолекулярных реакций, связанных как с переносом энергии (уравнение 2.149), так и с переносом электрона (уравнения 2.150, 2.151), причем возбужденный комплекс может выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Начиная с пионерских работ^{290,291,292,293,294} исследовались сотни бимолекулярных реакций возбужденного состояния комплекса –

прототипа. Концентрированным выражением свойств $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ является диаграмма, приведенная в работе²⁷⁸ (Рис. 2.15).

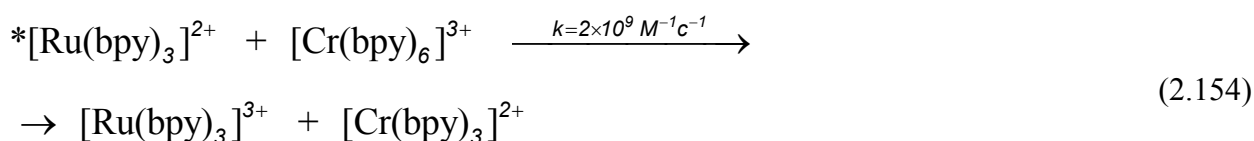


Следуя работе,²⁷⁸ приведем примеры каждой из реакций (2.149 - 2.151).

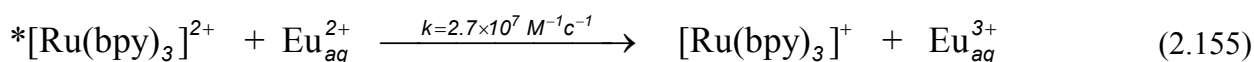
Реакция (2.149). Перенос энергии: тушение $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ комплексом $[Cr(CN)_6]^{3-}$. Наблюдалось по сенсibilизированной фосфоресценции комплекса хрома в жидком растворе²⁹⁵ и замороженной матрице.²⁹⁶



Реакция (2.150). Окислительное тушение: окисление $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ комплексом $[Cr(bpy)_3]^{3+}$ наблюдалось в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу по образованию характерного поглощения комплекса $[Cr(bpy)_3]^{2+}$.²⁹⁷



Реакция (2.151). Восстановительное тушение: восстановление $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ комплексом Eu_{aq}^{2+} также наблюдалось в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу.^{298,299}



2.10.4. Фотофизика комплекса-прототипа $[Ru(bpy)_3]^{2+}$: сверхбыстрые процессы

Информация о время образования состояния $^*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ менялась в сторону уменьшения по мере развития экспериментальной техники. Влчек в обзоре 2000 г.,²⁶⁸ основываясь на данных работы группы МакКаскера,²⁴³ приводит для характерного времени процесса $^1MLCT^* \rightarrow ^3MLCT$ оценку 300 фс. Наблюдаемый процесс является комбинацией нескольких элементарных процессов с близкими временами и, помимо собственно интеркомбинационной конверсии, включает колебательную релаксацию и релаксацию растворителя (CH_3CN).

Уже в 2003 года сам МакКаскер в обзоре²⁶⁹ указывает, что сверхбыстрая кинетическая спектроскопия поглощения (pump-probe) не является селективным инструментом для того, чтобы следить за изменением спинового состояния, т.е. за процессом собственно интеркомбинационной конверсии. Более информативным в этом плане являются люминесцентные методы, поскольку эмиссия светового кванта происходит с сохранением спинового состояния системы. Для регистрации сверхбыстрой люминесценции используется метод преобразования с увеличением частоты (этот электротехнический термин русского языка достаточно длинен, поэтому специалисты в области сверхбыстрой спектроскопии используют английский эквивалент upconversion, который и будет употребляться ниже). Окада с сотр.,³⁰⁰ используя upconversion на одной длине волны, измерили время сверхбыстрой люминесценции $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ в разных растворителях (метанол, этанол, 2-пропанол, ацетонитрил). Оказалось, что время чисто спинового перехода составляет 40 ± 15 фс (независимо от растворителя).

В 2006 году Чергуй с сотр.,³⁰¹ применив метод upconversion с полихроматической регистрацией,³⁰² получили для характерного времени эмиссии из $^1\text{MLCT}^*$ (максимум в области 540 нм) состояния величину 15 ± 10 фс. Синхронно возгорается эмиссия из $^3\text{MLCT}$ состояния (максимум находится в области 650 нм). Фактически это означает, что при типичных для экспериментов по сверхбыстрой спектроскопии длительностях возбуждающего импульса 50 – 100 фс интеркомбинационная конверсия происходит за время лазерного импульса. Сам Чергуй в более позднем обзоре²⁷⁴ дает для времени интеркомбинационной конверсии $^1\text{MLCT}^* \rightarrow ^3\text{MLCT}$ значение $\tau \leq 30$ фс. Близкое значение (40 – 50 фс) было получено в работе по молекулярно-динамическому моделированию³⁰³ (использовался комбинированный QM/MM подход: квантовая механика = молекулярное моделирование).

Время колебательной релаксации T_{HEX}I-состояния $^3\text{MLCT}$, зависящее от растворителя, составляет несколько пикосекунд.³⁰⁴

2.10.5. Сверхбыстрая динамика возбужденного комплекса $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$

Комплексы хрома, вероятно, занимают второе место по степени изученности их фотохимии^{305,306,307} после бипиридных комплексов рутения. Роль комплекса-прототипа выполняет комплекс $\text{Cr}(\text{acac})_3$, где acac – депротонированный моноанион ацетилацетона (Рис. 2.16).

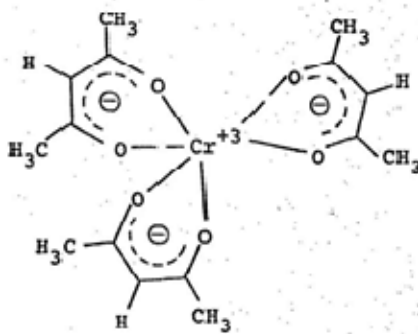


Рисунок 2.16. Комплекс $[\text{Cr}(\text{acac})_3]^+$.

Электронная конфигурация иона $\text{Cr}^{3+} - 3d^3$. В случае октаэдрической симметрии электронная конфигурация $(t_{2g})^3$ порождает кватертный основной терм $^4A_{2g}$. Диаграмма заселенности d-орбиталей приведена на Рис. 2.17.³⁰⁶

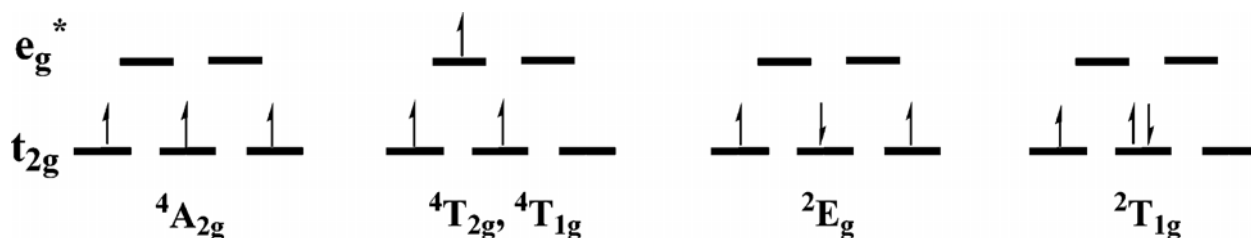


Рисунок 2.17. Заселенность d-орбиталей для основного и возбужденных состояний комплексов $\text{Cr}(\text{III})$, симметрия O_h .

ЭСП комплекса $\text{Cr}(\text{acac})_3$ представлен на Рис. 2.18. d-d полоса с максимумом на 560 нм соответствует электроны переходам $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ и $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$. Максимум на 336 нм соответствует переходу в кватертное $^4\text{LMCT}$ -состояние.³⁰⁸ Нижнее электронно-возбужденное состояние имеет симметрию E_{2g} ; переход из этого состояния отвечает за низкотемпературную фосфоресценцию комплекса (Рис. 2.18).^{308,309} Комплекс $\text{Cr}(\text{acac})_3$ фотостабилен: квантовый выход реакций фотозамещения лигандов имеет порядок величины 0.01.³¹⁰ Время жизни состояния ^2E_g для комплексов $\text{Cr}(\text{III})$ сильно зависит от состава лигандов, меняясь при комнатной температуре от 2 нс до 4 мкс (водные растворы).^{311,307} Для времени жизни $\text{Cr}(\text{acac})_3$ при комнатной температуре в работе³⁰⁹ приводится оценка ~ 1 нс.

Динамика образования нижнего электронно-возбужденного состояния E_{2g} при возбуждении в области d-d полосы $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ (625 нм) и LMCT-полосы $^4A_{2g} \rightarrow ^4(\text{LMCT})$ (335 нм) (растворитель – ацетонитрил) была изучена Джубаном и МакКаскером.³⁰⁸ Длительность возбуждающего импульса составляла 90 – 100 фс. В обоих случаях регистрировалась полоса с максимумом в области 520 нм, приписанная состоянию ^2E_g .

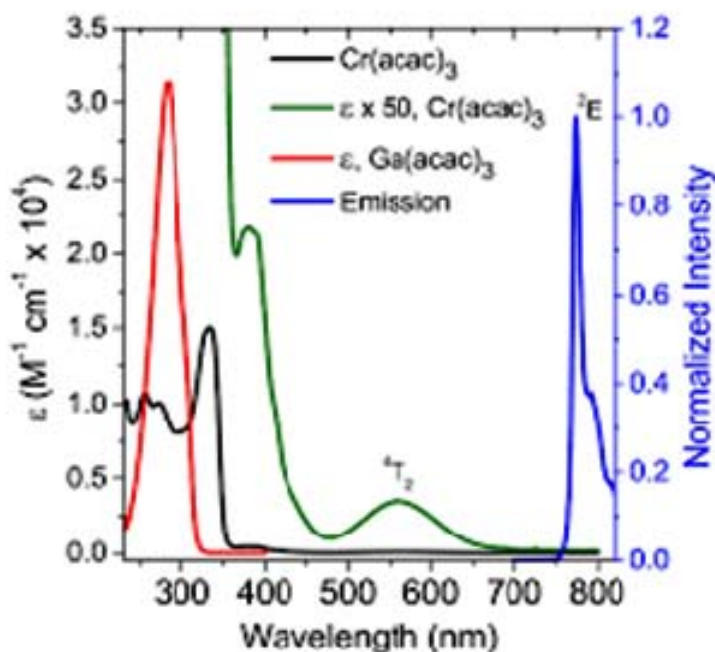


Рисунок 2.18. ЭСП (растворитель – ацетонитрил) и спектр эмиссии (растворитель – смесь (9:2) пропионитрила и бутиронитрила) комплекса $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Адаптировано из работы.³⁰⁷

При возбуждении в области d-d перехода (625 нм) наблюдался единственный сверхбыстрый процесс с характерным временем $\tau = 1.1 \pm 0.1$ пс, результатом которого является сужение полосы поглощения. Этот процесс был интерпретирован как колебательное охлаждение состояния $^2\text{E}_g$. Интеркомбинационная конверсия $^4\text{T}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$, согласно,³⁰⁸ – настолько быстрый процесс (характерное время меньше 100 фс), что он не мог быть экспериментально зарегистрирован. При возбуждении полосы переноса заряда (335 нм) кинетические кривые аппроксимировались двухэкспоненциальной функцией с характерными временами $\tau_1 = 50 \pm 20$ фс и $\tau_2 = 1.2 \pm 0.2$ пс (сверхбыстрая компонента, несмотря на то, что ее характерное время меньше ширины лазерного импульса, уверенно регистрировалась по участку увеличения промежуточного поглощения в области длин волн ~ 550 нм). Медленная компонента опять-таки ассоциировалась с колебательным охлаждением нижнего электронно-возбужденного состояния. Быстрая компонента была приписана переходу из полосы переноса заряда $^4(\text{LMCT})$ в колебательно горячие d-d полосы. Диаграмма Яблонского для наблюдавшихся процессов представлена на Рис. 2.19.

Работа,³⁰⁸ по-видимому, представляет собой первое убедительное доказательство того, что «традиционное» соотношение констант скорости релаксационных процессов $k_{\text{vib}} > k_{\text{IC}} > k_{\text{ICS}}$ не работает для фотохимии координационных соединений.

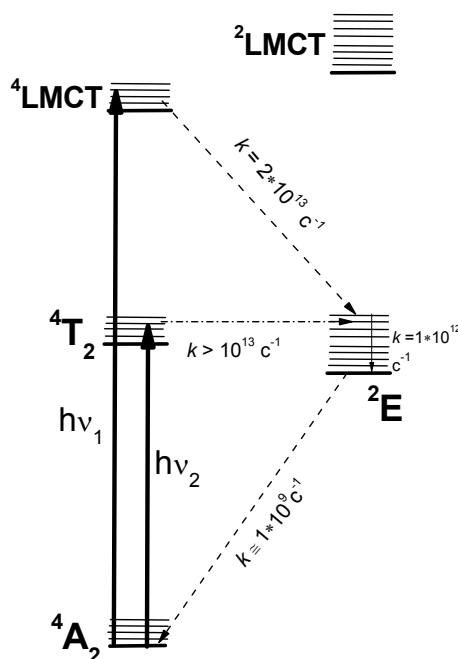


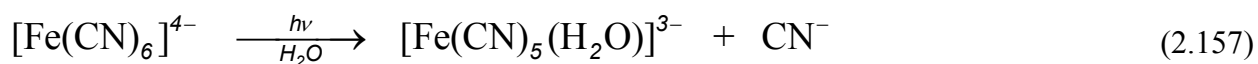
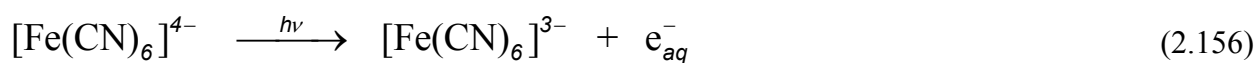
Рисунок 2.19. ЭСП Упрощенная диаграмма Яблонского для комплекса $\text{Cr}(\text{asac})_3$. Адаптировано из работы.³⁰⁸

2.10.6. Сверхбыстрая динамика комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: от ИК до рентгеновского диапазона

Работа группы М. Чергуя по фотофизике и фотохимии гексацианидных комплексов железа(II) и железа(III)²⁴² представляет собой пример исследования, выполненного с привлечением всех экспериментальных возможностей современной сверхбыстрой спектроскопии.

$\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ имеют электронные конфигурации $3d^6$ и $3d^5$ соответственно. Геометрия цианидных комплексов является октаэдрической. Основные состояния для комплексов $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ имеют симметрию $^1A_{1g}$ и $^2T_{1g}$. Ниже приведены структурные и спектральные данные, необходимые для понимания фотофизики. Структура молекулярных орбиталей согласно работе³¹² показана на Рис. 2.20, а ЭСП комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, взятые из работы,²⁴² показаны на Рис. 2.21. Интерпретация ЭСП согласно данным^{312,313,314} содержится в Табл. 2.29.

Для комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ характерны реакции фотоокисления и (в водных растворах) фотоакватации:^{315,316}



Путь реакции зависит от длины волны возбуждающего света. Фотовосстановление связывали с возбуждением полосы переноса заряда на растворитель, фотоаквацию – с возбуждением в области d-d полос (Табл. 2.29).³¹⁵

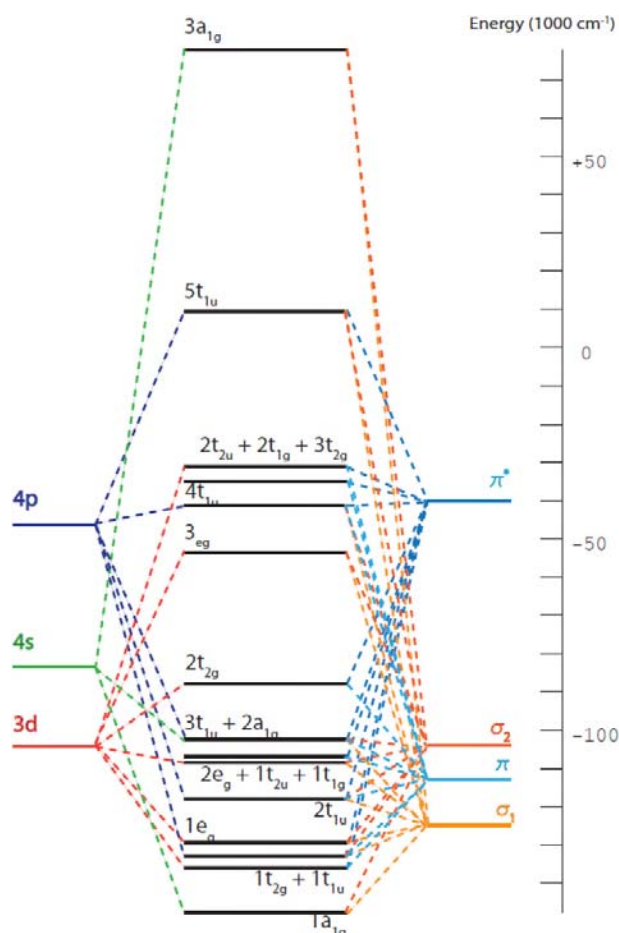
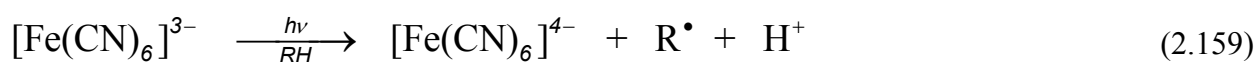
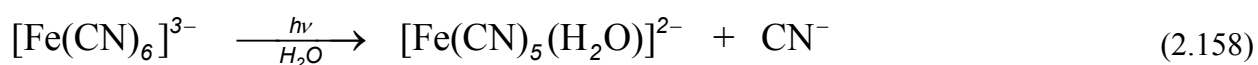


Рисунок 2.20. Молекулярная диаграмма для гексацианида железа. $t_{2g}(3d)$ -орбитали катиона железа смешиваются с π и π^* -орбиталями лигандов. $e_g(3d)$ и $4s$ -орбитали катиона железа смешиваются с σ_1 и σ_2 -орбиталями лигандов. $4p$ -орбитали катиона железа смешиваются с орбиталями лигандов σ и π -типа. Рисунок взят из работы.³¹²

Для комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ основным фотопроцессом в водных растворах является фотоаквация (2.158),^{316,317} однако это не единственный процесс. При облучении в присутствии спиртов наблюдалось фотовосстановление $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: (с образованием в качестве второго продукта алкоксильного радикала (2.159)³¹⁸). При УФ-облучении в щелочных растворах сообщалось о восстановлении Fe(III) до Fe(II),³¹⁷ однако механизм процесса остался неясным.



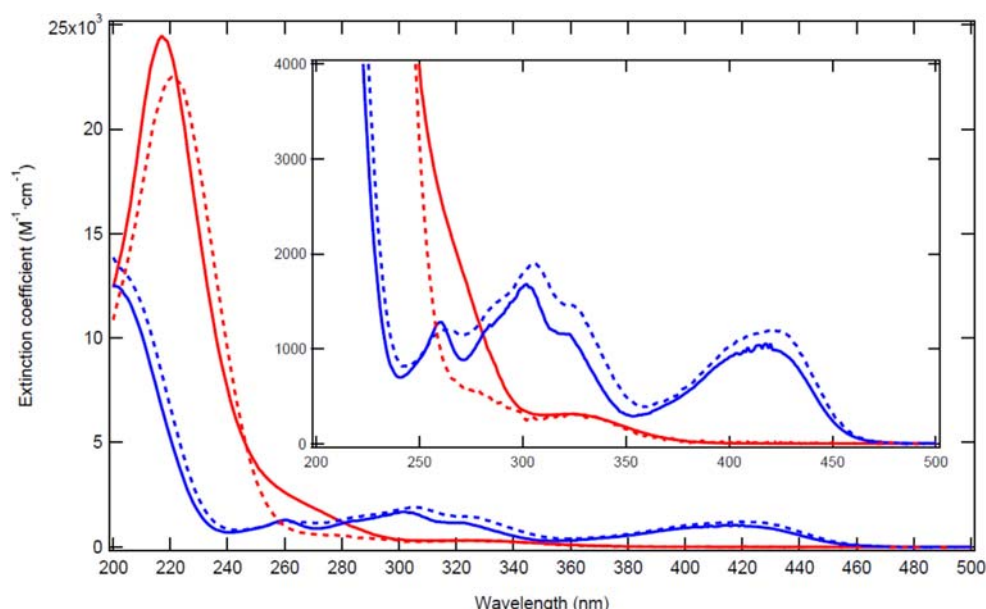


Рисунок 2.21. ЭСП комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в воде и этиленгликоле (сплошная и пунктирная красные линии соответственно) и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в воде и этиленгликоле (сплошная и пунктирная синие линии соответственно). Рисунок взят из работы.²⁴²

При исследовании первичных процессов для гексацианидных комплексов железа в группе М. Чергуя использовались следующие методы:

- (а) сверхбыстрая кинетическая спектроскопия в видимом и ИК-диапазоне,^{319,320,321}
- (б) двумерная сверхбыстрая кинетическая спектроскопия в глубоком УФ-диапазоне,^{252,253}
- (с) пикосекундная рентгеновская спектроскопия поглощения,^{322,323}
- (д) сверхбыстрая фотоэлектронная спектроскопия.^{260,261}

Таблица 2.29. Интерпретация ЭСП комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ согласно данным^{314,315} и комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ согласно данным.³¹⁴

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$			$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		
Состояние	Тип	λ_{max} , нм	Состояние	Тип	λ_{max} , нм
$^1\text{T}_{1g}$	d-d	320	$^2\text{T}_{1u}$	LMCT	426
$^1\text{T}_{2g}$	d-d	270	$^2\text{A}_{1g}/^2\text{T}_{1g}$	LMCT/d-d	395 или 320
$^1\text{T}_{1u}$	MLCT	218	$^2\text{T}_{2u}$	LMCT	303
$^1\text{T}_{2u}$	MLCT	200	$^2\text{E}_g$	d-d	287
	Перенос электрона на растворитель	~ 245- 300	$^2\text{T}_{1u}$	LMCT	260
			$^2\text{T}_{1g}$	d-d	250
			$^2\text{T}_{1u}$	MLCT	227
			$^2\text{T}_{2u}$	MLCT	200

Сверхбыстрые процессы для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.^{324,242}

Из экспериментов по сверхбыстрой фотоэлектронной спектроскопии был сделан вывод о том, что при возбуждении на 266 нм реакция фотоионизации (2.156) является

основным первичным процессом, который, однако, сопровождается фотоакватацией (2.157). При возбуждении в области 355 нм фотоакватация является единственным процессом. Эксперименты по двумерной УФ-спектроскопии позволили разделить процессы фотоокисления и фотоакватации: квантовый выход фотоокисления монотонно падает в диапазоне возбуждения 280 – 315 нм от 0.4 до нуля, в то время как квантовый выход фотоакватации в диапазоне 280 – 295 нм растет от 0.05 до 0.2, далее оставаясь примерно постоянным. Применение ИК-спектроскопии позволило идентифицировать интермедиаты по колебательным частотам. В результате анализа всех данных была предложена схема процессов, протекающих после возбуждения на 320 нм (Рис. 2.22).

М. Чергуй описывает механизм (Рис. 2.22) следующим образом:

- (i) Фотовозбуждение (320 нм) в состояние $^1T_{1g}$ приводит к очень быстрому (фактически за время лазерного импульса) образованию триплетного состояния исходного комплекса, в котором одна из аксиальных связей Fe—C существенно растянута вследствие частичного заселения разрыхляющей e_g^* -орбитали;
- (ii) это приводит к отрыву лиганда и образованию пятикоординированного комплекса $^3[Fe(CN)_5]^{3-}$ в геометрии квадратной пирамиды (^3SP);
- (iii) частичная геминальная рекомбинация происходит с характерным временем $\tau_1 < 1$ пс;
- (iv) оставшиеся после геминальной рекомбинации интермедиаты ^3SP трансформируются в тригональную бипирамиду (^3TBP). Характерное время этого процесса составляет $\tau_2 = 3 - 4$ пс;
- (v) завершающая стадия – акватация ^3TBP (с изменением спинового состояния) протекает с характерным временем $\tau_2 = 20$ пс.

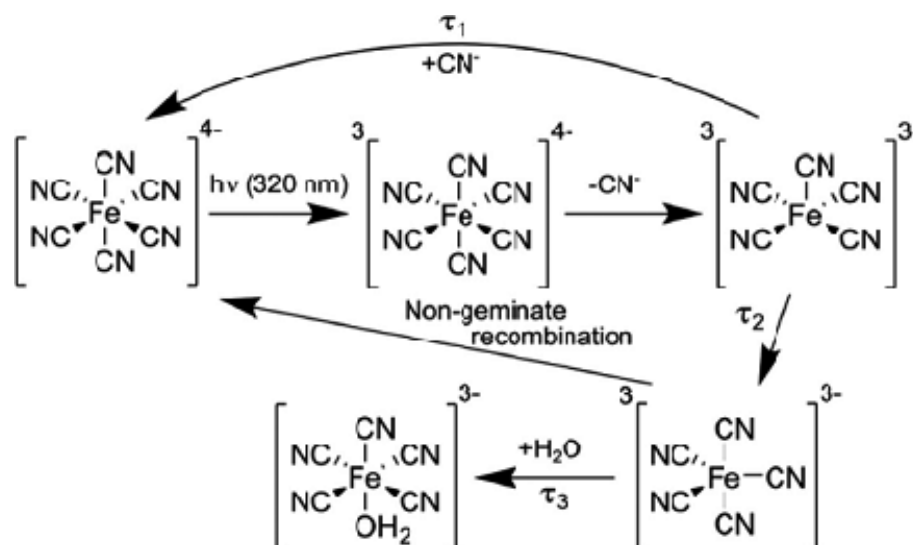


Рисунок 2.22. Механизм фотоакватации комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$ при возбуждении на 320 нм. Рисунок взят из работы.³²⁵

Возбуждение водных растворов комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ светом с длиной волны 266 и 355 нм (т.е. в области d-d и LMCT-полос соответственно) приводит к одному и тому же результату. Решающий шаг в идентификации первичного продукта был сделан с помощью сверхбыстрой фотоэлектронной спектроскопии, поскольку энергии связи для комплексов Fe^{2+} и Fe^{3+} существенно различны: 6.1 и 7.5 эВ соответственно. При возбуждении в области 400 нм (LMCT) за время лазерного импульса (80 фс) происходит фотовосстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , после чего происходит обратный перенос электрона с характерным временем 0.5 пс. Эта картина подтверждается экспериментом по сверхбыстрой ИК-спектроскопии. Наблюдаемая картина для разных растворителей приведена на Рис. 2.23; эксперимент отлично демонстрирует характеристический потенциал сверхбыстрой ИК-спектроскопии.

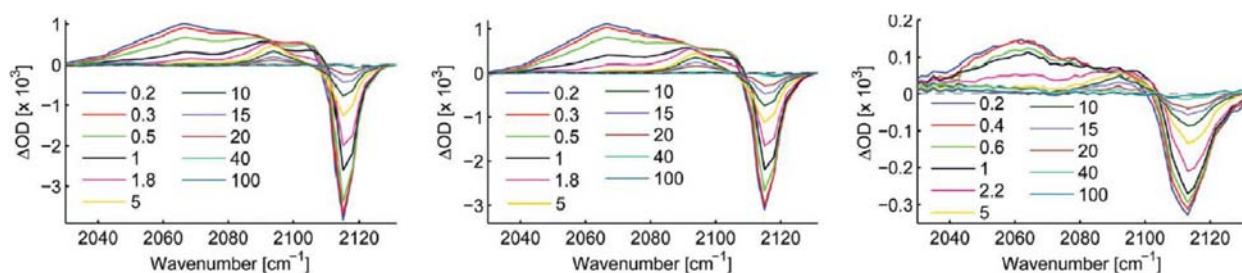
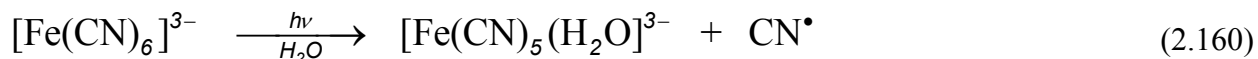


Рис. 2.23. Изменение ИК-спектра после фотовозбуждения (400 нм) комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Область валентных колебаний C-N связи. Слева направо: растворители H_2O , D_2O и этиленгликоль. Из экспериментальных спектров вычтен наклон, соответствующий переносу колебательной энергии на растворитель. Рисунок взят из работы.³²⁵

В результате фотовозбуждения на 400 нм (LMCT) наблюдается мгновенное просветление в полосе валентных колебаний C-N связи (2115 см^{-1}) и возникает широкая полоса с центром на 2065 см^{-1} . Далее наблюдается частичное восстановление полосы на 2115 см^{-1} и образование новой полосы с максимумом на 2093 см^{-1} . Характерное время этого процесса в H_2O , D_2O и этиленгликоле составляет 0.5 – 1 пс. Полосы с максимумами на 2065 и 2093 см^{-1} приписаны поглощению из возбужденных колебательных уровней C-N связи. В H_2O , D_2O эти полосы полностью исчезают за 10 пс, в этиленгликоле их время жизни существенно больше. Базовые линии Рис. 2.23 имеют общий наклон (на рисунке вычтен), интерпретированный как нагрев растворителя в результате диссипации колебательной энергии растворенного вещества.

Таким образом, наблюдаемые процессы после фотовозбуждения в полосы переноса заряда $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ интерпретированы группой М. Чергуя следующим образом:

фотовосстановление, сверхбыстрый обратный перенос электрона и диссипация энергии на растворитель (колебательное охлаждение). Лишь 2% возбужденных комплексов испытывают восстановительную фотоакватацию, которую можно описать уравнением 2.160.



Фотодиссоциацию $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ по механизму (2.158), по мнению М. Чергуя,²⁴² следует исключить. Отметим, что результаты по сверхбыстрой спектроскопии $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, полученные разными методами, замечательно согласуются друг с другом и выглядят очень убедительно. Их согласование со стационарными методами (а именно идентификация конечного продукта: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ или $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, а также регистрация цианидного радикала $\text{CN}^\bullet$ и (или) продуктов его гибели) затруднены низким квантовым выходом реакции.

2.10.7. Когерентные процессы

Когерентные явления в сверхбыстрой спектроскопии были известны уже в конце XX века.^{268,326} Наиболее часто проявляется колебательная когерентность.²⁶⁸ Авторы³²⁶ выделяют три элементарных процесса, приводящих к колебательной когерентности:

- (i) Когерентные колебания реагента, находящегося в основном состоянии, могут возникать при фемтосекундном возбуждении за счет стимулированного комбинационного рассеяния. Эти эффекты наблюдаются, в частности, в кристаллах.
- (ii) Колебательная когерентность может возникать на поверхности потенциальной энергии оптически приготовленного возбужденного состояния, состоящего из нескольких колебательных волновых функций, фазы которых связаны. Это касается только тех колебательных мод, которые активируются при оптическом возбуждении. Возбуждение молекул световым импульсом, длительность которого короче характерного времени колебаний, создает ансамбль молекул, колеблющихся в фазе.
- (iii) Изначально созданная колебательная когерентность может сохраняться в состояниях, возникших из Франк-Кондоновского состояния в результате электронной релаксации, или в продукты фотохимической реакции, если она быстрее времени затухания колебаний. Характерное время затухания колебательной когерентности в обычных растворителях составляет 1 – 2 пс.

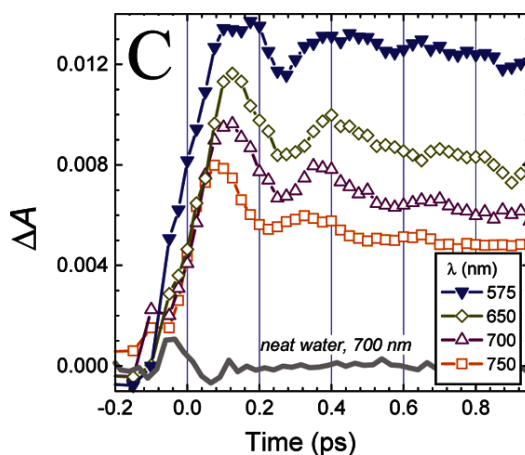


Рис. 2.24. Кинетические кривые, полученные при фотовозбуждении (420 нм) комплекса PtBr_6^{2-} в водном растворе. Часть рисунка 3 из работы.¹⁴⁹

Фурье-образ кинетической кривой колебательного типа дает частоты соответствующих колебаний. В частности, наблюдение колебаний в продуктах фотохимической реакции дает прямую информацию об их структуре. Так, в работе³²⁷ исследовалась фотодиссоциация HgI_2 в этаноле. В спектре промежуточного поглощения отчетливо проявлялись затухающие колебания, частота которых соответствовала частоте колебаний связи Hg—I .

Второй пример¹⁴⁹ относится к первичным процессам в фотохимии комплекса PtBr_6^{2-} (эта статья будет подробно прокомментирована в соответствующем разделе основной части). При фотовозбуждении (420 нм) PtBr_6^{2-} в водном растворе на кинетических кривых наблюдались осцилляции (Рис. 2.24). Осцилляции описываются суперпозицией колебаний с двумя частотами, 111 см^{-1} и 78 см^{-1} . Эти частоты хорошо соответствуют частотам колебаний комплекса $^3\text{PtBr}_5^-$, полученными из результатов квантово-химических расчетов: зонтичного колебания симметрии a_1 и валентного колебания связи Pt—Br симметрии a_1 . Таким образом, наличие осцилляций, наряду с квантово-химическим расчетом ЭСП промежуточного продукта, позволили определить структуру первичного интермедиата.

Необходимо отметить, что наблюдение осцилляций возможно при соблюдении двух условий. Во-первых, должно быть достаточно велико отношение сигнал – шум. Во-вторых, требуется подавление т.н. когерентного артефакта растворителя,³²⁸ сущность которого обсуждается в методической части. В установке Тарновского¹⁴⁹ когерентный артефакт был мал по сравнению с сигналом (см. кривую, соответствующую чистой воде на Рис. 2.24). Однако это не всегда так. В частности, в наших работах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии регистрировать когерентные процессы не удавалось.

2.10.8. Процессы и времена: сверхбыстрая интеркомбинационная конверсия

Ферстер²⁷⁰ условно классифицирует процессы интеркомбинационной конверсии для комплексов переходных металлов на «быстрые» ($k \geq 10^{12} \text{ с}^{-1}$) и «медленные» ($k \leq 10^9 \text{ с}^{-1}$). Хотя такая классификация является весьма условной.

В литературе имеется достаточно большое количество информации о временах сверхбыстрой интеркомбинационной конверсии (ISC) для комплексов переходных металлов. Сверхбыстрая ISC для комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ не является исключением. Имеющиеся данные о временах ISC М. Чергуй систематизировал в обзоре²⁷⁵ (Табл. 2.30).

Таблица 2.30. Времена интеркомбинационной конверсии для комплексов металлов согласно обзору²⁷⁴.

Комплекс	ISC переход	k_{ISC} , эВ	Время
$[\text{Cr}(\text{acac})_3]$	$^4\text{T}_2 \rightarrow ^2\text{E}$	0.027	< 100 фс
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$	0.05	≤ 30 фс
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$^3\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}$		~ 130 фс
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	$^3\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}$		~ 220 фс
$[\text{Fe}(\text{PMH})_3]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{PMH})_3]^{2+}$ $[\text{FeZn}(\text{PMK})_3]^{4+}$	$^1\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}$		< 80 фс
$[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]$	$\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$	0.1	7.4 пс
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$	0.1	≤ 30 фс
RuN719	$^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$		≤ 30 фс
RuN3	$^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$		≤ 45 фс
$[\text{Pd}(\text{thpy})_2]$	$\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$	0.17	800 пс
$[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ X = Cl X = Br X = I X = etpy	$^1\text{MLLCT} \rightarrow ^3\text{MLLCT}$	0.33	85 фс 130 фс 150 фс 130 фс
$[\text{Pt}(\text{thpy})_2]$	$\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$		~ 50 фс
$[\text{Pt}(\text{Br})_6]^{2-}$	$^1\text{T}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$		~ 150 фс
$[\text{Pt}_2(\text{POP})_4]^{4-}$	$^1\text{A}_{1u} \rightarrow ^3\text{A}_{1u}$	2	10 - 30 пс
$\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C-9-антрацен})$	$^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$	0.07	~ 10 пс

k_{ISC} – константа спин-орбитального взаимодействия

Аббревиатуры лигандов: acac – ацетилацетонат; bpy – 2,2'-бипиридил; phen – 1,10-фенатролин; PMH – 2-пиридил-метилгидразон; PMK – 2-пиридил-метилкетазин; dmphen – 2,9-диметил-1,10-фенатролин; thpy – C(3')-депротонированная форма 2-(2-тиенил)пиридина; etpy – 2-этилпиридин; RuN3 – $([\text{Ru}(\text{dc bpyH}_2)_2(\text{NCS})_2])$, RuN719 – $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dc bpyH})_2(\text{NCS})_2]^{2-}$, где dc bpy = 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин; POP – $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2$.

Характерное время ISC (Табл. 2.30) варьируется в широком диапазоне – от нескольких десятков фемтосекунд почти до наносекунды (более того, в обзоре Ферстера²⁷⁰ приводятся примеры комплексов с временами ~ 1 мкс). Теории, позволяющей вычислить характерное время ISC для конкретного комплекса, не существует (М. Чергуй

пишет в работе:²⁷⁴ «The origin of this large diversity in spin dynamical behaviour has remained an enigma to this day»). Обращает на себя внимание отсутствие системы в величинах времен ISC, а именно отсутствие корреляции между временами конверсии и величиной константы спин-орбитального взаимодействия и отсутствие эффекта тяжелого атома.³²⁹ Время конверсии для комплексов, содержащих легкие атомы (железо) может оказаться на несколько порядков величины меньше, чем для комплексов, содержащих один или два тяжелых атома (платина). Так, для биядерного комплекса платины $[\text{Pt}_2(\text{POR})_4]^{4-}$ ³³⁰ время ISC на три порядка величины меньше, чем для бипиридилных комплексов рутения^{300,301} и железа²⁴⁴, несмотря на наличие двух атомов платины, для которых константа спин-орбитального взаимодействия на порядок больше, чем для рутения и железа. Наряду с константой спин-орбитального взаимодействия существенными параметрами являются особенности структуры, симметрии и энергетики молекулы.

2.10.9. Процессы и времена: колебательная релаксация и релаксация растворителя

В обзоре 2000 года,²⁶⁸ основанном на применении сверхбыстрой спектроскопии с УФ и видимой регистрацией, А. Влчек пишет о том, что информация о колебательной релаксации комплексов переходных металлов довольно скудна. Примеров, когда колебательная релаксация предшествовала бы электронной (согласно «дофемтосекундной» парадигме) нет. Возможны две ситуации:

- (i) колебательная релаксация и электронная релаксация имеют близкие времена и воспринимаются в эксперименте как единый процесс;
- (ii) Колебательное возбуждение Франк-Кондоновского состояния переходит в ниже расположенные электронные состояния (например, в основное состояние) или продукты, а колебательное охлаждение является более медленным процессом. Некоторые результаты приведены в Табл. 2.31. Прямой метод наблюдения колебательной релаксации, как уже отмечалось, является сверхбыстрой спектроскопией с ИК-регистрацией. Часть данных Табл. 2.31 получены этим методом.^{331,332,333}

Типичные времена колебательной релаксации для комплексов переходных металлов в обычных растворителях находятся в диапазоне 1 – 10 пс. Обращают на себя внимание большие времена колебательной релаксации для карбониллов металлов. Фотохимические реакции карбониллов идут из возбужденных колебательных состояний и приводят к образованию колебательно возбужденных продуктов,^{332,333} для которых время колебательной релаксации может достигать 100 пс.³³³

Следует иметь в виду, что кинетика колебательной релаксации может быть неэкспоненциальной. Так, в рассмотренном нами примере комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ процесс передачи энергии на растворитель (H_2O , D_2O) описывается двухэкспоненциальной кинетикой с характерными временами 1 и 10 пс.²⁴² Биэкспоненциальность вовсе не обязательно отражает последовательные процессы; она может быть следствием того, что имеется целый набор констант скорости передачи энергии с разных колебательных уровней комплекса на по-разному ориентированные молекулы растворителя.

В конечном итоге избыточная колебательная энергия передается на растворитель. Поэтому ясно, что существует связь между колебательной релаксацией и релаксацией растворителя. Динамика растворителя не может быть охарактеризована единственной константой скорости. Следует различать инерционную и продольную релаксацию растворителя.²⁶⁸

Таблица 2.31. Времена колебательной релаксации для комплексов металлов.

Комплекс	Состояние	Растворитель	Время, пс	Ссылка
Полипиридилные комплексы Fe(II)	$^5\text{T}_2$	H_2O	2 – 3	334
$[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}\}_2(\text{m-polyridyl})]$	$^3\text{MLCT}$	CH_2Cl_2	5	331
$[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$	$^3\text{MLCT}$	CH_3CN	5	304
CO, координированный с металлопорфиринами		CH_2Cl_2	10-40	332
$\text{M}(\text{CO})_6$, M = Cr, W, Mo	T_{1u}	алканы	20-30	333
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{S}]$, S = растворитель		алканы	110	
$\text{Rh}(\text{CO})(\text{acac})(\text{S})$ S = растворитель (продукт фотолиза комплекса $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$)		н-гексан, бензол, CH_3CN , CCl_4	5 – 18 пс, зависит от растворителя	335
$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$		н-гексан	40	335
$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$				
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$				

Аббревиатуры лигандов: bpy – 2,2'-бипиридил; dmb – 4,4'-dimethyl-2,2'-bpy; acac – ацетилацетонат, Cp^* – $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$.

Инерционная релаксация связана с некоррелированным вращательным движением молекул растворителя в первой сольватной оболочке. Характерное время инерционной релаксации для CH_3CN было определено по кинетике установления стационарного спектра люминесценции органического красителя и подтверждено расчетами молекулярной динамики,³³⁶ оно составило примерно 100 фс. Для воды и CH_2Cl_2 были получены близкие результаты. Понятно, что при столь малых временах инерционная релаксация в экспериментах с регистрацией в УФ и видимом диапазонах проявляется как

единый процесс с электронной релаксацией (внутренней и интеркомбинационной конверсией).

Продольная релаксация обусловлена трансляционной диффузией молекул растворителя. Ее характерное время составляет 1 – 10 пс, т.е. лежит в характерном временном диапазоне колебательного охлаждения. Поскольку оба процесса не приводят к большим изменениям ЭСП, они, как правило, неразличимы в экспериментах с регистрацией в УФ и видимом диапазонах.²⁶⁸

2.10.10. Процессы и времена: перенос электрона

Сверхбыстрый перенос электрона в фотохимии координационных соединений наблюдается в нескольких случаях:²⁶⁸

(i) Инжекция электрона в зону проводимости полупроводника, как правило – TiO_2 (пленка или коллоид). Так, для часто используемого комплексного сенсibilизатора $[\text{Ru}(\text{bpy}-4,4'-(\text{COOH})_2)(\text{NCS})_2]$ характерное время процесса составляет ~ 50 фс в коллоидном растворе,³³⁷ а для комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – ~ 25 фс в высоком вакууме³³⁸ (зависимость времени инжекции от условий эксперимента довольно слабая).

(ii) Сверхбыстрый перенос электрона в супрамолекулярных комплексах, простейшим из которых является диада $\text{D}-\text{B}-\text{A}$, где D, A – донор и акцептор электрона, B – молекулярный мостик (молекулярный провод) – система ковалентных или водородных связей, обеспечивающая быстрый перенос электрона. Если характерное время переноса электрона в такой диаде меньше, чем время жизни возбужденного состояния, энергия света перейдет в энергию пары разделенных зарядов. Такие системы перспективны для солнечной энергетики, фотокатализа и молекулярной электроники.²⁶⁸ Помимо диад создаются и более сложные структуры – триады, тетрады, дендримеры. Усилия исследователей в создании и исследовании таких супрамолекулярных комплексов огромны, что отражено в книге В. Бальзани и Ф. Скандолы.³³⁹ Диапазон времени фотоиндуцированного переноса электрона в супрамолекулярных комплексах охватывает три порядка величины, начинаясь с нескольких десятков фемтосекунд.²⁶⁸

(iii) Сверхбыстрый перенос электрона в биметаллических комплексах. В них могут возникать состояния с переносом заряда металл – металл (в англоязычной литературе обычно используется термин *intervalence charge transfer excited states* – IVCT). Диапазон характерных времен переноса электрона в таких комплексах – от сотен фемтосекунд до десятков пикосекунд.²⁶⁹

(iv) Сверхбыстрый обратный перенос электрона после фотовозбуждения в полосу переноса заряда. Процесс был проиллюстрирован в п. 2.11.6 на примере фотосольватации комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Характерные времена начинаются с сотен фемтосекунд.

(v) Перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс^{12,13}. Этот весьма характерный для фотохимии координационных соединений процесс, подробно описанный в обзоре литературы для ряда комплексов платиновых металлов. Вполне понятно, что этот процесс еще до распространения фемтосекундных методов рассматривался как сверхбыстрый. Однако характерные времена в литературе до наших работ отсутствовали.

2.10.11. Сверхбыстрые процессы для некоторых гексагалогенидных комплексов платиновых металлов

В завершение обзора по сверхбыстрым процессам мы рассмотрим имеющиеся в литературе данные по фотофизике гексагалогенидных комплексов платиновых металлов - $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ и $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$, являющихся изоэлектронными хлоридным комплексам, исследовавшимся в диссертационной работе.

Комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$.

Комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ с электронной конфигурацией $5d^4$ является изоэлектронным комплексу $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. Ян-Теллеровское искажение для бромидного комплекса является более существенным, чем для хлоридного, поэтому симметрия снижена от O_h до D_{4h} .¹⁴⁹ Искажение, однако, мало, поэтому спектр удовлетворительно описывается в рамках октаэдрической симметрии. Основное состояние комплекса является триплетным ($^3T_{1g}$).

ЭСП комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ описан в работах.^{138,340} В спектре поглощения идентифицированы ПЗЛМ переходы с π -орбиталей лигандов на T_{2g} -орбитали металла (380 - 620 нм), d-d-переходы (350 нм) и ПЗЛМ с π -орбиталей лигандов на разрыхляющую орбиталь E_g^* (280 и 245 нм)]. Базовая фотохимия комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ не описана.

Первичные фотопроцессы для $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в воде и метаноле изучались в группе Тарновского^{140,149} при возбуждении на 420 нм (ПЗЛМ). Промежуточное поглощение имеет довольно сложное поведение - кинетика описывается пятью экспонентами. Характерные времена в водных растворах при последовательном механизме реакции составляли 70, 240 и 760 фс, 11.8 пс и 1.2 нс.¹⁴⁰ Первый интермедиат, время возникновения которого меньше 100 фс, имеет поглощение в области 330-380 нм и 535-700 нм. Спектр был отнесен к нижнему электронно-возбужденному состоянию исходного комплекса – нижнему триплетному состоянию поля лигандов. Далее спектр трансформируется в две полосы с

максимумами на 540 и 675 нм, которые синхронно формируются в интервале времен 100 фс $\div$ 1 пс. Распад нового интермедиата происходит во временном интервале 10 $\div$ 30 пс. Интермедиат был интерпретирован как комплекс Os(IV) с пятью лигандами в первой координационной сфере в триплетном состоянии - $^3\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$. Далее спектр пентакоординированного интермедиата трансформируется в спектр новой частицы, имеющей три полосы поглощения с максимумами 365, 470 и 570 нм. Эта частица была интерпретирована как акватированный комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ (или его аналог в растворах метанола). Наконец, эти комплексы за время порядка 1 нс¹⁴⁵ почти полностью исчезали в метанольных растворах и весьма значительно - в водных растворах. Этот факт не был объяснен автором.¹⁴⁰ Таким образом, возникающий в результате диссоциации пятикоординированный интермедиат $^3\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$ является предшественником сольватированных комплексов $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ или $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$.

Предложенная реакционная схема была подтверждена наблюдением когерентных колебаний и квантово-химическими расчетами.^{140,149} Частота колебаний (208 см⁻¹) несколько отличается от частоты комбинационного рассеяния для $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$, поэтому ее приписали валентным колебаниям связи Os-Br интермедиата $^3\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$. Квантово-химические расчеты (CASPT2 и DFT/TDDFT) не противоречат этой идентификации.

Предложенный группой Тарновского механизм быстрой фотосольватации $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в воде и метаноле объясняет почти все экспериментальные результаты, полученные методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Факт, не объясненный в работе,¹⁴⁰ заключается в исчезновении сольватированных комплексов в наносекундном масштабе времени. Для построения полного механизма фотолиза $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ необходимы дополнительные данные стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза.

Комплекс $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$

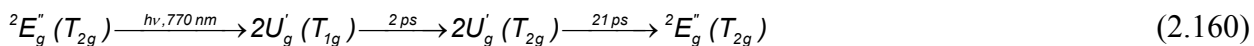
Комплекс $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ с электронной конфигурацией 5d⁵ (изоэлектронный комплексу $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$) является низкоспиновым октаэдрическим комплексом. Низкоэнергетические полосы переноса заряда в области 500-900 нм интерпретированы Йоргенсеном¹³⁸ как соответствующие переходам с π -орбиталей лигандов на T_{2g} -орбиталь центрального катиона. LMCT-полосы в области 250-450 нм соответствуют переходам с π -орбиталей лигандов на E_g^* -орбиталь катиона Ir^{4+} .

Фотохимия комплексного катиона IrBr_6^{2-} не описана. Это связано с нестабильностью комплекса в водных растворах в отсутствие свободных бромид-ионов. В фотохимии координационных соединений свободные галоид-ионы имеют тенденцию к

переносу электрона на возбужденные светом ионы металлов^{179,37}, что усложняет картину происходящих процессов.

Ренсинг с соавт.³⁴¹ исследовали фотофизику аниона $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в газовой фазе с использованием сверхбыстрой (фемтосекундной) фотоэлектронной спектроскопии. Растворы соли K_2IrBr_6 подвергались электрораспылению (электроспрей). Возникавшие в результате анионы $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в газовой фазе возбуждались светом с длиной волны 770 нм (длительность ~ 150 фс) в области LMCT-полосы $\pi(t_{2u}) \rightarrow d(t_{2g})$. Было зарегистрировано несколько продуктов фотолиза: комплексы $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$ и $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_4$ и свободный анион Br^- . Авторы³⁴¹ сделали вывод о том, что газофазный анион $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ диссоциирует из колебательно горячего электронно-возбужденного состояния, возникшего в результате адиабатической релаксации исходного возбужденного состояния. Кинетика релаксации является биэкспоненциальной с характерными временами 2.1 и 21 пс. Мономолекулярная диссоциация $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ протекает с характерным временем 80 пс, определяемым скоростью движения иона Br^- через диссоциационный барьер.

Для сравнения фотодинамики в газовой и жидкой фазе Желдаков¹⁴⁰ провел эксперимент по сверхбыстрой кинетической спектроскопии (возбуждение на 770 нм, длительность импульса ~ 70 фс) водных растворов $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$. В спектре промежуточного поглощения наблюдалось просветление в области 484-618 и 654-736 нм, обусловленное исчезновением основного состояния, и образование новых полос поглощения в области 354-485 и 618-654 нм. Заселенное под действием лазерного импульса возбужденное состояние полностью исчезало в биэкспоненциальном процессе с характерными временами 2.1 и 21 пс, что совпало с характерными временами, наблюдавшимися в газофазном эксперименте.³⁴¹ Наблюдаемые спектральные изменения Желдаков объяснил последовательной релаксацией электронных возбужденных состояний $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ (Схема 2.160; в ней использована релятивистская нотация. Нерелятивистские обозначения приведены в скобках. Объяснение релятивистской нотации см. в п. 2.7.1).



На кинетических кривых, соответствующих поглощению возбужденного состояния, наблюдались когерентные колебания с частотой 212 см^{-1} , индукционным периодом 110 фс и характерным временем затухания 600 фс. Осцилляции были объяснены проявлением симметричных колебаний связи Ir-Br, что было подтверждено квантово-химическими расчетами¹⁴⁰ и экспериментальным значением частот комбинационного рассеяния для аниона IrBr_6^{2-} .³⁴²

Таким образом, возбуждение водных растворов $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в красной области спектра (770 нм) не приводит к фотохимическим реакциям, в отличие от фотодиссоциации в газовой фазе.³⁴¹ Различие было объяснено Желдаковым быстрой диссипацией колебательной энергии в конденсированной фазе.¹⁴⁰

2.10.12. Резюме по разделу обзора

1. Современная сверхбыстрая спектроскопия представляет собой мощный метод исследования, позволяющий напрямую тестировать традиционные механизмы фотохимических реакций.
2. Существующая линейка методов позволяет не только измерять кинетические параметры интермедиатов, но и характеризовать их структуры, зарядовые и спиновые состояния. Однако лишь немногие исследовательские группы имеют в своем распоряжении все методы. Наиболее распространенная версия – спектроскопия УФ и видимого диапазона (pump-probe) – является наименее характеристичной и настоятельно требует согласования спектров наблюдаемых интермедиатов с квантово-химическими расчетами.
3. Координационные соединения характеризуется большим количеством возбужденных состояний, вследствие чего процессы различной природы могут протекать и протекают с близкими характерными временами. Это сильно усложняет описание процессов. Для ранних (до 1 пс) стадий традиционное описание процессов с помощью диаграмм Яблонского является сильно упрощенным.
4. Существует несколько типов комплексов, для которых сверхбыстрые процессы хорошо известны. Для большинства соединений это не так.

2.11. Перспективные области применения фотохимии комплексов платиновых металлов

Завершая обзор литературы, мы приведем несколько расширенное описание упомянутых во Введении перспектив практического применения фотохимии комплексов платиновых металлов, начиная с самых простых.

2.11.1. Фотокатализ

В 1972 году Фуджишима и Хонда открыли фотохимическое расщепление воды на диоксиде титана.³⁴³ После их открытия полупроводниковые материалы стали активно использоваться в фотокатализе.^{344,345,346,347,348}

Некоторые области применения полупроводникового фотокатализа представлены на Рис. 2.25. Особо выделим следующие аспекты:

- преобразование солнечной энергии в химическую посредством окислительно-восстановительных реакций;^{349,350,351}
- глубокое окисление органических примесей;^{352,353,354}
- самоочистка поверхности.³⁵⁵

Упрощенная схема фотокатализа на двуокиси титана представлена на Рис. 2.26. Процесс инициируется поглощением фотона с энергией $h\nu_1$, сравнимой с шириной запрещенной зоны TiO_2 (~ 3.3 эВ). В результате поглощения кванта на поверхности полупроводника образуется пара электрон-дырка. Электрон оказывается в зоне проводимости (CB), положительная дырка образуется в валентной зоне (VB). Электроны и дырки могут (i) рекомбинировать, что приводит к диссипации энергии в тепло; (ii) попадать в метастабильные поверхностные состояния; (iii) реагировать с донорами и акцепторами электронов, адсорбированных на поверхности полупроводника или внутри окружающего двойного слоя заряженных частиц. Редокс-потенциал дырки равен 3.2 эВ; это позволяет ей окислять воду с образованием гидроксильного радикала. В зависимости от условий проведения процесса дырки на поверхности TiO_2 и активные формы кислорода ($\cdot\text{OH}$ -радикал, супероксид-радикал $\text{O}_2^{\cdot-}$, перекись водорода и синглетный кислород $^1\text{O}_2$) могут играть важную роль в механизме фотокаталитической реакции (Рис. 2.27).

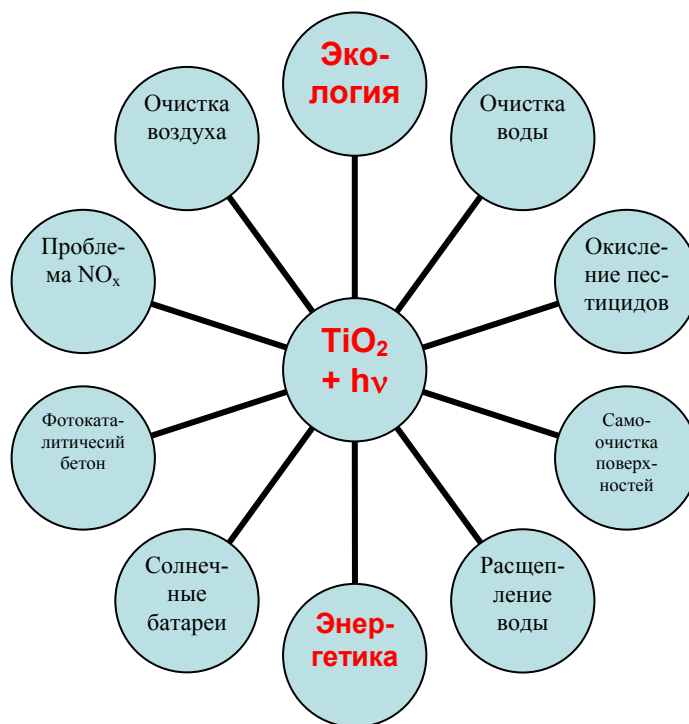


Рисунок 2.25. Применение полупроводникового фотокатализа.

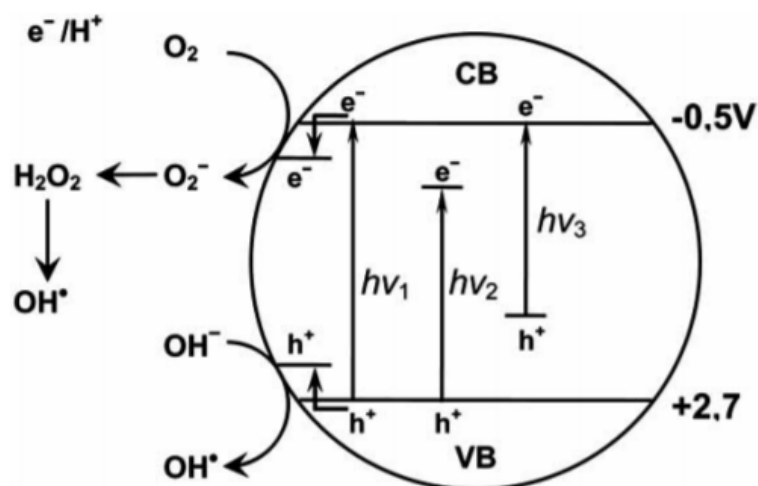


Рисунок 2.26. Схема разделения зарядов после поглощения света поверхностью TiO_2 . VB – валентная зона, CB – зона проводимости, $h\nu_1$ – квант, соответствующий ширине запрещенной зоны. Символами e^- и h^+ обозначены активные поверхностные электрон и дырка. Допирование металлом или неметаллом приводит к образованию электронных ($h\nu_2$) и дырочных ($h\nu_3$) уровней в запрещенной зоне.

После образования под действием света пары электрон – дырка активный поверхностный электрон восстанавливает кислород воздуха до супероксидного анион-радикала. Последний, в свою очередь восстанавливается вторым электроном (в присутствии протонов среды) до перекиси водорода. Дырка способна окислять гидроксид-ион среды до $\bullet\text{OH}$ -радикала (либо, при наличии в растворе органического субстрата, непосредственно окислять его с образованием органического катион-радикала).

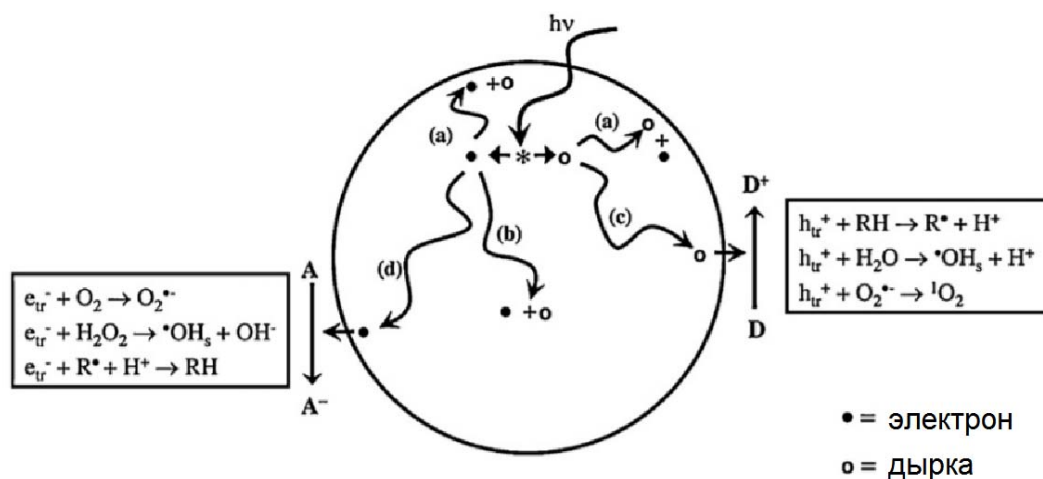


Рисунок 2.27. Процессы, происходящие на частицах TiO_2 после УФ-возбуждения (адаптировано из работы³⁵¹).

Фотокаталитическая активность TiO_2 лимитируется его спектральными свойствами: ширина запрещенной зоны соответствует границе видимого и УФ-диапазонов

(380 нм, 3.3 эВ). Фактически чистый диоксид титана поглощает 2-3% солнечного излучения, падающего на поверхность Земли.³⁵⁶ Для эффективного использования солнечного излучения необходимы катализаторы с высокой реакционной способностью в видимой области спектра (> 400 нм) и при слабом освещении. То есть, очень желательно расширить спектр поглощения полупроводников (TiO_2 , CdS) в видимую область.

Спектральные характеристики диоксида титана и других полупроводников могут быть существенно улучшены путем допирования поверхности металлами или неметаллами. Одними из наиболее эффективных материалов для легирования являются металлы платиновой группы. Известным способом допирования поверхности полупроводников металлической платиной является фотовосстановление ее комплексов до металла, в частности, четырехэлектронное фотовосстановление PtCl_6^{2-} . Этот способ использовался для платинирования поверхности TiO_2 ^{15,357,358,359,360} и CdS .^{361,362,363}

Фотоактивность легированного металлом TiO_2 обусловлена новым уровнем энергии, создаваемым в запрещенной зоне в результате распределения металлических наночастиц в матрице TiO_2 . Как показано на Рис. 2.26, электрон может возбуждаться из дефектного состояния в зону проводимости TiO_2 фотоном с энергией $h\nu_2$. В результате полоса поглощения сдвигается в видимую область спектра. Дополнительное преимущество легирования – увеличение вероятности захвата электронов для ингибирования электронно-дырочной рекомбинации при облучении. Уменьшение скорости рекомбинации носителей заряда приводит к повышению фотоактивности.

Помимо допирования поверхности полупроводников металлической платиной спектр поглощения может быть сдвинут в видимую область за счет образования поверхностных комплексов хлоридов металлов (Pt^{IV} , Ir^{IV} , Rh^{III} , Au^{III} , Pd^{II} , Co^{II} , Ni^{II} ³⁵⁷) с TiO_2 . В экспериментах группы Киша фотокатализаторы такого типа успешно использовались для фотодеградации органических примесей при видимом облучении.^{15,359,361} Авторы неоднократно отмечали, что для исследования механизма действия подобных катализаторов необходима информация как о гетерогенных процессах на модифицированной поверхности полупроводника так и о гомогенных реакциях комплексов платиновых металлов в растворе.

2.11.2. Синтез металлической платины посредством четырехэлектронного фотовосстановления $PtCl_6^{2-}$

В последние десятилетия свет активно используется для создания наночастиц металлов.³⁶⁴ Существуют различные способы стабилизации и функционализации наночастиц, позволяющие оптимизировать их свойства для конкретных сфер применения.

Фотохимическое четырехэлектронное восстановление платины из солей представляет интерес для применений в области гетерогенного катализа (образование коллоидов с контролируемым размером) и создания электронных устройств (фотолитическое нанесение металлических покрытий). Индуцированное светом восстановление простых комплексов платины до металла в водно-органических растворах может быть осуществлено в мягких и, следовательно, контролируемых условиях.

4-электронное фотовосстановление комплексов Pt(IV) до металлической платины впервые было описано Воглером и Главачем³⁶⁵ на примере фотовосстановления гексаазидоплатината(IV) $Pt^{IV}(N_3)_6^{2-}$ в дихлорметане. Реакция является двухстадийной. На первой стадии происходит двухэлектронное фотовосстановление Pt(IV) до Pt(II), сопровождающееся выделением азота (следуя авторам,³⁶⁵ мы пишем дальнейшие уравнения в упрощенном виде, игнорируя отсутствие диссоциации солей в неполярном растворителе).



Квантовый выход двухэлектронного фотовосстановления (2.161) довольно велик – он составляет 0.27 (облучение на 314 нм). Дальнейшее облучение раствора приводит к образованию коллоида металлической платины:



Квантовый выход второй стадии, определенный в экспериментах по прямому фотолизу комплекса $Pt^{II}(N_3)_4^{2-}$, тоже достаточно высок (0.19 при облучении на 314 нм³⁶⁵).

Четырехэлектронное фотовосстановление $PtCl_6^{2-}$ до Pt^0 в водно-спиртовых смесях описано Кэмероном и Бокарсли.^{16,130} Реакция идет даже при облучении $PtCl_6^{2-}$ светом с длиной волны 514 нм, что соответствует малоинтенсивному d-d переходу $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$.¹⁶ Металл, в зависимости от условий реакции, может образовываться в виде коллоида или металлического зеркала. Спирты при этом окисляются до альдегидов. При высоких концентрациях $PtCl_6^{2-}$ или свободных ионов Cl^- процесс останавливается на

двухэлектронной стадии (что можно применять для фотохимического синтеза комплекса $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$ из $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$).

Фотокинетика процесса, исследованная Кэмероном и Бокарсли в экспериментах с регистрацией ^{195}Pt ЯМР-спектров, выглядит следующим образом (Рис. 2.28)¹³⁰. Первоначально наблюдаемый платиносодержащий фотопродукт представляет собой, как и следовало ожидать, комплекс $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$. Далее следует довольно длинный период индукции до образования металла. Продолжительность индукционного периода зависит от интенсивности возбуждающего света и концентрации реагентов.

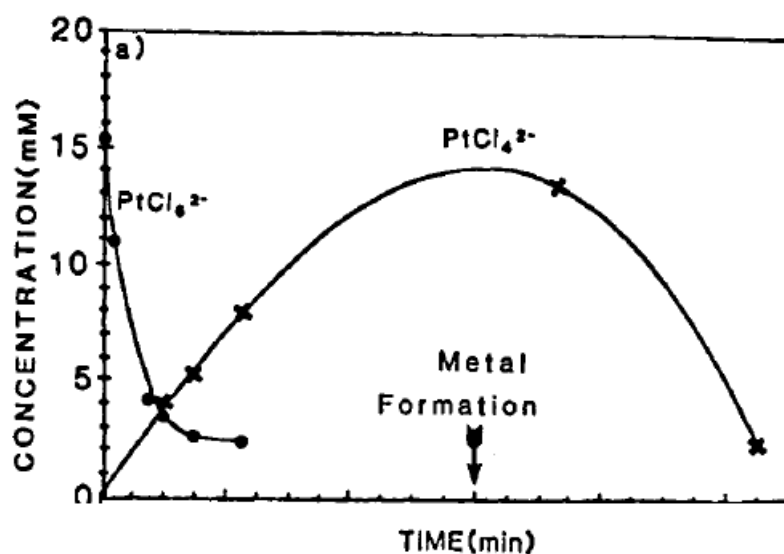


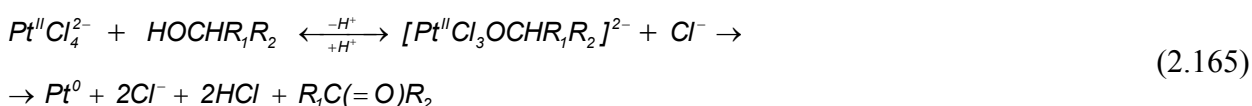
Рисунок 2.28. Кинетические кривые изменения концентраций $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$ в процессе фотовосстановления (488 нм) Na_2PtCl_6 (15.3 ммоль) в смеси 1:9 D_2O – 2-пропанол. Адаптировано из работы.¹³⁰

В момент времени, предшествующий образованию металла, измеряемое количество PtCl_4^{2-} соответствует количеству исчезнувшего исходного комплекса PtCl_6^{2-} ; однако на более ранних временах сумма концентраций PtCl_6^{2-} и PtCl_4^{2-} меньше начального значения PtCl_6^{2-} . Квантовый выход исчезновения исходного комплекса (0.32 при облучении на 488 нм) в четыре раза превосходит квантовый выход образования PtCl_4^{2-} . Это несоответствие авторы¹³⁰ пытались объяснить тем, что (i) часть комплексов платины находятся в трехвалентном состоянии в соответствии с равновесием (2.163), и (ii) возможен термический перенос электрона с молекулы растворителя на центральный ион (2.164). Отметим, однако, что сами авторы¹³⁰ указывают на отсутствие уширения линий ЯМР ^{195}Pt в смесях комплексов PtCl_6^{2-} и PtCl_4^{2-} , это не свидетельствует в пользу гипотезы о равновесии (a). Гипотеза (b) предполагает, что интермедиаты $\text{Pt}(\text{III})$ имеют длинное (на уровне минут) время жизни и, соответственно, высокую (на уровне десятков процентов от концентрации исходного комплекса) квазистационарную концентрацию. Доказательств

существования таких долгоживущих интермедиатов Pt(III) Кэмерон и Бокарсли не приводят. Возможно, что в работе¹³⁰ по какой-то причине не были зарегистрированы комплексы Pt(IV) и Pt(II), возникшие в результате фотохимического и термического обмена лигандов.



Согласно работе¹³⁰ восстановлению $Pt^{II}Cl_4^{2-}$ предшествует обратимая реакция обмена Cl^- на молекулу спирта. Механизм термического двухэлектронного фотовосстановления $Pt^{II}Cl_4^{2-}$ представлен последовательностью (2.165). Стехиометрия реакции подтверждена количественным образованием ацетона при термическом фотовосстановлении платины в системе $Pt^{II}Cl_4^{2-}$ - 2-пропанол в H_2O .



Как правило, образование платиновых металлов не происходит до тех пор, пока не накопится $\sim 90\%$ $PtCl_4^{2-}$. Это говорит о том, что исходный комплекс $PtCl_6^{2-}$ действует как ингибитор образования металлов. Механизм ингибирования, по мнению Кэмерона и Бокарсли, связан с реакциями фотосольватации (2.166) и фотовосстановления продуктов сольватации (2.167). По мере расходования $PtCl_6^{2-}$ скорость этих реакций уменьшается, что приводит к доминированию термической реакции восстановления (2.165).



Способность комплексов платиновой группы к фотовосстановлению используется для синтеза наночастиц благородных металлов.¹⁷ Наночастицы платины (обычно покрытые полимером N-винил-2-пирролидином (PVP)) могут быть получены химически.³⁶⁶ Использование облучения светом при синтезе позволяет легко контролировать процесс нуклеации с целью получения монодисперсных аэрозолей требуемых размеров.³⁶⁷ Следует иметь в виду, что фотохимия в системах (вода + органический растворитель + комплекс платины + полимер) может сильно отличаться от случая гомогенных растворов, рассматриваемых в данной диссертационной работе. В частности, полимерная «клетка» препятствует свободной диффузии атомов платины и тем самым работает как нанореактор для создания металлических частиц.¹⁷

Фотовосстановление металлов из солей может оказаться полезным для создания наноструктур для материалов электроники будущего, например, наночастиц платины, привитых на оксид графена.¹⁸ Используя четырехэлектронное фотовосстановление платины из H_2PtCl_6 в смеси этанола и воды, авторы работы¹⁸ получили материал, представляющий собой монодисперсные (диаметр 3 нм) наночастицы платины, регулярным образом стабилизированные на оксиде графена. Полученный гибридный материал был использован в качестве электрода для солнечного элемента.

Как указывалось в предыдущем пункте Обзора литературы, наночастицы платины существенно улучшают фотокаталитические свойства полупроводниковых фотокатализаторов. Так, нанесение фотохимически полученных наночастиц платины, стабилизированных PVP, на поверхность диоксида титана позволило получить катализатор для фотовосстановления CO , активность которого оказалась в несколько раз выше, чем у исходного TiO_2 .³⁶⁸

Большой потенциал применения наночастиц платиновых металлов и необходимость создания материалов на их основе, безусловно, требует фундаментального понимания фотохимии соответствующих комплексов.

2.11.3. Применение комплексов платиновых металлов в фотохимиотерапии злокачественных опухолей

Цисплатин (Рис. 2.28) был синтезирован в 1847 г М. Пейроне. Обнаружение Розенбергом его противоопухолевого действия³⁶⁹ произвело революцию в онкологии. Первые же клинические исследования выявили высокую противоопухолевую активность цисплатина для лечения различных форм лимфом.³⁷⁰ Терапия соединениями платины ведет к уменьшению количества опухолевых клеток и направлена на индукцию клеточной гибели по типу апоптоза.³⁷¹ До сих пор химиотерапия с использованием цисплатина и его аналогов карбоплатина и оксалиплатина (Рис. 2.29) является составной частью более чем 50% методик лечения рака.¹⁹

Механизм воздействия этих комплексов заключается в образовании прочных специфических связей с ДНК, ингибировании синтеза дочерней молекулы и предотвращении таким образом роста раковой опухоли.¹⁹ В случае цисплатина соединением, непосредственно связывающимся с ДНК, является диаквадиамминоплатина(II) (Рис. 2.30).¹⁹ Вследствие высокой нуклеофильности атома N-7 пуриновых оснований цисплатин преимущественно взаимодействует с атомами N-7 гуанина и аденина.

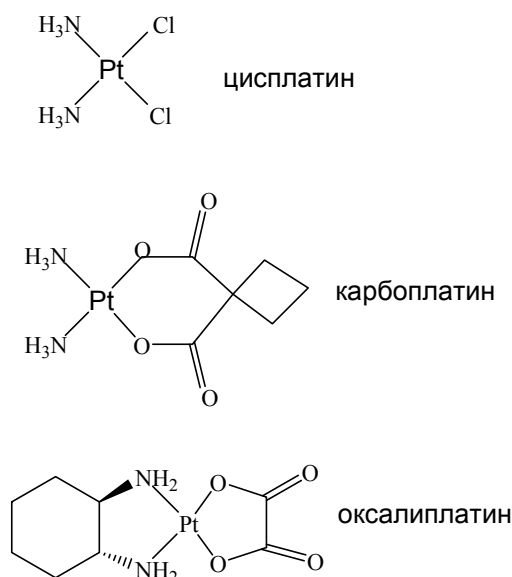


Рисунок 2.29. Комплексы платины, широко используемые в химиотерапии.

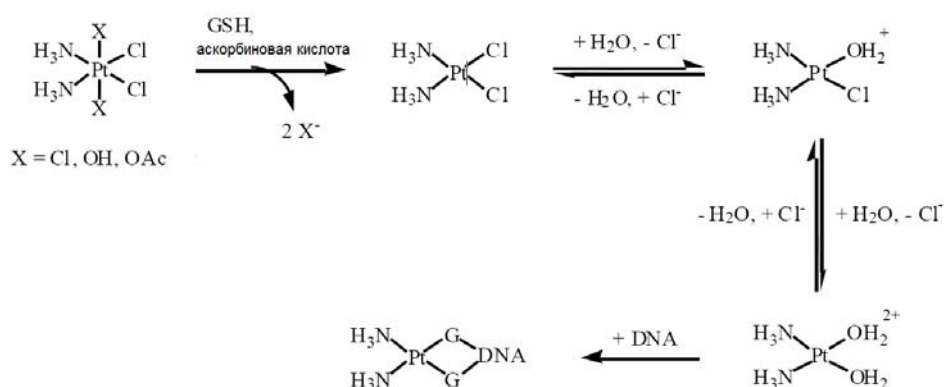


Рисунок 2.30. Модельный механизм противоопухолевого действия комплексов платины (IV). В результате восстановления Pt(IV) до Pt(II) образуется цисплатин либо его аналог.

Цисплатин очень активно взаимодействует с тиоловыми группами металлотионинов и три-пептидом – глутатионом (GSH).³⁷² Высокий уровень глутатиона в опухолевой клетке, являясь одним из компонентов системы детоксикации препарата, служит маркером резистентности к цисплатину: связывание платины тиоловыми группами глутатиона предотвращает связывание цисплатина с ДНК.

В связи с неселективностью действия положительный эффект от лечения цисплатином и его аналогами сопровождается многочисленными побочными эффектами. Поэтому актуальной проблемой терапии злокачественных опухолей является объединение преимуществ комплексов платины (высокая цитотоксичность) и фотодинамической терапии (ФДТ) (селективность и минимизация негативных факторов).

Существующие в настоящее время технологии ФДТ основаны на образовании синглетного кислорода в результате тушения триплетных состояний

фотосенсибилизаторов растворенным кислородом.³⁷³ В качестве фотосенсибилизаторов в клинической практике используются порфирины, наиболее часто – фотофрин и фоскан (Рис. 2.31).^{19,373}

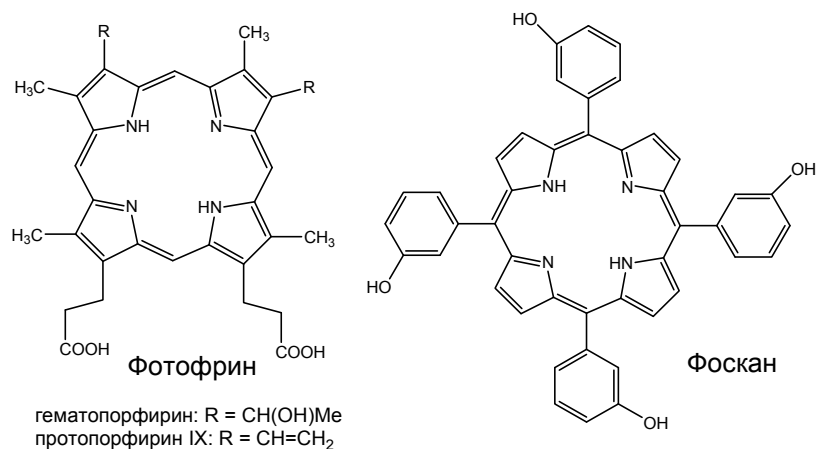


Рисунок 2.31. Порфирины, используемые в клинической практике в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ.

Применение традиционных технологий ФДТ ограничено тем, что внутренние области раковых опухолей часто являются гипоксическими,³⁷⁴ поэтому для реализации ФДТ таких опухолей необходим процесс, не зависящий от содержания кислорода в тканях. Таким процессом может быть фотохимическая реакция платинового металла, в результате которой возникает лекарство, механизм действия которого аналогичен действию цисплатина (Рис. 2.32).

В процедуре ФДТ комплекс металла является пролекарством. Под действием света комплекс переходит в активную форму, которая, связываясь с ДНК, ингибирует репликацию и транскрипцию ДНК. Потенциально перспективны для ФДТ комплексы Pt(IV). Непременным условием для их применения в ФДТ должно быть фотовосстановление до Pt(II). Чтобы отличать традиционную ФДТ, основанную на применении триплетных фотосенсибилизаторов, от процесса, основанного на фотохимии комплексов платиновых металлов, мы будем использовать для последнего термин «фотохимиотерапия», представляющий собой буквальную транслитерацию используемого в англоязычной литературе термина «photochemotherapy». Очевидно, что в состав комплексов, претендующих на роль пролекарства, должны входить лиганды, обеспечивающие протекание фотовосстановления.

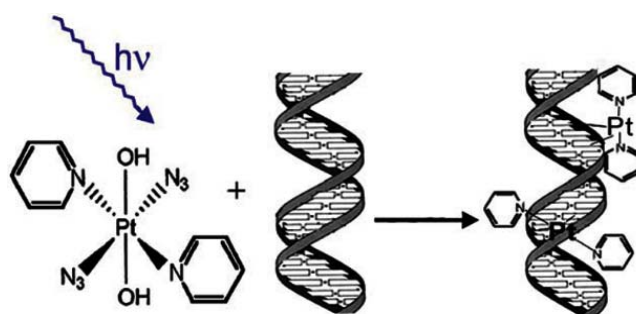


Рисунок 2.32. Иллюстрация принципа фототерапии с использованием комплекса платинового металла (адаптировано из работы³⁷⁵).

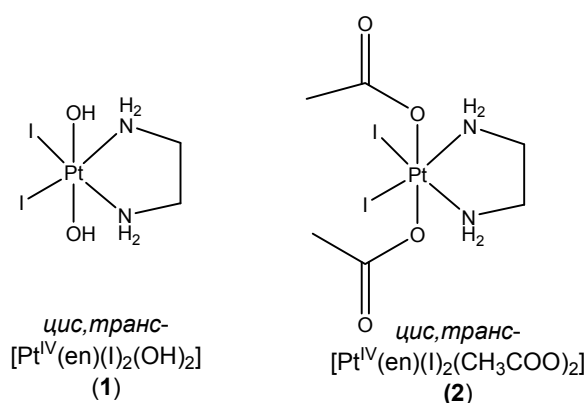


Рисунок 2.33. Смешанные диiodидные комплексы Pt(IV) – первое поколение соединений, тестирувавшихся для применения в клинической практике в качестве фотосенсибилизаторов для фототерапии.

Первыми кандидатами на роль пролекарств, основанных на фотоактивации комплексов Pt(IV), стали диiodидные комплексы со смешанным составом лигандов (Рис. 2.33).^{376,377,378} Было продемонстрировано, что продукты фотолиза, состав которых не был определен, платинируют ДНК, действуя аналогично цисплатину. Однако оказалось, что диiodидные комплексы нестабильны по отношению к реакциям с клеточным тиолами, в частности, с глутатионом.³⁷⁹ То есть, фотохимическая противоопухолевая активность сочетается с термическими процессами, что с позиций фототерапии является негативным моментом. В настоящее время диiodидные комплексы Pt(II) могут рассматриваться как модельные для системы для исследования сложной многостадийной фотохимии разнoliгандных комплексов Pt(IV).

В связи с термической нестабильностью диiodидных комплексов Pt(IV) интересы исследователей сместились в сторону термически более устойчивых диазидных комплексов Pt(IV) (Рис. 2.34).^{19,375,380,381,382,383,384,385} Данные о последних исследованиях фотоиндуцированной цитотоксичности этих комплексов³⁸⁵ являются весьма обнадеживающими.

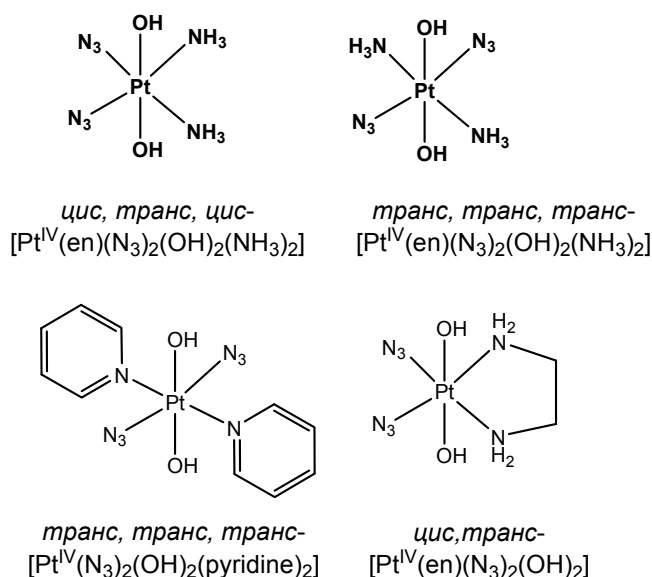


Рисунок 2.34. Смешанные дииодидные комплексы Pt(IV) – первое поколение соединений, тестирувавшихся для применения в клинической практике в качестве фотосенсибилизаторов для ФДТ.

Помимо платины, перспективу для использования в фотохимиотерапии имеют и другие платиновые металлы: известны работы по исследованию светоиндуцированной цитотоксичности родия,³⁸⁶ включая биядерные,³⁸⁷ и рутения^{388,389,390} (Рис. 2.35). Представляют большой интерес работы Брюера с сотр.,^{391,392} в которых синтезируются смешанные супрамолекулярные комплексы Ru(II), Rh(III) и Os(II)); обнаружен эффективный процесс светоиндуцированной деградации ДНК с использованием этих комплексов. Важным преимуществом таких супрамолекулярных систем является возможность активации красным светом.

Таким образом, в мировой науке активно ведется работа, направленная на создание пролекарств для ФДТ на основе комплексов платиновых металлов. Однако фотохимическая сторона проблемы остается проработанной весьма слабо. Авторы обзора¹⁹ отмечали, что «предстоит сделать много работы для понимания фундаментальной фотохимии платиновых комплексов». Из более позднего обзора³⁸⁵ не следует вывод, что в этом направлении достигнут значительный прогресс. Вопросы фундаментальной фотохимии во многих случаях остаются непроработанными даже на уровне интегральных характеристик процессов (определение конечных продуктов фотолиза и квантовых выходов их образования).

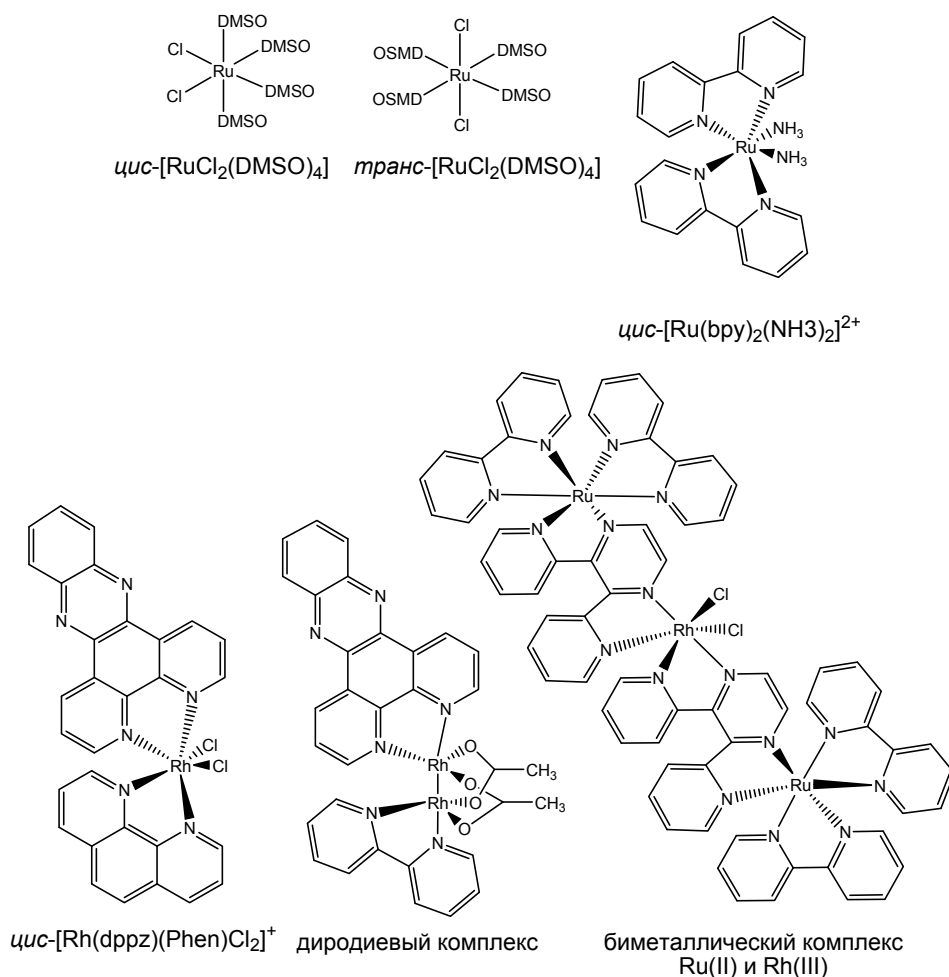


Рисунок 2.35. Некоторые комплексы рутения и родия, тестируемые в качестве перспективных пролекарств для фотохимиотерапии.

Резюме по разделу Обзора:

1. В связи с потребностями развития фотохимиотерапии существует большой интерес к фотохимии смешаннолигандных комплексов платиновых металлов (прежде всего – самой платины). Наибольший интерес представляют комплексы Pt(IV), способные к фотовосстановлению до Pt(II) и последующему необратимому связыванию с нуклеотидами.
2. Фундаментальная фотохимия таких соединений развита слабо. Работы по исследованию механизмов отсутствуют.

Глава 3. Методическая часть

Использованные методы частично описаны в кандидатской диссертации автора.¹⁴

3.1. Стационарные методы фотохимического эксперимента

В работе были использованы методы стационарного фотолиза жидких растворов со спектрофотометрической и ЯМР регистрацией и низкотемпературного фотолиза с регистрацией оптических и ЭПР спектров.

Оптические спектры поглощения регистрировались при помощи спектрофотометров Specord UV Vis (Карл Цейсс), Agilent 8453 (Agilent Technologies) и Varian Cary 50 (Varian Inc.). Спектрофотометр HP Agilent 8453 с диодной линейкой позволяет регистрировать оптический спектр в диапазоне 190 – 1100 нм за несколько секунд. Программное обеспечение прибора позволяет проводить автоматизированные кинетические измерения при исследовании термических процессов.

Спектры ЭПР записывались либо на ЭПР спектрометре Bruker ESR 300 (лаборатория ХФСР, ИХКГ СО РАН), либо на установке В.Л. Вязовкина (группа РСП, ИХКГ СО РАН), основанной на спектрометре типа “Сибирь” с записью спектров в цифровом виде в компьютер типа IBM, использовавшийся также для обработки спектров. Симуляцию спектров ЭПР проводили по программе, любезно предоставленной А. Шубиным (ИК СО РАН).

Спектры ЯМР записывались И.М. Магиным (ИХКГ СО РАН) на спектрометре AVHD500X Bruker (500 МГц).

Для жидкофазных экспериментов как правило использовались стандартные кварцевые кюветы с длинами оптического пути 1 см и 1 мм. Для снятия спектров образцов с большим поглощением применялся набор специально изготовленных разборных кювет с оптическим контактом. Длина оптического пути в этих кюветах составляла 20-500 мкм.

При необходимости проведения экспериментов в анаэробных условиях использовалась кварцевая кювета с запирающейся крышкой, позволяющая осуществлять продувку образцов (например, аргоном) с последующим плотным запираением. В такой кювете в течение часа (характерное время стационарных экспериментов) увеличение концентрации кислорода в продутом аргоном образце не превышало 10%. Контроль качества запираения периодически осуществлялся по характерному времени спада сигнала Т-Т поглощения антрацена в метаноле, продутом аргоном.

Величину pH контролировали ионным счетчиком ANION-4100 (ООО «Инфраспек-Аналит», Россия) с комбинированным электродом ESK-10614.

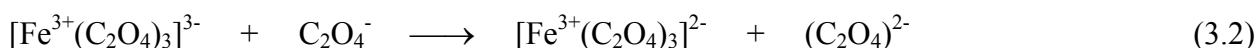
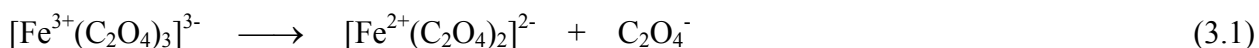
В качестве источников света при стационарном облучении применялись, в зависимости от целей и задач:

- (а) ртутная лампа высокого давления ДРШ-500 с набором стеклянных фильтров для выделения нужного спектрального диапазона;
- (б) светодиоды на различные спектральные диапазоны;
- (в) эксилампы (эксимерные разрядные лампы) производства Института сильноточной электроники СО РАН (Томск, Россия). Использовали эксилампы на XeBr и XeCl (максимумы излучения 282 и 308 нм соответственно) с полушириной светового импульса 5 нм, длительностью импульса 1 мкс, частотой в 200 кГц и полным световым потоком 2.7×10^{16} и 8×10^{15} фотонов/(см²×с) соответственно.³⁹³

В ряде случаев применяли фотолиз лазерным излучением. Использовались импульсные лазеры: эксимерный XeCl (308 нм) и KrF (248 нм), твердотельный Nd³⁺-АИГ (532, 355 и 266 нм во второй, третьей и четвертой гармониках соответственно). При фотолизе лазерным излучением существенно, чтобы направление фотохимических процессов не менялось по сравнению с малоинтенсивным стационарным фотолизом.

Квантовые выходы фотохимических реакций измерялись двумя способами: абсолютным и относительным. Для абсолютных измерений использовался измеритель мощности света SOLO 2 (Gentec, Канада) с фотодиодной головкой PH100-SiUV.

Для относительных измерений использовались два типа химических актинометров. Во-первых, использовали традиционный актинометр на основе ферриоксалата калия.³⁹⁴ Этот актинометр обладает высокой чувствительностью в диапазоне длин волн 253 – 577 нм (типичный диапазон излучения ртутной лампы высокого давления) нм и очень удобен в эксплуатации. При освещении раствора K₃Fe(C₂O₄)₃ в водном растворе серной кислоты ионы Fe³⁺ восстанавливаются до Fe²⁺ по схеме:



Образующийся $[\text{Fe}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ не поглощает свет в исследуемом спектральном диапазоне. Концентрация Fe²⁺ может быть определена спектрофотометрически после добавления в раствор 1,10-фенантролина, который образует с этими ионами окрашенные в красный цвет комплексы (Рис. 3.1). Максимум поглощения комплекса Fe²⁺ с 1,10-фенантролином находится на 510 нм ($\epsilon_{510} = 1,11 \times 10^4 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$). Мы измеряли квантовые выходы с помощью модифицированного актинометра на ферриоксалате калия.³⁹⁴ Данная

методика является наиболее удобной и простой в использовании и требует минимального расхода веществ.

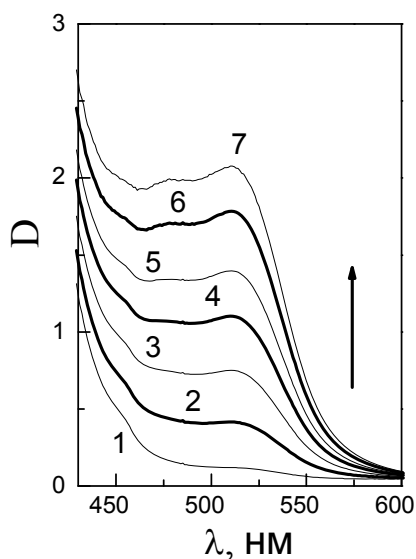


Рисунок 3.1. Иллюстрация к измерению квантового выхода с помощью ферриоксалатного актинометра: $K_2Fe(C_2O_4)_3 + 1,10$ – фенантролин. Максимум поглощения на 510 нм, $\epsilon_{510} = 1,11 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Изменение оптического спектра при стационарном фотолизе на 313 нм в зависимости от времени облучения. Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7: 0, 3, 5, 9, 11, 15, 18 секунд облучения соответственно.

В качестве актинометра для измерений в узкой, но практически важной области 254 - 313 нм обычно использовались растворы комплекса $IrCl_6^{2-}$ в метаноле с естественным содержанием кислорода. Квантовый выход фотолиза эталонного соединения был хорошо известен из абсолютных измерений, проведенных в рамках данной работы (см. п. 7.1.2).

Низкотемпературные фотохимические эксперименты проводились по методике, описанной в работе.³⁹⁵ Образцы помещались в кварцевый оптический криостат. Для избавления от пузырьков кипящего азота по ходу светового пучка использовалась специально изогнутая медная пластинка.³⁹⁵ Растворы обычно замораживались в тонкостенных тянутых кюветах толщиной 1-3 мм, способ изготовления которых описан в работе.³⁹⁶ Использовались также разборные оптические кюветы с регулируемой толщиной 10-200 мкм,³⁹⁵ представляющие собой пару зажатых в обойме кварцевых пластинок, проложенных лавсановой пленкой или тонкой проволокой. При заполнении таких кювет капля раствора помещается на ребро и втягивается за счет сил поверхностного натяжения внутрь, после чего образец быстро замораживается.

Термостатирование и отжиг образцов в диапазоне температур 77-320 К осуществлялось путем продувки сквозной дьюаровской трубки термостабилизированной

струей азота или охлажденного пропусканием через жидкий азот воздуха. Точность автоматического поддержания температуры составляла 0.5 К.

Использование маленьких разборных оптических кювет позволяло записывать оптические и ЭПР спектры на одном и том же образце, что необходимо для установления количественного соответствия между ними. Для записи эталонных спектров ЭПР гидроксильных радикалов в работах^{22,25} применялось облучение соответствующих спиртов источником ^{60}Co (использовалась существовавшая в то время в ИХКГ СО РАН установка “Исследователь”). Захваченные электроны удалялись кратковременным облучением образцов красным светом.

3.2. Лазерный импульсный фотолиз

Для изучения первичных фотохимических процессов в координационных соединениях применялся метод лазерного импульсного фотолиза. В основном использовалась установка лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН (руководитель – проф. В.Ф. Плюснин). Ее первая версия на основе самодельного эксимерного лазера была создана В.П. Гривиным, В.Ф. Плюсниним и И.В. Хмелинским.¹⁰³ Вторая модификация установки была создана В.П. Гривиним и В.Ф. Плюсниним³⁹⁷ на основе эксимерного ХеСl лазера (308 нм) типа ELI-92 (Тарту, Эстония). Длительность лазерных импульсов составляла 20 нс с энергией 20-50 мДж в импульсе. Программное обеспечение для последнего варианта этой установки было написано Ю.В. Ивановым.³⁹⁸

Некоторые эксперименты проводились на близкой по параметрам установке проф. Х. Лемметяйнена и Н.В. Ткаченко (Технологический Университет Тампере, Тампере, Финляндия).³⁹⁹ В этой установке имеется возможность использования излучения перестраиваемого лазера на красителях с накачкой эксимерным лазером.

В настоящее время эксплуатируется третья версия установки лазерного импульсного фотолиза ИХКГ СО РАН.⁴⁰⁰ В качестве источника возбуждающего света используется Nd:YAG-лазер (Lotis ТП, Беларусь). В наших экспериментах возбуждение осуществлялось излучением третьей и четвертой гармоник (366 и 266 нм соответственно). Длительность лазерного импульса составляет 5-6 нс, энергия лазерных импульсов варьировалась в пределах 1 – 20 мДж. Матобеспечение для третьей версии установки модифицировано Д.Ю. Воробьевым. Ряд существенных изменений в программное обеспечение был внесен А.В. Коломейцем.

В экспериментах с временем регистрации до 800 мкс источником зондирующего света является ксеноновая лампа ДКСШ-150, горящая в режиме дежурной дуги. В ходе эксперимента на электроды лампы накладывается импульс тока (~ 100 А) длительностью

1.4 мс, который повышает интенсивность свечения лампы на два порядка.⁴⁰¹ Стабильность излучения лампы с поданным на нее дополнительным импульсом тока обеспечивается с помощью схемы отрицательной обратной связи, осуществляемой по световому потоку. Часть излучения зондирующей лампы отводится на фотодиод, измеряющий интенсивность света. При изменении интенсивности меняется ток через лампу, что компенсирует изменение интенсивности света. Схема обратной связи хорошо компенсирует небольшие изменения положения дуги зондирующей лампы в пространстве между электродами: при использовании оптической стабилизации нестабильность плоской вершины светового импульса составляет менее 1%.¹²

Световые пучки лазера и зондирующего источника под небольшим углом ($\sim 2^\circ$) сходятся на кювете с исследуемым веществом. Такая геометрия позволяет проводить эксперименты в пленочных и замороженных образцах. Профиль импульса зондирующей лампы и сигнал люминесценции раствора под действием лазерного излучения регистрируются независимо и вычитаются из экспериментального сигнала. Зондирующий свет после образца анализируется монохроматором МДР-23 (ЛОМО) и преобразуется в электронный сигнал фотоумножителем ФЭУ-84, сигнал с которого поступает на широкополосный усилитель. Далее с помощью АЦП из суммы сигналов промежуточного поглощения и зондирующего света вычитается постоянная засветка, сигнал промежуточного поглощения усиливается и поступает на компьютер. Результатом отдельного эксперимента является кинетическая кривая изменения промежуточного поглощения на определенной длине волны; снятие спектра промежуточного поглощения осуществляется по точкам. Как правило, в экспериментах накапливались и усреднялись от 10 до 50 кинетических кривых.

Управление установкой и анализ сигналов образца осуществляется персональным компьютером при помощи ряда электронных блоков в стандарте КАМАК, созданных В.П. Гривиным: многофункционального программируемого таймера, широкополосного неперегружающегося усилителя,⁴⁰² аналого-цифрового регистратора с памятью на 1024 отсчета и цифрового накопителя.⁴⁰³ Все электронные блоки разработаны специально для установки лазерного импульсного фотолиза и позволили иметь высокие метрологические характеристики: разрешение по времени 50 нс, чувствительность по оптической плотности промежуточного поглощения $\sim 5 \times 10^{-4}$. Для уменьшения шума предусмотрена возможность программного накопления кинетических кривых, удаления заведомо артефактных кривых (возникающих в случае, если схема обратной связи не в состоянии

скомпенсировать аномально большое изменение положения дуги зондирующей лампы в пространстве между электродами) и последующего усреднения.

В экспериментах с регистрацией на длинных (в масштабах лазерного импульсного фотолиза) временах (1-50 мс) зондирование проводилось с помощью светоизлучающих диодов HPL-H77 (High Power Lighting Corp., Тайвань). Набор диодов разного цвета позволяет полностью перекрыть ближний УФ и видимый спектральный диапазоны.

Программное обеспечение для последнего варианта установки ИХКГ⁴⁰⁰ написано в среде WINDOWS и позволяет производить накопление сигнала с записью каждого экспериментального спектра и его характеристик (интенсивность лазера и лампы) с целью последующей селекции и отбраковки заведомо артефактных кривых. В матобеспечении установки предусмотрена обработка экспериментальных кривых по различным кинетическим законам методом наименьших квадратов.⁴⁰⁴

Для анализа более сложных кинетических кривых использовалась программа RUNGE, написанная Ю.В. Ивановым. Программа позволяет решать заданную пользователем систему дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты 4-го порядка с заданными константами скорости реакций и визуально сравнивать решение с экспериментальной кривой.

3.3. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия

Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия использовалась для изучения промежуточного поглощения образцов в субпикосекундном и пикосекундном временных диапазонах. Эксперименты проводились на двух установках: установке Института спектроскопии РАН (Троицк, Москва, далее Установка ИСАН),⁴⁰⁵ созданной в лаборатории проф. С.В. Чекалина, и установке Технологического института Тампере, Финляндия (далее – установка TUT), созданная Н.В. Ткаченко.⁴⁰⁶ Экспериментальные данные, обсуждаемые в данной работе, были получены И.П. Поздняковым, А.А. Литке и А.В. Коломейцем (ИХКГ СО РАН). Работу установок обеспечивали А.А. Мельников (ИСАН) и Н.В. Ткаченко (TUT).

Принципиальная схема установки сверхбыстрой кинетической спектроскопии представлена на Рис. 3.2. Исходный лазерный импульс разбивается на два пучка - пучок накачки и зондирующий пучок, причем зондирующий меньше по мощности, чем импульс накачки. Временная задержка τ зондирующего импульса осуществляется за счет оптической линии задержки, управляемой шаговым двигателем. Линия задержки представляет собой кубический уголкового отражатель на передвижном столике.

Для создания зондирующего пучка света малая часть лазерного излучения направляется на кювету с тяжелой водой. При прохождении фемтосекундного лазерного импульса через однородную среду за счет нелинейных оптических эффектов образуется так называемый суперконтинуум, представляющий собой пучок белого света. Суперконтинуум используется для зондирования. Зондирующий пучок и суперконтинуум направляются на одну и ту же область миллиметровой кюветы с образцом. Когда мощный импульс накачки проходит через кювету, зондирующий импульс равномерно освещает образец. В случае малых длительностей импульсов пучок накачки фактически «замораживается» в кювете с образцом. По поглощению образца определяется весь временной ход события, включая время до, в течение и после прохождения первого импульса. После прохождения через кювету пучок накачки перекрывается, а зондирующий пучок попадает на диодную линейку. В результате записывается дифференциальный спектр промежуточного поглощения при определенном времени задержки. Усреднение результатов происходит при повторном прохождении при тех же значениях τ . Меняя время задержки, можно получить зависимость дифференциального спектра промежуточного поглощения от времени. Имея набор таких спектров, можно построить кинетическую кривую на определенной длине волны.

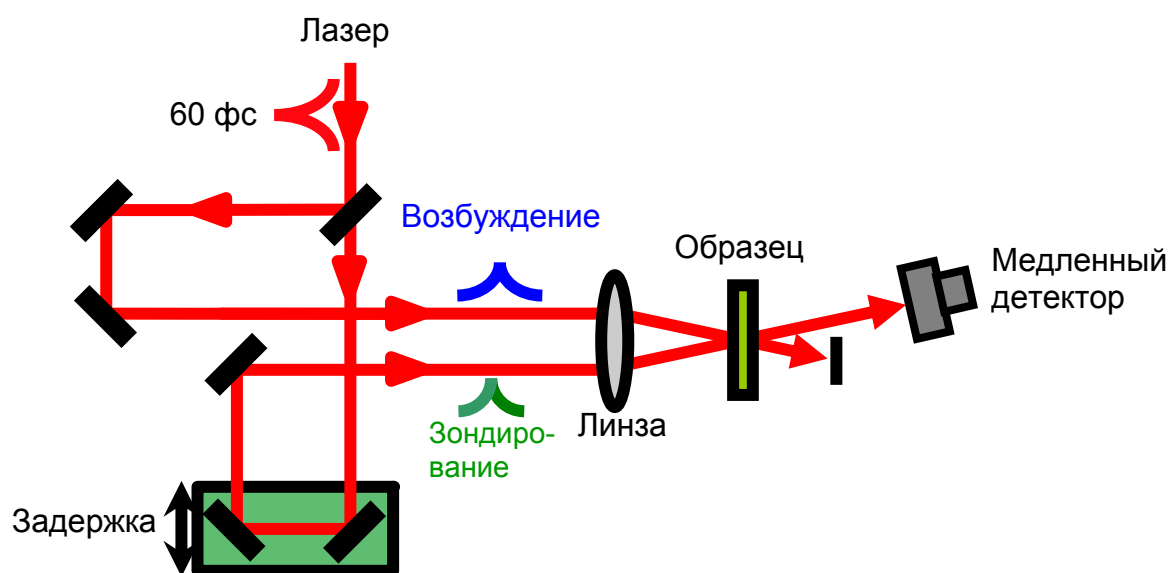


Рисунок 3.2. Упрощенная принципиальная схема установки сверхбыстрой кинетической спектроскопии.

Лазерная часть установки ИСАН (Рис. 3.3) состоит из генератора фемтосекундных импульсов «Tsunami» и регенеративного усилителя «Spitfire» фирмы «Spectra Physics». Образцы возбуждались импульсами длительностью ~ 60 фс на длине волны 400 нм (вторая гармоника генератора на Ti:Sapphire) и ~ 100 фс импульсами на ~ 320 нм

(четвертая гармоника параметрического усилителя «Топаз»). Энергия возбуждения в обоих случаях была около 1 мкДж/импульс, частота повторения импульсов составляла 1 кГц. Для записи одиночного разрешенного спектра использовалось 200 импульсов. Для того чтобы уменьшить амплитуду сигнала так называемого «когерентного артефакта»,⁴⁰⁷ задавался угол между векторами электрического поля зондирующего и опорного пучка в 54.7° («магический угол»). Каждая кинетическая кривая содержала 110 точек (60 точек с шагом 100 фс, 20 точек с шагом 500 фс и 30 точек с шагом 3 пс).

Эксперименты проводились в кварцевой кювете с толщиной оптического пути 1 мм. Чтобы обеспечить равномерное облучение, а также избежать возможной деградации раствора за счет фотохимических реакций, использовалась прокачка исследуемых растворов (рабочий объем 20 мл) через кювету.



Рисунок 3.3. Блок-схема основных лазерных компонентов комплекса ЦКП «оптико-спектральные исследования» Института спектроскопии РАН.

Для обработки данных по сверхбыстрой кинетической спектроскопии использовалась программа, написанная Н.В. Ткаченко (Технологический Университет Тампере, Финляндия). Экспериментальные данные аппроксимировались с помощью процедуры обработки массива кинетических кривых одним набором параметров (global fit). Программа обработки осуществляла коррекцию дисперсии групповой скорости (chirp correction) и вычисляла аппаратную функцию установки (response function). Экспериментальные данные обычно аппроксимировались трехэкспоненциальной функцией.

На начальных участках кинетических кривых проявляется упомянутый выше когерентный артефакт,⁴⁰⁷ обусловленный когерентным взаимодействием между возбуждающим и зондирующим импульсами. Когерентный артефакт объясняется рассеянием возбуждающего света на наведенной дифракционной решетке, образованной в области перекрытия возбуждающего и зондирующего световых пучков. Он практически не зависит от наличия поглощающего вещества в растворе, проявляясь в чистых растворителях. Рис. 3.4 демонстрирует когерентный артефакт в чистом метаноле.

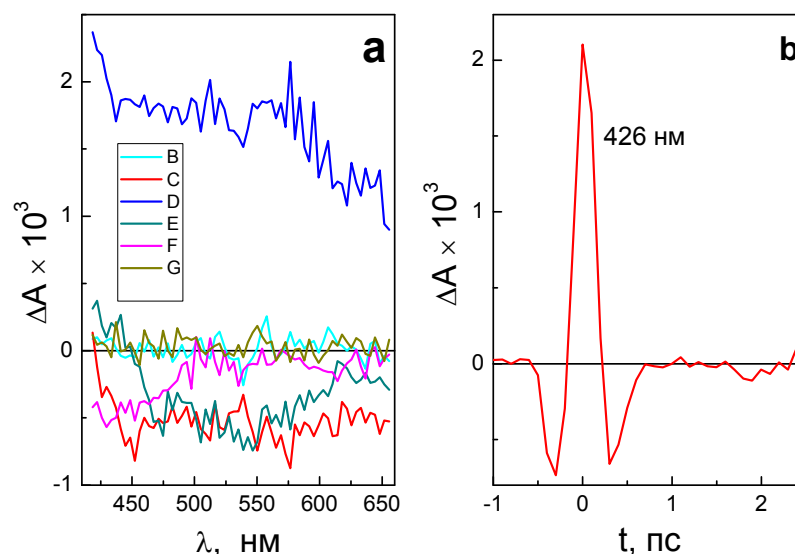


Рисунок 3.4. Иллюстрация когерентного артефакта. Спектры промежуточного поглощения (а) и кинетические кривые (b), возникающие на установке сверхбыстрой кинетической спектроскопии (ИСАН) в чистом метаноле (возбуждение на 320 нм, энергия лазера ~ 1 мкДж/импульс, длительность импульса ~ 100 фс, кювета 1 мм).

Амплитуда когерентного артефакта увеличивается с ростом частоты возбуждающего излучения. Это является одной из причин наблюдения когерентного артефакта в экспериментах с возбуждением на 320 нм и отсутствия его в экспериментах с видимым возбуждением. Другой причиной ненаблюдаемости когерентного артефакта в экспериментах с видимым возбуждением, по-видимому, является большая величина сигнала в установке TUT по сравнению с установкой ИСАН, на которой проводились эксперименты с УФ-возбуждением (см. обзор литературы).

Для исключения влияния когерентного артефакта экспериментальные точки с задержками от лазерного импульса менее 0.8 пс иногда приходится исключать из процедуры обработки, что препятствует исследованию начальных стадий фотопроцессов.

3.4. Реагенты и приготовление образцов

В качестве исходного соединения для приготовления растворов комплекса IrCl_6^{2-} использовалась хорошо растворимая в воде, спиртах и ацетонитриле соль $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Соль готовилась А.Б. Венедиктовым (ИНХ СО РАН) по методике⁴⁰⁸ (отметим, что мы не смогли использовать для фотохимических экспериментов реактив, приобретенный в фирме Aldrich Chem. Co., ввиду наличия не определенной нами примеси, обладавшей восстановительными свойствами).

Растворы комплексов IrCl_6^{3-} , OsCl_6^{2-} и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ готовились из солей $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{OsCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ и Na_2PtCl_6 (Aldrich Chem. Co.).

При исследовании фотохимии гексахлорплатината(IV) в хлороформе ввиду нерастворимости натриевой соли использовалась соль $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{PtCl}_6$, синтезированная Д.Б. Васильченко (ИНХ СО РАН) по методике.⁴⁰⁹

Растворы комплексов PtBr_6^{2-} и PtBr_4^{2-} готовились из солей $\text{Na}_2\text{PtBr}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{PtBr}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, синтезированных С.В. Корневым и А.Б. Венедиктовым (ИНХ СО РАН) и по методике.⁴¹⁰

Растворы комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ готовились из комплексной соли $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$, синтезированной А.Б. Венедиктовым по методике⁴¹⁰.

Комплекс *гран*- $\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3^{2-}$ готовился из соли *гран*- $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3$, синтезированной А.Б. Венедиктовым по методике.^{411,412}

Комплексы *цис,транс*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ и *цис,транс*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ был синтезированы Д.Б. Васильченко и А.В. Задесенцем (ИНХ СО РАН) по методике.³⁶⁷

Тетраэтилтиурамдисульфид готовился по методике.⁴¹³

Для приготовления водных растворов использовалась деионизованная вода. Для приготовления спиртовых растворов использовались двукратно дистиллированные спирты (метанол, этанол и изопропанол). Хлороформ спектрофотометрического класса (Aldrich Chem. Co.) использовался без дополнительной очистки. Растворы в ацетонитриле готовились из реагента сорта 0 (осч) фирмы «Криохром» (Санкт-Петербург, Россия). Чистота растворителей контролировалась спектрофотометрически.

Для получения стеклющихся метанольных матриц, прозрачных при температуре жидкого азота, использовался метанол с 3 объемными процентами воды. В случае необходимости для удаления кислорода образцы продувались аргоном (или азотом) в течение 30 минут или подвергались процедуре откачки и многократного перемораживания при температуре жидкого азота.

Глава 4. Фотохимия и фотофизика комплекса $PtBr_6^{2-}$

Результаты, изложенные в п. Гл.4, частично опубликованы на русском языке.^{27,34,38}

4.1. Фотоакватация комплекса $PtBr_6^{2-}$

4.1.1. Постановка задачи

До работ авторов фотохимия комплекса $PtBr_6^{2-}$ в водных растворах изучалась на протяжении 50 лет (см. п. 2.6 Обзора литературы), однако механизм фотопревращений оставался неопределенным. Противоречия касались не только интерпретации экспериментальных данных, но и их фактического содержания.

Присутствие в литературе различных механизмов первичных фото процессов для $PtBr_6^{2-}$ в водных растворах определили постановку задачи данного раздела. Для устранения имевшихся противоречий предполагалось воспроизвести литературные данные по стационарному фотолизу. С помощью лазерного импульсного фотолиза с наносекундным временным разрешением предполагалось решить вопрос о существовании промежуточных комплексов трехвалентной платины. Методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии предполагалось решить вопрос о первичных фотофизических и фотохимических процессах.

4.1.2. Электронный спектр поглощения и термическая акватация $PtBr_6^{2-}$

Кратко резюмируем данные о спектроскопии комплекса $PtBr_6^{2-}$, представленные в п. 2.6. Комплекс является низкоспиновым с электронной конфигурацией $5d^6$. В октаэдрическом окружении верхняя заселенная орбиталь (“металлического” характера) имеет структуру t_{2g}^6 , соответственно, основным термом является терм $^1A_{1g}$.

Оптический спектр комплекса, представленный на Рис. 2.3, совпадает с известным из литературы.^{139,140} Интенсивная полоса переноса заряда (СТ) с максимумом на 226 нм ($\epsilon = 70000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) соответствуют переносу электронной плотности с $t_{1u}(\sigma)$ -орбитали, локализованной на лигандах, на вакантную $e_g(\sigma^*)$ -орбиталь, “металлического” характера. Переходам с $t_{1u}(\pi)$ - и $t_{2u}(\pi)$ -орбиталей ионов брома на $e_g(\sigma^*)$ -орбиталь отвечают менее интенсивные полосы переноса заряда на 310 и 365 нм ($\epsilon = 17800$ и $7400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, соответственно), которые перекрываются со слабыми d-d переходами в синглетное $^1T_{1g}$ (435 нм) и триплетное $^3T_{1g}$ (525 нм) возбужденные состояния.¹³⁸

Согласно данным работ,^{141,146} комплекс $PtBr_6^{2-}$ в водных растворах подвергается последовательной термической акватации,



которая приводит к изменению оптического спектра поглощения без сохранения изобестических точек. Однако эти реакции являются медленными, характерное время изменения оптического спектра составляет несколько часов. По этой причине все эксперименты проводились со свежеприготовленными растворами. Акватация сопровождается изменением pH раствора, так как комплекс $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ является слабой кислотой ($\text{pK}_a = 4.4$ ¹⁴¹). В соответствии с этим эксперименты по фотолизу проводились в водных растворах (pH меняется в ходе фотолиза), в буферном растворе при pH 6.86 (0.0315 М KH_2PO_4 и 0.0352 М Na_2HPO_4) и в растворе 1 М HClO_4 . В буферном растворе комплекс $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ превращается в $\text{PtBr}_5(\text{OH})^{2-}$, в кислом растворе комплекс $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ не диссоциирует.

4.1.3. Стационарный фотолиз PtBr_6^{2-}

На Рис. 4.1 показано изменение оптического спектра при стационарном фотолизе PtBr_6^{2-} в водном растворе. На начальной стадии фотолиза (при глубине превращения менее 25%) сохраняются три изобестических точки на 216, 242 и 287 нм (Рис. 4.1a). При более продолжительном облучении изобестические точки исчезают, и формируется плечо в области 250 нм (Рис. 4.1b, спектры 5, 6). Вид спектральных изменений при фотолизе не зависит от наличия кислорода в растворе. При фотолизе в буферном растворе (pH 6.86) динамика спектральных изменений аналогична случаю водного раствора с небольшим смещением изобестических точек на первой стадии фотореакции (217, 245 и 291 нм).

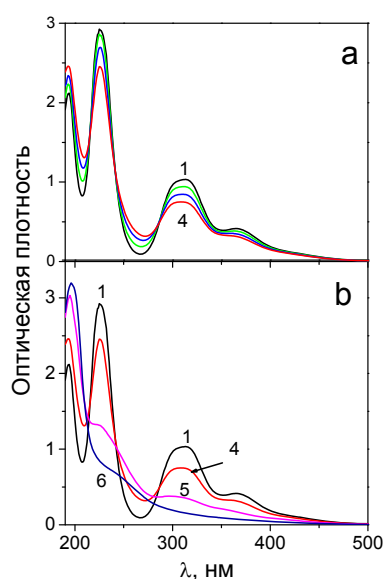


Рисунок 4.1. Стационарный фотолиз (313 нм) комплекса PtBr_6^{2-} (5.5×10^{-5} М) в водном растворе. 1-6 – 0, 4, 9, 14, 60 и 240 с облучения, соответственно. **а** – начальная стадия фотолиза (0 – 14 с); **б** – более продолжительное облучение (0 – 240 с).

Картина спектральных изменений существенно отличается при фотолизе в кислом растворе (Рис. 4.2). Изменение спектра практически останавливается после уменьшения поглощения в полосе с максимумом на 313 нм примерно в два раза (Рис. 4.2b). Изобестические точки на 214, 239 и 284 нм сохраняются в течение всего времени облучения, что согласуется с данными работы.¹⁴⁸

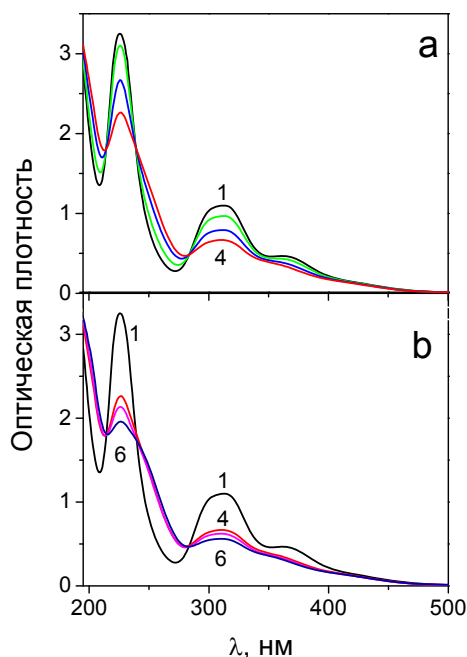


Рисунок 4.2. Стационарный фотолиз (313 нм) комплекса PtBr_6^{2-} (5.8×10^{-5} М) в 1 М HClO_4 . 1-6 – 0; 4; 12; 23; 35; 180 с облучения, соответственно. **а** – начальная стадия фотолиза (0 – 23 с); **б** – более продолжительное облучение (0 – 180 с).

Термические реакции после облучения растворов PtBr_6^{2-} . Добавление к облученным растворам свободных бромид-ионов во всех случаях приводит к восстановлению спектра исходного комплекса (Рис. 4.3), что может происходить, если продуктами фотолиза являются акватированные комплексы Pt(IV). Рассмотрим происходящие реакции на примере фотолиза водных растворов (Рис. 4.1). На первой стадии, соответствующей замещению одного иона Br^- и образованию комплекса $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, наблюдается сохранение трех изобестических точек (Рис. 4.3a). При дальнейшем облучении формируется комплекс $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, которому, согласно данным,¹⁴¹ принадлежит поглощение в области 250 нм (Рис. 4.1b, спектр 5). При очень длительном облучении происходит фотоакватация комплекса $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, сопровождающаяся исчезновением поглощения на 250 нм. Таким образом, квантовые выходы фотоакватации PtBr_6^{2-} и $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ сравнимы, тогда как квантовый выход $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ на порядок меньше.

Кинетические кривые, демонстрирующие восстановление спектра PtBr_6^{2-} в облученном водном растворе после добавления свободного иона брома, приведены на Рис. 4.4. В поглощение на 313 и 365 нм основной вклад дает комплекс PtBr_6^{2-} , на 268 нм больше поглощают акватированные комплексы. Кинетические кривые можно описать двумя экспонентами с характерными временами 170 ± 10 с и 1200 ± 200 с. Две стадии отвечают последовательному замещению двух молекул воды в координационной сфере на бромид-ионы ($\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^- \rightarrow \text{PtBr}_6^{2-}$).

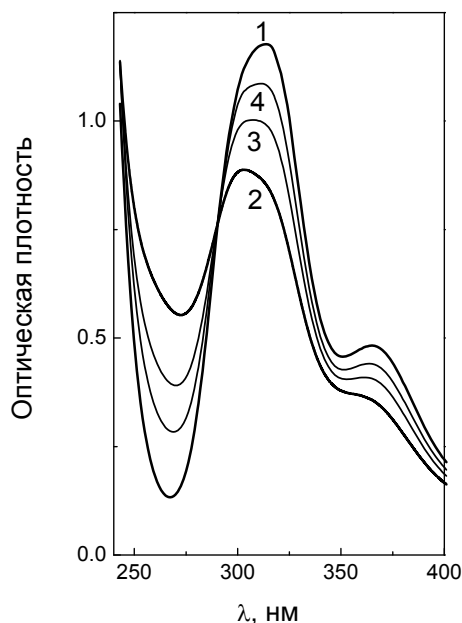


Рисунок 4.3. Процесс восстановления спектра PtBr_6^{2-} (1.5×10^{-4} М) после фотолиза в водном растворе, содержащем 0.4 М NaBr. 1 – исходный спектр; 2 – после облучения (2 мин); 3, 4 – спектры после 12 и 93 мин в темноте.

Ранее кинетика замещения молекулы воды на бромид-ион в комплексе $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ изучалась Элдингом и Густафсоном^{142,143} в кислой среде (0.5 М HClO_4). Было обнаружено, что наблюдаемая константа скорости (k_{obs}) замещения зависит от концентрации бромид-ионов следующим образом

$$k_{\text{obs}} = k_1[\text{Br}^-] + k_2[\text{Br}^-]^2 \quad (4.2)$$

где $k_1 = 1.8 \times 10^{-3} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $k_2 = 4.5 \times 10^{-2} \text{ М}^{-2}\text{с}^{-1}$. Наличие квадратичной зависимости k_{obs} от концентрации иона брома было объяснено образованием внешнесферного комплекса бромид-иона с ионом Pt(IV). При концентрации $[\text{Br}^-] \approx 1$ М приведенные значения k_1 и k_2 дают величину характерного времени замещения H_2O на Br^- в комплексе $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ около 20 с в кислом растворе. Из данных Рис. 4.4 следует, что в нейтральном водном растворе время жизни $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ примерно на два порядка больше (~ 1200 с).

Сопоставление этих времен свидетельствует о наличии каталитического эффекта ионов $[H^+]$ в реакции анагии и дает представление о его масштабе.

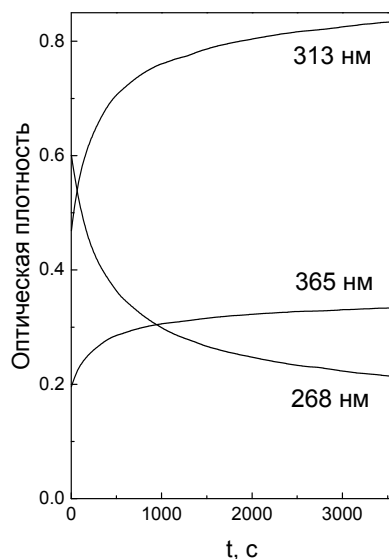


Рисунок 4.4. Кинетические кривые изменения оптической плотности после фотолиза $PtBr_6^{2-}$ (5.8×10^{-5} М) в водном растворе, содержащем 1 М NaBr.

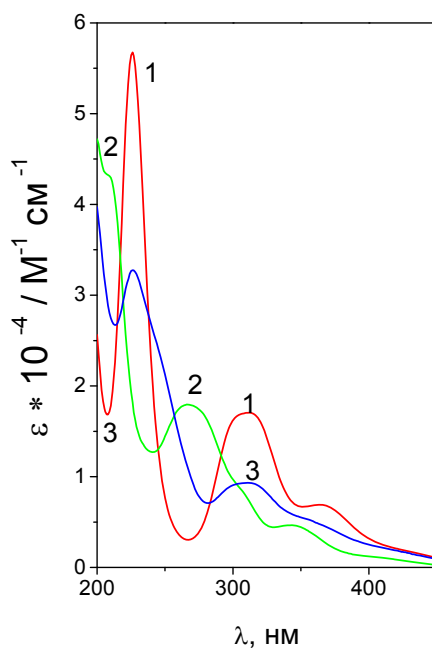


Рисунок 4.5. ЭСП комплексов $PtBr_6^{2-}$ (1), $PtBr_5(OH)^{2-}$ (2) и $PtBr_5(H_2O)^-$ (3).

УФ-спектры продуктов акватации. При фотолизе $PtBr_6^{2-}$ в буферном растворе с рН 6.86 первичным продуктом фотоакватации является комплекс $PtBr_5(OH)^{2-}$, вычисленный спектр которого представлен на Рис. 4.5 (кривая 2, две полосы с максимумами на 268 и 343 нм и коэффициентами экстинкции $\epsilon \approx 18000$ и $4600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно). Для расчета использовали начальные участки кинетических кривых

изменения поглощения от времени облучения (области сохранения изобестических точек). Согласно данным работы¹⁴⁶ было принято, что коэффициент экстинкции для комплекса $\text{PtBr}_5(\text{OH})^{2-}$ на длине волны 313 нм равен $7000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. При фотолизе PtBr_6^{2-} в кислом растворе (1 М HClO_4) можно ожидать, что первичным продуктом фотоакватации является комплекс $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, спектр которого также приведен на Рис. 4.5 (кривая 3). При расчете было принято, что коэффициент поглощения $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ на 313 нм равен $10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.¹⁴²

Резкое замедление фотохимических превращений в кислом растворе при неполном превращении (Рис. 4.2) может определяться тем, что комплекс $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (продукт второй стадии фотоакватации) быстро превращается обратно в $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. Выше уже было показано, что в кислой среде процессы анации бромидных комплексов Pt(IV) существенно ускоряются.

Квантовый выход фотолиза PtBr_6^{2-} . При определении квантового выхода первой стадии фотолиза PtBr_6^{2-} использовался тот же коэффициент экстинкции для $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ на 313 нм, что и при вычислении УФ-спектра. Измеренный квантовый выход для водного раствора (0.39 ± 0.05) совпадает с полученной Бальзани с сотр.¹⁴⁶ величиной (0.4 ± 0.1). В буферном растворе (рН 6.86) квантовый выход немного меньше (0.29 ± 0.05), а в кислом растворе (1 М HClO_4) существенно выше (0.60 ± 0.06). В последнем случае квантовый выход в два раза выше значения, приведенного Шагисултановой с сотр. (0.5 М HClO_4).¹⁴⁷

4.1.4. Лазерный импульсный фотолиз PtBr_6^{2-}

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу водных растворов PtBr_6^{2-} не было обнаружено какого-либо промежуточного поглощения. Кинетические кривые имели ступенчатый характер, свидетельствующий о том, что все процессы протекают за времена короче 50 нс (временное разрешение установки). В спектральном диапазоне 285-500 нм наблюдается просветление образца (уменьшение поглощения после лазерного импульса), при $\lambda < 285$ нм появляется сигнал поглощения (Рис. 4.6). На этом же рисунке представлена разность спектров PtBr_6^{2-} и продукта первой стадии фотолиза в водном растворе (Рис. 4.1a). Совпадение спектров, полученных при стационарном облучении и импульсном фотолизе, свидетельствует о том, что первая стадия фотоакватации протекает за времена короче 50 нс. Для буферных растворов (рН 6.86) отсутствие промежуточного поглощения означает, что установление кислотно-основного равновесия между комплексами $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{PtBr}_5(\text{OH})^{2-}$ происходит также достаточно быстро.

4.1.5. Механизм фотоаквации комплекса PtBr_6^{2-}

Стационарные измерения показали, что основным процессом в фотохимии комплекса PtBr_6^{2-} в водных растворах является последовательная аквация комплексов четырехвалентной платины. Импульсные эксперименты продемонстрировали, что этот процесс протекает быстрее нескольких десятков наносекунд без участия бимолекулярных процессов. Если бы промежуточные продукты выходили в объем растворителя, реакции этих частиц, приводящие в итоге к аквации, даже при диффузионной константе скорости должны были бы протекать за микросекундные времена и могли бы быть зарегистрированы ($\tau \sim (k_{\text{diff}} \times C)^{-1} \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ с, где $C \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ М – концентрация промежуточных частиц после лазерного импульса, $k_{\text{diff}} \approx 5 \times 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ – диффузионная константа скорости в воде). Таким образом, все процессы, приводящие к фотоаквации, быстро завершаются в непосредственной близости от возбужденного комплекса.

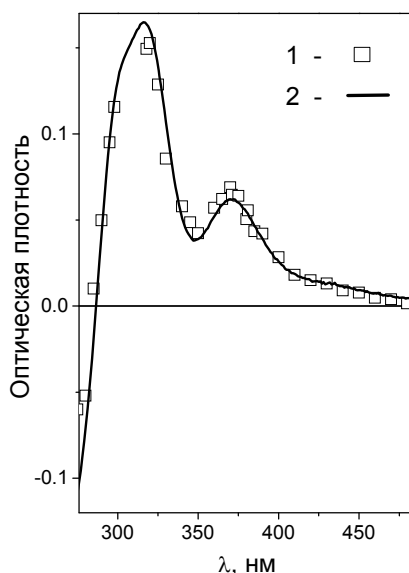
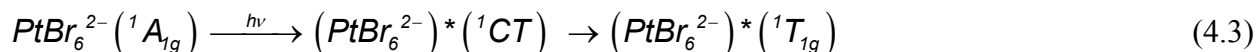


Рисунок 4.6. Лазерный импульсный фотолиз (308 нм) PtBr_6^{2-} (2.8×10^{-5} М) в водном растворе. 1 – изменение оптической плотности образца после импульса (50 нс); 2 – изменение оптической плотности при стационарном фотолизе водного раствора PtBr_6^{2-} (разность спектров 1 и 2 на Рис. 4.1).

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





В этом случае центральный ион платины в ходе всего процесса остается в четырехвалентном состоянии.

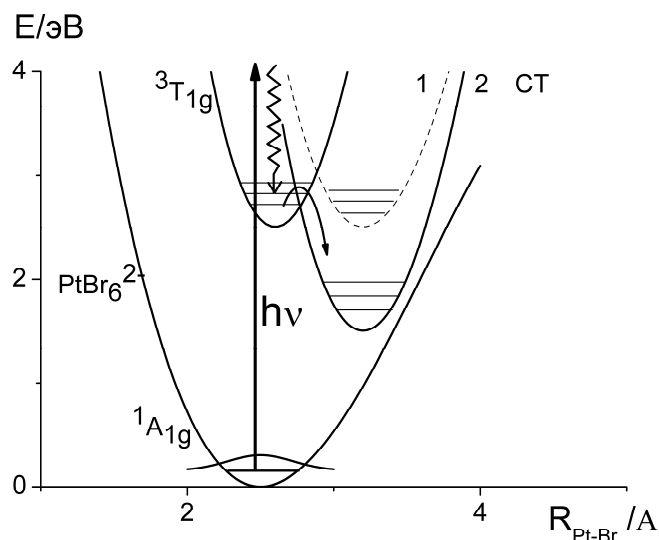


Рисунок 4.7. Основной ($^1A_{1g}$) и нижние по энергии возбужденные термы комплекса $PtBr_6^{2-}$. Кривые 1 и 2 отвечают двум возможным расположениям нижнего по энергии состояния с переносом заряда (СТ) относительно d-d возбужденного терма ($^3T_{1g}$).

На Рис. 4.7 показана качественная зависимость энергии термов комплекса $PtBr_6^{2-}$ от расстояния Pt-Br. Термы с d-d возбуждением ($^1T_{1g}$, $^3T_{1g}$), отвечающие только угловому перераспределению электронной плотности, должны иметь минимум энергии при расстояниях, близких к расстоянию минимума для основного $^1A_{1g}$ терма. Состояния с переносом заряда (СТ) из-за значительного радиального смещения электронной плотности имеют минимумы энергии на больших расстояниях. По этой причине полосы поглощения d-d переходов могут быть смещены в красную область относительно полос переноса заряда, однако минимум энергии для нижнего СТ состояния может быть как выше минимума $^3T_{1g}$ терма (кривая 1 на рис. 4.7), так и существенно ниже (кривая 2). Механизм фотоакватации, представленный реакциями (4.3-4.5) относится к случаю, когда СТ состояние лежит относительно высоко (кривая 1), конверсия $^3T_{1g} \rightarrow$ СТ невозможна, и фотоакватация происходит из $^3T_{1g}$ состояния. Этот механизм совпадает с точкой зрения Бальзани с сотр.^{145,146} на фотохимические процессы для комплекса $PtBr_6^{2-}$ в водном растворе, и скорее всего он наиболее вероятен.

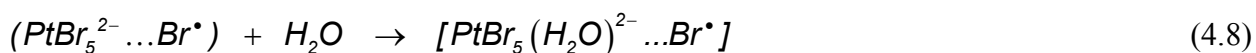
Однако на основании данных по стационарному и лазерному импульсному фотолизу нельзя полностью исключить возможность того, что нижнее по энергии СТ состояние имеет более глубоко лежащий минимум по сравнению с $^3T_{1g}$ термом (кривая 2 на Рис. 4.7). В этом случае может происходить конверсия $^3T_{1g} \rightarrow CT$, и фотохимические реакции могут стартовать из СТ состояния



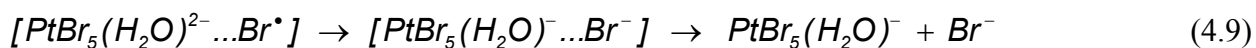
В этом втором возможном механизме может происходить гомолитический разрыв связи с образованием первичной радикальной пары



которая может быстро конвертироваться во вторичную радикальную пару



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



Обратный перенос электрона должен конкурировать с диффузионным расхождением вторичной радикальной пары, время жизни которой $\tau_{diff} = R^2 / D \approx 0.4 \text{ нс}$,⁴¹⁴ где $R \approx 6.5 \text{ \AA}$ – суммарный радиус партнеров (комплекса $PtBr_5(H_2O)^{2-}$ и атома $Br^\bullet$), $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ – суммарный коэффициент диффузии. Таким образом, для подавления диффузионного расхождения пары обратный перенос электрона должен происходить быстрее $\sim 40 \text{ пс}$.

Второй механизм основан на представлениях, которые развивали Адамсон и Эндикотт, рассматривая фотохимические процессы для галогенидных комплексов $CoX(H_2O)_5^{2+}$ ^{62,63} (см. п. 2.2 Обзора литературы). В обоих возможных механизмах быстро появляющимися конечными частицами являются ионы $PtBr_5(H_2O)^-$ и Br^- ; в наносекундных импульсных экспериментах эти процессы невозможно дифференцировать.

Следует отметить, что в процесс фотоаквации хлоридного комплекса $PtCl_6^{2-}$ могут вносить вклад как гетеролитический, так и гомолитический разрыв связи $Pt-Cl$ с образованием промежуточных комплексов трехвалентной платины (см. обзор

литературы). При определенных условиях это может приводить к развитию цепных процессов и зависимости квантового выхода фотолиза от концентрации исходного комплекса.^{120,148} При реализации второго механизма разница в процессах фотоаквации комплексов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} может определяться разными константами скорости обратного переноса электрона во вторичной радикальной паре. Пытаясь объяснить разницу в фотохимических свойствах изоэлектронных комплексов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} , Форд с сотр.¹⁴⁸ предполагали, что эти различия обусловлены большой разницей в константах скорости реакций между хлоридными и бромидными комплексами Pt(III) и Pt(IV), которые могли быть ответственны за развитие цепей. Однако в наших экспериментах по лазерному импульсному фотолизу PtBr_6^{2-} в наносекундном временном диапазоне не обнаружено спектральных проявлений комплексов Pt(III) (в отличие от случая фотолиза водных растворов PtCl_6^{2-} ²⁸).

Таким образом, для определения деталей процессов, происходящих при возбуждении комплекса PtBr_6^{2-} необходимо проведение экспериментов с пико- и фемтосекундным временным разрешением. Второе направление возможных исследований – акцептирование атома брома, который может находиться во вторичной радикальной паре. Обе этих возможности были экспериментально реализованы (см. п. 4.2 и 4.5).

4.1.6. Заключение по п. 4.1.

- (1) Комплекс PtBr_6^{2-} в водных растворах испытывает многоступенчатую фотоаквацию без образования промежуточных комплексов трехвалентной платины, наблюдаемых в нано- и микросекундном временных диапазонах.
- (2) Квантовый выход фотолиза равен примерно 0.4 и не зависит от длины волны возбуждающего света.
- (3) Данные по стационарному и наносекундному лазерному импульсному фотолизу PtBr_6^{2-} могут быть объяснены в рамках двух механизмов фотоаквации: (1) гетеролитического разрыва связи Pt-Br; (2) гомолитического разрыва связи Pt-Br с последующим быстрым обратным переносом электрона во вторичной радикальной паре.

4.2. Фотолиз PtBr_6^{2-} в метаноле

В этом разделе описаны эксперименты по фотохимии комплекса PtBr_6^{2-} в растворах метанола.

Комплекс PtBr_6^{2-} в метанольных растворах нестабилен. На Рис. 4.18 показаны спектральные изменения, происходящие в растворе при комнатной температуре.

Наблюдаемые спектральные изменения вызваны реакцией сольватации. Это следует из того, что добавление в раствор свободных бромид-ионов полностью останавливает реакцию. В течение всего процесса сохраняется изобестическая точка на 215 нм. Сохранение изобестических точек на 260 и 280 нм наблюдается только при малых степенях превращения. Это свидетельствует о последовательном образовании сольватированных комплексов Pt(IV): $\text{PtBr}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$, $\text{PtBr}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ и т.д.

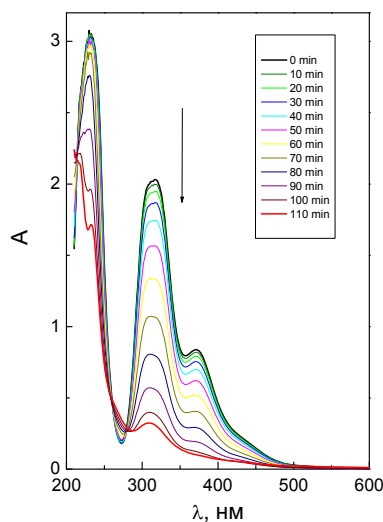


Рисунок 4.18. Спектральные изменения, вызванные термической реакцией комплекса PtBr_6^{2-} в растворе метанола (1.8×10^{-4} М в кювете толщиной 1 см, температура 295 К).

На Рис. 4.9 приведены спектральные изменения, обусловленные облучением (313 нм) комплекса PtBr_6^{2-} в метаноле при естественном содержании кислорода. На начальной стадии фотолиза (Рис. 4.9а) сохраняются три изобестических точки (216, 250 и 286 нм). Их положение близко к положению изобестических точек, сохраняющихся в ходе термической сольватации PtBr_6^{2-} . Но полного совпадения нет. Исходя из этого, можно предположить, что фотосольватация PtBr_6^{2-} в спиртовых растворах сопровождается другой реакцией. Квантовый выход исчезновения PtBr_6^{2-} в области сохранения изобестических точек оценивается величиной 0.4, что согласуется с данными работы.¹²⁴

При продолжительном облучении сохранение изобестических точек нарушается и происходит формирование полосы поглощения с максимумом на 270 нм (Рис. 4.9b). Из литературных данных известно, что максимум в области 270 нм принадлежит комплексу двухвалентной платины - PtBr_4^{2-} ,^{415,416} который является продуктом фотовосстановления Pt(IV).⁴¹⁵ Полагая значение коэффициента экстинкции PtBr_4^{2-} в метаноле таким же, как в водных растворах ($9100 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ ⁴¹⁵), можно оценить относительный выход Pt(II) на заключительной стадии фотолиза (Рис. 4.9b). Он составляет примерно 40% от количества

исчезнувших комплексов PtBr_6^{2-} . Таким образом, спектральные изменения, происходящие в ходе стационарного фотолиза PtBr_6^{2-} , могут быть объяснены протеканием параллельных реакций многостадийной фотосольватации и фотовосстановления.

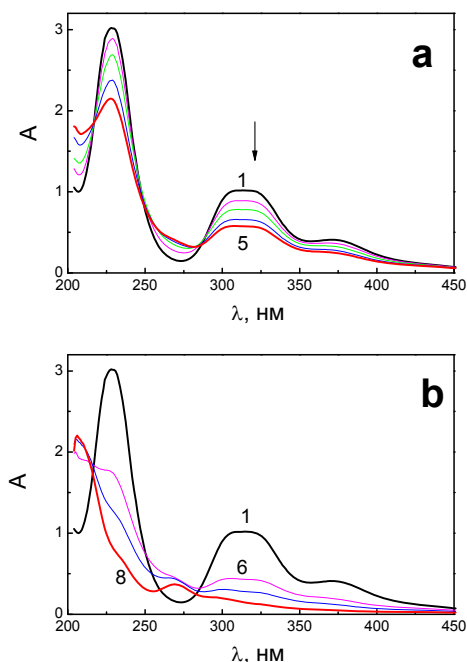


Рисунок 4.9. Спектральные изменения в ходе облучения (313 нм) комплекса PtBr_6^{2-} (6×10^{-5} М в кювете толщиной 1 см) в метаноле. Естественное содержание кислорода, температура 295 К. **а** – начальная стадия фотолиза, **б** – продолжительный фотолиз. Кривые 1-8 соответствуют 0, 3, 6, 9, 12, 17, 27, 46 с облучения.

Удаление кислорода из спиртовых растворов PtBr_6^{2-} не оказывало влияния на процесс фотолиза. Это противоречит данным работы¹²⁴ (см. п. 2.6.4 Обзора литературы).

Основываясь на данных работы¹²⁴ (она прокомментирована в п. 2.6.4), мы ожидали, что в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу (ХеСl лазер, 308 нм, 10 нс) метанольных растворов комплекса PtBr_6^{2-} будут обнаружены интермедиаты Pt(III). Однако это оказалось не так. Как в кислородсодержащих, так и в обескислороженных растворах наблюдались только мгновенные (происходящие за время, малое по сравнению с длительностью лазерного импульса – 10 нс) изменения поглощения, соответствующие исчезновению исходного комплекса.

Мы не можем объяснить, почему не воспроизводятся результаты работы.¹²⁴ Можем лишь констатировать, что это – далеко не единственный случай невозпроизводимости результатов по фотохимии комплексов платиновых металлов, полученных в 60-80^е годы прошлого столетия. Как правило, отсутствие описаний экспериментов и первичных экспериментальных данных в старых работах делает их ретроспективный анализ невозможным.

Заметим, что интермедиаты Pt(III) регистрировались в экспериментах по импульсному радиолизу водных растворов PtBr_6^{2-} ¹⁵¹ (см. п. 2.6.5. Обзора литературы), где их время жизни составляло десятки микросекунд. В случае спиртовых растворов время жизни интермедиатов Pt(III) при комнатной температуре, если они и образуются, заведомо меньше 10 нс.

Таким образом, метод лазерного импульсного фотолиза в данном случае (как, собственно, и в случае водных растворов в отсутствие свободных бромид-ионов) оказался малоинформативен: он позволил лишь констатировать факт отсутствия долгоживущих интермедиатов Pt(III). Более подробная информация о механизме фотолиза комплекса PtBr_6^{2-} в спиртах была получена из стационарных экспериментов в замороженных матрицах и из экспериментов по сверхбыстрой кинетической спектроскопии.

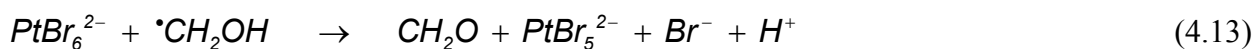
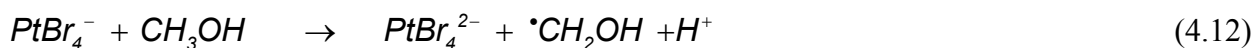
Заключение по п. 4.2.

- (1) При облучении комплекса PtBr_6^{2-} в жидких растворах метанола протекают параллельные реакции многоступенчатой фотосольватации и фотовосстановления Pt(IV) до Pt(II).
- (2) Все фотохимические процессы заканчиваются за времена меньше 10 нс.

4.3. Фотохимия комплекса PtBr_6^{2-} в замороженной метанольной матрице

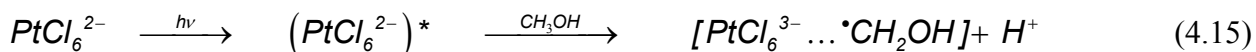
4.3.1. Постановка задачи

Как было показано в п. 4.2, при фотовозбуждении PtBr_6^{2-} в метаноле происходят параллельные процессы фотосольватации и фотовосстановления. Эксперименты в замороженной матрице позволяют исследовать восстановительные процессы. В предположении, что фотовосстановление протекает по механизму внешнесферного переноса электрона, можно постулировать схему реакций (2.82 – 2.86), см. п. 2.6.4 Обзора литературы. Для удобства восприятия ниже мы повторяем эти уравнения.

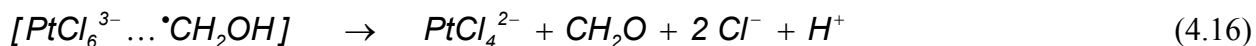


Механизм (4.10-4.14) подтвержден фактом регистрации радикалов $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ методом ЭПР при фотолизе комплекса PtBr_6^{2-} в низкотемпературной метанольной матрице (77 К).¹²⁵ Однако результаты этой работы носят качественный характер. Выход радикалов по отношению к количеству восстановленных исходных комплексов не измерялся, поэтому не ясно, образуются ли радикалы в первичном процессе со 100% выходом либо имеются какие-то другие каналы реакции.

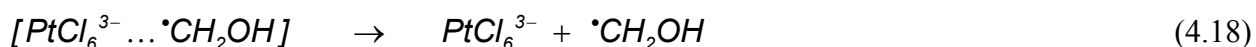
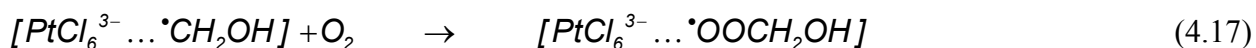
Помимо гидроскиалкильных радикалов, можно было ожидать стабилизации в замороженной матрице радикальных комплексов (см. п. 2.9 Обзора литературы). В работах¹³⁴⁻¹³⁶ с помощью лазерного импульсного фотолиза был исследован механизм фотовосстановления изоэлектронного бромидному комплексу PtCl_6^{2-} в спиртовых растворах и замороженных спиртовых матрицах. Быстрые импульсные методы показали, что первичный фотопроецесс переноса электрона с молекулы растворителя приводит к образованию комплекса спиртового радикала с промежуточным комплексом трехвалентной платины¹³⁴.



Радикальные комплексы $[\text{PtCl}_6^{3-} \dots \text{R}\bullet\text{CHOH}]$ нестабильны даже в замороженной матрице при температуре 77 К. Перенос электрона с радикала на центральный ион приводит к образованию конечного продукта фотолиза – комплекса PtCl_4^{2-}



Реакция (4.16) уменьшает относительный выход радикалов при фотолизе PtCl_6^{2-} в матрице до величины, составляющей менее 1% от числа исчезнувших комплексов. Фактически методом ЭПР регистрируется небольшое количество радикалов, не образовавших радикального комплекса с ионом платины. В охлажденных спиртовых растворах (170 - 240 К) радикальные комплексы $[\text{PtCl}_6^{3-} \dots \bullet\text{CH}_2\text{OH}]$ исчезают в реакциях диссоциации и образования вторичного радикального комплекса $[\text{PtCl}_6^{3-} \dots \bullet\text{OCH}_2\text{OH}]$ в реакции с кислородом (4.17). При комнатной температуре доминирует реакция диссоциации (4.18).



Так как строение, электронные и фотохимические параметры комплексов PtCl_6^{2-} и PtBr_6^{2-} должны быть близки, можно предположить, что образование радикальных

комплексов в первичных фотохимических процессах может происходить и для бромидного комплекса. Цель данного раздела - установление детального механизма фотовосстановления комплекса PtBr_6^{2-} в спиртовых (метанольных) матрицах.

4.3.2. Детали эксперимента

Спектры ЭПР записывались на спектрометре ESR-300 (Bruker). Концентрация радикалов в образцах определялась интегрированием спектров ЭПР и калибровкой по стандарту, содержащему ионы Cu^{2+} (монокристалл $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Низкотемпературные эксперименты проводились при температуре 77 К в смесях метанола с 5% воды (для получения прозрачного стекла).

Для записи спектра комплекса PtBr_4^{2-} при температуре 77 К использовалась стеклюющаяся матрица $\text{H}_2\text{O} + 4 \text{ M Mg}(\text{ClO}_4)_2$. В экспериментах, где требовалось установить соотношение между концентрациями частиц, определенных из оптических и ЭПР спектров, спектры записывались на одном и том же образце. Для этого использовали специальные плоские кварцевые кюветы (детали низкотемпературного фотохимического эксперимента описаны в п. 3.1).

4.3.3. Фотолиз PtBr_6^{2-} в замороженной метанольной матрице: оптические и ЭПР спектры продуктов

Оптические спектры поглощения комплекса PtBr_6^{2-} в метаноле при температуре 298 К и в замороженной матрице (метанол с добавлением 5% воды) при 77 К приведены на Рис. 4.10. При понижении температуры полосы сужаются, растут коэффициенты экстинкции максимумов полос, разрешение отдельных компонент улучшается.

На Рис. 4.11 приведены изменения оптического спектра поглощения замороженных растворов PtBr_6^{2-} при стационарном облучении. В ходе фотолиза возникают новые полосы поглощения с максимумами на 209 и 270 нм. До больших глубин превращения сохраняются три изобестических точки на 218, 247 и 291 нм. Квантовый выход исчезновения исходного комплекса, определенный по скорости исчезновения полосы с максимумом на 377 нм, равен 3.7×10^{-3} (точность $\sim 20\%$). Квантовый выход не зависел от концентрации исходного комплекса ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ M}$) и интенсивности лазерных импульсов ($20 - 200 \text{ мДж/см}^2$), что позволяет исключить протекание двухквантовых процессов.

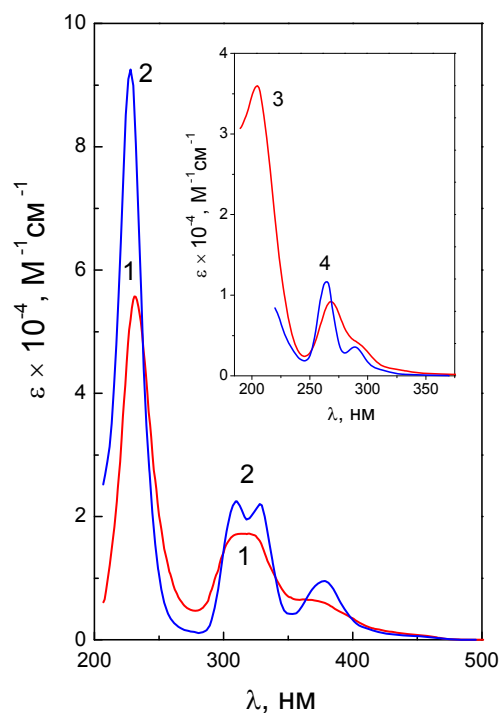


Рисунок 4.10. ЭСП бромидных комплексов платины. 1, 2 – комплекс PtBr_6^{2-} в метаноле при 298 и 77 К соответственно; 3, 4 – комплекс PtBr_4^{2-} в воде при 298 и водном растворе 4 М $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ при 77 К соответственно.

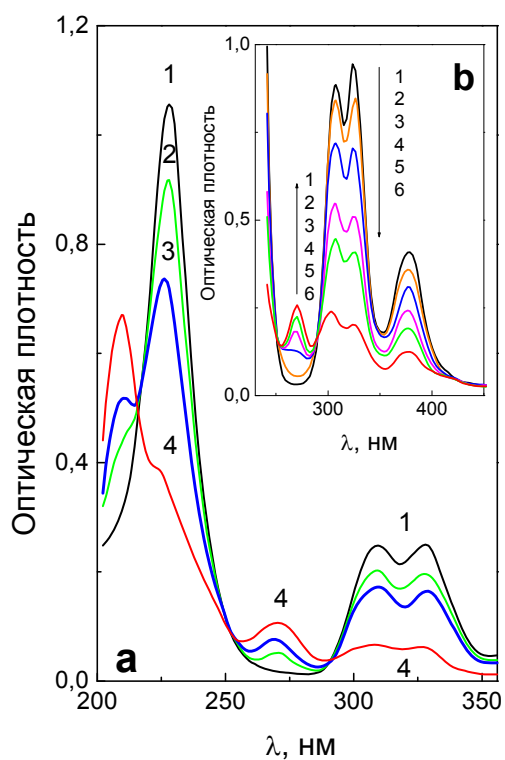


Рисунок 4.11. Изменение оптического спектра при фотолизе комплекса PtBr_6^{2-} в замороженной (77 К) метанольной матрице. Толщина кюветы 50 $\mu\text{м}$, облучение импульсами ХеСл лазера (308 нм, 10 Гц). **а** – $[\text{PtBr}_6^{2-}] = 2.2 \times 10^{-3}$ М, кривые 1-4 соответствуют 0, 1, 2, 8 мин облучения; **б** – $[\text{PtBr}_6^{2-}] = 8.6 \times 10^{-3}$ М, кривые 1-6 соответствуют 0, 0.1, 0.25, 0.4, 0.7, 1.7 мин облучения.

Можно предположить, что новые полосы поглощения (209 и 270 нм) принадлежат комплексу $\text{Pt(II)} - \text{PtBr}_4^{2-}$. Спектр этого комплекса в водном растворе при температуре 298 К (Рис. 4.10, кривая 3) совпадает со спектрами, представленными в работах.^{415,416} При замораживании раствора (в матрице с добавлением 4 М $\text{Mg(ClO}_4)_2$ (Рис. 4.10, кривая 4)) полосы поглощения сужаются с небольшим сдвигом максимума поглощения в ультрафиолетовую область (максимум полосы на 268 нм смещается до 265 нм). Зарегистрировать УФ-спектр комплекса PtBr_4^{2-} в замороженной метанольной матрице не удалось. Растворение соли $\text{K}_2\text{PtBr}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в спирте сопровождается разложением с выделением осадка металлической платины.

Существует еще одна частица, которой может принадлежать полоса с максимумом на 270 нм. Этой частицей является ион Br_3^- ,⁴¹⁷ образующийся при фотовосстановлении бромидных комплексов Fe(III) и Cu(II) ^{72,418} в спиртовых растворах. Однако в случае комплекса PtBr_6^{2-} появление Br_3^- маловероятно, так как для его формирования необходима достаточно высокая концентрация свободных ионов брома.⁴¹⁷ Кроме того, вторичный фотолиз иона Br_3^- при продолжительном облучении должен приводить к образованию анион-радикала $\text{Br}_2^{\bullet-}$,⁴¹⁷ имеющего характерные оптический и ЭПР спектры. В нашем случае проявление спектральных признаков $\text{Br}_2^{\bullet-}$ не зарегистрировано.

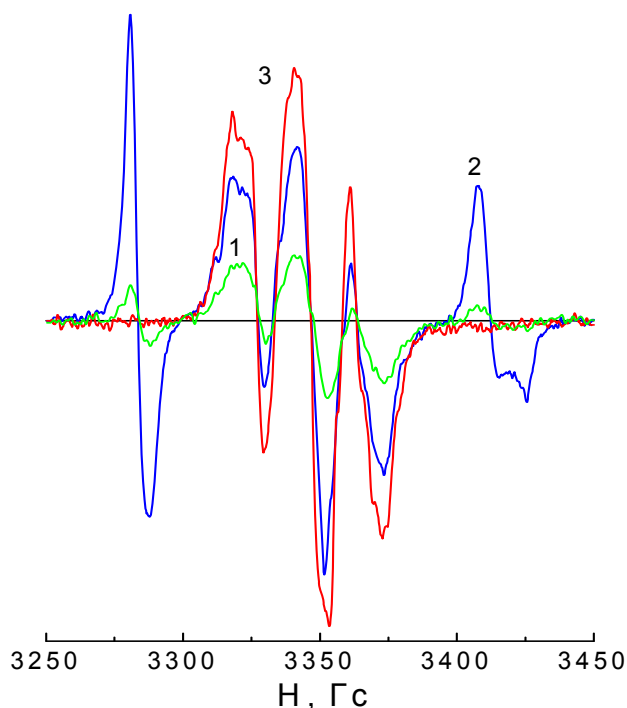
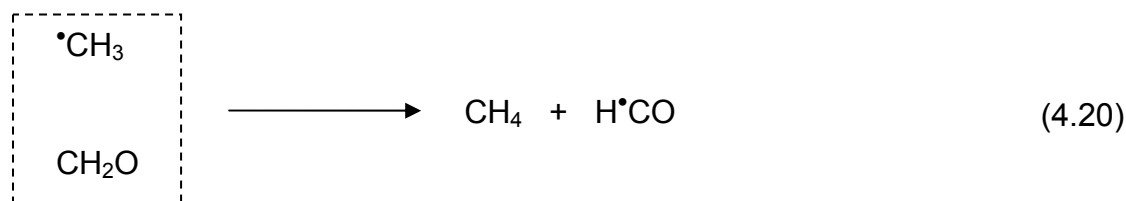
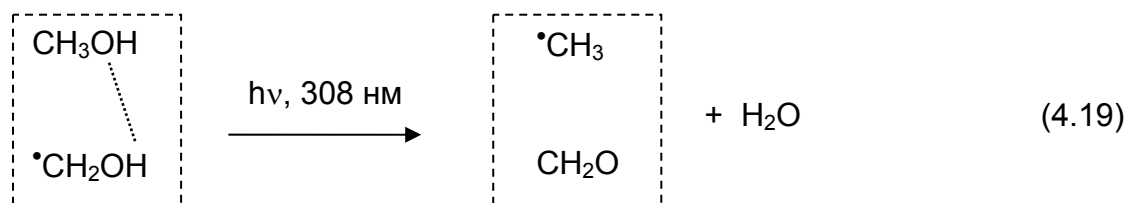


Рисунок 4.12. Изменение спектра ЭПР при фотолизе комплекса PtBr_6^{2-} (1×10^{-3} М) в метанольной матрице. Облучение импульсами XeCl лазера (308 нм, 10 Гц). Кривые 1, 2 соответствуют 1000 и 4000 лазерным импульсам; кривая 3 – результат дополнительного облучения образца светом ртутной лампы ДРШ-500 с $\lambda > 450$ нм для конвертирования радикалов $\text{HCO}^{\bullet}$ в $\text{CH}_2\text{OH}^{\bullet}$.

Исходный комплекс PtBr_6^{2-} не имеет спектра ЭПР (электронная конфигурация $5d^6$, полный электронный спин равен нулю). В спектре ЭПР при фотолизе PtBr_6^{2-} в метанольной матрице наблюдается характерный триплет (Рис. 4.12), принадлежащий радикалу $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.⁴¹⁹ Продолжительное облучение приводит к вторичному фотолизу радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, в результате которого возникают радикалы $\cdot\text{CH}_3$ и $\text{HCO}\cdot$.⁴²⁰ Метильные радикалы даже при 77 К быстро исчезают с образованием радикалов $\text{HCO}\cdot$ и $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.^{421,422} Спектр ЭПР радикала $\text{HCO}\cdot$ представляет собой асимметричный дублет с расщеплением около 130 Гс (Рис. 4.12, кривые 1 - 4). Под действием видимого света радикалы $\text{HCO}\cdot$ конвертируются обратно в радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.⁴⁵⁵ (Рис. 4.18, кривая 5).

Механизм фотолиза гидроксиметильных радикалов описывается уравнениями (4.19-4.23)⁴²⁰⁻⁴²³ (считается, что в первичном фотохимическом процессе принимает участие молекула растворителя, связанная водородной связью с радикалом $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$):



Цепочка превращений радикалов при поглощении светового кванта радикалом $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ приводит к "световой" миграции валентности в объеме матрицы.⁷³

При фотолизе PtBr_6^{2-} в замороженной метанольной матрице в спектре ЭПР формируются линии только перечисленных выше органических радикалов с g-факторами, близкими к g-фактору свободного электрона (g_e). Сигналы с другими g-факторами, сильно отличающимися от g_e , характерными для ионов переходных металлов, не зарегистрированы. Этот факт не подтверждает результат работы,¹²⁴ где сообщалось о

регистрации сигнала ЭПР вблизи g-фактора 2.43, возникающего при фотолизе PtCl_6^{2-} и PtBr_6^{2-} в спиртовых матрицах и приписанного промежуточным комплексам Pt(III).

4.3.4. Механизм фотолиза комплекса PtBr_6^{2-} в замороженной метанольной матрице

Для определения количественного соотношения между концентрациями различных частиц в ходе фотолиза оптические и ЭПР спектры снимались на одном и том же образце. На Рис. 4.13 показаны кривые изменения концентраций различных частиц (исходного комплекса, радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{H}\cdot\text{CO}$ и суммарной концентрации радикалов), а также кинетика увеличения интенсивности полосы с максимумом на 270 нм в УФ-спектре в ходе фотолиза PtBr_6^{2-} . Индукционный период подтверждает образование радикалов $\text{H}\cdot\text{CO}$ в результате вторичной фотохимической реакции – фотолиза гидроксиметильных радикалов. Такие кинетические кривые типичны для накопления $\text{H}\cdot\text{CO}$ при фотолизе радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, независимо от способа генерации (γ -радиолиз метанола⁴⁵⁶ или фотолиз комплексов переходных металлов).

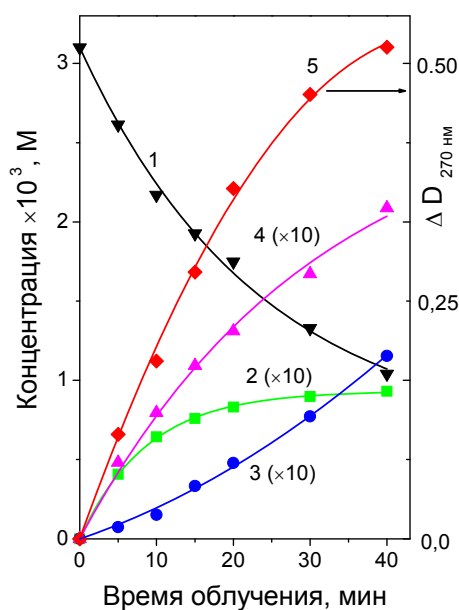


Рисунок 4.13 Изменение концентраций различных частиц при фотолизе комплекса PtBr_6^{2-} (3.1×10^{-3} М) в метанольной матрице. Облучение импульсами XeCl лазера (308 нм, 10 Гц). Толщина кюветы 0.24 мм. Кривые 1 - 4 соответствуют исходному комплексу PtBr_6^{2-} , радикалам $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{H}\cdot\text{CO}$ и суммарной концентрации радикалов; 5 – изменение оптической плотности на 270 нм.

На Рис. 4.14 показаны величины относительных выходов различных продуктов фотолиза. Видно, что суммарная концентрация радикалов, составляет не более 10% от числа исчезнувших комплексов PtBr_6^{2-} . Радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{H}\cdot\text{CO}$ стабильны в

метанольной матрице при температуре 77 К, поэтому существуют две возможности объяснения небольшого относительного выхода этих частиц.

Первая возможность заключается в том, что после образования в первичном процессе переноса электрона с молекул метанола на возбужденный комплекс радикалы исчезают во вторичных термических процессах. Вторая возможность – линии радикалов сильно уширены за счет диполь-дипольного взаимодействия с парамагнитным ионом Pt(III) и не наблюдаются в спектре ЭПР.

Выбор между этими вариантами позволяет сделать синхронное измерение оптических и ЭПР спектров на одном образце. Рост оптической полосы поглощения комплекса PtBr_4^{2-} с максимумом на 270 нм позволяет рассчитать его относительный выход. Из Рис. 4.14 видно, что относительный выход комплекса PtBr_4^{2-} в ходе всего фотолиза близок к 80-85% (расчет проведен в предположении равенства коэффициентов экстинкции этого комплекса в метанольной и водной матрицах). В случае действия механизма уширения линий радикалов выход PtBr_4^{2-} был бы значительно меньше. Таким образом, радикалы исчезают во вторичных термических процессах с участием промежуточных комплексов Pt(III).

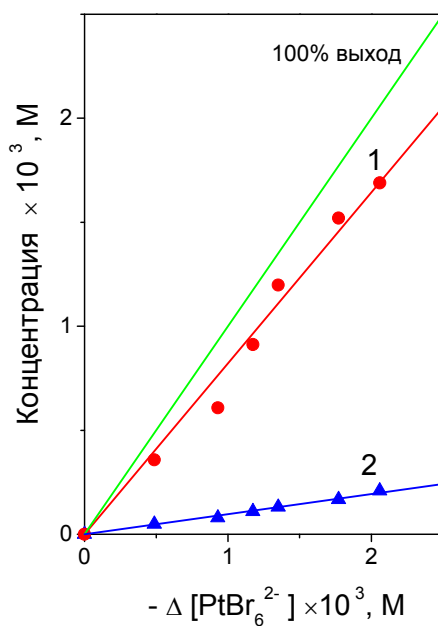


Рисунок 4.14. Относительный выход комплекса PtBr_4^{2-} (1) и суммарной концентрации радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{H}\cdot\text{CO}$ (2). Результаты получены обработкой данных Рис. 4.19.

Небольшие величины относительного выхода радикалов при фотолизе как PtCl_6^{2-} ,¹³⁴ так и PtBr_6^{2-} в метанольной матрице позволяют предположить, что в обоих случаях действуют одинаковые первичные фотохимические и вторичные темновые процессы. Конечный продукт фотохимической реакции – комплекс PtBr_4^{2-} , возникает в

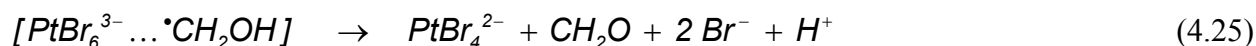
результате двухэлектронного восстановления исходного комплекса $PtBr_6^{2-}$. В роли восстановителя выступает молекула спирта. Первичным фотохимическим процессом является перенос электрона с молекулы растворителя (метанола) на возбужденный комплекс. По аналогии с фотохимией $PtCl_6^{2-}$ можно предположить, что радикал, появившийся в непосредственном контакте с восстановленным комплексом $Pt(III)$, образует с ним радикальный комплекс:



Радикальные комплексы часто возникают в фотохимии комплексов переходных металлов (см. п. 2.9 обзора литературы). Для ионов металлов, имеющих два соседних устойчивых валентных состояния (например, $Cu(II)$ и $Cu(I)$), радикальные комплексы стабилизируются в замороженной матрице. Так, например, радикальный комплекс $[CuCl_4^{3-} \dots \cdot CH_2OH]$, возникающий при фотолизе $CuCl_4^{2-}$, стабилен в метанольной матрице и имеют хорошо выраженные оптические и ЭПР спектры.^{103,101,194} При повышении температуры матрицы радикальные комплексы диссоциируют с выходом радикала в объем. При комнатной температуре диссоциация происходит за десятки наносекунд.

Для платины, которая имеет два устойчивых валентных состояния (ионы $Pt(IV)$ и $Pt(II)$), разделенные промежуточным неустойчивым (ион $Pt(III)$), радикальные комплексы не стабилизируются даже в замороженной матрице. Они исчезают в термической реакции переноса второго электрона с радикала на ион $Pt(III)$.¹³⁴ При комнатной температуре с этой реакцией успешно конкурирует реакция диссоциации, которая обеспечивает выход радикала в объем растворителя также за несколько десятков наносекунд.

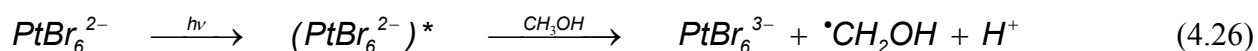
Таким образом, если радикальный комплекс $[PtBr_6^{3-} \dots \cdot CH_2OH]$ образуется в метанольной матрице, то он должен исчезать за время записи оптических и ЭПР спектров (десятки секунд). Вторым электроном, необходимый для получения конечного комплекса $PtBr_4^{2-}$, переносится на ион платины с радикала $\cdot CH_2OH$:



Радикальный комплекс $[PtBr_6^{3-} \dots \cdot CH_2OH]$ может иметь поглощение в УФ-области спектра, поэтому возможно и фотохимическое инициирование реакции (4.25). В этом случае рост оптической плотности полосы поглощения комплекса $PtBr_4^{2-}$ с максимумом на 270 нм должен сопровождаться индукционным периодом, необходимым для накопления первичного радикального комплекса. Кинетические кривые на Рис. 4.13 и Рис. 4.14 показывают, что индукционный период в накоплении $PtBr_4^{2-}$ отсутствует. Для того чтобы он не наблюдался, должно выполняться соотношение $\epsilon_R \Phi_R \gg \epsilon_K \Phi_K$, где $\epsilon_R \Phi_R$ и

$\varepsilon_K \phi_K$ – произведение коэффициентов экстинкции и квантовых выходов на длине волны возбуждения (308 нм) для радикального $[\text{PtBr}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}]$ и исходного PtBr_6^{2-} комплексов соответственно. Для PtBr_6^{2-} величина $\varepsilon_K \phi_K \approx 10^2 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$, поэтому для радикального комплекса должно быть $\varepsilon_R \phi_R \gg 10^2 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$. При максимальном квантовом выходе $\phi_R \approx 1$ это соотношение трансформируется в $\varepsilon_R \gg 10^2 \text{ л/моль}\times\text{см}$. При коэффициенте экстинкции $\varepsilon_R \geq 10^3 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$, соответствующем этому условию, изобестические точки должны смещаться в процессе фотолиза, отражая последовательные стадии $\text{PtBr}_6^{2-} \rightarrow [\text{PtBr}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}] \rightarrow \text{PtBr}_4^{2-}$. Однако при облучении во всем временном диапазоне наблюдается сохранение трех изобестических точек (Рис. 4.11), соответствующих переходу $\text{PtBr}_6^{2-} \rightarrow \text{PtBr}_4^{2-}$. Кроме того, в спектре ЭПР отсутствуют какие-либо указания на наличие линий и сигналов промежуточных комплексов Pt(III). Таким образом, характер и динамика изменений в оптических и ЭПР спектрах свидетельствуют о том, что реакция (4.25) скорее всего является термическим, а не фотохимическим процессом.

Небольшое количество радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (~10% от количества исчезнувших комплексов PtBr_6^{2-}) стабилизируются в матрице и проявляются в спектре ЭПР:



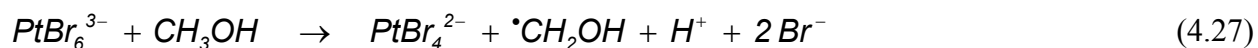
Эти радикалы могут появиться при переносе электрона с молекул метанола, находящихся во второй (напротив бромид-иона) или третьей координационных сферах. В этом случае радикал не контактирует с ионом платины, не имеет подвижности и не способен образовать радикальный комплекс.

Примеры стабилизации радикалов матрицы, возникающих при фотолизе комплексов переходных металлов, на больших расстояниях от исходного комплекса, известны в литературе. Пространственное распределение радикалов, образующихся при фотолизе комплекса FeCl_3 в замороженных матрицах метанола и изопропанола, изучалось с помощью метода спинового эха в работах.^{424,425} Показано, что около 30% радикалов, возникших в первичной фотохимической реакции, стабилизируются на расстоянии более 14 Å от комплекса Fe(II). Это расстояние соответствует нахождению радикалов в третьей координационной сфере. Другой причиной стабилизации части радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ на значительном расстоянии от материнского иона может быть "световая" миграция валентности.⁷³

Согласно схеме фотолиза (4.24-4.26) количество промежуточных комплексов Pt(III) должно совпадать с количеством регистрируемых в спектре ЭПР радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.

Однако, как выше уже упоминалось, мы не обнаружили сигналов в широком диапазоне магнитных полей, которые можно было бы отнести к комплексу PtBr_6^{3-} . В работах^{426,427,428} сообщалось о регистрации в спектрах ЭПР сигналов некоторых комплексов Pt(III) , полученных в радиационно-химических процессах. Показано, что для всех комплексов характерны большие величины $\Delta g = (g_{\perp} - g_{\parallel}) \sim 0.4 - 1$,^{427,428} что связано с большой величиной спин-орбитального взаимодействия для ионов платины. Таким образом, сигнал ЭПР промежуточных комплексов Pt(III) в замороженных матрицах растянут в большом интервале магнитного поля ($\Delta H \geq 10^3$ Гс), поэтому его амплитуда не может быть большой. Для бромидных комплексов должно существовать значительное сверхтонкое расщепление на ядрах брома (спин 3/2), что дополнительно уменьшает амплитуды линий. Короткое время релаксации парамагнитных ионов также вносит вклад в уширение ($\Delta H \sim 10^2$ Гс для ионов Pt(III) в монокристалле⁴²⁸) и уменьшение амплитуды линий. По этим причинам даже при радиационно-химическом накоплении, когда при больших дозах можно аккумулировать большие концентрации промежуточных частиц, сигнал Pt(III) не был обнаружен при γ -облучении комплексов PtCl_6^{2-} и PtBr_6^{2-} в замороженных растворах.⁴²⁶

Вторая причина, по которой сигнал Pt(III) может не проявляться в спектрах ЭПР – исчезновение комплекса PtBr_6^{3-} в темновых процессах. Одной из таких реакций может быть перенос электрона с молекул спирта, находящихся во второй координационной сфере этого комплекса:



Лазерный импульсный фотолиз спиртовых растворов PtCl_6^{2-} показал, что на первичной фотохимической стадии происходит превращение $\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(III)}$. Формирование конечного комплекса PtCl_4^{2-} , то есть стадия $\text{Pt(III)} \rightarrow \text{Pt(II)}$, является темновым процессом и связана с переносом электрона с молекул растворителя на ион Pt(III) (PtCl_4^-).^{134,135,139}

Можно было бы предполагать, что для бромидного комплекса образование PtBr_4^{2-} может происходить в реакции (4.27) или аналогичной реакции с участием комплексов PtBr_5^{2-} и PtBr_4^- . При замораживании раствора скорость таких реакций должна уменьшаться, однако при стационарных измерениях (длительность которых десятки секунд) они могли бы проявляться. Однако гидроксильный радикал, образующийся в реакции (4.27), должен быть виден в спектре ЭПР, поскольку расположенный рядом с ним комплекс PtBr_4^{2-} (плоский квадратный комплекс с электронной конфигурацией d_8)

является диамагнитным. Таким образом, механизм фотолиза (4.24-4.26) представляется наиболее вероятным.

4.3.5. Заключение по п. 4.3.

- (1) При облучении комплекса PtBr_6^{2-} в метанольной матрице происходит его двухэлектронное фотовосстановление с образованием комплекса PtBr_4^{2-} .
- (2) Первичным фотохимическим процессом является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом исходный комплекс с образованием промежуточного радикального комплекса $[\text{PtBr}_6^{3-} \dots \bullet\text{CH}_2\text{OH}]$.
- (3) Перенос второго электрона в радикальном комплексе приводит к образованию конечных продуктов реакции.

4.4. Первичные фотофизические и фотохимические процессы для комплекса PtBr_6^{2-}

4.4.1. Постановка задачи

В данном разделе описаны эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtBr_6^{2-} в водных и спиртовых растворах. Рис. 4.15 позволяет соотнести спектр поглощения PtBr_6^{2-} с основными электронными переходами.

Эксперименты проводились при возбуждении в двух областях:

1). Область 400 – 420 нм соответствует пересечению длинноволнового края полосы переноса заряда с π -орбиталями лигандов на ион металла и d-d полос.¹³⁸ Согласно квантово-химическим расчетам высокого уровня^{149,140} ближайшими к длинам волн возбуждения переходами являются СТ переход $^1\text{T}_{1g} \rightarrow \text{E}_g^*$ (401 нм) и смешанный LF/СТ переход $^1\text{T}_{2g} \rightarrow \text{E}_g^*$ (413 нм).

2). Возбуждение на 320 нм соответствует полосе переноса заряда с максимумом на 311 нм, обусловленной переходами $\pi(t_{2u}) \rightarrow d(e_g^*)$ и $\pi(t_{1u}) \rightarrow d(e_g^*)$.^{138,140}

Квантовый выход фотоаквации PtBr_6^{2-} не зависит от длины волны возбуждения. Этот факт традиционно объяснялся тем, что реакционным состоянием является нижнее возбужденное состояние комплекса с симметрией $^3\text{T}_{1g}$ (Рис. 4.15с, ¹³⁸). Начиная наши эксперименты по кинетической фемтосекундной спектроскопии²⁹, мы придерживались этой точки зрения.

Временное разрешение установки, использованной в наших работах^{29,33,34}, составляло 150-200 фс. После выхода нашей работы²⁹ первичные процессы в фотохимии PtBr_6^{2-} были исследованы Желдаковым и Тарновским^{149,140} на установке сверхбыстрой кинетической

спектроскопии с временным разрешением 60 фс в комбинации с квантово-химическими расчетами возможных интермедиатов. Результаты этих работ позволили существенно уточнить механизм фотолиза за счет выявления распадного характера терма $^3T_{1g}$ комплекса $PtBr_6^{2-}$. Представленная в данном разделе картина фотофизических и фотохимических процессов для $PtBr_6^{2-}$ включает в себя все имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные и расчетные данные.

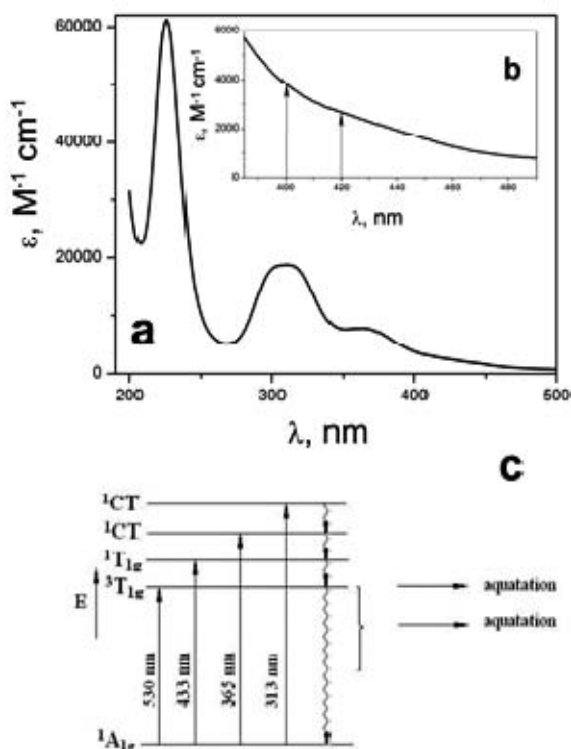


Рисунок 4.15. **a** – ЭСП комплекса $PtBr_6^{2-}$ в водном растворе; **b** – участок видимой области спектра (стрелки – область лазерного возбуждения в фемтосекундных экспериментах); **c** – приближенная схема электронных переходов.

4.4.2. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия водных растворов $PtBr_6^{2-}$

При возбуждении водных растворов $PtBr_6^{2-}$ фемтосекундными лазерными импульсами в видимом диапазоне (длина волны 420 нм, полное временное разрешение 150-200 фс) было обнаружено образование промежуточного поглощения, полностью исчезающего за 100 пс. Кинетические кривые на нескольких длинах волн представлены на Рис. 4.16. Глобальная аппроксимация временных профилей в интервале длин волн 440-780 нм показала, что весь массив данных хорошо описывается трехэкспоненциальной функцией (4.28) с набором временных параметров $\tau_1 = 370$ фс, $\tau_2 = 2.2$ пс и $\tau_3 = 15.2$ пс (результаты аппроксимации представлены сплошными линиями на Рис. 4.16; см. также Табл. 4.1).

$$\Delta D(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_3}} \quad (4.28)$$

Аппроксимация результатов функцией (4.50) предполагает 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 (далее мы будем использовать общепринятую английскую аббревиатуру SADS – Species Associated Difference Spectra), вычислялись по формулам.⁴²⁹

$$S_1(\lambda) = A_1(\lambda) + A_2(\lambda) + A_3(\lambda) \quad (4.29)$$

$$S_2(\lambda) = A_2(\lambda)\frac{k_1 - k_2}{k_1} + A_3(\lambda)\frac{k_1 - k_3}{k_1} \quad (4.30)$$

$$S_3(\lambda) = A_3(\lambda)\frac{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)}{k_1 k_2} \quad (4.31)$$

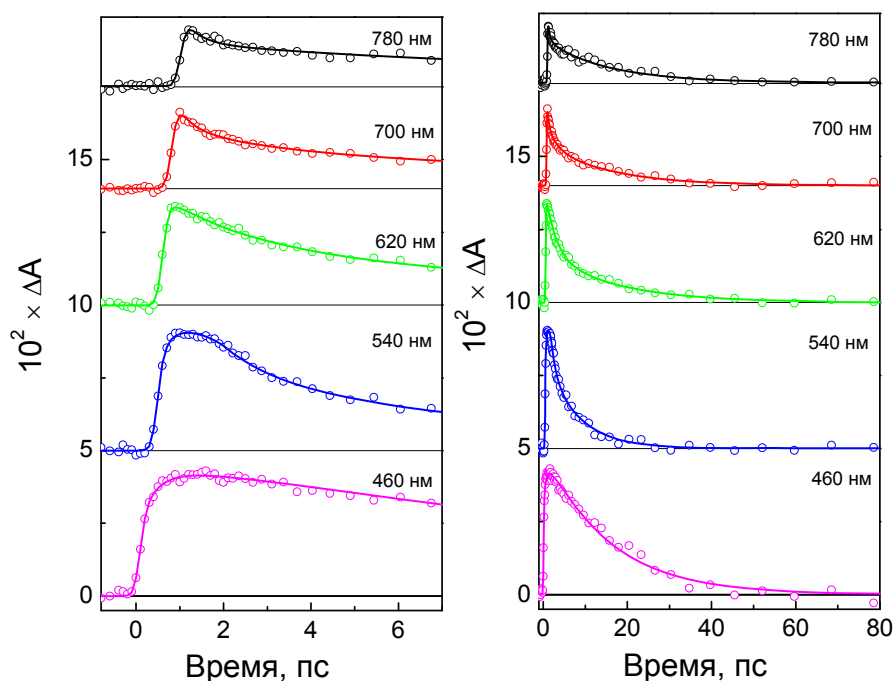


Рисунок 4.16. Фемтосекундный ($\lambda_{\text{pump}} = 420$ нм) лазерный фотолиз комплекса PtBt_6^{2-} (3.8×10^{-3} М) в водном растворе. Кювета 1 мм. Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения на разных длинах волн и в разных временных интервалах. Сплошные линии – результат 3-экспоненциальной (Уравнение 4.28) глобальной аппроксимации после свертки с аппаратной функцией установки.

Таблица 4.1. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия галогенидных комплексов Pt(IV) в воде и метаноле.

Комплексы, растворитель	Возбуждение в области 405 – 420 нм ^a				Возбуждение в области 320 нм							
	τ_1 , пс	Процесс	τ_2 , пс	Процесс	τ_3 , пс	Процесс	τ_4 , пс	Процесс	τ_5 , пс	Процесс		
PtBr_6^{2-} H_2O	0.4	$(\text{PtBr}_6^{2-})^* \rightarrow {}^3\text{PtBr}_5^{\cdot-} + \text{Br}^{\cdot}$	2.2	${}^3\text{PtBr}_5^{\cdot-} \rightarrow {}^1\text{PtBr}_5^{\cdot-}$	15	${}^1\text{PtBr}_5^{\cdot-} \rightarrow \text{PtBr}_6^{2-}$ и $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^{\cdot-}$	0.3 ± 0.1	$(\text{PtBr}_6^{2-})^* \rightarrow {}^3\text{PtBr}_5^{\cdot-} + \text{Br}^{\cdot}$	2.6 ± 0.2	${}^3\text{PtBr}_5^{\cdot-} \rightarrow {}^1\text{PtBr}_5^{\cdot-}$	14.5 ± 0.3	${}^1\text{PtBr}_5^{\cdot-} \rightarrow \text{PtBr}_6^{2-}$ и $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^{\cdot-}$
PtBr_6^{2-} CH_3OH	1.3 ± 0.3	${}^3\text{PtBr}_5^{\cdot-} \rightarrow {}^1\text{PtBr}_5^{\cdot-}$ и ${}^3\text{PtBr}_5^{\cdot-} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow {}^2\text{PtBr}_5^{2-}$	8.7	${}^1\text{PtBr}_5^{\cdot-} + \text{Br}^{\cdot} \rightarrow \text{PtBr}_6^{2-}$ и ${}^1\text{PtBr}_5^{\cdot-} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{PtBr}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{\cdot-}$	130	${}^2\text{PtBr}_5^{2-} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{PtBr}_4^{2-} + \text{продукты}$	2.0 ± 0.5	${}^3\text{PtBr}_5^{\cdot-} \rightarrow {}^1\text{PtBr}_5^{\cdot-}$ и ${}^3\text{PtBr}_5^{\cdot-} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow {}^2\text{PtBr}_5^{2-}$	10.3 ± 1.0	${}^1\text{PtBr}_5^{\cdot-} + \text{Br}^{\cdot} \rightarrow \text{PtBr}_6^{2-}$ и ${}^1\text{PtBr}_5^{\cdot-} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{PtBr}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{\cdot-}$	118 ± 16	${}^2\text{PtBr}_5^{2-} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{PtBr}_4^{2-} + \text{продукты}$
PtCl_6^{2-} H_2O	0.6 ± 0.02	PtCl_6^{2-}	8.6	$A^* \rightarrow A$	220	Переход в основное состояние и образование продуктов	0.6 ± 0.1	PtCl_6^{2-}	6.2 ± 1.0	$A^* \rightarrow A$	180 ± 40	Переход в основное состояние и образование продуктов
PtCl_6^{2-} CH_3OH	0.7 ± 0.1	${}^3(\text{T}_{1g} + \text{T}_{2g}) \rightarrow A^*$	4.3		350		0.4 ± 0.2	${}^{1,3}(\text{T}_{1u} + \text{T}_{2u}) \rightarrow A^*$	6.7 ± 2.5		~ 200	

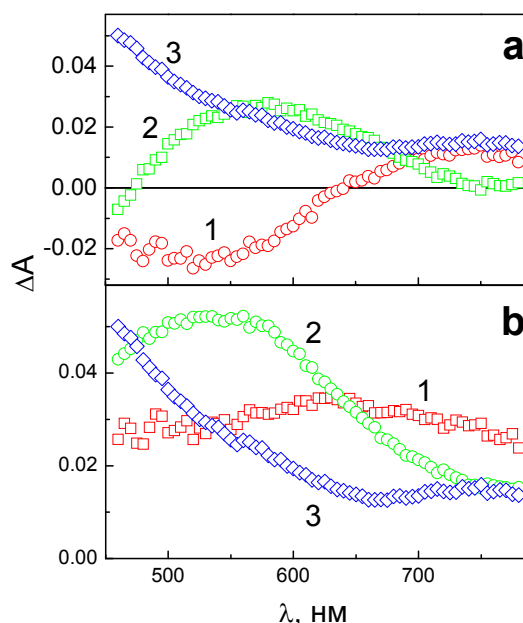


Рисунок 4.17. **а** – спектры амплитуд $A_1(\lambda)$ (1), $A_2(\lambda)$ (2) и $A_3(\lambda)$ (3), соответствующих временам 0.37, 2.2 и 15.2 пс (уравнение 4.28). Анализ данных Рис. 4.16. **б** – спектры промежуточного поглощения на разных временах после лазерного импульса. 1 – нулевое время (сумма амплитуд $A_1(\lambda) + A_2(\lambda) + A_3(\lambda)$); 2 – после окончания первого процесса (сумма $A_2(\lambda) + A_3(\lambda)$); 3 – после окончания первых двух процессов (амплитуда $A_3(\lambda)$).

Спектры амплитуд $A_1(\lambda)$, $A_2(\lambda)$ and $A_3(\lambda)$, соответствующих вычисленным характеристическим временам, показаны на Рис. 4.17а. Используя эти амплитуды, можно построить спектры промежуточного поглощения в разные моменты времени (Рис. 4.17б). Поскольку характерные времена процессов сильно отличаются, вместо вычисления SADS для характеристики спектров индивидуальных интермедиатов можно использовать просто суммы амплитуд.

Сумма всех амплитуд представляет собой спектр в начальный момент времени, сумма $A_2(\lambda) + A_3(\lambda)$ близка к спектру на момент окончания первого процесса ($\tau_1 = 370$ фс). После завершения второго процесса ($\tau_2 = 2.2$ пс) оставшийся спектр близок к спектру амплитуды $A_3(\lambda)$ и не меняется в процессе окончательного исчезновения промежуточного поглощения с характерным временем $\tau_3 = 15.2$ пс. Сразу после лазерного импульса спектр промежуточного поглощения представляет собой широкую полосу с максимумом в области 600 - 630 нм. После окончания первого процесса полоса сужается и ее максимум сдвигается в область 525 нм. После окончания второго процесса спектр, представленный амплитудой $A_3(\lambda)$, имеет максимум в области короче 460 нм. Последняя полоса полностью исчезает без формирования долгоживущего промежуточного поглощения.

Добавление в раствор свободных бромид-ионов (до 4.5 М) не приводило к заметным изменениям положений максимумов в спектрах промежуточного поглощения и характеристических времен. При высоких концентрациях Br^- можно было бы ожидать образования анион-радикалов $\text{Br}_2^{\bullet-}$, возникших в результате процессов, рассмотренных в п. 4.2. Константа скорости реакции $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^{\bullet-}$ в водных растворах близка к диффузионному пределу $\sim 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$.²⁶⁸ При 4 М Br^- характерное время образования $\text{Br}_2^{\bullet-}$ составляет примерно 20 пс. Однако ввиду малости коэффициента экстинкции атома брома и анион-радикала $\text{Br}_2^{\bullet-}$ в доступной для регистрации области длиннее 450 нм за этим процессом не представляется возможным наблюдать в описываемых экспериментах.

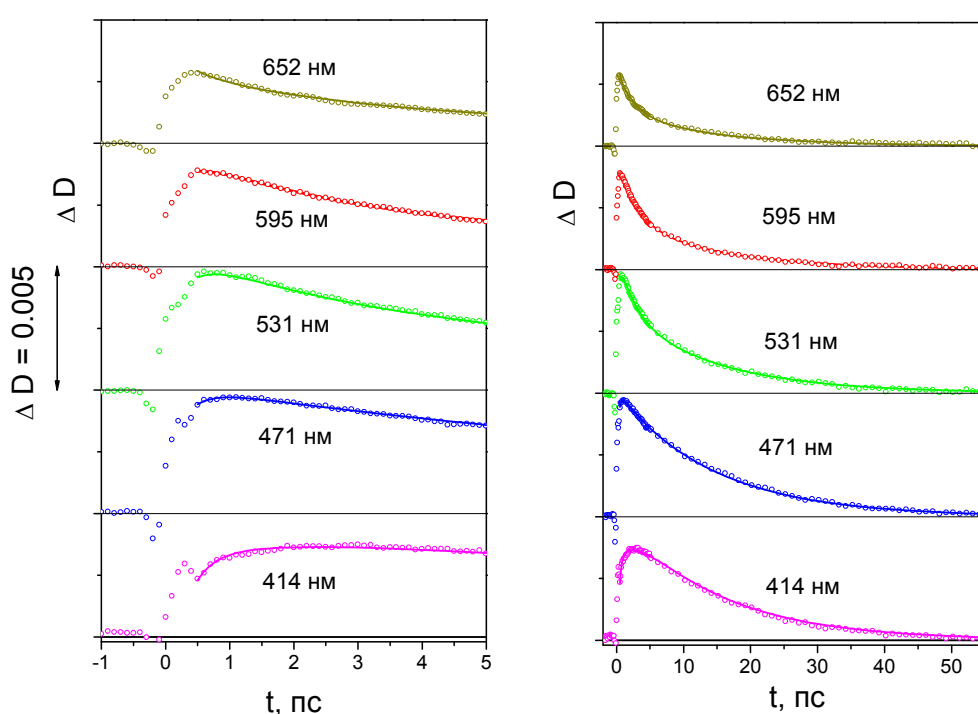


Рисунок 4.18. Кинетические кривые промежуточного поглощения в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtBr_6^{2-} в воде ($\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$, концентрация $2.2 \times 10^{-4} \text{ М}$). Кювета 1 мм. Точки — эксперимент, сплошные линии — результат глобальной аппроксимации экспериментальных кривых 3-экспоненциальной функцией после свертки с аппаратной функцией установки.

Кинетические кривые для случая возбуждения в области 320 нм приведены на Рис. 4.18. Процессы на всех длинах волн полностью завершаются за время около 50 пс. На начальных участках кинетических кривых (на временах $< 0.8 \text{ пс}$, см. левую часть Рис. 4.18) проявляется когерентный артефакт, обусловленный когерентным взаимодействием между возбуждающим и зондирующим импульсами (рис. 3.4, п. 3.3). Величина когерентного артефакта зависит, в частности, от длины волны лазерного

возбуждения. В экспериментах, проводившихся при возбуждении в области 400-420 нм (Рис. 4.16), величина когерентного артефакта была настолько малой, что не препятствовала обработке кинетических кривых. При возбуждении в области 320 нм наличие когерентного артефакта не позволяет корректно определять спектральные и кинетические параметры интермедиатов, возникающих в первую пикосекунду после лазерного импульса. При обработке кинетических кривых (Рис. 4.18) точки с временами задержки меньше 0.5 пс исключались из процедуры обработки.

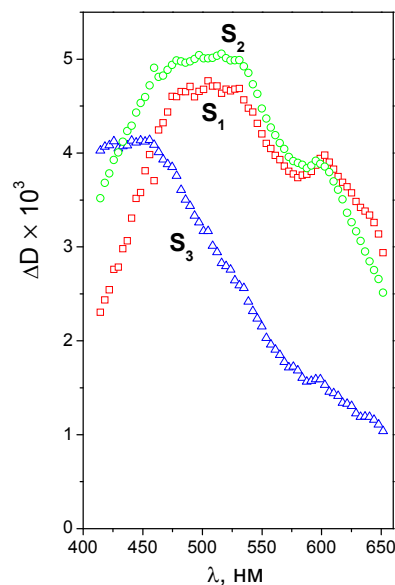


Рисунок 4.19. Дифференциальные спектры (SADS) интермедиатов, возникающих в ходе эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtBr_6^{2-} в воде ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, концентрация 2.2×10^{-4} М). Кювета 1 мм. Спектры получены обработкой экспериментальных данных (Рис. 4.25) по модели (4.50 - 4.53).

На Рис. 4.19 показаны SADS для водных растворов комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$, являющиеся результатами обработки кинетических кривых Рис. 4.18 по формулам (4.50 - 4.53). Результаты аппроксимации приведены в Табл. 4.1 (в этой таблице собраны данные по возбуждению двух комплексов - $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ и $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в воде и метаноле на двух длинах волн возбуждения). Во всех случаях для удовлетворительной обработки кинетических данных требовалась трехэкспоненциальная аппроксимация (4.28), однако из-за наличия когерентного артефакта надежное определение начального спектра промежуточного поглощения и самого короткого характерного времени не всегда было возможно. Вследствие этого исходный спектр промежуточного поглощения при возбуждении $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ на 320 нм (кривая S_1 на Рис. 4.19) с максимумами в области 470-530 нм и 600 нм соответствует не начальному Франк-Кондоновскому состоянию, а результату его трансформации в течение нескольких сотен фемтосекунд. Фактически (за

исключением небольших пропорциональных изменений оптической плотности) SADS S_1 и S_2 совпадают. Затем с характерным временем около 3 пс формируется полоса с максимумом поглощения в области 420-450 нм; соответствующий SADS представлен кривой S_3 на Рис. 4.19. В целом картина наблюдаемых после лазерного импульса спектральных изменений и их интерпретация аналогичны случаю возбуждения в области 400-420 нм (Табл. 4.2).

4.4.3. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия спиртовых растворов PtBr_6^{2-}

Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtBr_6^{2-} в растворах метанола и этанола также проводились при возбуждении в двух диапазонах.

Характерные кинетические кривые для метанольного раствора при возбуждении на 405 нм на нескольких избранных длинах волн представлены на Рис. 4.20. Как и в случае водных растворов, глобальная аппроксимация временных профилей в интервале длин волн 440-780 нм показала, что весь массив данных хорошо описывается трехэкспоненциальной функцией (4.28). Оптимальные значения характеристических времен для всех растворителей приведены в Табл. 4.2.

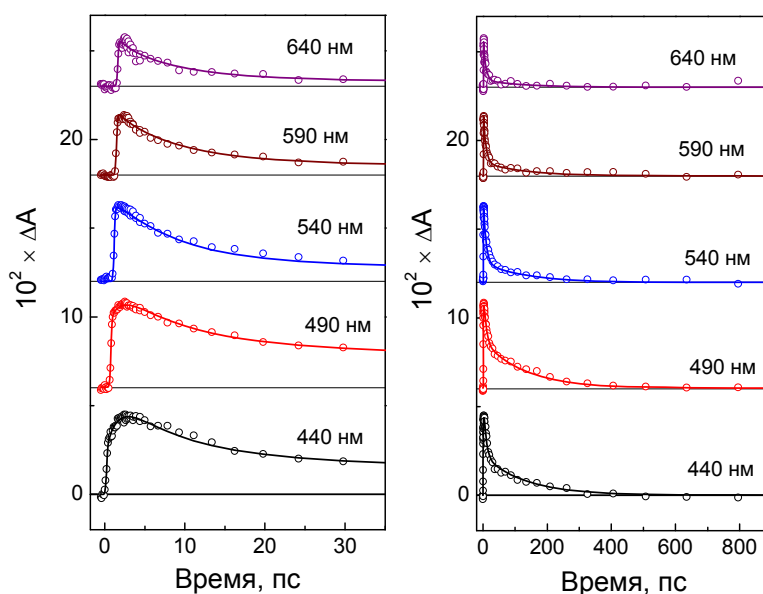


Рисунок 4.20. Фемтосекундный ($\lambda_{\text{pump}} = 405$ нм) лазерный фотолиз комплекса PtBr_6^{2-} (1.9×10^{-3} М) в метаноле. Кювета 1 мм. Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения на разных длинах волн и в разных временных интервалах. Сплошные линии – результат 3-экспоненциальной (Уравнение 4.50) глобальной аппроксимации после свертки с аппаратной функцией установки.

Дифференциальные спектры промежуточного поглощения для растворов PtBr_6^{2-} в метаноле и этаноле приведены на Рис. 4.21. Для сравнения на этом же рисунке приведены

спектры промежуточного поглощения для водных растворов. Добавление в спиртовые растворы 0.2 – 0.4 М NaBr не оказывает влияния на спектральные и кинетические характеристики промежуточного поглощения.

Таблица 4.2. Характеристические времена (3-экспоненциальная аппроксимация, Уравнение 1) исчезновения промежуточного поглощения, возникающего после возбуждения комплекса PtBr_6^{2-} в области d-d полос (405 нм) в разных растворителях, и предполагаемые фотофизические и фотохимические процессы.

Растворитель	τ_1 , пс	Процесс	τ_2 , пс	Процесс	τ_3 , пс	Процесс
H_2O	0.4	$^a(\text{PtBr}_6^{2-})^* \rightarrow ^3\text{PtBr}_5^- + \text{Br}^-$	2.2	$^3\text{PtBr}_5^- \rightarrow ^1\text{PtBr}_5^-$	15	$^1\text{PtBr}_5^- \rightarrow \text{PtBr}_6^{2-}$ и $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$
MeOH	1.3 ± 0.3	$^3\text{PtBr}_5^- \rightarrow ^1\text{PtBr}_5^-$ и ^{b} $^3\text{PtBr}_5^- + \text{ROH} \rightarrow$ $^2\text{PtBr}_5^{2-}$	8.7 ± 1.4	$^1\text{PtBr}_5^- + \text{Br}^- \rightarrow$ PtBr_6^{2-} и ^{b} $^1\text{PtBr}_5^- + \text{ROH} \rightarrow$ $\text{PtBr}_5(\text{ROH})^-$	130 ± 40	$^2\text{PtBr}_5^{2-} + \text{ROH}$ $\rightarrow \text{PtBr}_4^{2-} +$ продукты
MeOH + NaBr (0.3 М)	1.5 ± 0.4		10.0 ± 1.6		140 ± 30	
EtOH	1.3 ± 0.5		9.6 ± 2.0		260 ± 80	
EtOH + NaBr (0.3 М)	2.0 ± 0.9		12.9 ± 2.4		260 ± 80	

^a PtBr_6^{2-} ($^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$); отнесение полос поглощения соответствует расчетам Желдакова.¹⁴⁰

^b R = CH₃; C₂H₅.

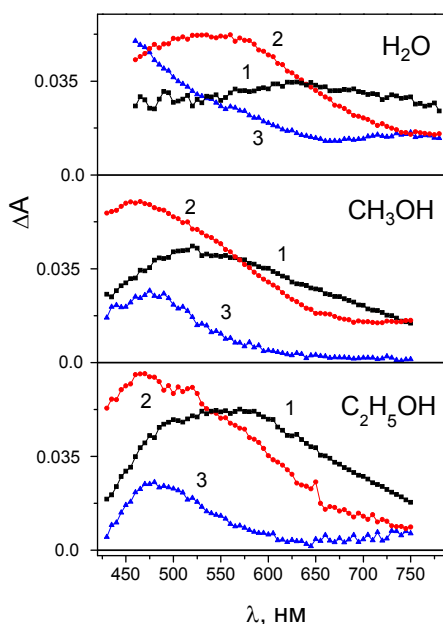


Рисунок 4.21. Фемтосекундный лазерный фотолиз комплекса PtBr_6^{2-} в водном растворе ($\lambda_{\text{pump}} = 420$ нм, концентрация 3.8×10^{-3} М), метаноле и этаноле (в обоих случаях $\lambda_{\text{pump}} = 405$ нм, концентрация 1.9×10^{-3} М). Спектры промежуточного поглощения на разных временах. Кривые 1 - в нулевой момент времени (сумма амплитуд $A_1(\lambda) + A_2(\lambda) + A_3(\lambda)$ в Уравнении 4.50); кривые 2 – после окончания первого процесса (сумма амплитуд $A_2(\lambda) + A_3(\lambda)$); кривые 3 – после окончания второго процесса (амплитуда $A_3(\lambda)$).

Принципиальная разница между характеристиками промежуточного поглощения в воде и спиртах (Табл. 4.2) заключается в том, что для случая фотолиза в метаноле и этаноле третье характерное время (130 – 260 пс) на порядок величины больше, чем для случая водных растворов.

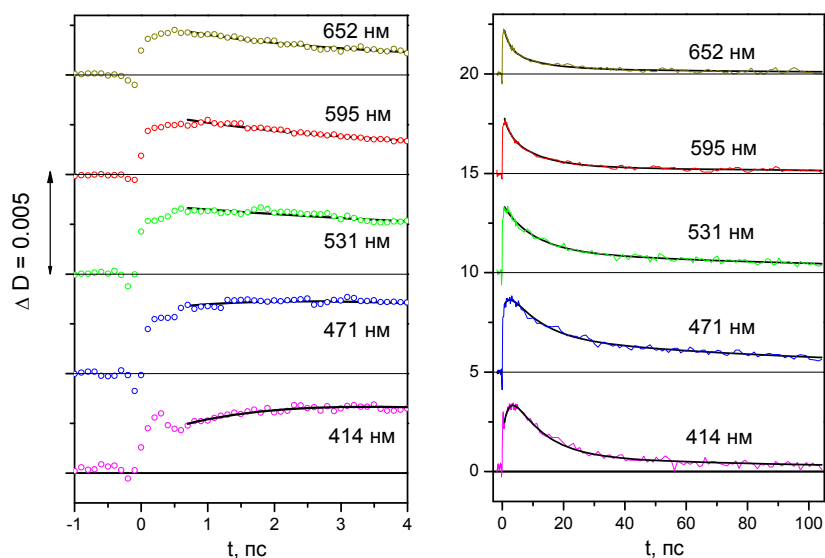


Рисунок 4.22. Кинетические кривые промежуточного поглощения в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtBr_6^{2-} в метаноле ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, концентрация 2.7×10^{-4} М). Кювета 1 мм. Точки (левая панель) и ломаные линии (правая панель) – экспериментальные спектры; гладкие линии – результат глобальной аппроксимации экспериментальных кривых 3-экспоненциальной функцией после свертки с аппаратной функцией установки.

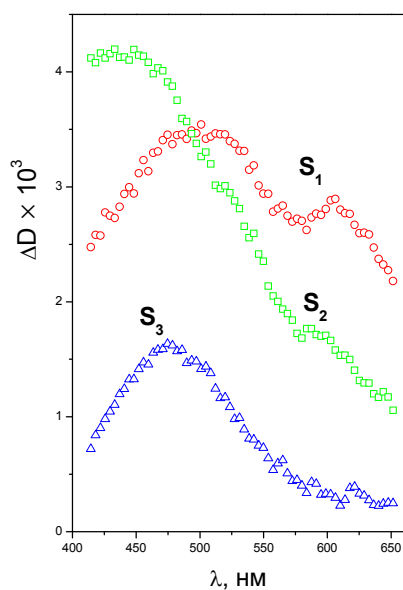


Рисунок 4.23. Дифференциальные спектры интермедиатов (SADS), возникающих в ходе эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtBr_6^{2-} в метаноле ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, концентрация 2.7×10^{-4} М). Кювета 1 мм. Спектры получены обработкой экспериментальных данных (Рис. 4.22) по трехэкспоненциальной модели (4.51 – 4.54).

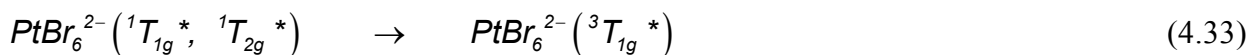
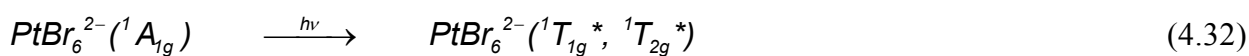
Кинетические кривые и SADS, возникающие при фотолизе растворов комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ в метаноле, приведены на Рис. 4.22 и 4.23 соответственно. Результаты обработки вместе с интерпретацией наблюдаемых процессов представлены в Табл. 4.3.

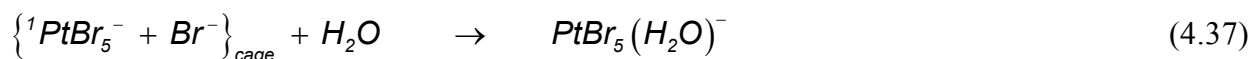
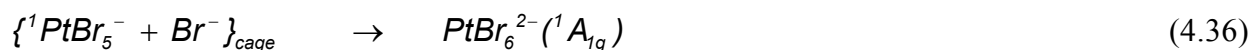
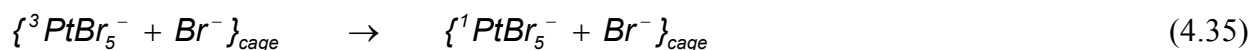
Результаты, полученные при возбуждении водных и спиртовых растворов на разных длинах волн аналогичны. Между тем при облучении на 320 нм возбуждается интенсивная полоса переноса заряда, а облучение в области 400-420 нм соответствует области пересечения менее интенсивного LMCT-перехода и d-d перехода (Рис. 4.15). Во всех случаях быстрая интеркомбинационная конверсия приводит к переходу в нижнее электронно-возбужденное состояние исходного комплекса - $^3\text{T}_{1g}$, являющееся 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 возбуждению в разные полосы поглощения, может проявляться только в первые несколько сотен фемтосекунд после лазерного импульса и связана с природой Франк-Кондоновского состояния.

4.4.4. Механизм фотолиза PtBr_6^{2-} в водных и спиртовых растворах: от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов

В работе²⁹ мы интерпретировали наблюдаемые спектральные изменения в водных растворах PtBr_6^{2-} с позиций образования и последующих реакций нижнего возбужденного (триплетного) состояния исходного комплекса, что находилось в соответствии с независимостью квантового выхода фотоакватации от длины волны возбуждения. Однако позднее Тарновский с сотр.¹⁴⁹, основываясь на экспериментальных данных, полученных с более высоким временным разрешением, и квантово-химических расчетах, показали, что нижнее возбужденное триплетное состояние PtBr_6^{2-} ($^3\text{T}_{1g}$) является диссоциативным, и его время жизни меньше 150 фс. Наблюдаемые изменения могут быть описаны с позиций последовательного образования триплетного и синглетного состояний пятикоординированного комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$. Такая трактовка тоже соответствует независимости квантового выхода фотоакватации от длины волны возбуждения.

Подробный механизм фотолиза комплекса PtBr_6^{2-} в области d-d полос в водных растворах представлен уравнениями (4.32 – 4.37):





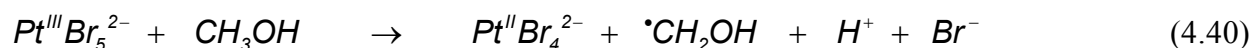
Принимая трактовку,¹⁴⁹ мы полагаем, что в течение первого характерного времени (400 фс) после возбуждения (420 нм) PtBr_6^{2-} возбужденный ион претерпевает целый ряд изменений, происходящих в клетке растворителя: внутреннюю конверсию, электронный переход в низколежащее диссоциативное возбужденное состояние $^3\text{T}_{1g}$, потерю лиганда и релаксацию (через коническое сечение C_{4v}) в основное состояние комплекса $^3\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$ со структурой тригональной бипирамиды. Второе характерное время (2.2 пс) соответствует интеркомбинационной конверсии триплетного состояния интермедиата $^3\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$, в течение третьего характерного времени (15 пс) происходит трансформация клеточной пары $\{^1\text{PtBr}_5^- \dots \text{Br}^-\}_{\text{cage}}$ в исходный комплекс PtBr_6^{2-} и акватированный комплекс $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, являющийся конечным продуктом реакции. Таким образом, время образования конечного продукта фотоакватации, которое из экспериментов по наносекундному лазерному импульсному фотолизу было оценено сверху величиной < 50 нс, на самом деле на три порядка меньше.

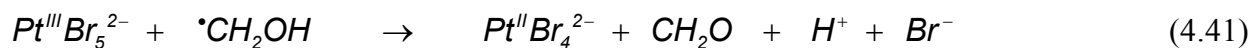
Интерпретация спектров промежуточного поглощения для водных растворов (Рис. 4.21, Табл. 4.2) выглядит следующим образом. Исходный спектр (кривая 1) соответствует горячему Франк-Кондоновскому состоянию. Спектры 2 и 3 принадлежат соответственно триплетному и синглетному состоянию комплекса PtBr_5^- . Таким образом, при фотовозбуждении водных растворов комплекса PtBr_6^{2-} происходит быстрая (с характерным временем 15 пс) фотоакватация по гетеролитическому механизму. Ранее при изучении фотоакватации PtBr_6^{2-} методами стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза (п. 4.1.5) мы допускали возможность альтернативного пути реакции - гомолитического разрыва связи Pt-Br с последующим быстрым обратным переносом электрона во вторичной радикальной паре. Результаты экспериментов по сверхбыстрой кинетической спектроскопии (наряду с квантовомеханическими расчетами)^{149,140} позволяют отвергнуть эту альтернативу.

В случае фотолиза PtBr_6^{2-} в спиртовых растворах необходимо объяснить образование относительно долгоживущего (> 100 пс) поглощения (Рис. 4.21, Табл. 4.2). Заметим, что *начальные* спектры (кривые 1 на Рис. 28) с максимумами в области 530 нм для метанола и 570 нм для этанола выглядят аналогично *второму* спектру для водных растворов (кривая 2 на Рис. 4.28). Затем в течение $1.3 \div 2$ пс формируются спектры с

максимумом в области 465 нм. Таким образом, можно предположить, что в спиртовых растворах исходный спектр в основном принадлежит триплетному состоянию комплекса с пятью лигандами - $^3\text{PtBr}_5^-$. Спектральные изменения в течение первых 150 - 200 фс (т.е. за время, соответствующее полному временному разрешению экспериментальной установки) включают несколько процессов, не разрешенных в наших экспериментах. Эти процессы включают: (i) внутреннюю конверсию и (ii) интеркомбинационную конверсию PtBr_6^{2-} в нижнее диссоциативное триплетно-возбужденное состояние $^3\text{T}_{1g}$ и (iii) потерю лиганда с образованием триплетного продукта $^3\text{PtBr}_5^-$. В случае водных растворов мы могли выделить процесс перехода начального горячего Франк-Кондоновского состояния в комплекс $^3\text{PtBr}_5^-$, который происходит примерно за 400 фс (кривая 1 для водных растворов на Рис. 4.21). Однако в случае спиртовых растворов это не представляется возможным, вероятно, вследствие более высоких значений констант скорости реакций. После образования комплекса $^3\text{PtBr}_5^-$ в триплетном состоянии он участвует в двух параллельных реакциях: переходит в синглетное состояние $^1\text{PtBr}_5^-$ (iv) и переносит электрон с молекулы растворителя (v) или с образовавшегося в предыдущем процессе гидроксиалкильного радикала (vi) с образованием интермедиата Pt(III). Процессы (i-iv) аналогичны случаю водных растворов. Реакция (v) была зарегистрирована Желдаковым¹⁴⁰ в спектральном диапазоне 350 – 380 нм. Таким образом, спектры 2 на Рис. 4.21 для случая спиртовых растворов представляют собой суперпозицию спектров ионов $^1\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^-$ и $^2\text{Pt}^{\text{III}}\text{Br}_5^{2-}$.

За время ~ 10 пс комплекс $^1\text{PtBr}_5^-$ рекомбинирует в клетке растворителя с анионом Br^- и сольватируется с образованием продукта фотосольватации – комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{ROH})^-$. Спектры 3 (Рис. 4.21, спирты) принадлежат интермедиату Pt(III) – комплексу $^2\text{Pt}^{\text{III}}\text{Br}_5^{2-}$. Этот интермедиат, в свою очередь, переносит электрон с молекулы растворителя, образуя комплекс двухвалентной платины. Конечным продуктом фотовосстановления $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_6^{2-}$ является плоский комплекс $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Br}_4^{2-}$ (п. 4.3, 4.4). Таким образом, при фотовозбуждении PtBr_6^{2-} в простых спиртах протекают параллельные реакции фотосольватации и фотовосстановления, что подтверждает данные стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза (п. 4.3). Подробный механизм фотолиза PtBr_6^{2-} в спиртовых растворах включает реакции (4.32 – 4.37), как в случае водных растворов, и реакции (4.38 – 4.41), написанные для случая метанола.





Заметим, что в уравнения (4.39, 4.40) входит именно гидроксиметильный радикал, а не кислородцентрированный радикал $CH_3O\cdot$ (как утверждается в работе¹⁴⁰). Это следует из экспериментов по фотолизу $PtBr_6^{2-}$ в замороженных метанольных матрицах, где регистрировался только радикал $\cdot CH_2OH$ (см. п. 4.4). Для случая растворов этанола ситуация может быть иной. При фотолизе комплексов MCl_6^{2-} ($M = Pt, Pd, Ir$) в замороженных этанольных матрицах сообщалось о регистрации радикалов $CH_3\cdot CHOH$ и $CH_3CH_2O\cdot$,¹⁸⁴ поэтому нельзя исключать образования (по крайней мере, частичного) кислородцентрированных радикалов в импульсных экспериментах.

При характерном времени реакций (4.40, 4.41) 200-300 пс (Табл. 4.3) характерное расстояние диффузионного расхождения продуктов при комнатной температуре составляет $R \sim \sqrt{D\tau} \sim 4 \text{ \AA}$ ($D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$). В образовании конечного продукта – комплекса $Pt(II)$ – могут принимать участие как молекула спирта, так и гидроксиметильный радикал. В замороженных метанольных растворах (77 К), где подвижность отсутствует, основную роль в образовании $Pt(II)$ играет перенос электрона на комплекс $Pt(III)$ именно с радикала $\cdot CH_2OH$. В п. 4.4 был сделан вывод об участии в процессе внешнесферного радикального комплекса $[PtBr_6^{3-} \dots \cdot CH_2OH]$, не имеющего (в отличие от случаев фотолиза комплексов $IrCl_6^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$) явных проявлений в УФ и ЭПР-спектроскопии.

4.4.5. Заключение по п. 4.5.

- (1) Фотоакватация комплекса $PtBr_6^{2-}$ в водных растворах является гетеролитической с последовательным образованием интермедиатов $^3PtBr_5^-$ и $^1PtBr_5^-$. Полное время образования конечного продукта – комплекса $PtBr_5(H_2O)^-$, составляет 15 пс.
- (2) В спиртовых растворах $PtBr_6^{2-}$ происходят параллельные реакции фотосольватации и фотовосстановления с образованием комплекса $PtBr_4^{2-}$; полное время реакций в этом случае составляет 200-300 пс.
- (3) Комбинируя методы сверхбыстрой кинетической спектроскопии, наносекундного лазерного импульсного фотолиза и стационарного фотолиза, для комплекса $PtBr_6^{2-}$ удалось проследить весь путь фотофизических и фотохимических превращений – от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов фотолиза.

Глава 5. Фотохимия и фотофизика комплекса $PtCl_6^{2-}$

Результаты, изложенные в Гл. 5, частично опубликованы на русском языке.^{34,38}

5.1. Фотохимия водных растворов комплекса $PtCl_6^{2-}$

Из данных, приведенных в обзоре литературы (см. п. 2.5.3), следует, что фотоакватация комплекса $[PtCl_6]^{2-}$ является следствием комбинации прямого и цепного путей реакции. Для построения количественной модели фотолиза и устранения противоречий в литературных данных прежде всего представлялось необходимым измерение квантового выхода фотоакватации в широком диапазоне концентраций исходного комплекса и рН среды. Затем мы попытаемся построить полный механизм фотолиза – от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов.

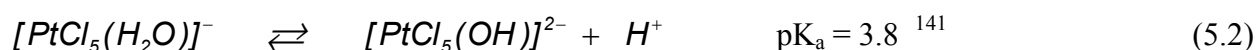
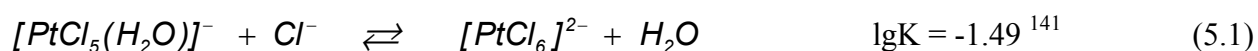
Отметим, что гетеролитический разрыв связи Pt-Br является единственным первичным процессом в фотохимии изоэлектронного с $[PtCl_6]^{2-}$ комплекса $[PtBr_6]^{2-}$ (см. Главу 4).

5.1.1. Квантовый выход фотоакватации $PtCl_6^{2-}$ при значениях рН, близких к нейтральному

УФ-спектр поглощения комплекса $[PtCl_6]^{2-}$, полученный в данной работе (кривая 1 на Рис. 5.1), совпадает с известным из литературы.¹⁰⁸ Значение максимального коэффициента поглощения на длине волны 262 нм равно $24500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Изменения УФ-спектра при облучении (313 нм) водного раствора $[PtCl_6]^{2-}$ показаны на Рис. 5.1. Наличие двух изобестических точек (218 и 249 нм) свидетельствует о возникновении единственного поглощающего продукта. Добавление к облученному раствору свободных ионов Cl^- приводит к практически полному восстановлению спектра исходного комплекса $[PtCl_6]^{2-}$. При проведении фотолиза в кислых растворах (1 М $HClO_4$ и выше) изобестические точки немного смещаются (214 и 245 нм).

Наличие обратной реакции при добавлении к облученному раствору свободных хлорид-ионов свидетельствует о том, что продуктом фотолиза является акватированный комплекс. Ион $[PtCl_5(H_2O)]^-$ проявляет кислотные свойства ($pK_a = 3.8$ ¹⁴¹).



При фотолизе $[PtCl_6]^{2-}$ с начальной концентрацией порядка 10^{-5} М и глубине реакции 10% основной формой фотопродукта, существующей в растворе (~ 90%), является комплекс $[PtCl_5(OH)]^{2-}$. При фотолизе в кислых растворах образуется комплекс

$[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$. Его спектр поглощения представлен в работе.⁷⁶ Коэффициент поглощения $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ на длине волны 262 нм (ϵ_{262}) равен $12500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Спектры поглощения комплексов $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ отличаются незначительно. Значение $\Delta\epsilon_{262} = 12000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, полученное в кислых растворах,⁸⁶ было использовано при вычислении квантовых выходов фотоакватации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

Измерения квантовых выходов фотоакватации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ производились при облучении светом с длиной волны 254 и 313 нм в интервале концентраций исходного комплекса $10^{-5} \div 10^{-3} \text{ M}$. Начальное значение pH растворов составляло 6.8. Измерения в диапазоне концентраций $10^{-5} \div 10^{-4} \text{ M}$ проводились в кювете с длиной оптического пути 1 см, для диапазона $10^{-4} \div 10^{-3} \text{ M}$ использовалась кювета с длиной оптического пути 1 мм.

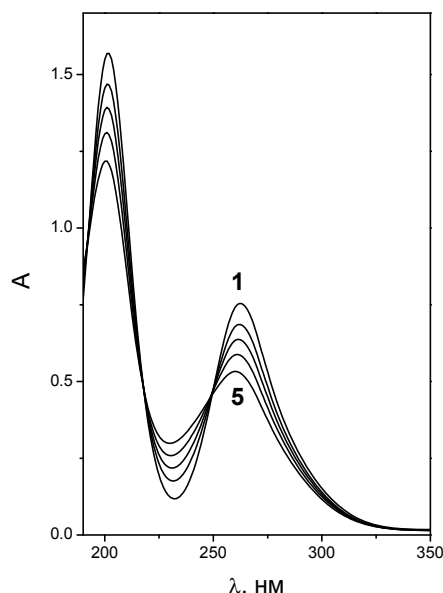


Рисунок 5.1. Изменение оптического спектра водного раствора комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ($3.2 \times 10^{-5} \text{ M}$) в кювете 1 см при стационарном фотолизе 313 нм (линия ртутной лампы высокого давления, интенсивность – 1.0×10^{-5} Эйнштейн/см²·с). Кривые 1-5 – 0, 20, 40, 60, и 90 с облучения, соответственно.

Квантовый выход фотоакватации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ при концентрациях в диапазоне $10^{-5} \div 10^{-4} \text{ M}$ при облучении светом с длиной волны 313 нм не зависит от концентрации исходного комплекса ($\phi = 0.19 \pm 0.02$) (Рис. 5.2а). Величина квантового выхода (313 нм) близка к значению 0.15, полученному в работе¹²⁰ в пределе малых концентраций $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ при возбуждении на 365 нм. При повышении концентрации до 10^{-3} M квантовый выход фотоакватации линейно растет (Рис. 5.2б). Линейность роста квантового выхода по концентрации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ соответствует простейшей модели цепного процесса, приводящей к уравнению (5.3) (см. п. 2.5.3 Обзора литературы).

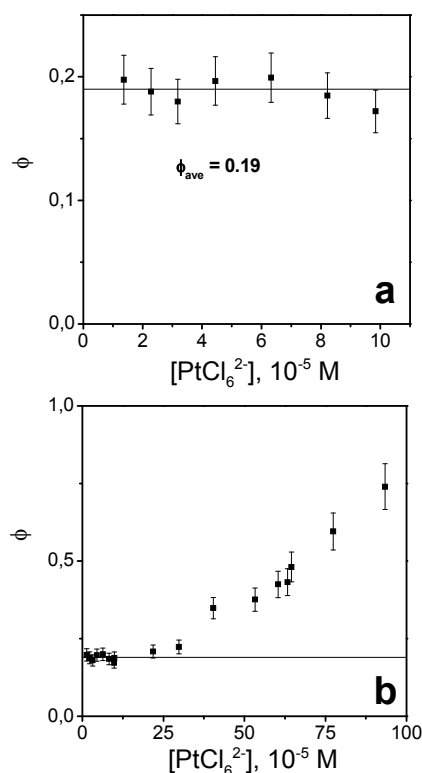


Рисунок 5.2. Зависимость квантового выхода фотолиза комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (313 нм) в водном растворе от исходной концентрации комплекса: **a** - диапазон концентраций 10^{-5} – 10^{-4} М. **b** - диапазон концентраций 10^{-5} – 10^{-3} М.

$$\phi_{\lambda} = \phi_{\lambda}^0 \left(1 + \frac{k_{pr} c_0}{\sqrt{k_{dec} \phi_{\lambda}^0 I_{\lambda}}} \right) \quad (5.3)$$

ϕ_{λ}^0 - квантовый выход первичного фотопроцесса, c_0 – концентрация исходного комплекса, I_{λ} - интенсивность света на длине волны λ (выраженная в молях поглощенных в образце световых квантов на литр), k_{pr} – константа скорости реакции продолжения цепи, k_{dec} – эффективная константа скорости обрыва цепи.

Таким образом, при варьировании концентрации исходного комплекса в широком диапазоне мы наблюдаем изменение режима фотохимической реакции. Такое поведение свидетельствует о наличии двух каналов фотоакватации: прямого и цепного. Можно предположить, что прямой механизм связан с гетеролитическим разрывом связи металл-лиганд (аналогично случаю комплекса PtBr_6^{2-}), а цепной канал обусловлен гомолитическим разрывом связи металл-лиганд и, соответственно, окислительно-восстановительными процессами. Переносчиками цепи являются интермедиаты Pt(III) . Скорость зарождения цепи пропорциональна концентрации исходного комплекса.

Поэтому при низкой концентрации доминирует прямая фотоакватация, а при повышении концентрации начинают доминировать цепные процессы.

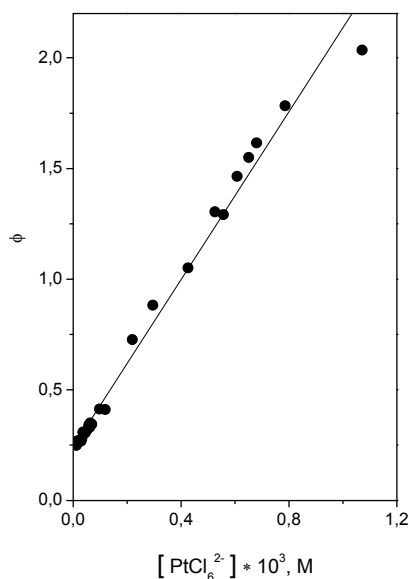


Рисунок 5.3. Зависимость квантового выхода фотоакватации $PtCl_6^{2-}$ от концентрации комплекса. Начальное значение pH 6.8. Облучение на длине волны 254 нм, плотность мощности поглощенного излучения 1.4×10^{-7} Эйнштейн/л×с. Экспериментальные точки и линейная аппроксимация.

Концентрационная зависимость квантового выхода фотоакватации $[PtCl_6]^{2-}$ при облучении светом с длиной волны 254 нм в режиме цепного процесса представлена на Рис. 5.3. Отсечение и тангенс угла наклона прямой на Рис. 3 равны соответственно 0.24 ± 0.02 и $(1.9 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ М}^{-1}$. Отсечение, которое представляет собой предельное значение квантового выхода фотоакватации при стремлении концентрации комплекса к нулю, оказалось в два раза ниже, чем в работе.¹²⁰ Тангенс угла наклона зависимости $\phi_{254 \text{ нм}}$ от концентрации $PtCl_6^{2-}$ в нашем случае примерно на порядок меньше, чем в работе¹²⁰ (при сопоставимых плотностях мощности возбуждающего излучения). Определить причину завышенных значений квантового выхода, измеренных авторами,¹²⁰ не представляется возможным, поскольку подробное описание эксперимента в оригинальной статье опущено. В частности, существенным параметром, влияющим на квантовый выход, является, как будет видно из дальнейшего, pH среды.

Измерение зависимости квантового выхода фотоакватации от концентрации $[PtCl_6]^{2-}$ в буферном растворе pH 6.86 (облучение на 313 нм) показало, что в диапазоне концентраций $10^{-5} - 7 \times 10^{-4} \text{ М}$ квантовый выход не меняется: $\phi = 0.18 \pm 0.02$ (Рис. 5.4). В растворах без поддержания определенного значения pH в этом интервале концентраций наблюдается резкий рост квантового выхода (Рис. 5.2b). Эксперименты по лазерному

импульсному фотолизу $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в буферном растворе pH 6.86 (с возбуждением на длине волны 308 нм) продемонстрировали отсутствие промежуточных частиц, характерных для водных растворов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (короткоживущих комплексов Pt(III) и анион-радикала $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, см. п. 5.2). Таким образом, механизм фотолиза в фосфатном буфере меняется: окислительно-восстановительный механизм фотоаквации никак не проявляется в широком диапазоне концентраций исходного комплекса. Этот факт объясняется наличием в буферном растворе больших концентраций анионов H_2PO_4^- (0.0315 М) и HPO_4^{2-} (0.0352 М), которые, по-видимому, акцептируют атом хлора и реагируют с интермедиатами Pt(III), тем самым подавляя возможные цепные процессы в системе.

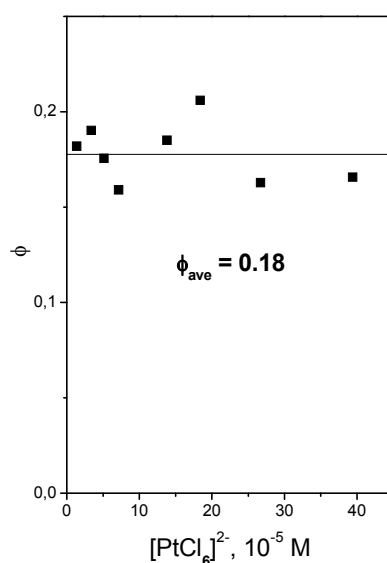


Рисунок 5.4. Стационарный фотолиз (313 нм). Зависимость квантового выхода фотоаквации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в фосфатном буфере (pH 6.86) от концентрации исходного комплекса, диапазон концентраций $10^{-5} - 7 \times 10^{-4}$ М.

Выводы по разделу 5.1.

1. Подтверждена известная из литературы концентрационная зависимость квантового выхода фотоаквации комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, свидетельствующая о вкладе цепных процессов в механизм фотолиза.
2. При проведении фотолиза (313 нм) в фосфатном буфере квантовый выход фотоаквации не зависит от концентрации, что объясняется реакциями переносчиков цепей с ионами буфера.

5.1.2. Лазерный импульсный фотолиз водных растворов PtCl_6^{2-}

В этом разделе описаны эксперименты по наносекундному лазерному импульсному фотолизу (308 нм) водных растворов PtCl_6^{2-} . В отличие от случая

бромидного комплекса наблюдалось возникновение и гибель промежуточного поглощения, принадлежащего трем интермедиатам, два из которых являются комплексами трехвалентной платины. На основании квантово-химических расчетов Гурсо с сотр. (см. п. 2.5.2. Обзора литературы) будет проведена идентификация интермедиатов.

5.1.2.1. Спектры промежуточного поглощения: идентификация интермедиатов

При лазерном импульсном фотолизе (308 нм) комплекса PtCl_6^{2-} возникают полосы в области 410 и 450, которые, очевидно, принадлежат интермедиатам Pt(III), и полоса с максимумом на 350 нм.

На Рис. 5.5 представлены кинетические кривые изменения промежуточного поглощения на некоторых длинах волн при лазерном импульсном фотолизе (308 нм) водных растворов PtCl_6^{2-} . Эволюция спектров промежуточного поглощения после лазерного импульса показана на Рис. 5.6. Достаточно быстро (~ 0.7 мкс) после импульса формируется новая полоса поглощения в области 340 – 380 нм. Несколько медленнее (характерное время порядка ~ 1.2 мкс) образуется еще один интермедиат, имеющий широкую полосу поглощения с максимумом на 450 нм, который за время порядка 20 мкс трансформируется в новую частицу, имеющую полосу поглощения с максимумом на 410 нм. Последняя практически не изменяется по интенсивности в диапазоне до 1 мс.

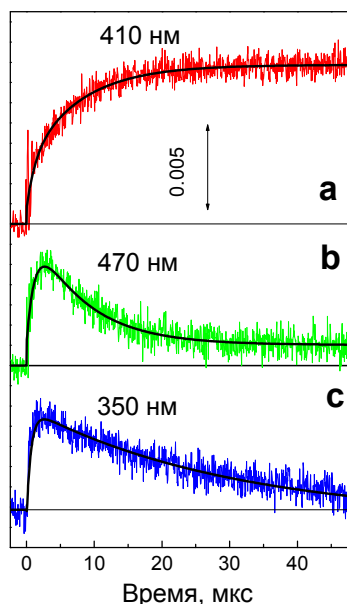


Рисунок 5.5. Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (308 нм) водного раствора комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (9.5×10^{-5} М). Гладкие черные кривые – расчет по двухэкспоненциальной модели (см. текст).

Полоса в области 340 – 380 нм практически полностью исчезает ко времени около 50 мс (кинетическая кривая для 350 нм на Рис. 5.5 и спектры 2-6 на Рис. 5.6). Существенные различия скорости исчезновения поглощения в области 450 и 350 нм свидетельствуют о том, что эти полосы принадлежат разным частицам. Растворенный в воде кислород не оказывает влияния на выход и кинетику промежуточного поглощения. Выход интермедиатов линеен по интенсивности лазерного импульса, что позволяет исключить возможность их образования в двухквантовых процессах.

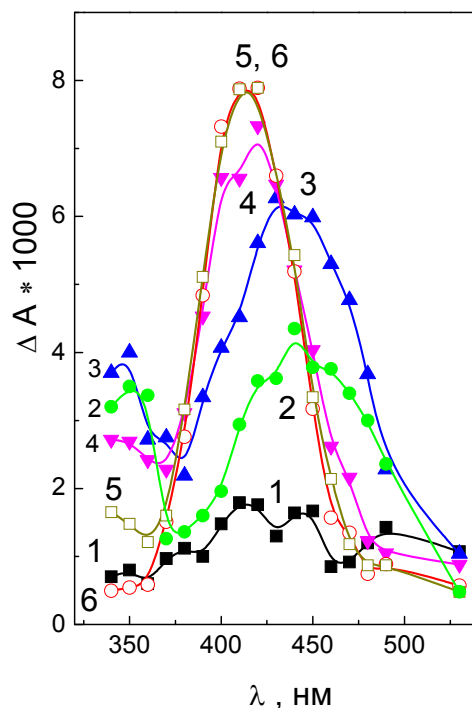


Рисунок 5.6. Спектры промежуточного поглощения, рассчитанные по кинетическим кривым, часть которых представлена на Рис. 5.5. Кривые 1 - 6 – соответствуют спектрам через 0, 0.8, 4, 14, 30 и 49 мкс после лазерного импульса.

Ранее полоса поглощения в области 410 нм регистрировалась в экспериментах по микросекундному ламповому импульсному фотолизу^{119,120} и импульсному радиолизу¹²⁵⁻¹²⁷ водных растворов PtCl_6^{2-} . Появление полосы с максимумом на 450 нм отмечалось в работе по ламповому импульсному фотолизу комплекса $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ ¹²¹ и импульсному радиолизу комплексов PtCl_4^{2-} ¹²⁵⁻¹²⁷ и PtCl_6^{2-} ¹²⁷. Отношение интенсивностей полос поглощения с максимумами на 410 и 450 нм, равное 1.4 (Рис. 5.6), согласуется с измеренными ранее значениями коэффициентов экстинкции полос поглощения на 450 и 410 нм ($\epsilon_{450} = 2800,^{125} 2500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ¹²¹ и $\epsilon_{410} = 3700,^{125} 3500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ¹²¹).

В литературе обе эти полосы относили к интермедиатам Pt(III). Основываясь на расчетах Гурсо с сотр.^{112,115} (см. п. 2.5.2. Обзора литературы) полосу в области 450 нм

(далее – интермедиат С; вопрос о его предшественниках – интермедиатах А и В – обсуждается в главе о фемтосекундных экспериментах) следует интерпретировать как комплекс трехвалентной платины строения $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{OH}^-$, H_2O), имеющий структуру искаженного октаэдра. Интермедиат С примерно за 7 мкс трансформируется в интермедиат D, поглощающий в области 410 нм. Этот интермедиат является плоским комплексом со структурой $\text{PtCl}^{\text{III}}_{4-n}\text{X}_n$ ($n = 1-3$; $\text{X} = \text{OH}^-$, H_2O)^{112,115} (см. п. 2.5.2).

Необходимо отметить, что в литературе существуют два других варианта идентификации интермедиатов С и D. Оба этих варианта основаны на работах по импульсному радиолизу Броцкевича с сотр.¹²⁵⁻¹²⁷ При этом результаты работ¹²⁵ и¹²⁷ противоречат друг другу (см.п. 2.5.4. Обзора литературы). Мы полагаем, что для выяснения причин противоречий необходимо проведение дополнительных экспериментов по импульсному радиолизу водных растворов комплекса PtCl_6^{2-} .

Полоса в области 350 нм принадлежит дигалоидному анион-радикалу $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Он образуется в результате реакции атома хлора с хлорид-ионом, причем оба партнера являются продуктами фотолиза одного родительского комплекса PtCl_6^{2-} . Спектроскопия и кинетика реакций этой частицы будет обсуждена ниже в соответствующем разделе.

Образование трех характеристических спектральных полос при лазерном импульсном фотолизе водных растворов PtCl_6^{2-} и временные интервалы их появления/гибели хорошо согласуются с результатами работы¹²² (см. обзор литературы). Авторы¹²² интерпретировали поглощение в области 450 нм как принадлежащее интермедиатам Pt(III) состава $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{Cl})_{6-m}(\text{X})_m]$ ($m = 0 - 2$, $\text{X} = \text{OH}^-$, H_2O), геометрическое строение которых представляет собой искаженный октаэдр. Поглощение в области 410 нм приписывалось комплексам состава $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{Cl})_{4-n}(\text{X})_n]$ ($n = 1 - 3$, $\text{X} = \text{OH}^-$, H_2O) с плоской геометрией, близкой к квадрату. Наконец, поглощение в области 340 нм приписывалось атому хлора. Мы полагаем, что наблюдаемый сигнал принадлежит анион-радикалу $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Далее мы определим кинетические параметры интермедиатов.

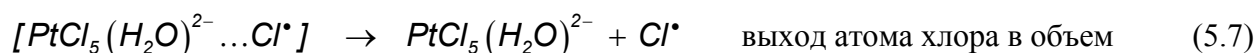
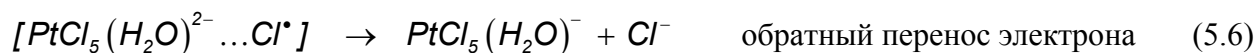
5.1.2.2. Выход и кинетические характеристики интермедиатов Pt(III)

Из Рис. 5.5а видно, что за время около 20 мкс устанавливается квазистационарная концентрация интермедиата D. Это позволяет считать его основным кандидатом на роль переносчика цепи в цепном механизме фотоаквации PtCl_6^{2-} .

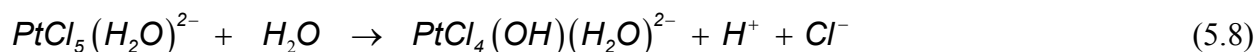
По величине поглощения в области 410 нм можно оценить относительный квантовый выход интермедиата D в наших экспериментах. Литературное значение коэффициента экстинкции этого интермедиата равно $3700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ¹²⁵ (отметим, что в этой работе, как и в ряде других, полоса с максимумом на 410 нм приписывалась комплексу

PtCl_4^-). Соответственно, максимальная концентрация интермедиата D (Рис. 5.5) составляет $\sim 2 \times 10^{-6}$ М. Квантовый выход фотоаквации (308 нм) при концентрации исходного комплекса $\sim 10^{-4}$ М равен 0.19 (п. 5.1). При энергии лазерного импульса 9.4 мДж и площади засвечиваемого пятна на образце 0.07 см^2 и поглощении в образце половины падающего света (вычислено из начальной концентрации комплекса 9.5×10^{-5} М и коэффициента экстинкции на длине волны лазерного излучения $\varepsilon^{308 \text{ нм}} \approx 3000 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$) получаем, что концентрация комплекса PtCl_6^{2-} , исчезающего за один лазерный импульс, составляет $\sim 3 \times 10^{-5}$ М. Таким образом, концентрация интермедиата D не превышает 10% от количества исчезнувших комплексов PtCl_6^{2-} , что находится в согласии с результатом эксперимента Райта и Лоуренса¹¹⁹ по ламповому импульсному фотолизу.

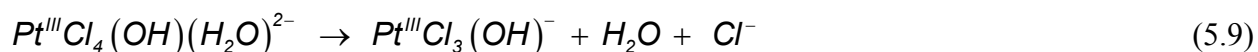
В качестве рабочей гипотезы для описания первичных стадий фотолиза PtCl_6^{2-} примем неоднократно обсуждавшийся в работе механизм радикальных пар Адамсона⁵⁷ (реакции 5.4-5.7). Далее последовательные реакции приводят к образованию интермедиатов С и D. В реакциях 5.8 и 5.9 предполагается, что эти интермедиаты представляют собой комплексы $\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и $\text{PtCl}_3(\text{OH})^-$, хотя возможны и другие структуры, указанные в п. 5.2.1.



Интермедиат В



Интермедиат С



Интермедиат D

В рамках предложенной кинетической схемы три комплекса трехвалентной платины, $\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$, $\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и $\text{PtCl}_3(\text{OH})^-$ (обозначенные как интермедиаты В, С, D), последовательно переходят друг в друга. Соответственно кинетики изменения поглощения с максимумами на длинах волн 450 и 410 нм должны описываться двухэкспоненциальными кривыми. Аппроксимируя кинетические кривые на длинах волн 410 и 470 нм (Рис. 5.5) суммой двух экспонент, можно получить константы скорости

реакций 5.8 и 5.9: $k_{5,8} = (8 \pm 1) \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ и $k_{5,9} = (1.3 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ с}^{-1}$. Последнее значение близко к константе скорости трансформации полосы «450 нм» в полосу «410 нм», приведенной в работе¹²⁶ ($1.8 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$).

Мы видим, что во временной шкале нашего эксперимента (Рис. 5.5) не происходит уменьшения концентрации Интермедиата D. Согласно данным¹¹⁹ гибель этой частицы (понимавшейся как комплекс PtCl_4^-) происходит в реакции диспропорционирования (5.10) с константой скорости $2k_{5,10} = (4.6 \pm 0.4) \times 10^6 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$.



При концентрации интермедиатов $\text{Pt}(\text{III}) \sim 2 \times 10^{-6} \text{ М}$, время жизни, определяемое реакцией (5.10), окажется порядка 0.1 с. Этот факт хорошо согласуется со стабильностью поглощения с максимумом на 410 нм во временном интервале до 1 мс.

5.1.2.3. Образование и гибель анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$

При появлении в системе атома хлора он быстро конвертируется в анион-радикал $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ в реакции с хлорид-ионом (реакция 5.11). $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ имеет полосу поглощения с максимумом на 350 нм и коэффициентом экстинкции $9600 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$.⁴³⁰



Ион Cl^- возникает в результате фотоакватации комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (реакция 5.6); его концентрация сразу после лазерного импульса достигает величины $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ М}$. Диффузионно-контролируемая реакция (5.11) ($k_{5,11} = 8 \times 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ¹⁴³¹ и $6.5 \times 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ⁹⁰) может обеспечить характерное время появления поглощения $\text{Cl}_2^{\bullet-} \sim 6 \text{ мкс}$. На Рис. 5.5 видно, что поглощение на 350 нм формируется значительно быстрее ($\sim 0.7 \text{ мкс}$) и его выход существенно меньше рассчитанного на основе реакции (5.11). Таким образом, атом хлора, помимо реакции с ионом Cl^- , исчезает в других дополнительных реакциях, одной из которых может быть реакция с молекулами воды.



Литературные значения константы скорости реакции (5.12) скорости $1.6 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ ⁸⁵ и $2.5 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ ¹³⁷ показывают, что она также не может существенно ускорить формирование анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Рекомбинация атомов хлора, константа скорости которой равна $8.8 \times 10^7 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$,⁴³² при концентрациях $\sim 2 \times 10^{-6} \text{ М}$ не может конкурировать даже с реакциями (5.11, 5.12).

Присутствие неконтролируемых органических примесей может ускорить исчезновение атома хлора и появление $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, однако только при нереально высоких концентрациях порядка 10^{-4} М и выше. Высокую концентрацию в растворе имеют только исходный комплекс $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ($\sim 10^{-4}$ М) и акватированный комплекс $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ ($\sim 2 \times 10^{-5}$ М после лазерного импульса), поэтому быстрое исчезновение атома хлора в реакции с этими комплексами Pt(IV) может обеспечить необходимое время появления $\text{Cl}_2^{\bullet-}$.



Если константа скорости реакции (5.13) является диффузионно-контролируемой ($k_{5.13} = k_{\text{diff}} = 7.5 \times 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$), то при концентрации комплексов Pt(IV) $\sim 10^{-4}$ М конкуренция реакций (5.11-5.13) приводит к выходу $[\text{Cl}_2^{\bullet-}]_{\text{max}} = 0.2 \times [\text{Cl}^{\bullet}]_0$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными ($[\text{Cl}_2^{\bullet-}]_{\text{max}} = 4 \times 10^{-7}$ М; $[\text{Cl}^{\bullet}]_0 = [\text{PtCl}_3(\text{OH})]_{\text{max}} = 2 \times 10^{-6}$ М).

Кинетика изменения поглощения анион-радикала $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Рис. 5.5) определяется его образованием в реакциях (5.11-5.13) (передний фронт) и исчезновением с наблюдаемой константой скорости первого порядка $k_d \approx 3 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. При начальной концентрации 4×10^{-7} М реакция диспропорционирования $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (при нулевой ионной силе $2k_{\text{dispr}} = 2.1 \times 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$)⁴³⁰ не вносит существенный вклад в исчезновение анион-радикалов (характерное время составляет 1 мс). Реакции исчезновения $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ будут обсуждены ниже.

Если атом хлора исчезает в реакциях (5.11-5.13), временная зависимость концентрации $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ описывается уравнением

$$[\text{Cl}_2^{\bullet-}](t) = [\text{Cl}^{\bullet}]_0 \frac{k_{10}[\text{Cl}^-]}{k_f - k_d} (e^{-k_d t} - e^{-k_f t}), \quad (5.14)$$

где $k_f = k_{5.11}[\text{Cl}^-] + k_{5.12} + k_{5.13}[\text{Pt}^{\text{IV}}]$ и k_d — константы скорости образования и исчезновения анион-радикала. Время достижения максимальной концентрации $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ составляет

$$t_{\text{max}} = \frac{1}{k_f - k_d} \ln \frac{k_f}{k_d} \quad (5.15)$$

Величина k_f полностью определяется приведенными выше константами скорости реакций и концентрациями реагентов. Подставляя в уравнение для k_f значения указанных выше констант скорости и концентраций реагентов, получаем, что k_f лежит в интервале $(1.0 \div 1.3) \times 10^6 \text{ с}^{-1}$, тогда время достижения максимальной концентрации $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ находится в интервале $2.8 \div 3.5$ мкс (уравнение 5.15). Экспериментальное значение положения

максимума кривой на Рис. 5.5с (350 нм), составляющее 2.7 мкс, вполне согласуется с этой оценкой. Гладкой черной кривой на Рис. 5.5с представлен расчет кинетики по уравнению (5.14) с константами $k_f = 1.5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ и $k_d = 3.3 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$, который хорошо аппроксимирует экспериментальную кривую. Соответствие значения k_f , описывающего экспериментальные данные, оценке, полученной с использованием модели (5.11-5.13), свидетельствует в пользу предлагаемого механизма фотолиза.

Кинетика исчезновения анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ с наблюдаемой константой скорости $k_d = 3.3 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ не может быть обеспечена реакцией с водой и комплексами трехвалентной или двухвалентной платины. Константа скорости реакции $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ с водой, равная $1.3 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$,¹³⁷ обеспечивает характерное время реакции 800 мкс, что намного больше наблюдаемого. При максимальной концентрации комплексов Pt(III) и Pt(II) в растворе $2 \times 10^{-6} \text{ М}$ константа, способная обеспечить требуемую скорость, должна быть $\geq 1.5 \times 10^{10} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что значительно превышает константу скорости диффузионно-контролируемой реакции одноименно заряженных частиц (все платиновые комплексы несут отрицательный заряд), которая определяется выражением⁴³³

$$k_{diff} = \frac{4\pi R_0 D}{\exp\left(\frac{R_0}{R}\right) - 1}, \quad (5.16)$$

где $R_0 = q_1 q_2 e^2 / (\epsilon k T)$ – Онзагеровский радиус, q_1 и q_2 – заряды, R – суммарный радиус реагирующих частиц, D – коэффициент взаимной диффузии реагентов. Для пары $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ – $[\text{PtCl}_3(\text{OH})]^-$ суммарный радиус оценивается величиной 5.6 Å (длина связи Cl-Cl в $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ равна 2.6 Å⁴³⁴, радиус хлорид-иона 1.8 Å⁴³⁵, типичная длина связи Pt-Cl 2.3 Å.¹⁰⁷ Онзагеровский радиус в воде при комнатной температуре равен 7 Å для случая $q_1 = -1$, $q_2 = -1$. Таким образом, значение константы скорости реакции анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ с ионами Pt(III) (однозарядными или двухзарядными) не превышает $4 \times 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и не обеспечивает наблюдаемой скорости гибели $\text{Cl}_2^{\bullet-}$.

Единственной реакцией, для которой возможно разумное значение константы скорости гибели $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, является реакция с комплексами Pt(IV) ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$),



аналогичная введенной выше реакции атома хлора с теми же частицами. Величина $k_d = 3.3 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ и суммарная концентрация четырехвалентной платины $\sim 10^{-4} \text{ М}$ для константы скорости реакции (5.17) позволяют сделать оценку $k_{5.17} \approx 3.3 \times 10^8 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что на порядок меньше константы скорости диффузионно-контролируемой реакции.

Спектральных проявлений комплексов Pt(V) в работе не обнаружено. По-видимому, эти частицы не имеют заметного поглощения в ближней УФ и видимой областях спектра.

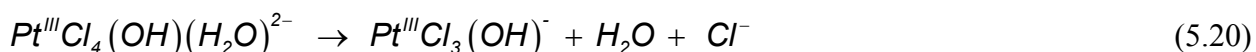
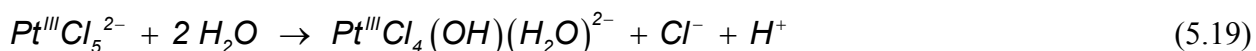
5.1.2.4. Резюме по разделу 5.1.2.

1. В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу водных растворов комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ обнаружены три интермедиата: два комплекса Pt(III) с различными временами жизни и анион-радикал $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Выход интермедиатов (и, соответственно, относительный выход окислительно-восстановительных процессов) не превышает 10% от количества исчезнувших исходных комплексов.
2. На основе литературных данных по квантово-химическим расчетам комплексов Pt(III) сделан вывод о том, что короткоживущий интермедиат имеет строение $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$) со структурой искаженного октаэдра. Долгоживущий интермедиат является плоским комплексом состава $\text{PtCl}^{\text{III}}_{4-n}\text{X}_n$ ($n = 1-3$; $\text{X} = \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$). Он является переносчиком цепи в ходе цепного процесса фотоаквации комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.
3. Дигалоидный анион-радикал $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ образуется в реакции атома хлора и хлорид-иона, являющихся продуктами фотолиза исходного комплекса.
4. Основным каналом гибели анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ является окисление комплексов Pt(IV).

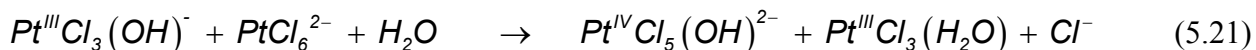
5.1.3. Цепной механизм фотоаквации комплекса PtCl_6^{2-}

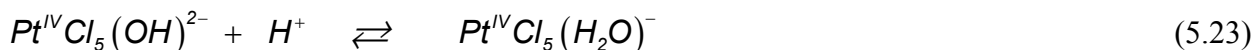
Возникновение интермедиатов Pt(III) в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу PtCl_6^{2-} и линейная зависимость квантового выхода фотоаквации от концентрации комплекса могут быть объяснены в рамках цепного механизма фотолиза. Ниже приведен возможный вариант цепного фотохимического процесса с комплексом $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{OH})^-$ в качестве переносчика цепи.

Инициирование цепи

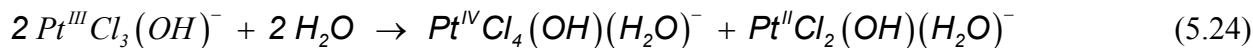


Развитие цепи





Обрыв цепи



Если лимитирующей стадией развития цепи в механизме (5.18-5.24) является реакция (5.21), то зависимость квантового выхода от концентрации исходного комплекса $PtCl_6^{2-}$ будет описываться типичным для цепных процессов с квадратичной гибелью цепи (см. п. 2.5.3 Обзора литературы) уравнением (5.25) с константами $k_p = k_{5.21}$ и $k_d = k_{5.24}$.

$$\Phi_\lambda = \Phi_\lambda^0 \left(1 + \frac{k_p c}{\sqrt{k_d \times \Phi_\lambda^0 \times I_0}} \right) \quad (5.25)$$

В дополнение к цепному процессу возможен и прямой (нецепной) механизм фотоакватации в котором первичным процессом является гетеролитический разрыв связи Pt—Cl (реакция 5.26).¹⁴¹



5.1.4. Зависимость квантового выхода фотоакватации $PtCl_6^{2-}$ от pH среды

В работе³⁹ мы описали необычную зависимость квантового выхода фотоакватации комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ от кислотности среды.

Изменения УФ-спектра при стационарном фотолизе (313 нм) $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ в 0.1 М $HClO_4$ показаны на Рис. 5.7. Наличие изобестических точек (215 и 243 нм) свидетельствует о возникновении единственного продукта фотолиза. Добавление к облученному раствору свободных хлорид-ионов приводит к практически полному восстановлению исходного спектра комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$, что является доказательством протекания реакции фотоакватации. Пентахлороакваплатинат-ион $Pt^{IV}Cl_5(H_2O)^-$, как было указано выше, проявляет кислотные свойства (реакция (5.2), $pK_a = 3.8$ ¹⁴²).

При фотолизе растворов $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ с начальной концентрацией порядка 10^{-5} М при значениях pH, близким к нейтральному, и глубине реакции $\sim 10\%$ основной формой фотопродукта является комплекс $Pt^{IV}Cl_5(OH)^{2-}$. При фотолизе в кислых растворах образуется комплекс $Pt^{IV}Cl_5(H_2O)^-$. Его спектр поглощения был определен в работе.⁷⁶ Молярный коэффициент поглощения $Pt^{IV}Cl_5(H_2O)^-$ на длине волны 262 нм (ϵ_{262}) равен $12500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Спектры поглощения комплексов $Pt^{IV}Cl_5(OH)^{2-}$ и $Pt^{IV}Cl_5(H_2O)^-$ отличаются

незначительно. Поэтому при вычислении квантовых выходов фотоакватации $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в кислых растворах мы использовали значение $\Delta\varepsilon_{262} = 12000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, полученное для случая образования $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$.

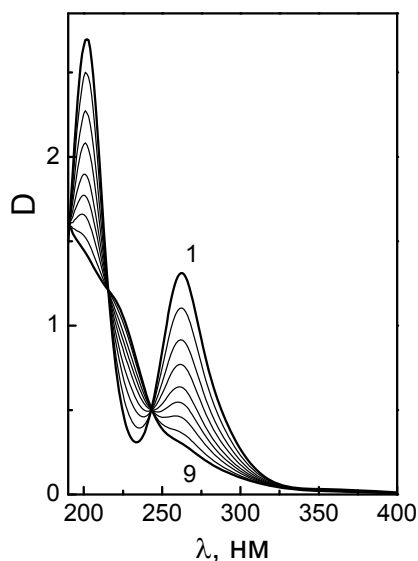


Рисунок 5.7. Стационарный фотолиз (313 нм). Зависимость квантового выхода фотоакватации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в фосфатном буфере (рН 6.86) от концентрации исходного комплекса, диапазон концентраций $10^{-5} - 7 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Зависимость квантового выхода фотоакватации $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ от концентрации HClO_4 при фотолизе на 313 нм и начальной концентрации комплекса ($6 \times 10^{-5} \text{ M}$) приведена на Рис. 5.8. При увеличении концентрации H^+ в диапазоне ($0 \div 0.1 \text{ M}$, Рис. 5.8а) происходит рост квантового выхода. Так, при рН 3 квантовый выход равен 1. В диапазоне концентраций $[\text{H}^+]$ ($0.07 \div 2 \text{ M}$) квантовый выход фотоакватации постоянен и равен примерно 2.5. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты ($3 \div 12 \text{ M}$) приводит к падению квантового выхода (до величины 0.05 при 11.7 моль кислоты – Рис. 5.8б).

Одна из гипотез для объяснения зависимости Рис. 5.8 была связана с влиянием ионной силы раствора на квантовый выход фотоакватации. Для проверки этой гипотезы были проведены эксперименты с образцами, в которых вместо HClO_4 использовалась соль LiClO_4 . Оказалось, что присутствие ($0 \div 1 \text{ M}$) LiClO_4 в растворе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с начальной концентрацией комплекса $5.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ не меняет квантовый выход фотоакватации: его величина остается равной 0.19, как и в отсутствие соли. Следовательно, влияние рН на цепной процесс фотоакватации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ обусловлено именно наличием протонов в растворе.

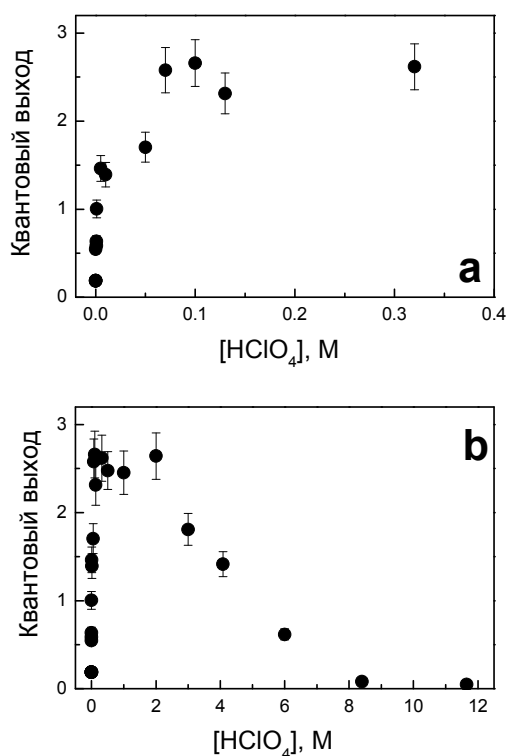
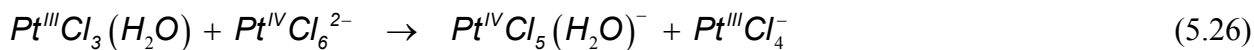


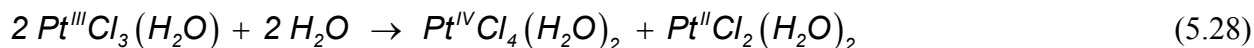
Рисунок 5.8. Зависимость квантового выхода (313 нм) фотолиза $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ в водном растворе $HClO_4$ от концентрации кислоты. Начальная концентрация $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ 5.6×10^{-5} М. Диапазон концентраций кислоты 0 ÷ 0.4 М (а); и 0 ÷ 12 М (б).

Влияние протонов на механизм фотоаквации $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ логично объяснить протонированием комплекса, являющегося основным переносчиком цепи. Его общая формула имеет вид $Pt^{III}Cl_{4-n}X_n$ ($n = 1-3$; $X = OH^-, H_2O$) (см. п. 5.2 – 5.3). В кислых растворах в результате сдвига равновесия в реакции (5.22) влево переносчиком цепи вместо отрицательно заряженного комплекса $Pt^{III}Cl_3(OH)^-$ становится электронейтральный комплекс $Pt^{III}Cl_3(H_2O)$. Спектрально эти частицы практически неотличимы.^{112,115} В механизме фотолиз реакцию продолжения цепи (5.21) следует заменить реакциями (5.26, 5.27).



Для объяснения восходящей ветви зависимости Рис. 5.8 следует предположить, что в диапазоне концентраций $HClO_4$ (0 ÷ 2 М) увеличение концентрации протонов приводит к переходу от реакции продолжения цепи (5.21), в которой участвуют ионы с зарядами одного знака, к ион-молекулярной реакции (5.26), константа скорости которой заведомо

выше. Однако наряду с этим ионная реакция обрыва цепи (5.24) меняется на более эффективную реакцию между нейтральными комплексами (5.28).



Длина цепи, представляющая собой отношение скорости реакций продолжения и обрыва цепи, для случаев нейтрального и кислого растворов равна соответственно

$$\lambda_1 = \frac{k_{5.21}[\text{PtCl}_6^{2-}]}{k_{5.24}[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{OH})^-]} \text{ и } \lambda_2 = \frac{k_{5.26}[\text{PtCl}_6^{2-}]}{k_{5.28}[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{H}_3\text{O})]}. \text{ Из электростатических соображений}$$

можно ожидать, что $\frac{k_{5.26}}{k_{5.28}} > \frac{k_{5.21}}{k_{5.24}}$, что и объясняет рост квантового выхода.

Падение квантового выхода при больших концентрациях HClO_4 ($3 \div 12 \text{ M}$, Рис. 5.8) не удается объяснить на основе простых электростатических соображений. Скорее всего, эффект связан с уменьшением скорости инициирования цепи в результате протонирования исходного комплекса с образованием его молекулярной формы $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$. Первичный процесс (5.18) в условиях больших концентраций кислоты следует заменить на реакцию (5.29).



Можно предположить, что интермедиат состава $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5$ не вступает в реакцию с водой, приводящую к образованию лабильных плоских комплексов $\text{Pt}(\text{III})$ (аналогично реакциям (5.19, 5.20)). В результате цепные процессы не развиваются.

Таким образом, зависимость квантового выхода фотоаквации гексахлороплатината(IV) от концентрации кислоты в водно-кислотных смесях проходит через максимум, и в рамках цепного механизма фотоаквации возможно качественное объяснение этой зависимости.

5.2. Некоторые аспекты фотохимии $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в метаноле

В обзоре литературы (п. 2.5.5.) показано, что фотохимия комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в простых спиртах изучена достаточно глубоко. В метаноле фотохимические превращения $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ идут двумя параллельным путями: фотосольватация с образованием $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ и двухэлектронное фотовосстановление с образованием $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$. Однако надежных измерений квантовых выходов фотосольватации и фотовосстановления в литературе не существует. Более того, в работе¹²⁸ говорится о цепном характере фотолиза комплекса, в частности, упоминается (без деталей), что значение квантового выхода при

возбуждении области 297 нм достигает значения 4. Нигде больше о цепных реакциях в данной системе не упоминалось, поэтому мы считали важным провести количественные измерения для прояснения этого вопроса.

Спектральные изменения, соответствующие начальной стадии фотолиза, приведены на Рис. 5.9. В начальной стадии процесса (кривые 1-4) сохраняются изобестические точки на 223.5 и 244 нм, при дальнейшем облучении их сохранение нарушается (кривая 5 на Рис. 5.9). Продукты фотовосстановления – комплексы Pt(II) (это может быть как комплекс $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$, так и различные сольватированные комплексы состава $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Cl}^-)_n(\text{CH}_3\text{OH})_{4-n}$) – не обладают заметным поглощением в области длиннее 230 нм.¹⁵¹ Для примера на Рис. 5.9 приведен спектр раствора комплекса $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$ с концентрацией, равной концентрации исходного комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Сохранение изобестических точек при небольших глубинах фотопревращений свидетельствует о том, что на первой стадии фотолиза наблюдается в основном процесс фотосольватации, т.е. квантовый выход фотосольватации существенно выше квантового выхода фотовосстановления.

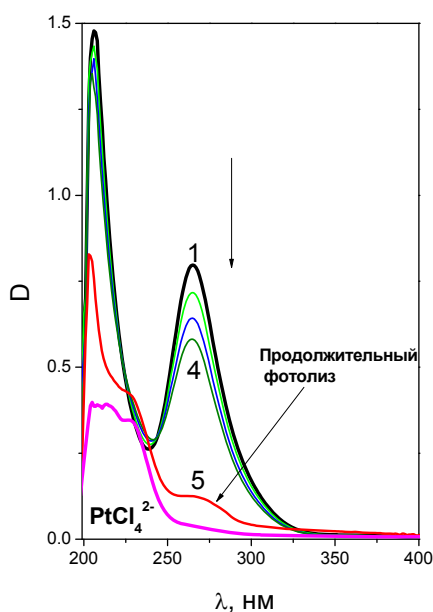


Рисунок 5.9. Спектральные изменения в ходе фотолиза (282 нм) комплекса PtCl_6^{2-} (3.4×10^{-5} М) в метаноле. Кювета 1 см, естественное содержание кислорода. Кривые 1-5 соответствуют 0; 5; 10; 15; 90 с облучения. Приведен также спектр комплекса $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$ в метаноле (концентрация 3.4×10^{-5} М).

Квантовый выход первой стадии процесса вычислялся в предположении о том, что продукт фотосольватации – комплекс $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ - не поглощает в области 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 (Рис. 5.10), его величина при облучении в области 313 нм $\phi_{\text{solv}}^{313} \geq$

0.63 ± 0.07 . Независимость квантового выхода от концентрации исходного комплекса противоречит утверждению авторов работы¹²⁸ о цепном механизме процесса. Квантовый выход фотосольватации при возбуждении в области 405 нм существенно меньше – оценка снизу дает значение $\phi_{\text{solv}}^{405} \geq 0.1$.

Квантовый выход фотовосстановления Pt(IV) до Pt(II), вычисленный из данных работы,¹³⁵ равен 0.2 (возбуждение в области 308 нм).

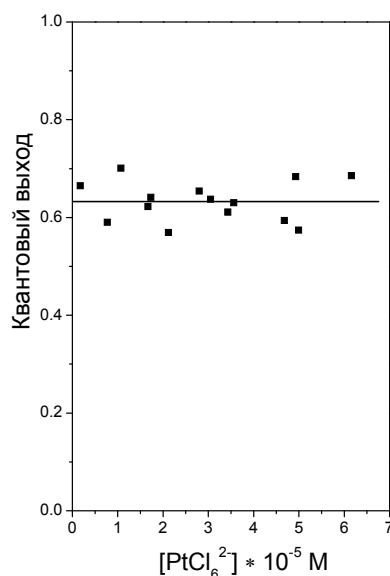


Рисунок 5.10. Зависимость квантового выхода фотосольватации PtCl_6^{2-} в метаноле от концентрации исходного комплекса. Воздушно-насыщенные растворы. Облучение на 313 нм. При вычислении квантового выхода предполагалось, что продукт сольватации – комплекс $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ – не поглощает в области 265 нм.

На основании результатов экспериментов по стационарному фотолизу (квантовый выход не зависит от концентрации исходного комплекса) и лазерному импульсному фотолизу (интермедиат Pt(III) появляется в первичном фотохимическом процессе, см. п. 2.5.5. Обзора литературы) следует, что фотосольватация и фотовосстановление $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в спиртах являются конкурирующими нецепными фотохимическими процессами. Детали механизма были исследованы методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии; дальнейшее изложение будет касаться водных и спиртовых растворов.

5.3. Первичные фотофизические и фотохимические процессы для комплекса PtCl_6^{2-} в водных и спиртовых растворах

Информация о первичных фотофизических и фотохимических процессах для водных растворов комплекса PtCl_6^{2-} была получена методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Возбуждение осуществлялось на длинах волны 405 и 320 нм. Для справок соответствующие фрагменты ЭСП приведены на Рис. 5.11. При облучении комплекса

$\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в области 405 нм (d-d переходы) образуются триплетные возбужденные состояния с симметрией $^3\text{T}_{1g}$ и $^3\text{T}_{2g}$.¹¹⁰

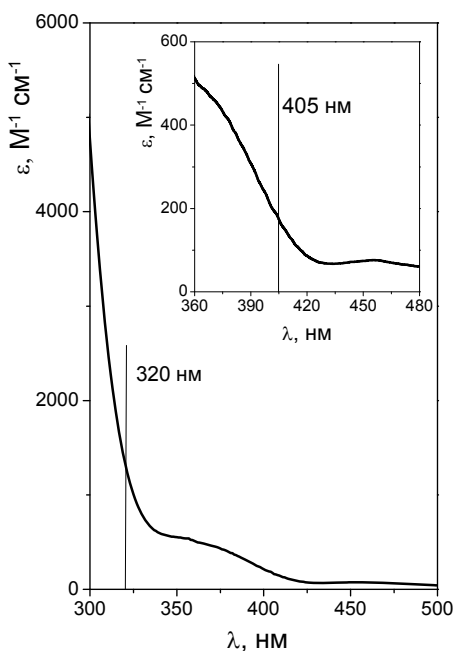


Рисунок 5.11. ЭСП комплекса PtCl_6^{2-} в водном растворе. Вертикальными линиями отмечены длины волн возбуждения, использовавшиеся в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии.

Излучение в области 320 нм попадает в область пересечения длинноволнового крыла полосы переноса заряда с максимумом на 263 нм и d-d полос, причем вклад последних, по-видимому, не превышает 20% (Рис. 5.11). При возбуждении 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 образованию состояний с симметрией $^1\text{T}_{1g}$ и $^3\text{T}_{2g}$.¹²⁴ В соответствии с этим можно ожидать существенной разницы в спектрах промежуточного поглощения, возникающих сразу после лазерного импульса в результате фемтосекундного облучения на 405 и 320 нм.

Кинетические кривые для водного раствора при возбуждении на 405 нм представлены на Рис. 5.12. Во всех случаях весь массив кинетических данных удовлетворительно описывается трехэкспоненциальной функцией

$$\Delta D(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_3}} \quad (5.30)$$

Аппроксимация результатов функцией (5.30) предполагает последовательную трансформацию интермедиатов по схеме $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow$ (основное состояние + продукты, которые не поглощают в диапазоне длин волн регистрации). Дифференциальные спектры

промежуточного поглощения, соответствующие отдельным компонентам этой цепочки превращений (SADS), вычислялись по формулам 4.51 – 4.53 (см. п. 4.5.2).

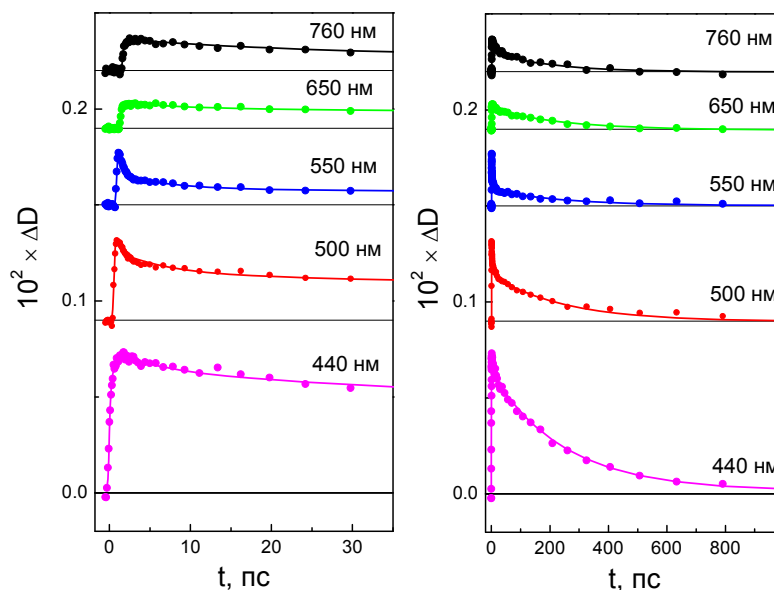


Рисунок. 5.12 Кинетические кривые промежуточного поглощения в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtCl_6^{2-} ($\lambda_{\text{pump}} = 405$ нм, концентрация 0.03 М). Кювета 1 мм. Сплошные линии – результат глобальной аппроксимации экспериментальных кривых 3-экспоненциальной функцией (5.30) после свертки с аппаратной функцией спектрометра.

SADS, полученные в результате обработки данных Рис. 5.12, представлены на Рис. 5.13а. Соответствующие им характерные времена (с интерпретацией) приведены в Табл. 5.1а. Сразу после лазерного импульса образуется широкая слабо структурированная полоса промежуточного поглощения во всей доступной для регистрации спектральной области 440-760 нм (кривая 1 на Рис. 5.13а). В течение 600 фс это поглощение трансформируется в две хорошо сформированных полосы с максимумами в области 445 и 710 нм (кривая 2 на Рис. 5.13а), которые затем несколько сужаются с характерным временем ~ 10 пс (кривая 2 на Рис. 5.13а). Синхронное поведение этих полос свидетельствует о том, что они принадлежат одной и той же частице, обозначенной далее как Интермедиат А. Сформировавшееся таким образом промежуточное поглощение Интермедиата А исчезает с характерным временем 220 пс, что на порядок величины больше, чем самое длинное из характерных времен, описывающих фотохимические свойства комплекса PtBr_6^{2-} (см. п. 4.5.).

SADS, соответствующие возбуждению водных растворов на длине волны 320 нм, приведены на Рис. 5.13b (спектральные области регистрации в двух экспериментах несколько отличаются). Характерные времена и их интерпретация приведены в Табл. 5.1b.

В случае фотолиза на 320 нм, несмотря на наличие когерентного артефакта, удалось зарегистрировать спектр исходного интермедиата. Как и предполагалось, спектры этих интермедиатов (кривые S_1 на Рис. 5.13 а, б), соответствующие возбуждению в области переноса заряда и в области d-d полос, существенно различаются. Исходный интермедиат трансформируется в другую частицу - Интермедиат А, которая в обоих случаях является одной и той же.

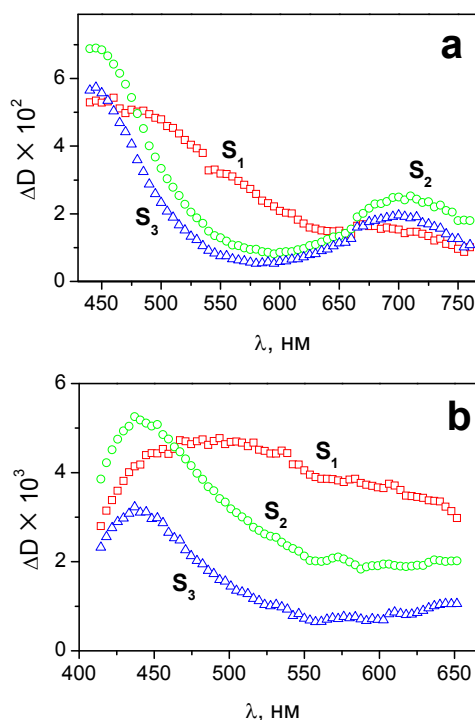


Рисунок 5.13. Дифференциальные спектры интермедиатов (SADS), возникающих в ходе эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtCl_6^{2-} в воде. Спектры получены обработкой экспериментальных данных по трехэкспоненциальной модели (5.30) и формулам 4.51 – 4.53. **а** - $\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм, концентрация 0.03 М, кювета 1 мм. Обработка экспериментальных данных работы Рис. 5.12. **б** - $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, концентрация 2.4×10^{-3} М, кювета 1 мм.

Ранее возникновение частицы с поглощением в области 600 нм и характерным временем жизни ~ 200 пс регистрировалось в эксперименте по пикосекундному лазерному импульсному фотолизу водных растворов комплекса PtCl_6^{2-} .¹¹⁴ В работе¹¹⁴ использовалась установка пикосекундного лазерного импульсного фотолиза (355 нм, 30 пс). Наблюдалось образование интермедиата, имеющего две полосы поглощения с максимумами в области 440 и 640 нм. Поскольку в работе¹¹⁴ было невозможно проводить измерения в спектральном диапазоне длиннее 640 нм, мы полагаем, что поглощение, зарегистрированное ее авторами, в точности соответствует нашему интермедиату А.

В экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса PtCl_6^{2-} в метаноле и этаноле были получены результаты, аналогичные случаю водных растворов. Дифференциальные спектры промежуточного поглощения (SADS) для метанольного раствора при возбуждении на длинах волн 405 и 320 нм приведены на Рис. 5.14. Как и при фотолизе в воде, наблюдается двухполосный спектр промежуточного поглощения, характерный для Интермедиата А. Результаты 3-экспоненциальной аппроксимации (Уравнение 5.30) кинетических кривых для фемтосекундного фотолиза комплекса PtCl_6^{2-} в разных растворителях приведены в Табл. 5.1.

Таблица 5.1(a,b). Характерные времена и процессы для комплекса PtCl_6^{2-} при фемтосекундном возбуждении в области видимых d-d полос поглощения в разных растворителях.. 3-экспоненциальная аппроксимация (Уравнение 22).

Таблица 5.1a. Возбуждение на 405 нм.

Растворитель	τ_1 , пс	Процесс	τ_2 , пс	Процесс	τ_3 , пс	Процесс
H_2O	0.6 ± 0.02	${}^3(\text{T}_{1g} + \text{T}_{2g}) \rightarrow \text{A}^*$	8.6 ± 4.5	$\text{A}^* \rightarrow \text{A}$	220 ± 30	Релаксация в основное состояние и образование продуктов
CH_3OH	0.7 ± 0.1		4.3 ± 1.1		350 ± 20	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.7 ± 0.2		11 ± 6		490 ± 50	

Таблица 5.1b. Возбуждение на 320 нм.

Растворитель	τ_1 , пс	Процесс	τ_2 , пс	Процесс	τ_3 , пс	Процесс
H_2O	0.6 ± 0.1	${}^{1,3}(\text{T}_{1u} + \text{T}_{2u}) \rightarrow \text{A}^*$	6.2 ± 1.0	$\text{A}^* \rightarrow \text{A}$	180 ± 40	Релаксация в основное состояние и образование продуктов
CH_3OH	0.4 ± 0.2		6.7 ± 2.5		~ 200	

Проанализируем SADS для случая возбуждения на 405 нм (Рис. 5.14a). Как в водном так и в спиртовых растворах исходное Франк-Кондоновское состояние (которое, согласно интерпретации,¹¹⁰ представляет собой комбинацию горячих электронных термов ${}^3(\text{T}_{1g} + \text{T}_{2g})$) быстро (с характерным временем $\tau_1 = 600 \div 700$ фс) трансформируется в Интермедиат А. Второй процесс с характерным временем $\tau_2 = 4 \div 11$ пс, в течение которого не происходит больших спектральных изменений, может быть интерпретирован как колебательное охлаждение Интермедиата А, сопровождающееся релаксацией растворителя. Время термализации для комплексов переходных металлов обычно лежит в диапазоне нескольких пикосекунд.^{436,308} Наконец, третье характерное время $\tau_3 = 200 \div 500$ пс соответствует переходу термализованного Интермедиата А в основное

состояние комплекса PtCl_6^{2-} и в долгоживущие (в пикосекундной временной шкале) продукты фотолиза.

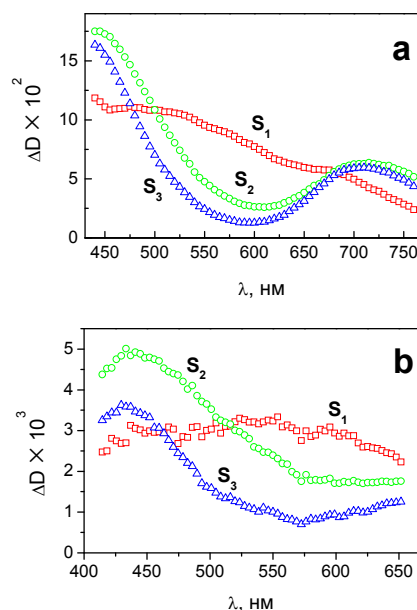


Рисунок 5.14. Дифференциальные спектры интермедиатов (SADS), возникающих в ходе эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии PtCl_6^{2-} в метаноле. Спектры получены обработкой экспериментальных данных по трехэкспоненциальной модели (5.30) и формулам 4.51 – 4.53. **a** - $\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм, концентрация 0.052 М, кювета 1 мм. **b** - $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, концентрация 2.7×10^{-3} М, кювета 1 мм.

Теперь обратимся к анализу SADS для случая возбуждения на длине волны 320 нм (Рис. 5.14b). Как и для случая водных растворов, спектры исходных интермедиатов, соответствующие возбуждению в области переноса заряда и в области d-d полос, (кривые S_1 на Рис. 5.14 a, b), существенно различаются. Возбужденные состояния трансформируются в один и тот же интермедиат А (кривые S_3 на Рис. 5.14a, b), переходящий в продукты реакции. Необходимо отметить почти двукратную разницу времен его гибели (Табл. 5.1) в экспериментах с возбуждением на 405 нм (350 пс) и 320 нм (200 пс). Единственным разумным объяснением этого различия является недостаточная протяженность временного диапазона регистрации промежуточного поглощения, использованного в данной работе. Значение $\tau_3 \approx 200$ пс, определенное в данной работе, следует рассматривать как оценочное.

5.4. Фотофизика PtCl_6^{2-} в водных и спиртовых растворах: идентификация короткоживущих интермедиатов

Для идентификации Интермедиата А необходимо соотнести результаты фемтосекундных экспериментов с данными по наносекундному лазерному импульсному

фотолизу. На Рис. 5.15а приведены спектры Интермедиата А и промежуточных комплексов Pt(III), последовательно возникающих при наносекундном лазерном возбуждении (308 нм) водных растворов PtCl_6^{2-} (см. п. 5.2.1.). Ранее мы обозначили частицу, поглощающую в области 440-450 нм как Интермедиат С, а частицу с максимумом поглощения в области 410 нм и длинным (более одной миллисекунды) временем жизни как Интермедиат D. Эти частицы неоднократно наблюдались в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу PtCl_6^{2-} (см. п. 5.2, а также работы^{119,122}) и импульсному радиолизу PtCl_6^{2-} and PtCl_4^{2-} .¹²⁵⁻¹²⁷

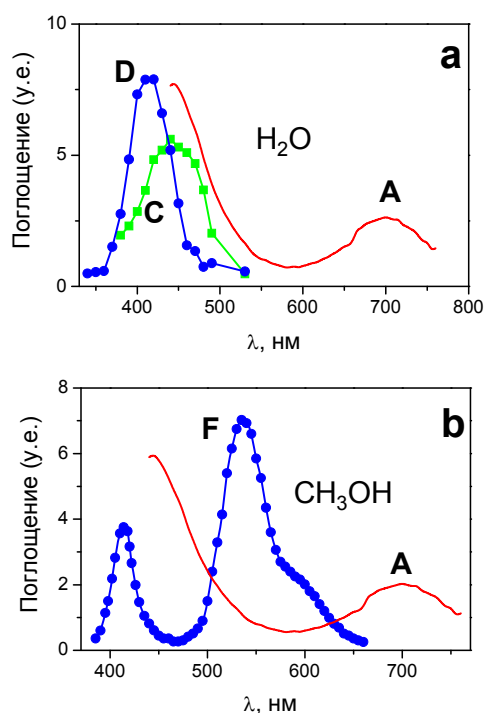


Рисунок 5.15. Спектры промежуточного поглощения, возникающие при фотолизе комплекса PtCl_6^{2-} в воде (а) и метаноле (b). Интермедиат А наблюдается в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии (кривые 3 на Рис. 5.13 и 5.14). Интермедиаты С и D представляют собой комплексы Pt(III), последовательно возникающие при фотолизе водных растворов (Рис. 7). Интермедиат F представляет собой комплекс Pt(III), полученный при лазерном импульсном фотолизе (308 нм, 15 нс, временная задержка 2 мкс).¹³⁶ На осях ординат отложены величины, пропорциональные оптическим плотностям поглощения интермедиатов С, D, F. Амплитуды Интермедиата А нормированы на размер рисунка.

На Рис. 5.15b приведены спектры Интермедиата А, полученного в данной работе, и Интермедиата F, возникающего при наносекундном лазерном импульсном фотолизе комплекса PtCl_6^{2-} в метаноле¹³⁵ (см. обзор литературы). Спектры Интермедиата F, образующегося при фотолизе PtCl_6^{2-} в этаноле и изопропанолe, аналогичны случаю метанольных растворов.¹³⁶ Характеристические параметры интермедиатов (а также

предлагаемый вариант их идентификации) приведены в Табл. 5.2 (водные растворы) и Табл. 5.3 (спиртовые растворы).

Для случая водных растворов выход Интермедиата С, наблюдаемого в экспериментах по наносекундному лазерному импульсному фотолизу (308 нм), линейно зависит от интенсивности лазерного импульса. Следовательно, вклад двухквантовых процессов в фотоаквацию комплекса PtCl_6^{2-} пренебрежимо мал. В спиртовых растворах ситуация иная. Как было показано в работе,¹³⁵ при фотолизе PtCl_6^{2-} в метаноле Интермедиат F образуется как в одноквантовых, так и в двухквантовых процессах.

Таблица 5.2. Промежуточные продукты фотолиза комплекса PtCl_6^{2-} в водных растворах. λ_{max} – положение максимумов полос поглощения, τ_{form} – время образования, τ_{dec} – время гибели.

Интермедиат	λ_{max} , нм	τ_{form}	τ_{dec}	Формула
A	445, 700	600 фс	220 пс	$[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}(\text{C}_{4v})\dots\text{Cl}^*]$ или $(\text{PtCl}_6^{2-})^*$
B	—	< 100 нс	1.2 мкс	$\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}(\text{D}_{3h})$
C	440-450	1.2 мкс	7 мкс	$\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4\text{X}_2$ (X = OH ⁻ , H ₂ O)
D	410	7 мкс	> 1 мс	$\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_{4-n}\text{X}_n$ (n = 1–3; X = OH ⁻ , H ₂ O)

Таблица 5.3. Промежуточные продукты фотолиза комплекса PtCl_6^{2-} в спиртовых растворах. λ_{max} – положение максимумов полос поглощения, τ_{form} – время образования, τ_{dec} – время гибели.

Интермедиат	λ_{max} , нм	τ_{form}	τ_{dec}	Формула
A	445, 700	700 фс	350 пс	$[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}(\text{C}_{4v})\dots\text{Cl}^*]$ или $(\text{PtCl}_6^{2-})^*$
E	—	< 100 нс	1 мкс	PtCl_6^{3-}
F	414, 450	< 50 нс ^{a,b} 1.2 мкс ^a	2.6 мс ^c	$\text{PtCl}_5^{2-}(\text{C}_{4v})$

^a по данным¹³⁵

^b образуется в двухквантовом процессе¹³⁵

^c по данным¹²⁴

Для правильной идентификации интермедиатов, наблюдаемых при фотолизе водных и спиртовых растворов комплекса PtCl_6^{2-} , следует принять во внимание следующие экспериментальные факты:

1. В воде и спиртах первоначально образуется одна и та же частица - Интермедиат А.
2. Долгоживущие (в масштабе времен сверхбыстрых кинетических экспериментов) интермедиаты Pt(III), образующиеся в водных и спиртовых растворах, различны.
3. Исчезновение короткоживущих Интермедиатов А (как в воде так и в спиртах) в пикосекундном временном диапазоне не приводит к образованию интермедиатов С и F, наблюдающихся в микросекундном временном диапазоне. Из кинетических данных очевидно, что Интермедиат А должен трансформироваться в Интермедиаты В (в водных растворах) или Е (в спиртовых растворах), которые являются предшественниками Интермедиатов С и F. Интермедиаты В и Е не имеют заметного

поглощения в ближнем УФ и видимом спектральных диапазонах.

4. Следует объяснить низкий ($\sim 10\%^{119,28}$, см. п. 5.2) относительный выход интермедиатов Pt(III) в водных растворах.

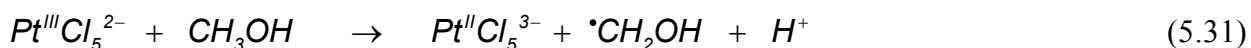
5. Интермедиат F в спиртовых растворах может образовываться как термически так и фотохимически.

6. Отнесение интермедиатов не должно противоречить квантово-химическим расчетам, проведенным Гурсо с сотр. методом $X_\alpha^{122,114,112,115}$ (см. п. 2.5.2 Обзора литературы). Из расчетов следует возможность существования большого количества интермедиатов Pt(III), отличающихся как по составу, так и геометрически.

Рассмотрим различные возможности отнесения Интермедиата А.

(i) Допустим, что Интермедиат А представляет собой комплекс $Pt^{IV}Cl_5^-$, аналогично описанию фотолиза комплекса $PtBr_6^{2-}$, предложенному Тарновским с сотр.^{140,149}. Эту возможность следует отвергнуть ввиду невозможности обеспечить образование долгоживущих интермедиатов трехвалентной платины в водных растворах.

(ii) Согласно Гурсо с сотр.,¹¹⁴ Интермедиат А представляет собой комплекс $Pt^{III}Cl_5^{2-}$ (C_{4v}). В этом случае, однако, представляется затруднительным объяснить, чем обусловлена разница между водными и спиртовыми растворами. Это различие определяется возможностью переноса электрона с молекулы спирта на комплекс платины, например, в реакции



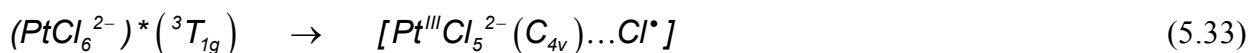
В реакции (5.31) конечный продукт – комплекс Pt(II) – образуется без участия долгоживущего интермедиата Pt(III). Поэтому не представляется возможным дать удовлетворительную интерпретацию Интермедиату F. По этой причине мы отвергаем интерпретацию Гурсо с сотр.

(iii) Предположение о том, что Интермедиат представляет собой какое-то возбужденное состояние исходного комплекса $(PtCl_6^{2-})^*$ обсуждалось в работе.¹¹⁵ Авторы работы¹¹⁵ показали, что существование возбужденного состояния со столь большим временем жизни весьма маловероятно, однако не может быть полностью отвергнуто.

(iv) Весь массив экспериментальных данных и квантово-химических расчетов можно удовлетворительно объяснить, предположив, что Интермедиат А представляет собой первичную Адамсоновскую радикальную пару $[Pt^{III}Cl_5^{2-} \dots Cl^\bullet]$. Согласно расчетам,¹¹² комплекс $PtCl_5^{2-}$ со структурой квадратной пирамиды (C_{4v}) обеспечивает наличие двухполосного поглощения в видимой области спектра. Степень влияния

осевого атома хлора на спектральные свойства зависит от длины связи $Pt^{III}-Cl^{\bullet}$. В случае значительного удлинения этой связи влияние атома хлора на спектр будет слабым.

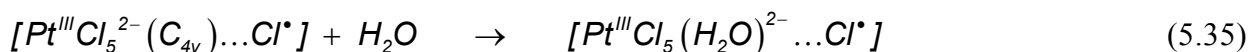
Итак, мы предполагаем, что первичный процесс при фотолизе (405 нм) комплекса $PtCl_6^{2-}$ в воде и спиртах один и тот же, и его результатом является образование Интермедиата А.



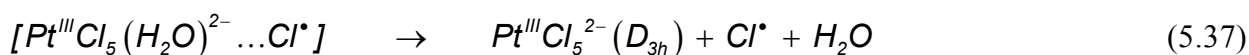
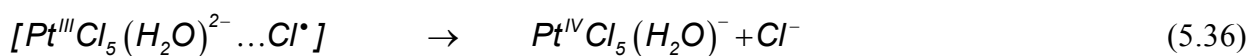
Интермедиат А (первичная радикальная пара)

Образовавшаяся в водном растворе первичная радикальная пара участвует в параллельных процессах: релаксирует в основное состояние комплекса $PtCl_6^{2-}$ (5.34) и образует вторичную радикальную пару (5.35). Обратный перенос электрона во вторичной радикальной паре (5.36) приводит к фотоакватации. Диссоциация вторичной радикальной пары (5.37) приводит к образованию комплекса $Pt^{III}Cl_5^{2-}$ со структурой тригональной бипирамиды (D_{3h}). Для комплекса $Pt^{III}Cl_5^{2-}(D_{3h})$, согласно расчетам,¹¹³ должно наблюдаться только поглощение в УФ-области спектра, которое не могло быть зарегистрировано в описываемых экспериментах. Таким образом, комплекс $Pt^{III}Cl_5^{2-}(D_{3h})$ является идеальным кандидатом на роль «невидимого» Интермедиата В. Далее последовательные реакции Интермедиата В приводят к образованию Интермедиатов С и D, поглощающих в видимой области спектра.

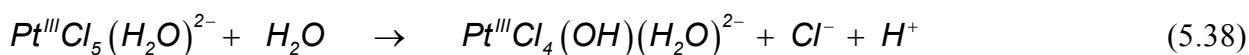
Наш вариант идентификации интермедиатов для водных растворов $PtCl_6^{2-}$ представлен в Табл. 5.2. Отметим, что уравнениями 5.38, 5.39 представлен один из возможных вариантов структуры Интермедиатов С и D: $[Pt^{III}Cl_4(OH)(H_2O)^{2-}]$ и $[Pt^{III}Cl_3(OH)^-]$. Общий вид структуры этих интермедиатов, согласующийся с расчетами,¹¹⁵ приведен в Табл. 5.2.



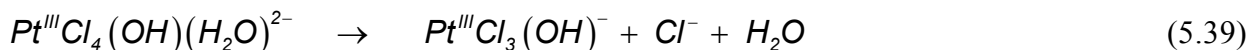
Вторичная радикальная пара



Интермедиат В



Интермедиат С

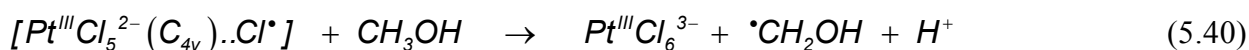


Интермедиат D

Отношение констант скорости реакций (5.34) и (5.35) определяет первичный квантовый выход фотолиза. Отношение констант скорости реакций (5.36) и (5.37) определяет относительный выход интермедиатов Pt(III). Долгоживущий интермедиат Pt(III) (Интермедиат D) может инициировать цепной процесс фотоаквации, аналогично механизму (5.21-5.24).

При фотолизе комплекса $PtCl_6^{2-}$ в спиртовых растворах Интермедиат А, образовавшийся в реакции 5.33, может окислять молекулу спирта, расположенную во второй координационной сфере катиона платины. В результате этого процесса образуется комплекс $PtCl_6^{3-}$. Механизм реакций (для случая метанола) представлен реакциями (5.33 - 5.34) и (5.40 - 5.46) (заметим, что реакции 5.41, 5.42 протекают в условиях фотолиза излучением эксимерного XeCl лазера¹⁴¹).

Реакция между первичной радикальной парой (Интермедиат А) и молекулой растворителя приводит к образованию комплекса Pt(III) - $PtCl_6^{3-}$. Опуская реакции, проходящие в фемто- и пикосекундном временных диапазонах, образование $PtCl_6^{3-}$ можно рассматривать как перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс¹³⁵⁻¹³⁷



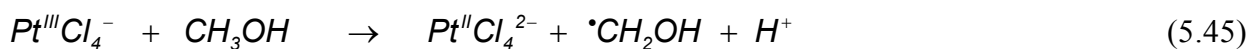
Интермедиат E



Интермедиат F (фотохимическое образование)



Интермедиат F (термическое образование)



Комплекс PtCl_6^{3-} с искажением от симметрии октаэдра до симметрии D_{4h} (с довольно значительным удлинением аксиальных связей $\text{Pt}-\text{Cl}$), согласно расчетам,¹¹² должен иметь в электронном спектре поглощения полосу в области 308 нм. В видимой области спектра этот интермедиат поглощать не должен. Таким образом, PtCl_6^{3-} (D_{4h}) может рассматриваться как «невидимый» Интермедиат Е. Фотохимическая (при возбуждении в области 308 нм, Уравнение 5.42) и термическая (5.43) реакции этого комплекса обеспечивают два пути образования комплекса PtCl_5^{2-} (Интермедиата F).^{134,136} Согласно расчетам Гурсо с сотр.,¹¹² комплекс PtCl_5^{2-} с симметрией C_{4v} при существенном удлинении аксиальной связи $\text{Pt}-\text{Cl}$ должен иметь две полосы переноса заряда в видимой области спектра, что соответствует спектру Интермедиата (Рис. 5.15b). Отнесение интермедиатов для случая фотолиза PtCl_6^{2-} в спиртах приведено в Табл. 5.3. Конечным продуктом фотолиза является комплекс двухвалентной платины – PtCl_4^{2-} .^{124,134,135}

Необходимо отметить, что идентификация промежуточных соединений Pt(III) проведена на основе квантово-химических расчетов группы Гурсо с сотр. (см. п. 2.5.2 обзора литературы), выполненных в 80-е годы прошлого века методом X_α . С того времени квантовая химия прошла большой путь. Представляет большой интерес рассчитать структуры и ЭСП комплексов Pt(III) современными методами, включая не проводившиеся ранее расчеты для Адамсоновских радикальных пар. Совпадение результатов таких расчетов с экспериментально полученными спектральными характеристиками интермедиатов Pt(III) стало бы решающим аргументом в пользу предложенного механизма фотолиза.

Выводы по разделу 5.4.

1. Предложенная интерпретация состава промежуточных продуктов фотолиза комплекса PtCl_6^{2-} в водных и спиртовых растворах позволяет объяснить в рамках единого механизма данные сверхбыстрой кинетической спектроскопии, наносекундного лазерного импульсного фотолиза, стационарного фотолиза и квантово-химических расчетов.
2. Для окончательного подтверждения предложенного механизма фотолиза представляется существенным проведение квантово-химических расчетов структур и ЭСП комплексов Pt(III) с применением современных методов.

5.5. О причинах различия фотохимических свойств изоэлектронных комплексов $PtCl_6^{2-}$ и $PtBr_6^{2-}$

Возможно, наиболее интригующим вопросом в фотохимии гексагалогенидных комплексов платины(IV) является большое различие фотохимических свойств хлоридного и бромидного комплексов. Анионы $PtCl_6^{2-}$ и $PtBr_6^{2-}$ являются комплексами сильного поля с электронной конфигурацией $5d^6$, их ЭСП фактически отличаются только сдвигом полос поглощения бромидного комплекса в видимую область.^{3,148} В водных растворах оба комплекса подвергаются фотоаквации с образованием (на первой стадии) комплексов $PtCl_5(H_2O)^-$ и $PtBr_5(H_2O)^-$. Однако квантовые выходы фотоаквации при изменении параметров процесса ведут себя совершенно по-разному. Для комплекса $PtBr_6^{2-}$ квантовый выход равен 0.4 и не зависит от длины волны и интенсивности возбуждающего света, что свидетельствует о реализации гетеролитического механизма разрыва связи Pt-Br. Фотохимия комплекса $PtCl_6^{2-}$ в водных растворах в значительной степени определяется гомолитическим разрывом связи Pt-Cl и цепными процессами.

Комментируя различие механизмов фотоаквации комплексов $PtCl_6^{2-}$ и $PtBr_6^{2-}$, Форд с сотр.¹⁴⁸ предположили, что оно обусловлено разницей констант скорости реакций между комплексами Pt(III) и Pt(IV), ответственными за развитие цепи. Однако в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу $PtBr_6^{2-}$ промежуточное поглощение, принадлежащее Pt(III), вообще не было обнаружено (см. п. 4.1.3) – в фотохимии комплекса $PtBr_6^{2-}$ нет цепных процессов.

Резюмируя данные по фотохимии водных растворов комплексов $PtBr_6^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$, можно констатировать, что различие их фотохимического поведения обусловлено разной природой первичных продуктов фотолиза. Для бромидного комплекса таковым является ионная пара $\{^3Pt^{IV}Br_5^- + Br^-\}_{cage}$, и катион платины все время остается в четырехвалентном состоянии. Для хлоридного комплекса первичным продуктом фотолиза является интермедиат А - частица, в которой катион платины находится в трехвалентном состоянии, предположительно, первичная Адамсоновская радикальная пара $[Pt^{III}Cl_5^{2-}(C_{4v})...Cl^*]$. Образование короткоживущего интермедиата А является отправной точкой процессов последовательного образования более долгоживущих комплексов Pt(III) – интермедиатов В, С, D.

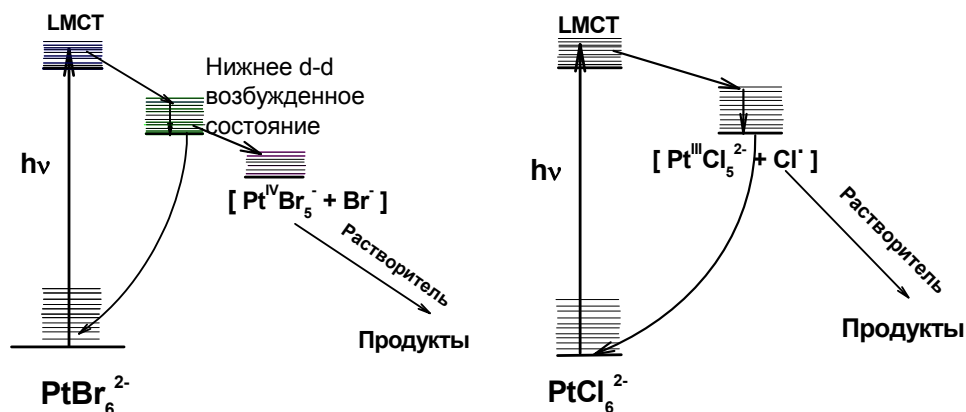


Рисунок 5.16. Общий вид диаграмм Яблонского для фотолиза комплексов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} в воде и метаноле.

Механизмы фотолиза PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} представлены схемой Рис. 5.16, которую можно рассматривать как иллюстрацию фотопроцессов для этих двух комплексов.

5.6. Фотохимия комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в ацетонитриле

Мы уже неоднократно видели, что фотохимия комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ зависит от растворителя. Окружение (преимущественно растворитель) определяет, будет ли возбужденный светом комплекс вступать в реакции обмена лигандов, или восстанавливаться/окисляться, или эти реакции будут протекать параллельно. В единственной работе по фотохимии $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в CH_3CN ¹²³ утверждалось, что происходит цепная фотосольватация с образованием продукта $[\text{PtCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})]^-$ (см. п. 2.5.5 Обзора литературы). Нашей целью было исследование механизма реакции импульсными методами.

5.6.1. ЭСП $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в ацетонитриле и стационарный фотолиз

ЭСП комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в ацетонитриле представлен на Рис. 5.17 (кривая 1). Максимум полосы переноса заряда, соответствующей переходам с π -орбиталей лигандов на центральный катион, находится на 270 нм; по сравнению со случаем водных растворов¹⁰⁹ полоса сдвинута на 8 нм в красную область. Полученное нами значение максимального коэффициента экстинкции ($23700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) хорошо согласуется с литературным значением для водных растворов $23600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.⁷⁶ Плато в области 355 нм и малоинтенсивные полосы в области 455 нм относятся к d-d переходам.

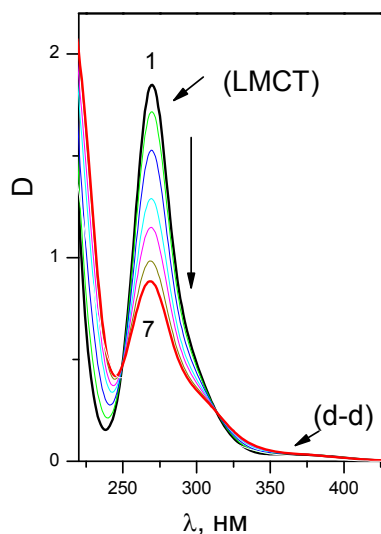


Рисунок 5.17. Изменения ЭСП комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (кювета 1 см, начальная концентрация 7.8×10^{-5} М, воздушно-насыщенный раствор) в ацетонитриле в результате облучения светом с длиной волны 286 нм. Кривые 1-7 соответствуют 0; 2; 5; 7; 10; 21; 47 с облучения.

Изменения ЭСП, вызванные облучением $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в ацетонитриле в области 286 нм (XeBr эксилампа), приведены на Рис. 5.17. Сохранение двух изобестических точек (249 и 313 нм) свидетельствует об образовании единственного поглощающего продукта. Количественное выделение хлорид-ионов в ходе фотолиза¹²³ указывает на протекание реакции фотосольватации. Изменения ЭСП при фотолизе излучением четвертой гармоники Nd^{3+} лазера (266 нм) были такими же, как и при облучении малоинтенсивной эксилампой; следовательно, путь реакции не зависит от интенсивности возбуждающего света. Влияния растворенного кислорода на скорость фотолиза не наблюдалось.

Согласно¹²³ фотосольватация $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в ацетонитриле является цепным фотохимическим процессом.

5.6.2. Лазерный импульсный фотолиз

Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу показали образование промежуточного поглощения в видимой области, имеющего сложное кинетическое поведение. Кинетические кривые в диапазоне времен от десятков микросекунд до десятков миллисекунд показаны на Рис. 5.18. Для ясности показаны кинетические кривые для трех временных диапазонов. Характерное время образования промежуточного поглощения было заведомо меньше временного разрешения экспериментальной установки (5 нс). Кинетические кривые аппроксимировали с использованием схемы

реакций, обсуждаемой ниже (результаты аппроксимации представлены на Рис. 5.18 черными линиями).

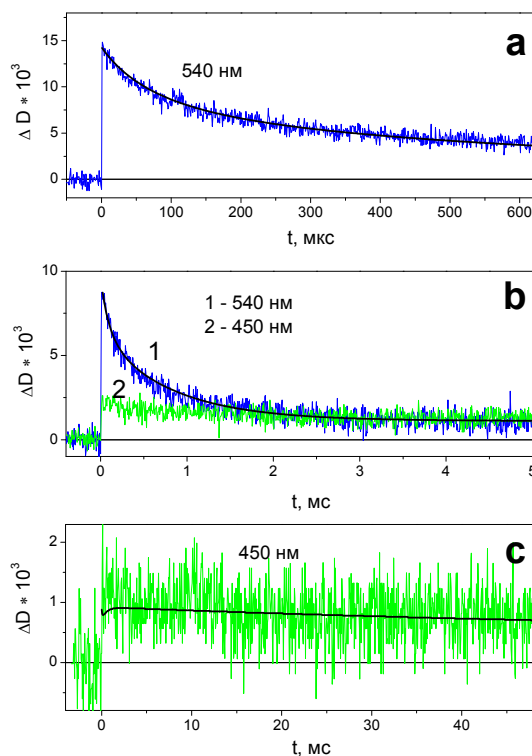


Рисунок 5.18. Лазерный импульсный фотолиз (266 нм, 6 мДж/импульс) PtCl_6^{2-} в CH_3CN (кювета 1 см, начальная концентрация 2.7×10^{-5} М, воздушно-насыщенные растворы). Кинетические кривые в различных временных диапазонах. Экспериментальные кривые (синие и зеленые линии) и результаты их аппроксимации (черные линии) в рамках Механизма В (см. п. 5.9.4 с параметрами: $\epsilon_{540 \text{ nm}}(\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}) = 1200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{450 \text{ nm}}(\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-) = 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $k_{5,60} = 1.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{5,61} = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{5,62} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{5,63} = 5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. **а** – временной диапазон до 600 мкс; $k_{5,59} = 1500 \text{ c}^{-1}$; **б** – временной диапазон до 5 мс, $k_{5,59} = 1500 \text{ c}^{-1}$; **с** – временной диапазон до 50 мс, $k_{5,59} = 1200 \text{ c}^{-1}$.

Временная эволюция спектра промежуточного поглощения показана на Рис. 5.19. Две полосы с максимумами в областях 410 и 540 нм, исчезающие синхронно, были интерпретированы как принадлежащие комплексу $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ со структурой квадратной пирамиды (C_{4v}). Эта идентификация основана на квантово-химических расчетах Гурсо и соавт.¹¹³ (см., как обычно, п. 2.5.2 Обзора литературы). Полосы поглощения, приписанного $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$, трансформируются в менее интенсивное, но уверенно регистрируемое поглощение в области 450 и 620 нм. В свою очередь, это поглощение затухает с характерным временем 0.1 с. Это медленно исчезающее поглощение мы отнесли к другому интермедиату $\text{Pt}(\text{III})$ – комплексу $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$, имеющему плоскую структуру. Интерпретация также основана на расчетах Гурсо и соавт.¹¹³ Как будет показано ниже, этот последний интермедиат играет роль носителя цепи в процессе цепной фотосольватации $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$.

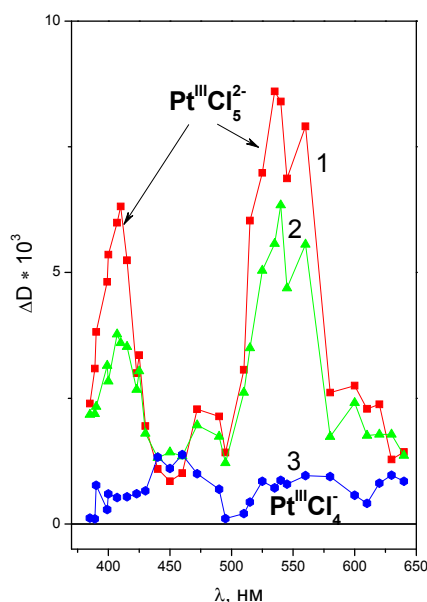


Рисунок 5.19. Лазерный импульсный фотолиз (266 нм, 6 мДж/импульс) PtCl_6^{2-} в CH_3CN (кювета 1 см, начальная концентрация 2.7×10^{-5} М, воздушно-насыщенные растворы), временная шкала 6 мс. Спектры промежуточного поглощения. Кривые 1-3 соответствуют временным задержкам 0; 0.13 и 6 мс после лазерного импульса.

Для оценки коэффициентов молярного поглощения интермедиатов и квантовых выходов их образования мы обрабатывали зависимость начального поглощения $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ от энергии лазерного импульса по методике, предложенной в работе.⁴³⁷ Снимались кинетические кривые изменения промежуточного поглощения (в максимуме полосы $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$) при разных значениях энергии возбуждающего лазерного импульса. Зависимость начального поглощения $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ от энергии возбуждения приведена на Рис. 5.20а. Эта зависимость при линейна низких энергиях, но при более высоких энергиях имеет тенденцию к насыщению. Такой тип зависимости характерен для одноквантовых процессов. Следуя работе,⁴³⁷ мы аппроксимировали экспериментальную кривую с помощью функции (5.47):

$$\Delta D = a(1 - e^{-bh}) \quad (5.47)$$

где ΔD - промежуточное поглощение на длине волны регистрации, h – световой поток на единицу площади образца (число квантов / ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)).

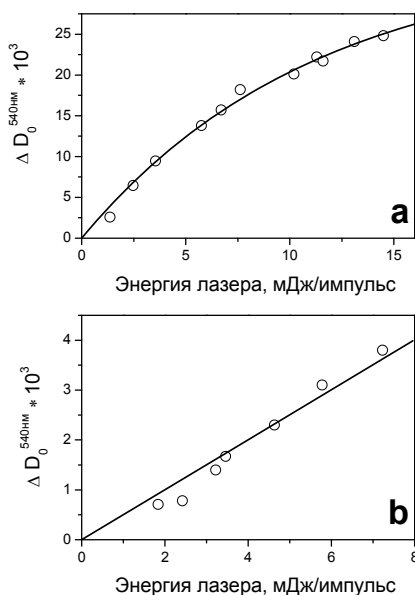


Рисунок 5.20. Зависимость начального поглощения интермедиата $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ (540 нм), возникшего в результате лазерного импульсного фотолиза (266 нм) комплекса PtCl_6^{2-} в CH_3CN , от энергии лазерного импульса. Кювета 1 см, диаметр облученного пятна на образце 2 мм. **а** – начальная концентрация 2.7×10^{-5} М (поглощение на 266 нм равно 0.61). Экспериментальные точки и их аппроксимация Уравнением 5.47. **б** – начальная концентрация 4.4×10^{-6} М (поглощение на 266 нм равно 0.1). Экспериментальные точки и линейная аппроксимация.

Зависимость с насыщением (Рис. 5.20а) можно объяснить двумя факторами. Во-первых, можно предположить, что промежуточный продукт поглощает свет на длине волны возбуждения (266 нм), причем характерное время его образования мало по сравнению с длительностью лазерного импульса (5 нс). В этом случае новый продукт обязан конкурировать за кванты света с исходным комплексом PtCl_6^{2-} , и это должно приводить к насыщению зависимости интенсивности промежуточного поглощения от энергии возбуждения. В нашем случае, однако, интермедиат не имеет заметного поглощения при $\lambda < 370$ нм, и такое объяснение насыщения исключено.

Другим объяснением насыщения является ограниченное количество исходного вещества по сравнению с количеством квантов падающего на образец света. Если все поглотившие фотон комплексы PtCl_6^{2-} превратятся в продукты реакции, дальнейшее увеличение количества падающих квантов не приведет к росту промежуточного поглощения. Поэтому параметр a в уравнении (5.47) позволяет оценить коэффициент экстинкции интермедиата ε_{int} :

$$a = \varepsilon_{\text{int}} c_0 l \quad (5.48)$$

где c_0 - концентрация исходного комплекса, l - длина оптического пути.

Справедливость уравнения (5.48) не зависит от концентрации исходного соединения. Кроме того, как показано в работе,⁴³⁷ если доля поглощенного света на длине волны возбуждения D_{ex} мала, то можно вычислить квантовый выход образования промежуточного продукта. В этом случае при малой энергии возбуждающего импульса (малость определяется условием $bh \ll 1$, что соответствует линейной области зависимости Рис. 5.20а) параметр b пропорционален квантовому выходу:

$$b = \varphi \sigma_{ex} \quad (5.49)$$

где σ_{ex} - сечение поглощения (в см^3) исходного соединения на длине волны возбуждения. Сечение связано с коэффициентом экстинкции формулой⁴³⁷

$$\sigma_{ex} = 3.82 \times 10^{-21} \varepsilon_{ex} \quad (5.50)$$

где ε_{ex} - коэффициент молярного поглощения исходного соединения на длине волны возбуждения ($\text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$). В эксперименте, результаты которого показаны на Рис. 5.20а, значение D_{ex} было выбрано достаточно большим, чтобы наблюдать тенденцию к насыщению, поэтому вычисление квантового выхода по формуле (5.49) заведомо не дало бы верного результата. Поэтому для вычисления квантового выхода были проведены эксперименты с малой концентрацией исходного комплекса (Рис. 5.20b). В этом случае насыщение не достигается, а тангенс зависимости (линейной) амплитуды промежуточного поглощения от энергии лазерного импульса позволяет вычислить квантовый выход. Комбинируя уравнения (5.47) при условии $bh \ll 1$ с формулами 5.48 и 5.49, имеем

$$\Delta D = a \sigma_{ex} \varphi h \quad (5.51)$$

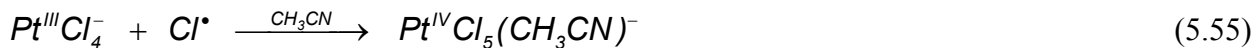
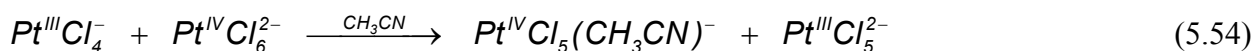
Используя уравнение (5.47) для аппроксимации кривой Рис. 5.20а и уравнение (5.51) для аппроксимации линейной зависимости Рис. 5.20b, мы рассчитали значения коэффициента экстинкции интермедиата $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ на длине волны 540 нм и квантовый выход его образования при возбуждении на 266 нм. Полученные значения равны $\varepsilon_{int}^{540\text{nm}} = (1200 \pm 200) \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\varphi^{266\text{nm}} = (0.028 \pm 0.04)$. Следует отметить, что коэффициент экстинкции $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ в метаноле, представленный в работе,¹³⁵ составлял $3000 \pm 600 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ на длине волны 535 нм. Таким образом, коэффициент молярного поглощения интермедиата зависит от растворителя; это свидетельствует о сильном взаимодействии между катионом $\text{Pt}(\text{III})$ и молекулой растворителя. Квантовый выход первичного процесса мал (несмотря на цепной характер фотосольватации).

Наконец, используя Рис. 5.19, можно оценить коэффициент экстинкции второго интермедиата - комплекса $Pt^{III}Cl_4^-$ (в области 440 – 460) нм величиной $200 \pm 50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

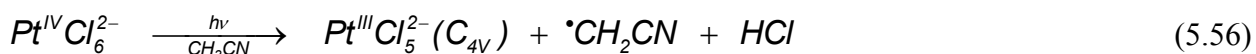
5.6.3. Первичный фотохимический процесс: внутрисферный или внешнесферный перенос электрона?

Цепной характер фотосольватации и образование в ходе фотолиза интермедиатов $Pt(III)$ однозначно свидетельствуют о том, что в процессе фотолиза участвует перенос электрона. При этом имеются две возможности – внутрисферный перенос электрона с хлорид-иона на катион $Pt(IV)^{129}$ (см. п. 2.5.5. Обзора литературы) и внешнесферный перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс, подобно случаю фотовосстановления $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ в простых спиртах¹³⁴⁻¹³⁶ (см. п. 2.5.5 Обзора литературы). В первом случае первичные процессы соответствуют Механизму А:¹²³ (для удобства восприятия повторим здесь механизм, приведенный в п. 2.5.5).

Механизм А



Для внешнесферного переноса электрона первичный процесс может быть представлен уравнением (5.56) (далее мы увидим, что в нем опущены сверхбыстрые стадии):



Поскольку различие между механизмами, основанными на внутрисферном и внешнесферном переносе электрона, заключается в выходе атома хлора в объем растворителя, существует экспериментальная возможность определить, какой именно механизм реализуется. Для этого были проведены эксперименты по лазерному импульсному фотолизу $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ в присутствии свободных хлорид-ионов. Реакция между атомом хлора и Cl^- (5.56) является диффузионно-контролируемой⁴³⁰



Оценив ее константу скорости величиной $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, получаем, что при концентрации $Cl^- \sim 10^{-3} \text{ M}$ характерное время образования дигалогидного анион-радикала $Cl_2^{\bullet-}$ составляет

около 100 нс. Если реакция (5.52) является первичным процессом, можно было бы ожидать, что в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу сразу после лазерного импульса будет наблюдаться характерное поглощение $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Эта частица в водных растворах имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом на 350 нм с коэффициентом молярного поглощения $9600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.⁴³⁸

Однако при проведении экспериментов в апротонных растворителях типа ацетонитрила следует принять во внимание особенности диссоциации солей. Ясно, что для соли, например, LiCl, константы скорости реакций могут сильно отличаться от значений для свободного аниона. Известно, что для галогенидов щелочных металлов в ацетонитриле характерны достаточно высокие константы ассоциации.⁴³⁹ В результате даже при миллимолярных концентрациях соли молекулярная форма может быть преобладающей в растворе. Растворимость LiCl в ацетонитриле составляет 0.0257 г/л при 23 °С.⁴⁴⁰ Константа ассоциации пары $\text{Li}^+ - \text{Cl}^-$ при комнатной температуре равна 2915 M^{-1} .⁴⁴¹ Вычисленная концентрация свободных анионов Cl^- в CH_3CN в зависимости от начальной концентрации соли LiCl показана на Рис. 5.21 (кривая 1). При 0.01 М LiCl концентрация свободных ионов хлора составляет $1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$. Для случая соли NEt_4Cl константа ассоциации в ацетонитриле на два порядка меньше - 14 M^{-1} .⁴⁴² Для 0.01 М NEt_4Cl содержание свободных хлорид-анионов в растворе составляет около 88% (кривая 2 на Рис. 5.21). В наших экспериментах в качестве источников хлорид-ионов использовались как LiCl, так и NEt_4Cl .

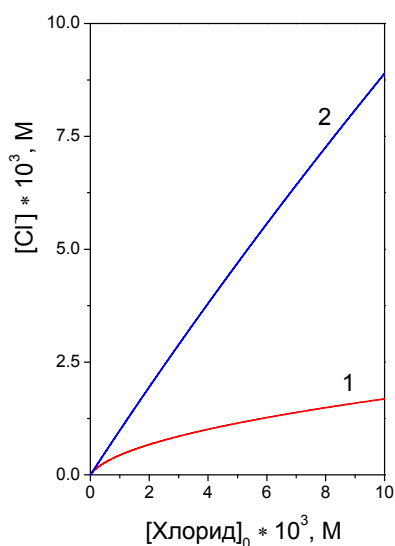


Рисунок 5.21. Концентрация свободных анионов Cl^- в растворах LiCl (1) и NEt_4Cl (2) в CH_3CN в зависимости от начальной концентрации солей. Расчет с использованием констант ассоциации 2915^{264} и 14 M^{-1} ⁴⁷³ для LiCl и NEt_4Cl соответственно.

Если первичным фотохимическим процессом является реакция (5.52), то фотолиз $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в присутствии 0.01 М как NEt_4Cl , так и LiCl должен приводить к полной конверсии атомов хлора в дигалоидные анион-радикалы $\text{Cl}_2^{\cdot-}$; реакция во временной шкале эксперимента по лазерному импульсному фотолизу должна протекать мгновенно. В соответствии с отношением максимальных молярных коэффициентов поглощения $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ и $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ начальное поглощение $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ на длине волны 350 нм должно быть в три раза больше, чем начальное поглощение $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ на длине волны 540 нм. Однако в наших экспериментах образование дигалоидных анион-радикалов вообще не наблюдалось. Таким образом, механизм цепной фотосольватации, начинающийся с выхода атома хлора в объем раствора (5.52) может быть исключен.

Единственной оставшейся возможностью объяснить образование $\text{Pt}(\text{III})$ является внешнесферный перенос электрона с молекулы растворителя по реакции (5.56), как и в случае спиртовых растворов, описанном в Обзоре литературы (п. 2.5.5). Тогда возникает вопрос о возможности регистрации свободных радикалов растворителя - цианометильного радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$, и (или) продукта его реакции с кислородом – пероксидного радикала $\cdot\text{OOCCH}_2\text{CN}$. Оба этих радикала поглощают свет в диапазоне длин волн 220-300 нм.^{443,444} Молярные коэффициенты поглощения в максимумах их спектров (230 нм) оценивались величинами 1000 и 2200 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ для $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ и $\cdot\text{OOCCH}_2\text{CN}$ соответственно.⁴⁴⁴ Эти радикалы не могут быть обнаружены в наших экспериментах по лазерному импульсному фотолизу по двум причинам: а). зондирующий свет в области длин волн короче 250 нм практически отсутствует; б). все комплексы $\text{Pt}(\text{IV})$ – исходный и продукты - имеют большое поглощение в этом спектральном диапазоне, экранируя более слабое поглощение радикалов.

Другая принципиальная возможность регистрации радикалов состоит в проведении экспериментов по стационарному фотолизу в замороженных матрицах при 77 К с ЭПР-регистрацией. Однако этот эксперимент вряд можно провести корректно, поскольку ацетонитрил не является стеклющимся растворителем. Таким образом, наши данные о первичном процессе (5.56) являются косвенными, но предложенный механизм реакции согласуется со всеми полученными данными.

Следует отметить, что в перспективе можно надеяться получить прямые доказательства предлагаемого механизма фотолиза из экспериментов по времяразрешенному ЭПР. Радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ регистрировались этим методом при фотолизе перекиси дибензоила в ацетонитриле.⁴⁴⁵

5.6.4. Цепная фотосольватация $PtCl_6^{2-}$ в CH_3CN

После образования первичного комплекса $Pt(III)$ в реакции (5.56) можно ожидать развития цепного процесса фотосольватации согласно реакциям (5.53-5.55).¹²³ Для количественного изучения механизма фотосольватации мы измерили квантовые выходы исчезновения $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$, проводя фотолиз излучением четвертой гармоники Nd^{3+} лазера (266 нм, длительность импульса 5-6 нс) в тех же условиях, что и в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу. Квантовые выходы вычислялись в предположении, что сольватированный комплекс $Pt^{IV}Cl_5(CH_3CN)^-$ является единственным продуктом реакции (что подтверждается сохранением изобестических точек, Рис. 5.17). Его коэффициент экстинкции на длине волны 270 нм (т.е. в максимуме поглощения $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$) был принят равным коэффициенту экстинкции комплекса $Pt^{IV}Cl_5(H_2O)^-$ ($12500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ⁷⁶).

Зависимости квантовых выходов фотосольватации от начальной концентрации $[PtCl_6^{2-}]_0$ и обратного квадратного корня из энергии лазерного импульса ($E^{-1/2}$) показаны на Рис. 5.22 (значения ошибки определения квантового выхода при малых значениях энергии лазера (Рис. 5.22b) довольно велики). Зависимости квантового выхода фотосольватации от начальной концентрации комплекса $[PtCl_6^{2-}]_0$ (Рис 5.22a) и от $E^{-1/2}$ (Рис 5.22b) близки к результатам, полученным в случае лампового стационарного фотолиза.¹²³ Обе зависимости характерны для цепных фото процессов. Линейный рост квантового выхода с увеличением $[PtCl_6^{2-}]_0$ соответствует продолжению цепи в реакции интермедиата с исходным комплексом, а обратная пропорциональность квадратному корню из энергии лазерного импульса (по сути – квадратному корню из интенсивности света) определяется гибелью переносчика цепи в реакциях второго порядка.

В эксперименте по стационарному (ламповому) фотолизу квантовый выход может быть вычислен в приближении квазистационарности концентраций интермедиатов: комплекса $Pt(III)$ и атома хлора. В рамках Механизма А получается формула

$$\phi_{\lambda} = \phi_{\lambda}^0 \left(1 + \frac{k_{5.54} c_{[PtCl_6^{2-}]} I_{\lambda}}{\sqrt{k_{5.55} \phi_{\lambda}^0 I_{\lambda}}} \right) \quad (5.58)$$

где ϕ_{λ} - экспериментальный квантовый образования продукта фотосольватации на длине волны возбуждающего света λ , ϕ_{λ}^0 - первичный квантовый выход образования $Pt(III)$ в реакции (5.52), $c_{[PtCl_6^{2-}]}$ - исходная концентрация комплекса, I_{λ} - концентрация квантов возбуждающего света, поглощенного в образце (Эйнштейн/(с·л)), $k_{5.54}$ и $k_{5.55}$ – константы скорости реакций продолжения и гибели цепи. Для экспериментов по лазерному фотолизу

метод квазистационарных концентраций, очевидно, неприменим, поэтому зависимости Рис. 5.22 a,b заметно отличаются от линейных.

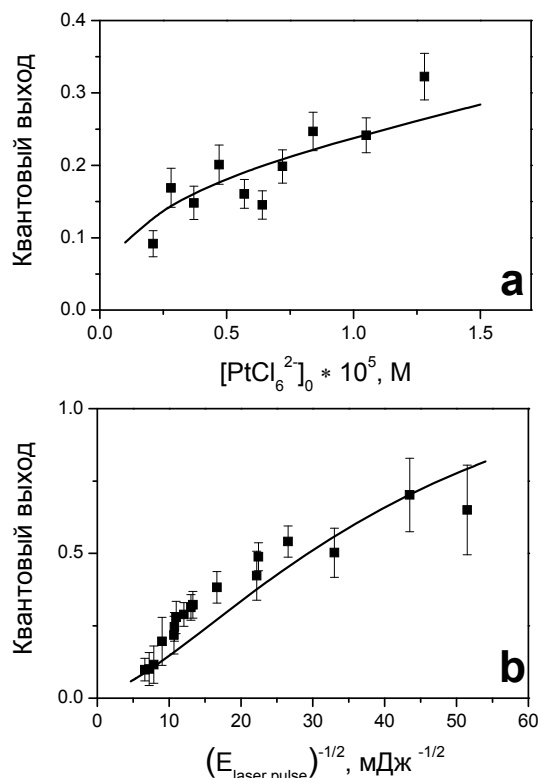
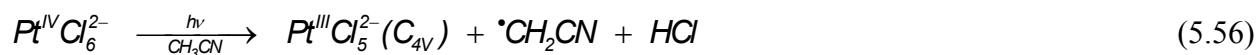


Рисунок 5.22. Зависимости квантового выхода фотосольватации $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в CH_3CN под действием лазерного излучения (266 нм, 1 Гц) от параметров процесса. (а) – зависимость от начальной концентрации $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (при энергии лазера 8 мДж/импульс). (б) – зависимость обратного квадратного корня из энергии лазерного импульса (при начальной концентрации $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ 10^{-5} М). Кювета 1 см, воздушно-насыщенные растворы. Точки – экспериментальные данные, сплошные кривые – результат аппроксимации в рамках Механизма В (см. текст) с константами скорости $k_{5,59} = 1300 \text{ с}^{-1}$, $k_{5,60} = 1.2 \times 10^5 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, $k_{5,61} = 1 \times 10^6 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, $k_{5,62} = 6 \times 10^8 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, $k_{5,63} = 5 \times 10^3 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Квантовый выход образования $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ был принят равным 0.028.

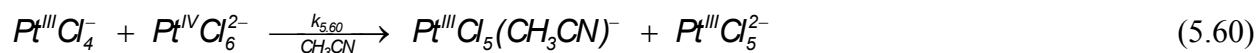
Для описания цепных реакций вместо Механизма А, использованного в работе,¹²³ мы предложили Механизм В. Первичным фотопроцессом в нем является реакция внешнесферного переноса электрона (5.56). Стадия продолжения цепи соответствует Механизму А: переносчиком цепи является комплекс $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$. Обрыв цепи в Механизме В происходит в реакциях (5.61) и (5.62), т.е. реакция имеет второй кинетический порядок, как и в случае Механизма А. Введение реакций с участием цианометильного радикала необходимо для достижения удовлетворительного количественного описания кинетических кривых промежуточного поглощения в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу. Реакция (5.63) описывает все возможные каналы гибели радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$, кроме его реакции с комплексом $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ (реакции с растворенным кислородом и/или диспропорционирование).

Механизм В

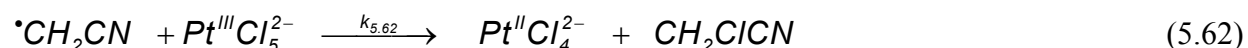
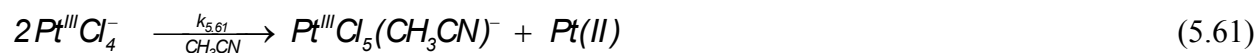
Инициирование цепи



Продолжение цепи



Обрыв цепи:



Реакции интермедиатов Pt(III) с атомом хлора (в частности, реакция 5.55) мы исключили из рассмотрения, поскольку согласно⁴⁴⁶ бимолекулярная константа скорости атомарного хлора с ацетонитрилом в ацетонитриле (5.64) не слишком мала: $2.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. С учетом концентрации ацетонитрила в ацетонитриле (19.2 М), получаем, что время жизни атома хлора, определяемое этой реакцией, составляет 3 нс. Использовать бимолекулярную константу скорости для реакции с растворителем едва ли корректно (обычно в таких случаях используется обратное время жизни в качестве мономолекулярной константы скорости), однако в рамках проведенной оценки это замечание не влияет на вывод о быстрой конвертации атомов хлора в ацетонитриле в цианометильный радикал.

Чтобы сравнить результаты экспериментов по лазерному импульсному фотолизу и стационарному фотолизу, кинетические кривые промежуточного поглощения (Рис. 5.18) и зависимости квантового выхода фотосольватации от $[PtCl_6^{2-}]_0$ и $E^{-1/2}$ (Рис. 5.22) аппроксимировали с использованием одного и того же набора реакционных параметров (констант скорости и коэффициентов молярного поглощения). Кинетические кривые, полученные в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу в разных временных диапазонах (Рис. 5.18), были аппроксимированы набором констант скорости, которые в пределах ошибки не зависели от рассматриваемого временного диапазона. Для аппроксимации были использованы значения коэффициентов экстинкции интермедиатов $Pt^{III}Cl_5^{2-}$ и $Pt^{III}Cl_4^-$, полученные из зависимостей Рис. 5.20, Табл. 5.4. Оптимальные

значения констант скорости, полученные из моделирования кинетических кривых, также представлены в Табл. 5.4.

Таблица 5.4. Молярные коэффициенты поглощения интермедиатов, образующихся при лазерном импульсном фотолизе $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в CH_3CN , и константы скорости реакций с их участием соответствии с Механизмом В.

$\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ $\varepsilon_{540 \text{ нм}},$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ $\varepsilon_{450 \text{ нм}},$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$k_{5,59}, \text{c}^{-1}$	$k_{5,60}, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_{5,61}, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_{5,62}, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_{5,63}, \text{c}^{-1}$
1200 ± 200	200 ± 50	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^3$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^5$	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^6$	$(6.0 \pm 1.0) \times 10^8$	$(5 \pm 1) \times 10^3$

Моделирование зависимостей квантового выхода от начальной концентрации исходного комплекса и энергии возбуждающего лазерного импульса проводилось следующим образом. Для измеренного в эксперименте значения энергии лазерного импульса по уже определенным величинам квантового выхода первичного фотопротекса и молярного коэффициента поглощения $\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}$ ($\varphi^{266 \text{ nm}} = 0.028$; $\varepsilon_{\text{int}}^{540 \text{ nm}} = 1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) рассчитывали начальную концентрацию первичного (т.е. первого наблюдаемого в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу) интермедиата $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}]_0$. После этого численно решалась система дифференциальных уравнений, соответствующих Механизму В, с константами скорости, полученными из моделирования импульсных экспериментов (Табл. 5.4). В результате расчетов определялась конечная концентрация продукта - сольватированного комплекса $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{CN})^-]_{\text{final}}$. Расчетное значение квантового выхода образования продукта фотосольватации получали по формуле

$$\varphi_{\text{calc}} = \varphi_0 \frac{[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{CN})^-]_{\text{final}}}{[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}]_0} \quad (5.65)$$

В рамках описанного подхода удалось получить удовлетворительное согласие экспериментально измеренных и рассчитанных квантовых выходов фотосольватации (Рис. 5.22). Количественное описание экспериментов разного типа с использованием одного и того же набора параметров является аргументом в пользу предложенного механизма фотолиза.

5.6.5. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия

Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии проводились при возбуждении на длине волны 400 нм, длительность лазерных импульсов составляла около 60 фс. Промежуточное поглощение регистрировалось в диапазоне длин волн 440 - 680 нм. Примеры спектров промежуточного поглощения, соответствующих разным временам

задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами, показаны на Рис. 5.23а. В результате обработки спектров получали кинетические кривые, примеры которых приведены на Рис. 5.23b. Из кинетических кривых исключали точки, попадающие в интервал временных задержек $(-500 \text{ фс}) < \tau < (300 \text{ фс})$. На этих временах проявляется когерентный артефакт растворителя, обусловленный когерентным взаимодействием между возбуждающим и зондирующим импульсами в области их пересечения (см. п. 3.3 Методической части). Таким образом, из-за присутствия когерентного артефакта процессы с характерным временем $< 500 \text{ фс}$ были недоступны для анализа.

Далее кинетические кривые аппроксимировались трехэкспоненциальной функцией (5.66) с помощью процедуры глобальной обработки данных (global fit). Двухэкспоненциальная обработка давала значительно худшее согласие с экспериментом.

$$\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-k_1 t} + A_2(\lambda)e^{-k_2 t} + A_3(\lambda)e^{-k_3 t} \quad (5.66)$$

Обработка данных в рамках модели с несколькими экспоненциальными функциями соответствует последовательной трансформации промежуточного поглощения, в нашем случае по пути $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow (\text{основное состояние} + \text{продукты})$. Дифференциальные спектры промежуточного поглощения индивидуальных компонент (SADS), вычисленные по формулам (4.51-4.53), приведены на Рис. 5.24. Характерные времена процессов (т.е. обратные константы скорости в уравнении 5.66) приведены в Табл. 5.5.

Сразу после возбуждения спектр промежуточного поглощения выглядит как широкая полоса, охватывающая всю наблюдаемую спектральную область (440-680 нм, спектр S_A на Рис 5.24). Первый процесс приводит к образованию двух полос поглощения с максимумами на 450 и 660 нм (S_B на рис. 5.24). В результате второго процесса происходит сужение этих полос без существенных изменений их положения и относительных интенсивностей; образуется SADS S_C (Рис. 5.24). Последний наблюдаемый процесс приводит к равномерному уменьшению промежуточного поглощения. Синхронность поведения полос поглощения в области $\lambda \leq 450 \text{ нм}$ и $\lambda \geq 660 \text{ нм}$ свидетельствует о том, что они принадлежат одному и тому же интермедиату.

Спектр S_C визуально совпадает со спектром Интермедиата А – ключевой промежуточной частицы в фотохимии комплекса PtCl_6^{2-} , возникающей при фотолизе в водных и спиртовых растворах (п. 5.6). Мы предполагаем, что Интермедиат А является первичной Адамсоновской радикальной парой $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}(\text{C}_{4v}) \dots \text{Cl}^\bullet]$.

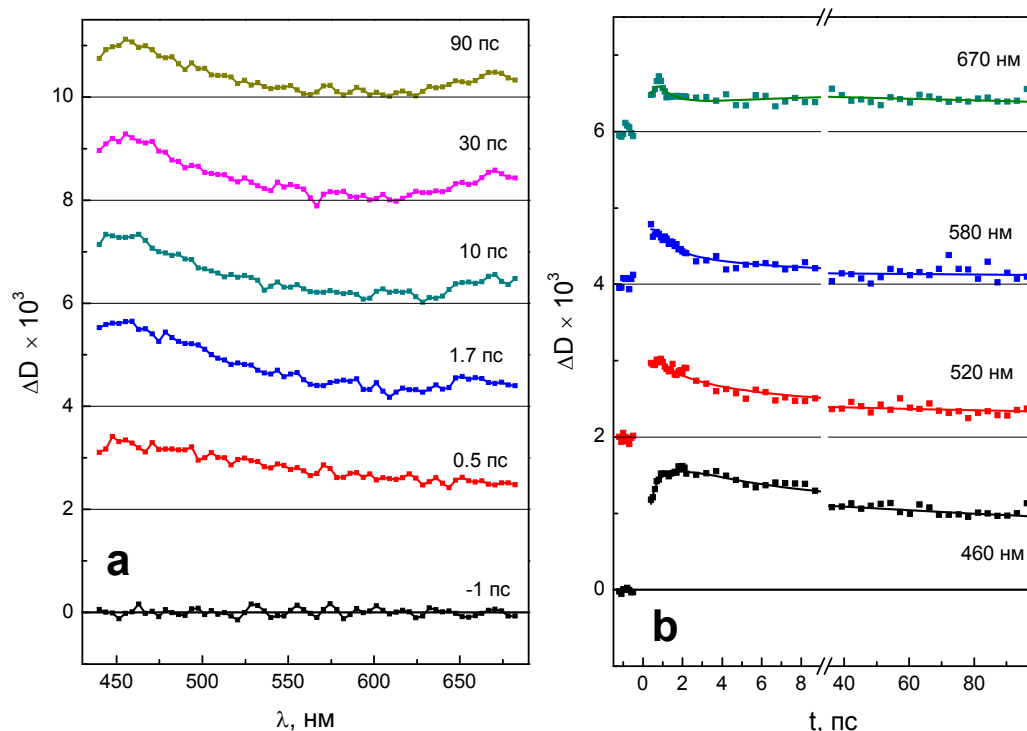


Рисунок 5.23. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм) комплекса PtCl_6^{2-} в CH_3CN (1.85×10^{-3} М, кювета 1 мм). **а** – спектры промежуточного поглощения при различных временах задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами; **б** – экспериментальные кинетические кривые (точки и их 3-экспоненциальная аппроксимация (сплошные линии)).

Основываясь на предположении о том, что ключевой интермедиат является первичной Адамсоновской радикальной парой, мы предложили интерпретацию сверхбыстрой эволюции промежуточного поглощения. Механизм представлен схемой (5.67 – 5.71). Для первых стадий он совпадает с рассмотренным ранее для случая фотолиза PtCl_6^{2-} в простых спиртах (отметим, однако, что после завершения сверхбыстрых процессов дальнейшие события в спиртах и ацетонитриле происходят совершенно по-разному).

Таблица 5.5. Характеристические времена процессов, наблюдаемых после фотовозбуждения (400 нм, 60 фс) $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в CH_3CN .

Реакция	Характерное время, пс
5.68	0.8 ± 0.6
5.69	4.4 ± 1.9
5.70	370 ± 160

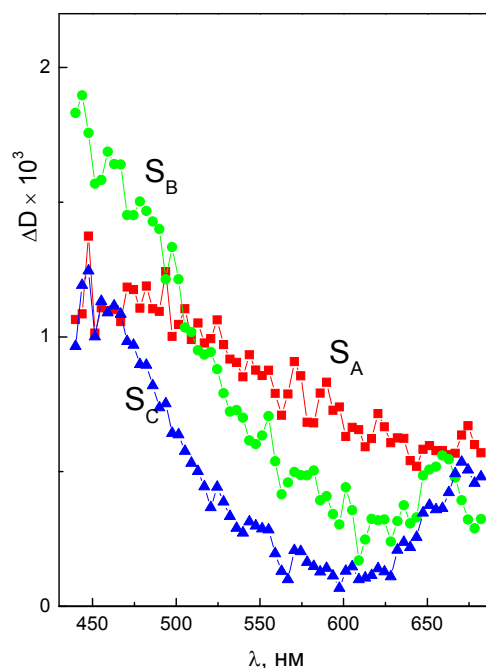
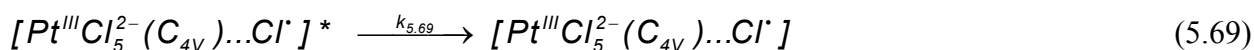
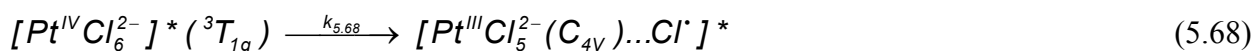


Рисунок 5.24. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм) комплекса PtCl_6^{2-} в CH_3CN (1.85×10^{-3} М, кювета 1 мм). Обработка кинетических кривых Рис. 5.23. S_A , S_B , S_C - спектры индивидуальных промежуточных соединений (SADS), соответствующие 3-экспоненциальной аппроксимации кинетических кривых 5.66, вычислены по формулам (4.51 – 4.53).

Интерпретация основана на последовательных процессах $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow (\text{основное состояние} + \text{продукты})$. Первый интермедиат (кривая S_A на Рис. 16) является Франк-Кондоновским возбужденным состоянием. При облучении в области 400 нм возбуждаются d-d полосы Pt(IV) . Электронный переход $2t_{2g} \rightarrow 3e_g$ приводит к образованию возбужденных термов ${}^3T_{2g}$ и ${}^3T_{1g}$,¹¹⁰ которые фактически и являются Франк-Кондоновским состоянием для данной длины волны возбуждения. Это состояние является колебательно-горячим. Первый наблюдаемый процесс с характерным временем 800 фс (Табл. 5.5) представляет собой переход из Франк-Кондоновского состояния в радикальный комплекс (он же первичная Адамсоновская радикальная пара, он же ключевой интермедиат, он же Интермедиат А), который также является колебательно-горячим. Второй процесс с характерным временем 4.4 пс представляет собой колебательную релаксацию (в англоязычной литературе обычно употребляется термин *vibrational cooling* – колебательное охлаждение) Адамсоновской радикальной пары. О том, что это именно колебательная релаксация, свидетельствует характер спектральных изменений: сужение полос без смещения их максимумов. Время 1-10 пс является типичным для колебательной релаксации в координационных соединениях³⁰⁸ (см. п. 2.11.9 Обзора литературы). Колебательная релаксация как правило сопровождается релаксацией

растворителя. Ситуация, когда несколько физических и химических процессов имеют близкие характерные времена и кинетически регистрируются в виде единого процесса, часто встречается в фемтосекундной спектроскопии (п. 2.11.9).

Наконец, гибель Адамсоновской радикальной пары происходит во временном интервале ~ 0.4 нс в результате переноса электрона с молекулы растворителя (реакция 5.70). Продукт этой реакции – комплекс $Pt^{III}Cl_6^{3-}$ - не поглощает в видимом диапазоне спектра (см. результаты квантово-химических расчетов в Табл. 2.3 п. 2.5.2 Обзора литературы). Его диссоциация с образованием комплекса $Pt^{III}Cl_5^{2-}$, наблюдаемого в эксперименте по наносекундному лазерному импульсному фотолизу, протекает во временном диапазоне 0.5 – 50 нс. Образование комплекса $Pt^{III}Cl_5^{2-}(C_{4V})$ инициирует процесс цепной фотосольватации.



5.6.6. Резюме по фотохимии $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ в ацетонитриле

Фотосольватация комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ в ацетонитриле исследована в интервале времен от сотен фемтосекунд до секунд, т.е. фактически от поглощения кванта света до образования конечных продуктов реакции. Несмотря на то, что квантовый выход не превышает единицу, процесс является цепным и протекает через окислительно-восстановительные стадии. Схема процессов представлена на Рис. 5.25. Переносчиком цепи в цепном процессе является интермедиат трехвалентной платины - $Pt^{III}Cl_4^{4-}$, его предшественниками – комплексы Pt(III) с шестью и пятью ионами Cl^- в координационной сфере.

Фотохимические превращения комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ во всех исследованных растворителях начинаются с образования ключевого интермедиата со временем жизни 200 – 500 пс, имеющего характерную «двойную» полосу поглощения. Мы полагаем, что этим интермедиатом является первичная Адамсоновская радикальная пара $[Pt^{III}Cl_5^{2-}(C_{4V})...Cl^\cdot]$, возникающая в результате внутрисферного переноса электрона. Дальнейшие события преимущественно определяются взаимодействием ключевого интермедиата с растворителем. В водных растворах первичная радикальная пара диссоциирует с выходом

атома хлора из координационной сферы Pt(III), в ацетонитриле – переносит электрон с молекулы растворителя, в спиртах наблюдаются оба процесса, протекающие параллельно.

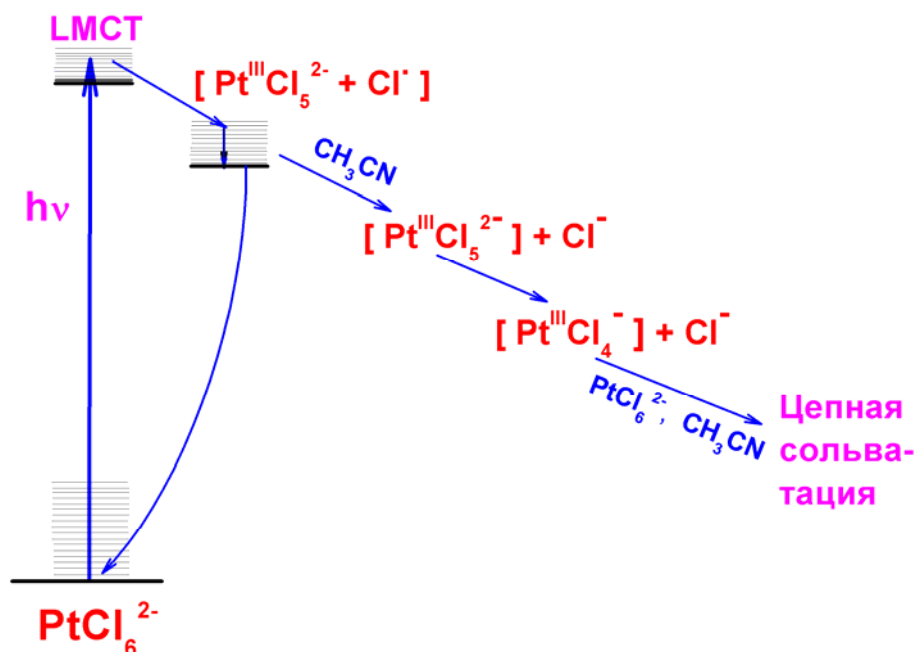


Рисунок 5.25. Упрощенная схема фотосольватации комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в ацетонитриле.

Гипотеза о том, что ключевым интермедиатом является именно Адамсоновская первичная радикальная пара, объясняет все кинетические данные во всех растворителях (вода, спирты, ацетонитрил). Однако прямого подтверждения такой интерпретации интермедиата в настоящее время не существует. Таким подтверждением мог бы стать квантово-химический расчет спектр поглощения Адамсоновской радикальной пары $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}(\text{C}_{4v})\dots\text{Cl}^\bullet]$.

Мы обязаны еще раз отметить, что идентификация многочисленных интермедиатов Pt(III), возникающих при фотолизе $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в разных растворителях, основана на квантово-химических расчетах группы Гурсо, проведенных в 80-е годы прошлого века (см.п. 2.5.5. Обзора литературы). Повторение этих расчетов с использованием современных методов квантовой химии является актуальной задачей в фотохимии комплексов платины в целом.

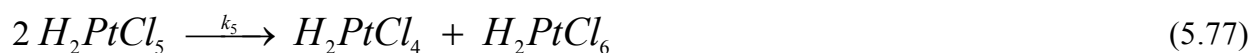
5.7. Фотохимия соли $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в хлороформе

5.7.1. Квантовый выход и продукты фотолиза

Результаты исследования фотохимии гексахлорплатината(IV) в хлороформе группой Хоггарда^{128,129} представлены в п. 2.5.5 Обзора литературы. Предполагалось, что происходит цепное фотовосстановление Pt(IV) до Pt(II) по Механизму 1 (реакции 2.48-

2.53, п. 2.5.5) с участием радикала $\cdot\text{CCl}_3$. Для лучшего восприятия мы повторим этот механизм здесь, перенумеровав реакции.

Механизм 1



Механизм 1 не был подтвержден импульсными методами. Однако, как мы увидим далее, он должен быть поставлен под сомнение даже на основе стационарных экспериментов.

При изучении фотохимии гексахлорплатината(IV) в хлороформе в качестве исходного соединения используется либо кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, либо (как в нашем случае) соль $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$. В хлороформе с диэлектрической проницаемостью 4.7 ни кислота, ни соль не диссоциируют (наши попытки измерить электропроводность раствора $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в хлороформе дали отрицательный результат). Несмотря на это, мы будем иногда для простоты восприятия использовать формулу $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ для обозначения соединения $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$, растворенного в хлороформе.

Спектр гексахлорплатината(IV) в хлороформе представлен на Рис. 5.26 (кривая 2). Хлороформ имеет интенсивную полосу поглощения в области длин волн короче 270 нм (кривая 1 на Рис. 5.26), что следует учитывать при описании фотохимии в этом растворителе. В области длин волн короче 245 нм поглощение хлороформа в кювете толщиной 1 см превышает единицу, что совершенно препятствует возможности изучения фотохимии любых растворенных веществ.

Спектр соли $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ не имеет особенностей по сравнению со спектром иона $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в более полярных растворителях. Интенсивная полоса поглощения с максимумом на 269 нм соответствует переносу заряда с π -орбиталей лигандов на вакантные σ^* -орбитали металла.^{109,110} Коэффициент экстинкции комплекса в хлороформе равен $23900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (269 нм).¹³⁹ Плато в области 355 нм и низкоинтенсивная широкая полоса в области 455 нм относятся к d-d переходам.^{109,110}

Последовательный фотолиз $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}]$ в CHCl_3 (Рис. 5.26) приводит к уменьшению полосы поглощения на 269 нм с сохранением изобестических точек на 247 и 323 нм. Согласно работе¹²⁸ такое положение изобестических точек соответствует фотовосстановлению $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}]$ до $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}]$. В дальнейших расчетах для коэффициента экстинкции предполагаемого продукта - $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_4]$ - на длине волны 269 нм используется значение $5500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.¹²⁹

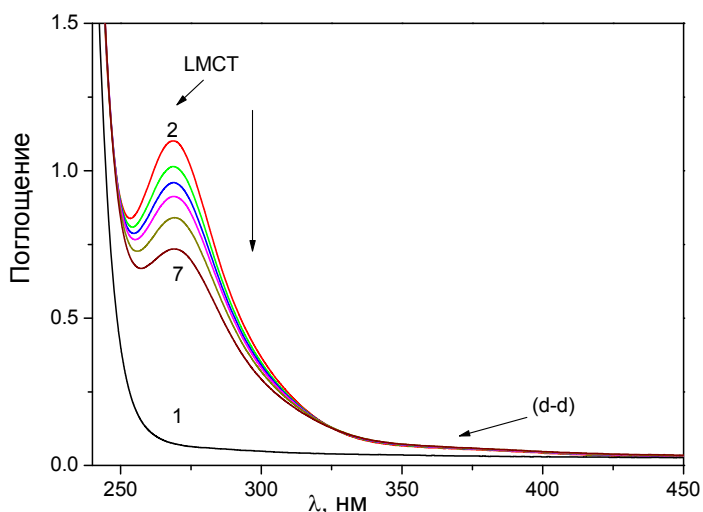


Рисунок 5.26. Изменения ЭСП в ходе стационарного фотолиза (282 нм) $\text{n-Bu}_4\text{N}_2[\text{PtCl}_6]$ в хлороформе. Кювета 1 см, начальная концентрация $4.6 \times 10^{-5} \text{ M}$, воздушно-насыщенный раствор. Кривая 1 – спектр хлороформа, кривые 2-7 соответствуют 0; 10; 15; 20; 30; 60 с облучения.

В Механизме 1 качестве первичного процесса предполагается внутрисферный перенос электрона (5.72). Образование $\text{Pt}(\text{II})$ в рамках Механизма 1 происходит вследствие диссоциации комплекса $\text{Pt}(\text{III})$ (5.74) и реакции диспропорционирования (5.77). Предполагая, что основным каналом образования $\text{Pt}(\text{II})$ является реакция (5.75) (т.е. полагая $k_5 = 0$), можно получить уравнение (5.78) для квантового выхода фотовосстановления в стационарных условиях:¹²⁹

$$\varphi = \frac{d[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}]/dt}{I} = \varphi_0 + \frac{k_3 * \sqrt{\varphi_0} * c_0}{\sqrt{k_4 I}} \quad (5.78)$$

где $I = I_0/V$ - концентрация квантов света, поглощенных в образце (I_0 - количество поглощенных квантов света, V - объем образца), φ_0 - квантовый выход инициирования цепи (реакция 7), константы скорости k_3 и k_4 соответствуют реакциям (5.75, 5.76), $c_0 = [\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}]_0$ - начальная концентрация $\text{Pt}(\text{IV})$. В этом случае квантовый выход линейно зависит от произведения $c_0 \times I_0^{-1/2}$.

Рассмотрим обратный случай. Полагая, что основным каналом образования Pt(II) является реакция (5.77) (т. е. $k_2 = 0$), получаем уравнение (5.79). В этом случае зависимость квантового выхода от начальной концентрации комплекса и интенсивности света не так проста, как в формуле 5.78. Однако из вида формулы (5.79) очевидно, что при определенных условиях линейность квантового выхода от произведения $c_0 \times I_0^{-1/2}$ также возможна.

$$\phi = \phi_0 + \frac{k_3^2 c_0^2 + \left(\sqrt{1 + \frac{8k_4 \phi_0 I}{k_3^2 c_0^2}} - 1 \right)}{4k_4 I} \quad (5.79)$$

В случае сравнимых констант скорости образования Pt(II) в реакциях (5.74) и (5.77) нельзя получить аналитическое выражение для квантового выхода.

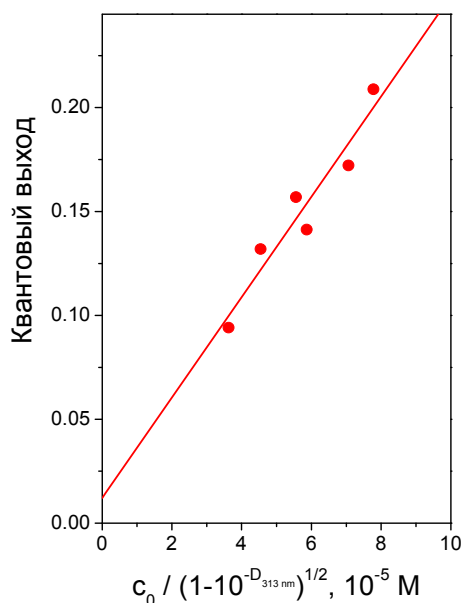


Рисунок 5.27. Зависимость квантового выхода фотолиза (313 нм) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в CHCl_3 от произведения $c_0 \cdot (1 - 10^{-D_{\text{abs}}})^{-1/2}$ (c_0 – начальная концентрация комплекса, D_{abs} – поглощение на 313 нм). Кювета 1 см, воздушно-насыщенный раствор, интенсивность возбуждающего света I_0 соответствует концентрации квантов в образце $2 \times 10^{-6} \text{ М/с}$.

Квантовые выходы фотолиза $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в CHCl_3 измерялись как при облучении ртутной лампой со стеклянными фильтрами (313 нм), так и при интенсивном лазерном облучении (266 нм). Эксперименты по лазерному облучению были необходимы для того, чтобы убедиться, что в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу мы наблюдаем те же процессы и интермедиаты, что и в случае стационарного фотолиза. В

обоих случаях картина изменений УФ-спектров была одна и та же и соответствовала Рис. 5.26.

Концентрационная зависимость квантового выхода для случая облучения ртутной лампой приведена на Рис. 5.27. Для учета изменения доли поглощенного света при изменении концентрации исходной соли строили зависимость квантового выхода от величины $c_0 \cdot (1 - 10^{-D_{abs}})^{-1/2}$. Линейность этой зависимости свидетельствует о цепном характере процесса. Значения тангенса угла наклона и отсечения на оси ординат равны $(2420 \pm 360) \text{ M}^{-1}$ и (0.012 ± 0.021) . Несмотря на очевидный цепной характер процесса, абсолютное значение квантового выхода не превышает 0.2. Это связано с тем, что квантовый выход инициирования цепи (ϕ_0 в формуле 5.72) мал; аналогичная ситуация наблюдалась при фотолизе PtCl_6^{2-} в ацетонитриле (п. 5.6.4). Из-за малой точности определения отсечения прямой Рис. 5.27 мы можем только оценить это значение величиной 0.01. Таким образом, в случае эксперимента, описываемого Рис. 5.27, на один поглощенный квант света (при максимальной концентрации комплекса) приходится примерно 20 актов цепной реакции.

Экспериментальные зависимости квантового выхода фотолиза от начальной концентрации Pt(IV) и обратного квадратного корня от энергии падающего света (E_0) для случая лазерного облучения показаны на Рис. 5.28. В случае импульсного лазерного облучения не соблюдаются условия, обеспечивающие справедливость применения метода квазистационарных концентраций. Несмотря на это, линейность зависимости квантового выхода от начальной концентрации (Рис. 5.28a) и $E_0^{-1/2}$ (Рис. 5.28b) подтверждает цепной характер процесса. При этом абсолютное значение квантового выхода не превышает величину 0.2.

Таким образом, как при малоинтенсивном стационарном облучении лампой, так и при импульсном лазерном облучении линейность квантового выхода от начальной концентрации (Рис. 5.27, 5.28a) и $E_0^{-1/2}$ (Рис. 5.28b) подтверждает цепной характер процесса. Однако этого недостаточно для подтверждения справедливости Механизма 1.

Если Механизм 1 справедлив, то квантовый выход должен зависеть от концентрации растворенного в хлороформе кислорода, потому что носитель цепи, а именно радикал $\cdot\text{CCl}_3$, реагирует с кислородом с образованием малоактивного перекисного радикала:



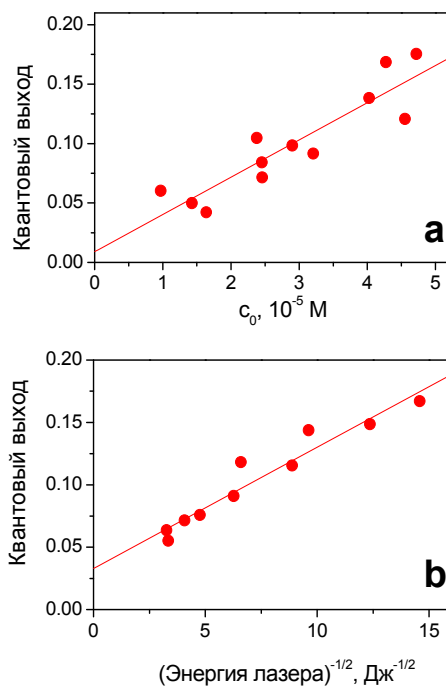


Рисунок 5.28. Зависимости квантового выхода фотолиза $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в CHCl_3 (4-я гармоника неодимового лазера (266 нм), кювета 1 см, воздушно-насыщенный раствор) от параметров процесса. **a** – зависимость от концентрации исходного комплекса (энергия лазерного импульса 6.7 мДж); **b** – зависимость от обратного квадратного корня из энергии лазерного импульса (начальная концентрация комплекса 2.4×10^{-5} М).

Перекисный радикал $\text{CCl}_3\text{OO}^\bullet$ обладает окислительными свойствами.^{447,448,449} Он не может заменить радикал $^\bullet\text{CCl}_3$ в реакции продолжения цепи (5.75). Константа скорости k_6 измерялась в работе⁴⁵⁰ (растворителем была смесь состава 60% воды, 30% 2-пропанола и 10% ацетона). Согласно работе,⁴⁵¹ радикал $\text{CCl}_3\text{OO}^\bullet$ поглощает в области длин волн 280–320 нм, а его максимальный коэффициент экстинкции на длине волны 310 нм оценивается величиной $\varepsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ввиду малости значения как ε , так и квантового выхода образования радикала нам не удалось зарегистрировать его в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу.

Оценим влияние реакции (5.80) на квантовый выход фотовосстановления $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в случае справедливости Механизма 1. Значение константы скорости $k_6 = 3,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ близко к диффузионному пределу. Концентрация кислорода в насыщенном воздухе хлороформе при нормальных условиях составляет $2.05 \times 10^{-3} \text{ M}$.⁴⁵² Предполагая, что константа скорости k_6 в чистом хлороформе близка к приведенной в работе⁴⁵⁰ для смеси растворителей, мы получаем, что для концентраций $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$, попадающих в диапазон $(1 \div 5) \times 10^{-5} \text{ M}$, почти все радикалы $^\bullet\text{CCl}_3$ должны захватываться кислородом. В этих условиях развитие цепной реакции невозможно.

В эксперименте (Рис. 5.28) мы получили для квантового выхода зависимости, характерные для цепной реакции. Оказалось, что квантовый выход практически не зависит от концентрации растворенного кислорода. Эксперименты, проведенные в насыщенных аргоном растворах, показали незначительный (на $16 \pm 18\%$) рост квантового выхода фотолиза $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$. Концентрация комплекса в этих экспериментах составляла около 5×10^{-5} М. Для такой концентрации влияние реакции продолжения цепи (5.75) должно быть существенным, см. Рис. 5.28а. Следовательно, фотохимическая реакция является цепной, но ее механизм должен отличаться от Механизма 1, обеспечивая независимость квантового выхода от концентрации растворенного кислорода.

5.7.2. Лазерный импульсный фотолиз

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу соли $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в хлороформе было обнаружено промежуточное поглощение, которое не может принадлежать никаким другим частицам кроме комплексов Pt(III). Характерные кинетические кривые в микросекундном временном диапазоне приведены на Рис. 5.29а. Временная эволюция спектров промежуточного поглощения показана на рис. 5.29b.

Образование промежуточного поглощения (Рис. 5.29а) происходит мгновенно во временной шкале эксперимента по лазерному импульсному фотолизу, т.е. за время, не превышающее длительность лазерного импульса (5 нс). Распад исходного интермедиата описывается кинетикой реакции первого порядка с характерным временем жизни 2.9 ± 0.1 мкс (результаты аппроксимации показаны на Рис. 5.29а красными линиями); определяемое время не зависит от длины волны регистрации. Растворенный кислород не оказывает никакого влияния на промежуточное поглощение. Начальное значение оптической плотности интермедиата линейно зависит от энергии возбуждающего импульса, что свидетельствует об одноквантовом характере процессе.

После окончания быстрого процесса промежуточное поглощение не исчезает полностью (синяя кривая на рис. 5.29b). Спектр остаточного поглощения похож на исходный (красная кривая на рис. 5.29b), за исключением довольно слабого поглощения в областях 450-500 нм и > 600 нм. Начальное и остаточное промежуточное поглощение разумно приписать последовательно возникающим комплексам Pt(III). Гибель второго интермедиата происходит во временном диапазоне в десятки миллисекунд (Рис. 5.30).

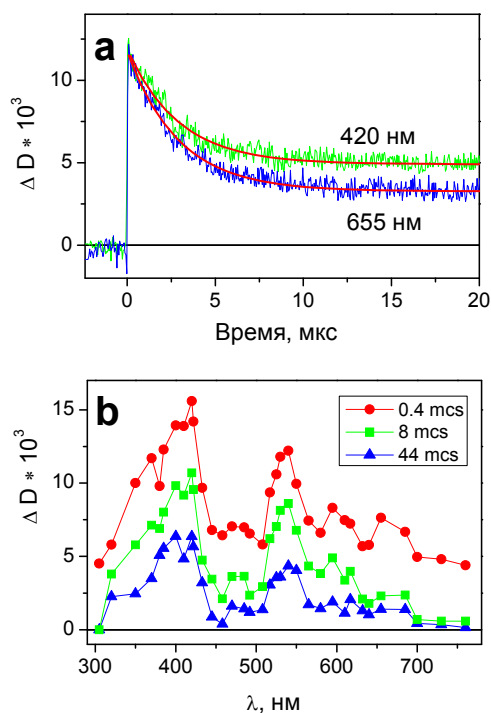


Рисунок 5.29. Лазерный импульсный фотолиз (266 нм) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ (2.1×10^{-5} М, кювета 1 см cell, воздушно-насыщенные растворы). Микросекундный временной диапазон. **a** – характерные кинетические кривые; **b** – временная эволюция спектров промежуточного поглощения.

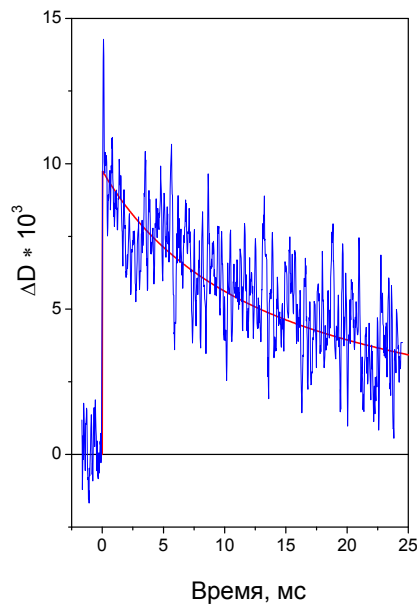


Рисунок 5.30. Лазерный импульсный фотолиз (266 нм) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ (2.0×10^{-5} М, кювета 1 см, воздушно-насыщенные растворы). Миллисекундный временной диапазон. Кинетическая кривая на длине волны 520 нм. Красная линия – модельная кривая, соответствующая Механизму 2 с параметрами, указанными в Табл. 1.

Таким образом, мы наблюдали два последовательных интермедиата Pt(III). Их спектры не сильно отличаются по форме, но имеют разные коэффициенты молярного

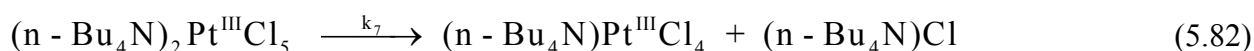
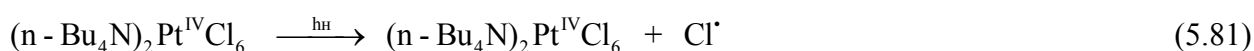
поглощения. Первый интермедиат образуется за время лазерного импульса. Он трансформируется во второй интермедиат с характерным временем 2.9 мкс. Вторым интермедиатом Pt(III), который естественно отождествить с носителем цепи в цепном процессе, имеет характерное время жизни несколько десятков миллисекунд (Рис. 5.30).

5.7.3. Механизм цепной фотосольватации

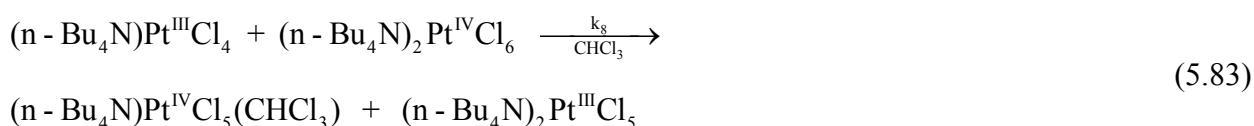
Механизм цепной фотохимической реакции $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в хлороформе должен удовлетворять двум требованиям: содержать два промежуточных продукта Pt(III) и не зависеть от наличия кислорода в растворе. Предлагаемый механизм в принципе совпадает с предложенным для случая фотолиза комплекса $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ в воде и ацетонитриле (см. пп. 5.7 и 5.9.4; заметим, что механизмы образования первичных промежуточных продуктов Pt(III) для воды и ацетонитрила различны, но после их образования цепные процессы развиваются аналогично).

Механизм 2

Зарождение цепи



Продолжение цепи



Обрыв цепи

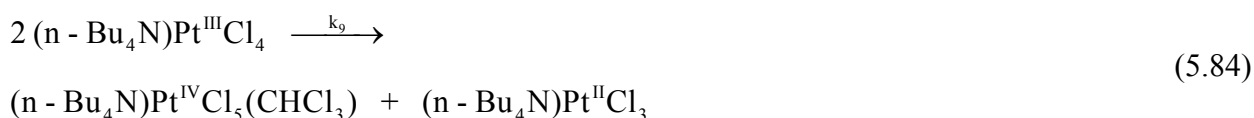


Схема (5.81-5.84) является простейшей реализацией Механизма 2, в котором для простоты опущены возможные реакции атома хлора и продукта его гибели в хлороформе – радикала $\bullet\text{CCl}_3$ (реакции 5.73, 5.75, 5.76, 5.80) и перекисного радикала $\text{CCl}_3\text{OO}\bullet$. То есть, мы предполагаем, что радикалы $\bullet\text{CCl}_3$ после конвертации в $\text{CCl}_3\text{OO}\bullet$ не участвуют в дальнейших событиях, связанных с комплексами платины. Далее мы будем обсуждать только эту упрощенную схему.

В рамках Механизма 2 конечными реакциями являются фотосольватация с образованием комплекса $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CHCl}_3)$ и фотовосстановление с образованием продукта $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_3$. Квантовый выход фотосольватации в приближении

квазистационарных концентраций описывается уравнением (5.85), а квантовый выход фотовосстановления равен φ_0 (краткий вывод приведен в Приложении 1). Следовательно, зависимости квантового выхода исчезновения исходного комплекса от его начальной концентрации и интенсивности падающего света должны быть такими же, как в случае справедливости уравнения (5.78) (Рис. 5.28).

$$\varphi_{\text{solv}} = \frac{d[(n - \text{Bu}_4\text{N})\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CHCl}_3)] / dt}{I} = \varphi_0 \left(1 + \frac{k_8 c_0}{\sqrt{2k_9 \varphi_0 I}}\right) \quad (5.85)$$

$$\varphi_{\text{red}} = \frac{d[(n - \text{Bu}_4\text{N})\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_3] / dt}{I} = \varphi_0 \quad (5.86)$$

Таблица 5.6. Константы скорости реакций и коэффициенты молярного поглощения интермедиатов, возникающих при фотолизе $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в хлороформе. Аппроксимация в рамках Механизма 2.

$k_7, \text{с}^{-1}$	$k_8, \text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$	$k_9, \text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$	$\varepsilon_1 (520 \text{ нм})$ $\text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\varepsilon_2 (520 \text{ нм})$ $\text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$
3.3×10^5	2.1×10^5	2.3×10^7	6000	2500

Механизм 2 содержит два интермедиата $\text{Pt}(\text{III})$ – комплексы $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5$ и $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_4$. Это согласуется с наличием двух промежуточных продуктов, наблюдаемых в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу. Кинетическое поведение также описывается в рамках Механизма 2. Первое характерное время жизни интермедиатов - 2.9 мкс (Рис. 5.29а) - соответствует реакции (5.82) ($k_7 = 3.4 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$). Кинетические кривые в миллисекундном диапазоне (Рис. 5.30) были аппроксимированы в рамках Механизма 2 с использованием параметров, приведенных в Табл. 5.6. Пример аппроксимирующей кривой показан на Рис. 5.30 красной линией. Следует отметить, что виду слабости сигнала эта кривая не чувствительна к значению константы скорости k_8 в широком диапазоне ее значений. Константы скорости k_7 и k_9 извлекались из кинетических кривых в микросекундном и миллисекундном диапазонах (рис. 5.29а и 5.30 соответственно), а константу k_8 оценивали по измеренному значению k_9 и по результатам экспериментов стационарного фотолиза (тангенсу угла наклона прямой на Рис. 5.27).

5.7.4. Может ли быть полностью исключен цепной процесс, основанный на реакциях свободных радикалов?

Все экспериментальные данные по фотолизу $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ можно объяснить в рамках Механизма 2 (5.81-5.84). Основными экспериментальными фактами в пользу этого механизма являются слабость зависимости квантового выхода от концентрации

растворенного кислорода (см. п. 5.10.1) и регистрация двух интермедиатов Pt(III) в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу. Несмотря на это, представляется существенным обсудить возможность реализации модифицированного радикального механизма, который возможен в растворах, содержащих кислород. Этот механизм может рассматриваться как дополнительный к основному Механизму 2.

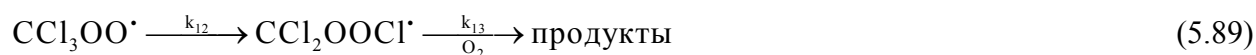
Рассмотрим гибель метилпероксильных радикалов $\text{CCl}_3\text{OO}^\bullet$ в растворе хлороформа. В литературе известны два процесса с их участием. Асмус с соавт.⁴⁴⁷ предположили образование трихлорометоксильных радикалов в результате реакции метилпероксильных радикалов с кислородом



В свою очередь радикал $\text{CCl}_3\text{O}^\bullet$ подвержен мономолекулярному распаду с образованием атома хлора (реакция 5.88); этот процесс известен в газовой фазе.⁴⁵³ Атом хлора в хлороформе образует радикал $^\bullet\text{CCl}_3$, отрывая атом водорода от молекулы растворителя (реакция 5.73).



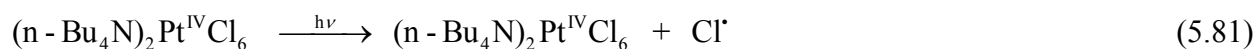
Другой возможностью распада радикала $\text{CCl}_3\text{OO}^\bullet$ является мономолекулярная реакция, описанная Шеном и соавт.:⁴⁵¹



Константы скорости реакций 5.87 и 5.89 составляют $2k_{10} = 2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ и $k_{12} = 3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.⁴⁵¹ Концентрация радикалов $\text{CCl}_3\text{OO}^\bullet$ не превышала 10^{-5} M , из чего следует, что главным каналом их гибели является мономолекулярная реакция (5.88). Радикал $^\bullet\text{CCl}_2\text{OOC}^\bullet$ является восстановителем,⁴⁵¹ в кислородосодержащих растворах он может сыграть роль носителя цепи (вместо радикала $^\bullet\text{CCl}_3$ в обескислороженных растворах). Основываясь на этом факте, для случая кислородсодержащих растворов мы можем предложить модификацию литературного Механизма 1, обозначенную далее как Механизм 3. Как и в Механизме 1, мы пренебрегаем реакцией (5.77), полагая $k_5 = 0$.

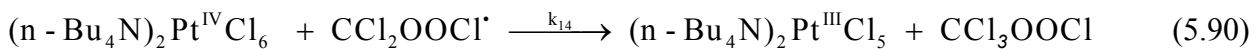
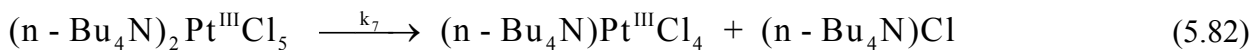
Механизм 3 (номера использованных ранее реакций сохранены)

Инициирование цепи



Продолжение цепи





Обрыв цепи



В рамках метода квазистационарных концентраций в случае Механизма 3 квантовый выход фотовосстановления рассчитывается по формуле (5.93).

$$\varphi = \frac{d[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}]/dt}{I_{\text{abs}}} = \varphi_0 + \frac{k_{12}^2 k_{14} c_0 k_{13}}{4k_{10}(k_{14}c_0 + k_{13})^2 I_{\text{abs}}} \left(\sqrt{1 + \frac{16k_{15}(k_{14}c_0 + k_{13})^2 I_{\text{abs}} \varphi_0}{k_{12}^2 k_{13}^2}} - 1 \right) \quad (5.93)$$

При условии $\frac{16k_{15}(k_{14}c_0 + k_{13})^2 I_{\text{abs}} \varphi_0}{k_{12}^2 k_{13}^2} \gg 1$ выражение (5.93) значительно упрощается:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{k_{12} k_{14} c_0 \sqrt{\varphi_0}}{(k_{14}c_0 + k_{13}) \sqrt{k_{15} I_{\text{abs}}}} \quad (5.94)$$

При условии $k_{14}c_0 \ll k_{13}$ квантовый выход является линейной функцией частного $\frac{c_0}{\sqrt{I_{\text{abs}}}}$

(Уравнение 5.95), аналогично случаю Механизма 1 (Уравнение 5.78).

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{k_{12} k_{14} c_0 \sqrt{\varphi_0}}{k_{13} \sqrt{k_{15} I_{\text{abs}}}} \quad (5.95)$$

Мы видим, что Механизм 3 в принципе дает возможность объяснить экспериментальные зависимости квантового выхода от концентрации исходного комплекса и интенсивности возбуждающего света в аэробных условиях, опираясь на свободнорадикальный цепной механизм. Можно было бы предположить, что Механизм 1 (Уравнение 5.78) работает в анаэробных условиях, а Механизм 3 (Уравнение 5.95) – в аэробных. В этом объяснении однако, имеются две сложности. Первая сложность – необходимо объяснить примерное равенство квантовых выходов в анаэробных (5.78) и аэробных (5.95) условиях. Для того чтобы это было возможно, мы должны предположить соблюдение условия (5.96) для констант скорости. Это условие, конечно, не является

невозможным, однако оно не выглядит и слишком вероятным: было бы странным, если бы шесть различных констант скорости соответствовали определенному отношению.

$$\frac{k_3}{\sqrt{k_4}} \approx \frac{k_{12}k_{14}}{k_{13}\sqrt{k_{15}}} \quad (5.96)$$

Вторая сложность – это уже упоминавшаяся невозможность объяснить существование двух интермедиатов Pt(III) в рамках Механизма 1 или Механизма 3.

Таким образом, мы полагаем, что фотолиз $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ преимущественно протекает по Механизму 2, который объясняет все имеющиеся экспериментальные факты. Однако мы не можем полностью отвергнуть и основанные на реакциях свободных радикалов Механизм 1 и Механизм 3, представляющие собой дополнительную возможность. Если условие (5.96) вдруг выполняется, то свободнорадикальные механизмы могут описать часть полного квантового выхода фотолиза как в анаэробных, так и в аэробных условиях. Если же вместо (5.96) выполняется соотношение

$$\frac{k_3}{\sqrt{k_4}} \gg \frac{k_{12}k_{14}}{k_{13}\sqrt{k_{15}}} \quad (\text{что более вероятно}), \text{ то Механизм 1 в анаэробных условиях может}$$

быть дополнительным к основному Механизму 2, а в аэробных условиях эта возможность исчезает. В принципе, обе описанные возможности могут объяснить небольшой ($16 \pm 18\%$) рост квантового выхода фотолиза $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ при удалении кислорода из растворов.

5.7.5. Резюме по разделу 5.7

Из экспериментов по стационарному и лазерному импульсному фотолизу соли $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ в хлороформе следует, что основным процессом является цепная фотосольватация, протекающая по Механизму 2. В рамках этого механизма фотовосстановление Pt(IV) до Pt(II) является результатом реакции обрыва цепи - диспропорционирования промежуточных комплексов Pt(III). Отношение квантовых выходов фотосольватации и фотовосстановления зависит от условий эксперимента (концентрации исходного соединения, длины волны и интенсивности возбуждающего света, концентрации растворенного кислорода).

Свободнорадикальный Механизм 1, предлагавшийся в литературе, и его модификация для аэробных растворов – Механизм 3 – могут описывать дополнительный (параллельный основному) канал фотолиза.

Глава 6. Фотохимия псевдогалогенидного комплекса $Pt(SCN)_6^{2-}$

Данный раздел посвящен исследованию первичных процессов в фотофизике и фотохимии псевдогалогенидного гексатиоцианатного комплекса $Pt(IV) - Pt(SCN)_6^{2-}$ (Рис. 6.1) в водных и спиртовых растворах методами стационарного фотолиза, наносекундного лазерного импульсного фотолиза и сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Результаты частично опубликованы на русском языке в работе.⁴²

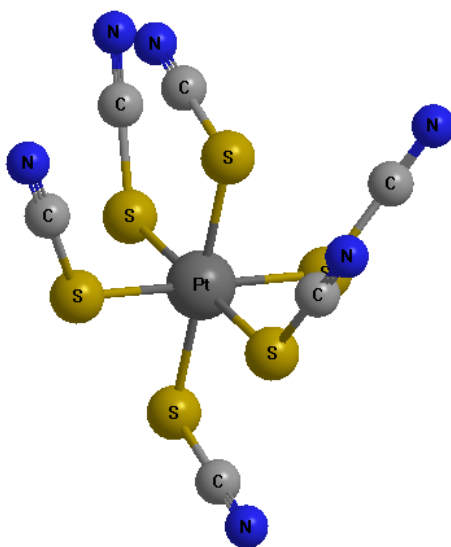


Рис. 6.1. Структура комплекса $Pt(SCN)_6^{2-}$.

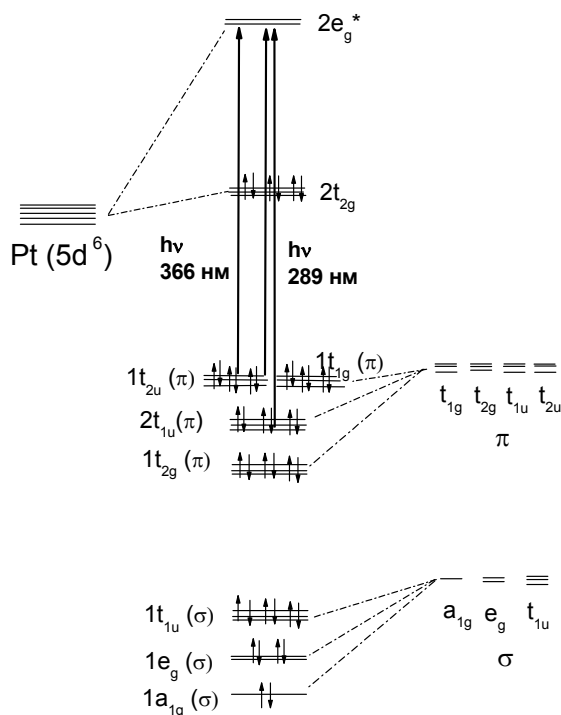
6.1. Механизм фотолиза $Pt(SCN)_6^{2-}$ в водных растворах

В литературе имеется единственное упоминание о фотохимической активности этого комплекса в кислых (pH 1) смесях воды и ацетонитрила.⁴⁵⁴ Авторы работы⁴⁵⁴ показали, что комплекс $Pt(SCN)_6^{2-}$ подвергается фотоакватации (фотосольватации), однако количественные измерения, в частности, вывод об увеличении квантового выхода фотоакватации с увеличением длины волны возбуждающего света, вызывают сомнения.

Представляло интерес сравнить механизмы фотохимических реакций комплекса $Pt(SCN)_6^{2-}$ и гексагалогенидных комплексов $Pt(IV)$. Как мы помним, фотоакватация комплекса $PtBr_6^{2-}$ происходит по механизму гетеролитического разрыва связи металл-лиганд (п. 4.1), в то время как в процессе фотоакватации комплекса $PtCl_6^{2-}$ существенную роль играют окислительно-восстановительные процессы (п. 5.1).

В качестве источника комплексных ионов $Pt(SCN)_6^{2-}$ использовалась комплексная соль $K_2[Pt(SCN)_6]$, синтезированная по методике.⁴⁰³ ЭСП комплексной соли аналогичен приведенному в работах.^{454,109} В качестве источника свободных ионов SCN^- использовался роданид натрия марки х.ч. без дополнительной очистки.

$\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ представляет собой октаэдрический псевдогалогенидный комплекс с электронной конфигурацией $5d^6$. Связывание с центральным ионом осуществляется через атом серы.⁴⁵⁵ Комплекс является низкоспиновым, наивысшая заполненная орбиталь имеет симметрию $2t_{2g}$, следовательно, основным является терм $^1A_{1g}$.¹⁰⁹ На Рис. 6.2 показана примерная структура энергетических уровней, основанная на данных работы.¹⁰⁹



Нижние заполненные орбитали не показаны

Рисунок 6.2. Качественная структура молекулярных орбиталей для комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ согласно работе¹⁰⁹.

ЭСП комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в водном растворе приведен на Рис. 6.3 (кривая 1). Спектр в этаноле выглядит аналогично. Спектр содержит две полосы поглощения в ближней УФ области. В водном растворе максимумы расположены на длинах волн 288 и 360 нм, молярные коэффициенты поглощения равны 50000 и 6300 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Для этанольного раствора максимумы полос находятся на длинах волн 289 и 366 нм с молярными коэффициентами поглощения 49000 и 6100 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно. Согласно данным¹⁰⁹, низкоэнергетическая полоса представляет собой полосу переноса заряда лиганд-металл (LMCT) $^1A_{1g} \rightarrow a^1T_{2u}$, соответствующую возбуждению $1t_{2u}(\pi) \rightarrow 2e_g^*$. Высокоэнергетическая полоса обусловлена возбуждением $1t_{2u}(\pi), 2t_{1u}(\pi) \rightarrow 2e_g^*$ и соответствует LMCT-переходу $^1A_{1g} \rightarrow a,b^1T_{1u}$.

Эксперименты по стационарному фотолизу водных растворов $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ проводились при облучении в области 313 и 365 нм. Соответствующие изменения ЭСП

приведены на Рис. 6.3. В результате фотолиза образуется новая полоса поглощения с максимумом на 243 нм при сохранении изобестической точки (270 нм) до очень глубокой стадии процесса. Исходный комплекс практически полностью переходит в продукт, который, в свою очередь, не вступает в последующие термические или фотохимические реакции. Основываясь на данных⁴⁵⁴ и на аналогии с фотохимией гексагалогенидных комплексов Pt(IV) (пп. 4.1, 5.1), можно предположить, что наблюдаемой одностадийной реакцией является фотоакватация исходного комплекса

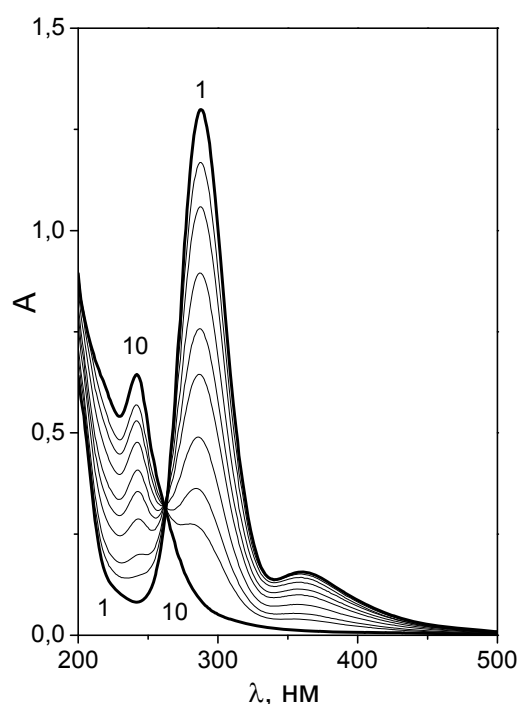


Рисунок 6.3. Изменение УФ-спектров поглощения при стационарном фотолизе (313 нм) комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в воде. Кювета 1 см, $c_0 = 2.6 \times 10^{-5}$ М. Кривые 1 - 10 – соответствуют 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 220 с облучения.

Сохранение изобестической точки до очень глубокой стадии фотолиза позволяет вычислить квантовый выход реакции (6.1). Для кривой 10 на Рис. 6.3 поглощение на длине волны 288 нм (максимум полосы комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$) составляет менее 6% от начального поглощения (кривая 1). Этот факт позволяет с хорошей точностью определить квантовый выход фотосольватации в предположении, что комплекс $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})^-$ вообще не поглощает на длине волны 288 нм. Квантовые выходы реакции (6.1) при возбуждении в области 313 и 365 нм равны соответственно 0.28 ± 0.04 и 0.20 ± 0.04 .

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу водных растворов $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ наблюдалось только мгновенное (т.е. с характерным временем, меньшим, чем

разрешение установки) изменение оптической плотности в полосе поглощения исходного комплекса (Рис. 6.4а; просветление свидетельствует о том, что коэффициент экстинкции продукта на данной длине волны меньше, чем у исходного комплекса). Спектр этого просветления (Рис. 6.4б, точки) совпадает с разностью спектров сольватированного и исходного комплексов $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$, которая представлена сплошной линией на Рис. 6.4б. Таким образом, характерное время фотосольватации меньше, чем временное разрешение установки (50 нс). Никакого промежуточного поглощения, которое можно было бы приписать интермедиатам $\text{Pt}(\text{III})$, не образуется. Таким образом, основываясь на данных экспериментов по стационарному и лазерному импульсному фотолизу, можно сделать вывод о протекании фотосольватации по механизму гетеролитического разрыва связи металл-лиганд. Ситуация аналогична случаю фотоакватации комплексов PtBr_6^{2-} и IrCl_6^{2-} .

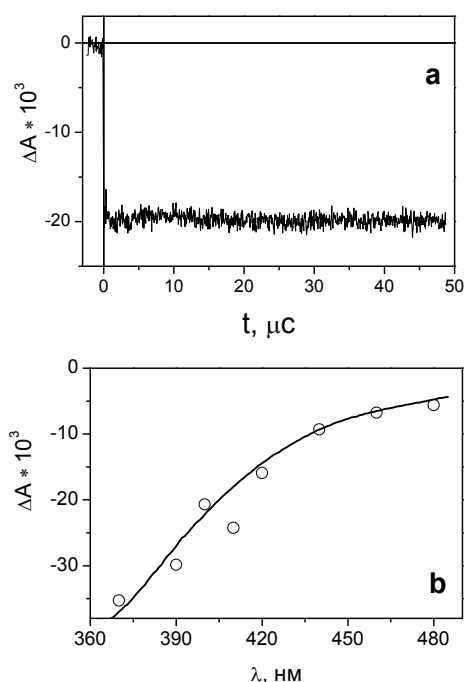


Рисунок 6.4. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в $\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ M NaSCN}$. Кювета 1 см, начальная концентрация $9.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, естественное содержание кислорода. **а** - кинетическая кривая на длине волны 20 нм. **б** - спектр промежуточного поглощения, записанный сразу после лазерного импульса (точки) и разность спектров комплексов $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ по данным стационарного фотолиза (сплошная линия). Спектры сняты на длине волны 440 нм.

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу системы $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-} + \text{SCN}^-$ (с концентрацией свободных роданид-ионов на уровне 0.5 M) ожидалось появление псевдодигалогидных анион-радикалов $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$, аналогично возникновению $\text{Br}_2^{\bullet-}$ при фотолизе комплекса PtBr_6^{2-} в присутствии свободных бромид-ионов. Было обнаружено

возникновение промежуточного поглощения. Характерные кинетические кривые и спектры промежуточного поглощения приведены на Рис. 6.5.

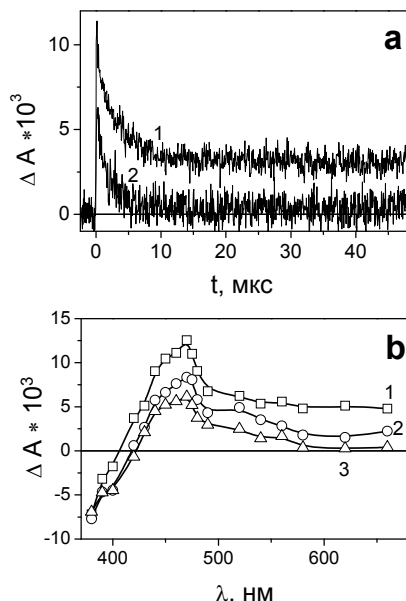


Рисунок 6.5. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в $\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ M NaSCN}$. Кювета 1 см, $c_0 = 9.1 \times 10^{-5} \text{ M}$, естественное содержание кислорода. **a** - кинетические кривые на длинах волн 475 нм (1) и 620 нм (2). **b** - спектры промежуточного поглощения. Кривые 1-3 соответствуют временам 0.4; 2.0; 10.0 мкс после лазерного импульса.

Наблюдающееся промежуточное поглощение обладает следующими свойствами:

- (1) Отрицательное значение дифференциального промежуточного поглощения при $\lambda < 410 \text{ nm}$ (Рис. 6.4b) соответствует уменьшению концентрации исходного комплекса сразу после лазерного импульса.
- (2) Максимум промежуточного поглощения (кривая 1 на Рис. 6.5b) находится в области 470 нм, что соответствует максимуму полосы поглощения псевдодигаллоидного анион-радикала $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$, известного из экспериментов по импульсному радиолизу²⁵⁹ (см. также п. 2.10 Обзора литературы).
- (3) После окончания процессов в микросекундном временном диапазоне остается поглощение в области спектра $\lambda < 580 \text{ nm}$ (Рис. 6.5). При стационарном фотолизе $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в присутствии свободных анионов SCN^- поглощение в этой области спектра не появляется. Следовательно, должна существовать довольно медленная (с характерными временами 1 мс и длиннее) реакция, в ходе которой это поглощение исчезает.
- (4) Спектр промежуточного поглощения не совпадает полностью со спектром анион-радикала $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$. Это показано на Рис. 6.6. Кривая 1 на Рис. 6.6 представляет собой разность спектров промежуточного поглощения, соответствующих кривым 1 и 3 на

Рис 6.5b. Кривая 2 на Рис. 6.6 демонстрирует спектр промежуточного поглощения, возникающий при лазерном импульсном фотолизе 4 М водного раствора соли NaSCN (в этом случае интермедиат образуется в двухквантовом процессе). Наконец, кривая 3 на Рис. 6.6 представляет собой нормированный спектр анион-радикала $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$, приведенный в работе.⁴⁵⁶ Из Рис. 6.6 видно, что, в то время как спектр, возникающий при фотолизе NaSCN, совпадает с литературным спектром $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$, результат фотолиза $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ представляет собой суперпозицию спектров $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ и еще одной частицы. Этой частицей, ответственной за поглощение в области 520-700 нм, по всей вероятности, является комплекс трехвалентной платины. Он может представлять собой шестикоординированный комплекс $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{3-}$, однако возможны и структуры с меньшим количеством роданид-ионов в первой координационной сфере.

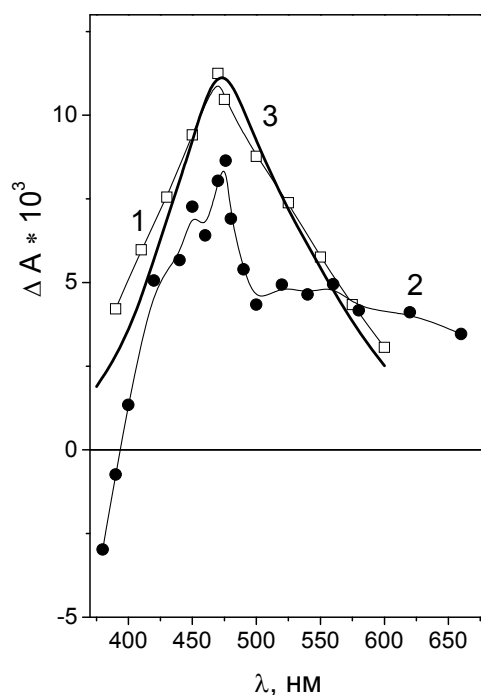


Рисунок 6.6. (1) разность спектров промежуточного поглощения, записанных через 0.4 и 48 мкс после лазерного импульса при лазерном импульсном фотолизе (355 нм) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ (9.1×10^{-5} М, кювета 1 см, естественное содержание кислорода) в воде с добавлением 1 М NaSCN (обработка данных Рис. 6.5); (2) промежуточное поглощение, возникающее при лазерном импульсном фотолизе 4 М водного раствора NaSCN через 0.4 мкс после лазерного импульса; (3) нормированный спектр $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$, взятый из работы.²⁵⁹

Процессы образования и гибели $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ качественно описываются схемой (6.2-6.10).





Первичным фотохимическим процессом является перенос электрона со свободного роданид-иона на возбужденный светом комплекс (6.3). Реакции (6.3, 6.4) протекают за времена, заведомо меньшие временного разрешения установки. Наблюдаемое в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу начальное поглощение (кривая 1 на Рис. 6.5b) принадлежит анион-радикалу $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ и комплексу $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{3-}$ (либо продукту его быстрой диссоциации). Гибель $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ определяется реакцией диспропорционирования (6.5) и различными реакциями с участием комплексов платины. Возможна реакция окисления Pt(III) дигалоидным анион-радикалом (6.6). Реакция (6.7) описывает возможные процессы псевдопервого порядка, приводящие к гибели $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$. Это может быть реакция с исходным комплексом $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ и, возможно, с примесями, содержащимися в соли NaSCN. Равновесие между тиоцианогеном и тритиоцианатом (6.8) подробно описано в работе.⁴⁵⁷ Реакция (6.9) написана по аналогии с процессами, происходящими при фотолизе водных растворов PtCl_6^{2-} . При этом возможно и образование сольватированных форм четырехкоординированного комплекса Pt(III). Комплекс $\text{Pt}(\text{SCN})_4^-$ (или его сольватированные формы) могут определять остаточное поглощение, наблюдаемое в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу (кривая 3 на Рис. 6.5b). Наконец, диспропорционирование комплексов Pt(III) (6.10) приводит к образованию конечных продуктов фотолиза – комплексов Pt(IV) и Pt(II).

Наблюдаемая константа скорости гибели анион-радикалов, определенная по начальным участкам кинетических кривых (k_{obs}), при пренебрежении реакцией (6.6) линейно зависит от их начального поглощения (Рис. 6.7):

$$k_{\text{obs}} = k_6 + \frac{2k_5}{\varepsilon} D_0 \quad (6.11)$$

где ε - коэффициент экстинкции анион-радикалов на длине волны регистрации ($\varepsilon_{475 \text{ нм}} = 7600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁴⁵⁶).

Варьируя начальную концентрацию анион-радикалов посредством изменения энергии возбуждающего лазерного импульса, для раствора, содержащего 4 М SCN^- , получили значение $k_5 = (4.9 \pm 0.9) \times 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Аналогичное значение константы скорости второго порядка было получено при двухквантовом фотолизе 4 М раствора тиоцианата калия, что свидетельствует о малости вклада реакции (6.6.). В работе⁴⁵⁸ для константы k_5 приводится значение $3.2 \times 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ (при экстраполяции к нулевой ионной силе раствора). В нашем случае при большой ионной силе раствора (4 М) экранирование кулоновского взаимодействия противоионами (Na^+) приводит к более высокому значению константы скорости реакции между одинаково заряженными ионами.

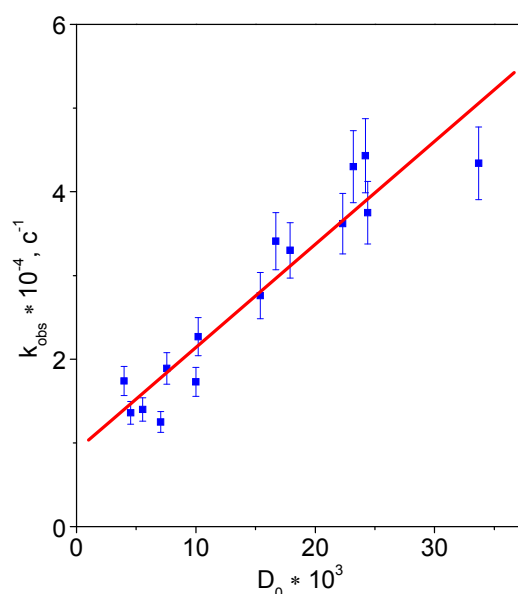


Рисунок 6.7. Зависимость наблюдаемой начальной константы скорости гибели анион-радикала $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ (470 нм), полученного при лазерном импульсном фотолизе (355 нм) $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в воде с добавлением 4 М NaSCN , от начального поглощения комплекса. Варьирование начальной концентрации $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ осуществлялось изменением энергии возбуждающего лазерного импульса.

Выводы по п. 6.1.

- (1) комплекс $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в водных растворах подвергается фотоакватации, протекающей по механизму гетеролитического разрыва связи металл-лиганд.
- (2) В присутствии больших концентраций свободных роданид-ионов существенную роль играет реакция переноса электрона с внешнесферного иона SCN^- на возбужденный светом комплекс.
- (3) По фотохимическим свойствам комплекс $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ близок к комплексу PtBr_6^{2-} .

6.2. Фотохимия $Pt(SCN)_6^{2-}$ в этаноле

Эксперименты по стационарному фотолизу комплекса $Pt(SCN)_6^{2-}$ в этаноле, как и в воде, проводились на длинах волн возбуждения 313 и 365 нм. Вид изменений ЭСП комплексов в ходе фотолиза для двух растворителей был аналогичен и не зависел от длины волны возбуждения. Изменения ЭСП, обусловленные облучением $Pt(SCN)_6^{2-}$ в этаноле, приведены на Рис. 6.8. В результате фотолиза возникает новая полоса с максимумом на 242 нм. Изобестическая точка в области 264 нм сохраняется на протяжении всей фотохимической реакции, свидетельствуя об образовании единственного поглощающего продукта. В водном растворе максимум новой полосы поглощения и изобестическая точка расположены на длинах волн 243 и 270 нм. Сохранение изобестической точки до большой глубины превращения позволяет оценить молярный коэффициент поглощения в максимуме новой полосы; он составил величину $28000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ в обоих растворителях.

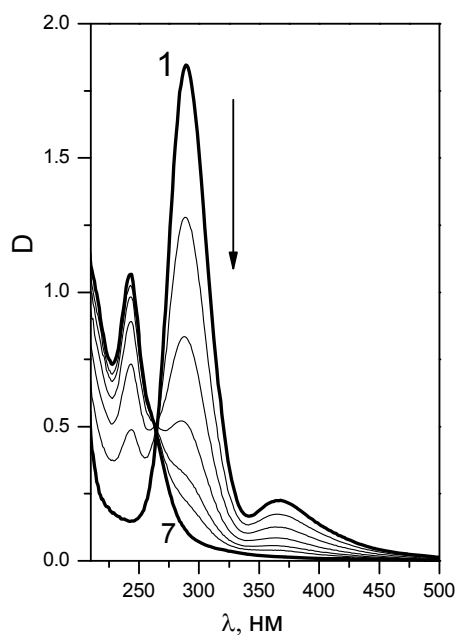
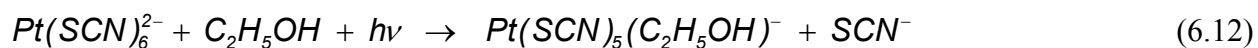


Рисунок 6.8. Изменения ЭСП в ходе стационарного фотолиза (313 нм) $Pt(SCN)_6^{2-}$ в этаноле. Кювета 1 см, начальная концентрация $K_2[Pt(SCN)_6]$ $3.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, естественное содержание кислорода. Кривые 1 - 7 соответствуют 0, 10, 20, 30, 40, 50, 90 с облучения.

Основываясь на данных работы⁴⁵⁴ (в этой работе количество свободных тиоцианат-ионов, образовавшихся в ходе фотолиза, измерялось химическим методом) и аналогичным видом спектральных изменений в воде и этаноле, мы полагаем, что единственным наблюдаемым фотохимическим процессом в этаноле является фотосольватация (6.12).



Новая полоса с максимумом на 242 нм (Рис. 6.8), 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 области спектра, что верно для случаев PtCl_6^{2-} и PtBr_6^{2-} . 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 квантового выхода реакции 6.12. Например, для кривой 7 на Рис. 6.8 поглощение на длине волны 289 нм (максимум полосы комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$) составляет менее 6% от начального поглощения (кривая 1). Это позволяет вычислить 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 для растворов в воде и этаноле для двух полос переноса заряда приведены в Табл. 6.1.

Таблица 6.1. Квантовые выходы (ϕ_λ) фотосольватации $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$.

Растворитель	$\Phi_{313 \text{ нм}}$	$\Phi_{365 \text{ нм}}$
H_2O	0.28 ± 0.04	0.20 ± 0.04
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.54 ± 0.08	0.52 ± 0.08

В пределах точности экспериментов квантовые выходы, соответствующие возбуждению в различные полосы переноса заряда, совпадают в обоих растворителях. С другой стороны, квантовый выход фотосольватации в этаноле оказался в два раза выше, чем в водном растворе.

Можно предположить, что фотосольватация $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ может протекать по механизмам двух принципиально различных типов. В первом типе механизмов первичным фотопроцессом является гетеролитический разрыв связи металл-лиганд. В этом случае катион металла не меняет степень окисления на протяжении всего фотопроцесса, что происходит при фотоаквации комплекса PtBr_6^{2-} (см. п. 4.1). Характерной особенностью этого механизма является отсутствие каких-либо интермедиатов в микросекундном временном диапазоне (т.е. во временной шкале типичного эксперимента по лазерному импульсному фотолизу). Именно такой случай наблюдался при фотоаквации $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$. Второй тип возможных механизмов

фотосольватации основан на окислительно-восстановительном первичном процессе. Такой тип фотохимии реализуется для водных растворов комплекса PtCl_6^{2-} (см. п. 5.1). В этом случае в микросекундном временном диапазоне наблюдается поглощение, характерное для интермедиатов Pt(III) (см. п. 5.2). Фотоакватация, являющаяся результатом первичного окислительно-восстановительного процесса, может протекать по цепному пути (см. п. 5).

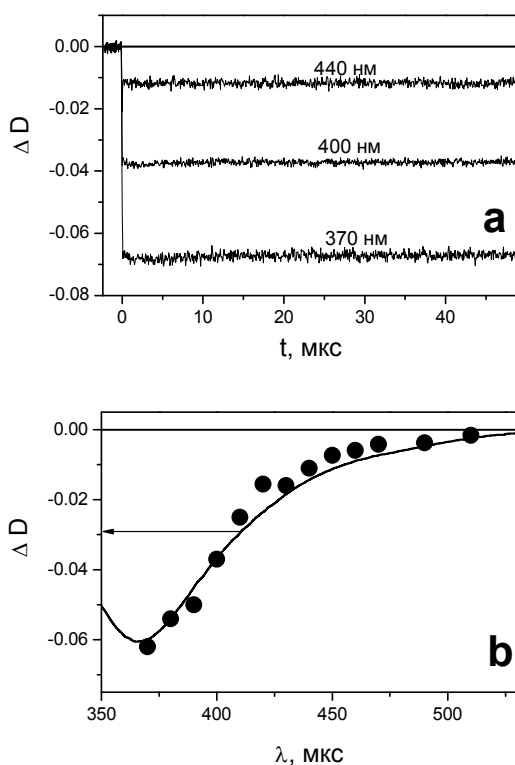


Рисунок 6.9. (а) Характерные кинетические кривые, полученные в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу 1.1×10^{-4} М $\text{K}_2[\text{Pt(SCN)}_6]$ в этаноле. (б) Спектры промежуточного поглощения, записанные сразу после лазерного возбуждения 1.3×10^{-4} М $\text{K}_2[\text{Pt(SCN)}_6]$ (точки). Сплошная линия – разность спектров комплексов $\text{Pt(SCN)}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$ и Pt(SCN)_6^{2-} (сшивка на длине волны 400 нм). Возбуждение на 355 нм, толщина кюветы 1 см, воздушно-насыщенные растворы.

Результаты эксперимента по лазерному импульсному фотолизу комплекса Pt(SCN)_6^{2-} в воздушно-насыщенном этаноле проиллюстрированы на Рис. 6.9. На Рис. 6.9а показаны характерные кинетические кривые. Наличие растворенного кислорода не влияет на вид кинетических кривых. Ситуация для раствора комплекса в этаноле аналогична случаю водных растворов. На всех длинах волн наблюдается лишь мгновенные изменения поглощения в полосе исходного комплекса (Рис. 6.9а). Спектр этих изменений, представленный точками на Рис. 6.9б, совпадает с разностью спектров поглощения сольватированного комплекса $\text{Pt(SCN)}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$ и исходного комплекса Pt(SCN)_6^{2-} (Рис. 6.9б, сплошная линия), полученной из стационарных экспериментов (Рис. 6.8). Таким

образом, характерное время фотосольватации заведомо меньше временного разрешения экспериментальной установки (50 нс). Никакого промежуточного поглощения, которое могло бы быть приписано короткоживущим комплексам Pt(III) (как для случая фотолиза PtCl_6^{2-} в водном растворе, см. п. 5.2), не наблюдается.

Основываясь на результатах экспериментов по стационарному и наносекундному лазерному импульсному фотолизу, можно заключить, что фотосольватация комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ как в воде так и в этаноле протекает по механизму гетеролитического разрыва связи металл-лиганд, аналогично случаю комплекса PtBr_6^{2-} в водном растворе.

6.3. 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 высокоэнергетической и низкоэнергетической полосам переноса заряда (Рис. 6.2, 6.3). Спектры промежуточного поглощения записывались в диапазоне 440-680 нм. Как упоминалось в Экспериментальной части, точки на кинетических кривых, соответствующие временным задержкам в интервале $(-500 \text{ фс}) < \tau < (300 \text{ фс})$ были опущены ввиду наличия когерентного артефакта.

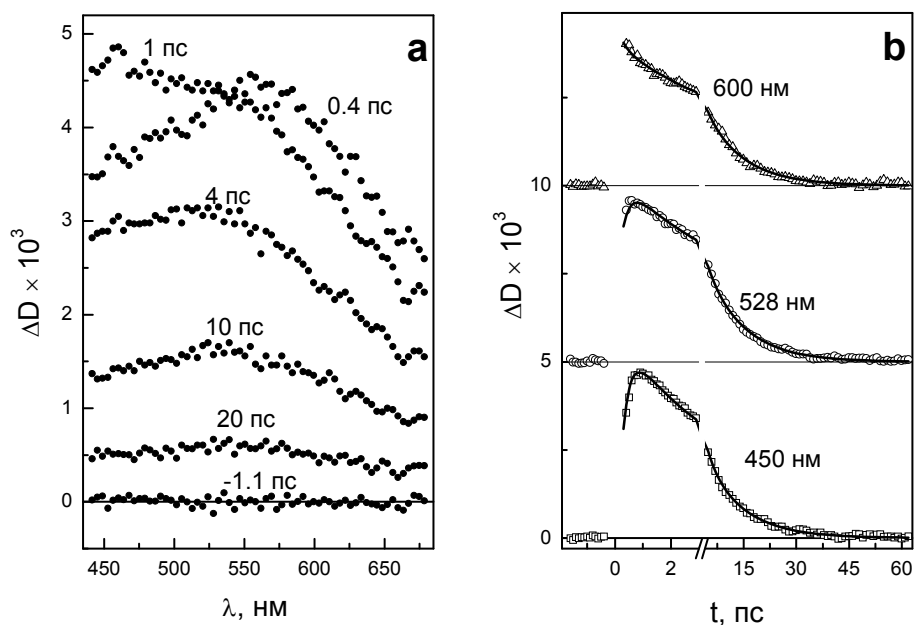


Рисунок 6.10. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 320 \text{ нм}$) водного раствора $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ ($4.4 \times 10^{-4} \text{ М}$, кювета 1 мм). **а** – спектры промежуточного поглощения при различных временах задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами. **б** – экспериментальные кинетические кривые (точки) и их 3-экспоненциальная аппроксимация (сплошные линии).

Примеры спектров промежуточного поглощения и кинетических кривых (для случая возбуждения на 320 нм в водном растворе) приведены на Рис. 6.10. Результаты экспериментов, проведенных в воде и этаноле, не имеют заметных видимых отличий. Непосредственно после лазерного импульса в спектре возникает полоса с максимумом на 560 нм, которая с характерным временем < 1 пс сдвигается на 460 нм, а затем образуется широкая полоса с максимумом в области 550 нм. Последний интермедиат исчезает с характерным временем около 10 пс (Рис. 6.10b). Таким образом, наблюдается последовательное образование трех интермедиатов с существенно разными 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 аналогичен случаю водных растворов.

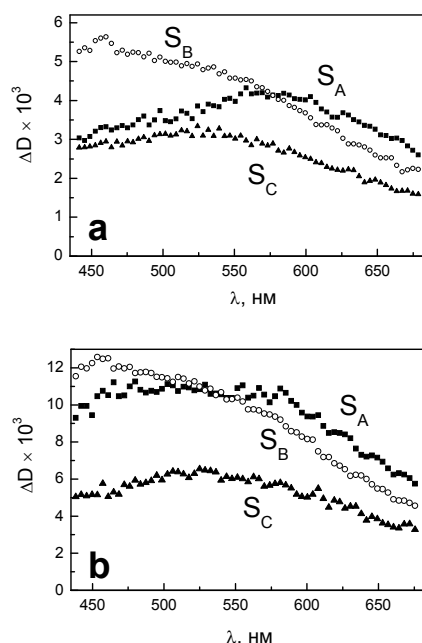


Рисунок 6.11. Результаты обработки результатов экспериментов по сверхбыстрой кинетической спектроскопии $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в водном растворе. SADS получены глобальной обработкой массива экспериментальных данных в рамках трехэкспоненциальной модели (6.13) и формул (6.14-6.16). **а** – $\lambda_{\text{pump}} = 320$ нм (начальная концентрация 4.4×10^{-4} М; **б** – $\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм (начальная концентрация 7.1×10^{-4} М).

Кинетические кривые, полученные в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии, описывали трехэкспоненциальной функцией (6.13) (биэкспоненциальная модель не давала удовлетворительного описания). Как обычно, трехэкспоненциальное описание массива кинетических данных предполагает цепочку последовательных превращений $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow$ (основное состояние + продукты). Дифференциальные спектры поглощения, соответствующие отдельным компонентам этой цепочки

превращений (далее мы как всегда используем общепринятую английскую аббревиатуру SADS – Species Associated Difference Spectra), вычислялись по формулам (6.13-6.16).⁴²⁹

$$\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-k_1 t} + A_2(\lambda)e^{-k_2 t} + A_3(\lambda)e^{-k_3 t} \quad (6.13)$$

$$S_A(\lambda) = A_1(\lambda) + A_2(\lambda) + A_3(\lambda) \quad (6.14)$$

$$S_B(\lambda) = A_2(\lambda)\frac{k_1 - k_2}{k_1} + A_3(\lambda)\frac{k_1 - k_3}{k_1} \quad (6.15)$$

$$S_C(\lambda) = A_3(\lambda)\frac{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)}{k_1 k_2} \quad (6.16)$$

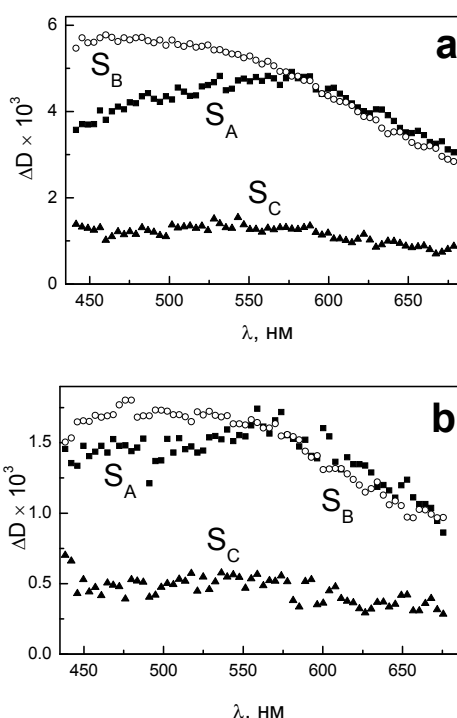


Рисунок 6.12. Результаты обработки результатов экспериментов по сверхбыстрой кинетической спектроскопии $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ в этаноле. SADS получены глобальной обработкой массива экспериментальных данных в рамках трехэкспоненциальной модели (6.13) и формул (6.14-6.16). **а** – $\lambda_{\text{pump}} = 320$ нм (начальная концентрация 4.1×10^{-4} М; **б** – $\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм (начальная концентрация 6.3×10^{-4} М).

SADS, соответствующие кинетическим кривым для $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ при возбуждении на 320 и 400 нм, показаны на Рис. 6.11 (водные растворы) и Рис. 6.12 (растворы в этаноле). Характерные времена, извлеченные с помощью процедуры global fit, и их интерпретация приведены в Табл. 6.2. SADS первого интермедиата А (S_A) зависит от длины волны возбуждения, но не от растворителя, что демонстрирует Рис. 6.13. Амплитуды S_A , полученные при возбуждении на 400 нм, имеют максимум в области 555-575 нм, в то время как для спектров S_A , полученных при возбуждении на 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 работе,¹⁰⁹ этими состояниями являются колебательно возбужденные термы ${}^1T_{2u}$ при облучении на 400 нм и суперпозиция колебательно возбужденных термов а, б ${}^1T_{1u}$ при облучении на 320 нм (Рис. 6.2).

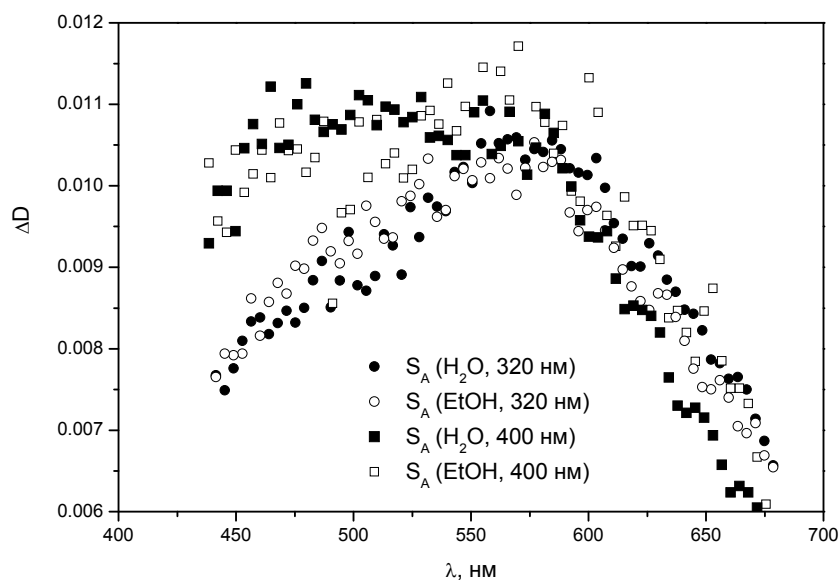


Рисунок 6.13. SADS S_A для комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ при возбуждении в воде и этаноле на 320 и 400 нм. Кривые, приведенные на Рис. 6.10, 6.11, нормированы на длине волны 570 нм.

Из Рис. 6.11, 6.12 видно, что SADS S_B и S_C во всех случаях выглядят одинаково. Основываясь на существенном различии исходных SADS и на механизмах фотолиза, характерных для гексагалогенидных комплексов платиновых металлов, мы можем рассмотреть две возможности интерпретации полученных экспериментальных данных. Качественные схемы реакций приведены на Рис. 6.14. В рамках обоих рассматриваемых механизмов предполагается, что интермедиаты В и С (Табл. 6.2) представляют собой комплексы Pt(IV) различной структуры.

Таблица 2. Сверхбыстрые процессы для комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$. Характерные времена и их интерпретация. FC – Франк-Кондоновское состояние; В, С – интермедиаты (см. Механизмы 1, 2); GS – основное состояние $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$.

Растворитель	λ_{ex} , нм	τ_1 , фс	Процесс	τ_2 , пс	Процесс	τ_3 , пс	Процесс
H ₂ O	320	300 ± 100	FC → B	2.0 ± 0.5	B → C	10 ± 1	C → GS + Продукты
	400	300 ± 100		1.9 ± 0.6		10 ± 1	
EtOH	320	250 ± 90		6.2 ± 2.0		12.5 ± 5.0	
	400	250 ± 120		6.3 ± 1.3		13.7 ± 3.0	

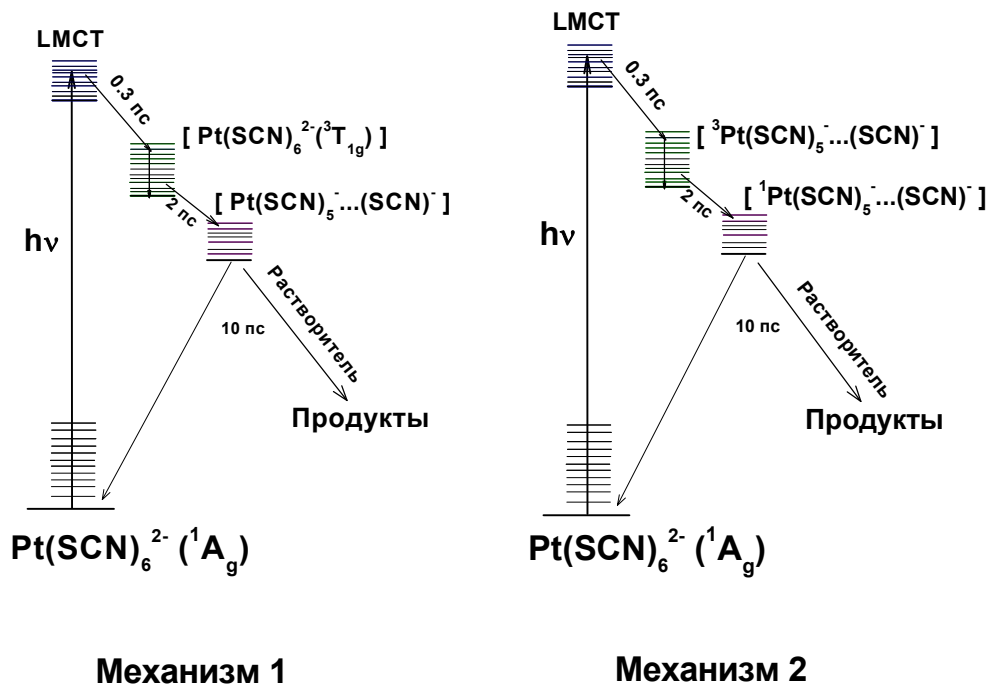


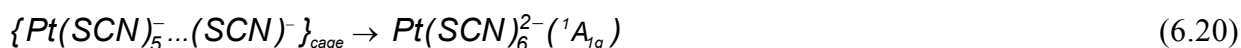
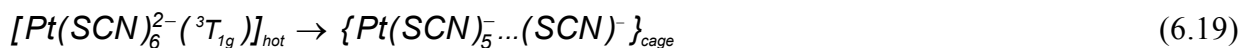
Рисунок 6.14. Схемы реакций, соответствующие возбуждению $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ на длинах волн 320 и 400 нм согласно Механизмам 1, 2.

Механизм 1

В рамках первого механизма, представленного уравнениями (6.17-6.21) для случая возбуждения на 400 нм в водном растворе, первый наблюдаемый процесс с характерным временем 250 – 300 фс интерпретируется как переход из горячего Франк-Кондоновского состояния в нижнее электронно-возбужденное состояние исходного комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ (это состояние также является колебательно возбужденным). Нижним возбужденным состоянием является триплетный d-d терм $^3T_{1g}$, порожденный электронной конфигурацией $[2t_{2g}]^5[2e_g]^1$ (Рис. 6.1).⁴⁵⁴ Его спектр представлен SADS S_B на Рис. 6.11, 6.12. Второй процесс представляет собой выход лиганда из координационной сферы комплекса $[\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-} (^3T_{1g})]_{\text{hot}}$ с образованием пентакоординированного комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$. Причем оба партнера еще находятся в клетке растворителя. Дифференциальный спектр этого интермедиата, обозначенного как $\{ \text{Pt}(\text{SCN})_5^-(\text{SCN})^- \}_{\text{cage}}$, представлен SADS S_C на Рис. 6.11, 6.12.

Основное состояние пентакоординированного комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$ может быть как синглетным, так и триплетным. Пентакоординированный интермедиат, основное состояние которого является синглетным, возникает в ходе фотоаквации комплекса PtBr_6^{2-} (см. п. 4.5); пример противоположного рода представлен фотоаквацией

комплекса OsBr_6^{2-} .^{140,149} Если основное состояние интермедиата $\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$ является синглетным, реакцию (6.19) следует рассматривать как двухстадийный процесс $[\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}({}^3T_{1g})]_{\text{hot}} \rightarrow \{\text{}^3\text{Pt}(\text{SCN})_5^-(\text{SCN})^-\}_{\text{cage}} \rightarrow \{\text{}^1\text{Pt}(\text{SCN})_5^-(\text{SCN})^-\}_{\text{cage}}$, в ходе которого диссоциация и интеркомбинационная конверсия, имеющие близкие характерные времена, проявляют себя как единый процесс.

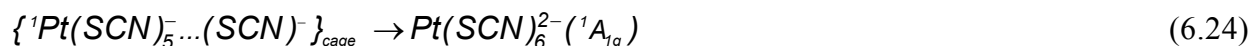
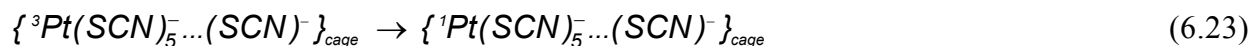


Предполагая, что процесс диссоциации является диффузионно-контролируемым, можно оценить характерное время реакции (6.19) по формуле $\tau = R^2/D$, где R – характерное смещение, D – коэффициент диффузии. Оценивая R величиной $1 \text{ \AA}$ и D величиной $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, получаем характерное время $\tau \sim 10 \text{ пс}$, что согласуется с измеренными характерными временами второго процесса (Табл. 6.2). Характерное время реакции $B \rightarrow C$ зависит от природы растворителя (Табл. 6.2), что может рассматриваться как косвенный аргумент в пользу рассматриваемого механизма.

Механизм 2

В рамках второго механизма (представленного для случая возбуждения водного раствора на 400 нм уравнениями (6.17, 6.22-6.25)) интермедиаты В и С представляют собой соответственно триплетное и синглетное состояние пентакоординированного комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$. Этот механизм написан по аналогии со случаем фотолиза PtBr_6^{2-} в водном растворе (п. 4.5.3). 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 ${}^3T_{1g}$, потеря лиганда и релаксация в нижнее триплетное состояние комплекса ${}^3\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$. Второй наблюдаемый процесс представляет собой интеркомбинационную конверсию ${}^3\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$ в ${}^1\text{Pt}(\text{SCN})_5^-$. Наконец, третий процесс представляет собой переход ионной пары $\{\text{}^1\text{Pt}(\text{SCN})_5^-(\text{SCN})^-\}_{\text{cage}}$ в основное состояние исходного комплекса и в продукты фотосольватации.





Следует заметить, что оба рассматриваемых механизма не включают в качестве отдельных стадий релаксационные процессы. Это скорее всего связано с тем, что характерные времена колебательной релаксации и релаксации растворителя близки к характерным временам 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 (п. 2.1.2).

6.4. Резюме по Главе 6.

- (1) При облучении комплекса $Pt(SCN)_6^{2-}$ в воде и этаноле единственным фотохимическим процессом является фотосольватация с образованием комплексов $Pt(SCN)_5(H_2O)^-$ или $Pt(SCN)_5(C_2H_5OH)^-$.
- (2) Полное время протекания всех процессов составляет около 10 пикосекунд, механизм фотолиза не включает окислительно-восстановительных процессов.
- (3) Фотохимическое поведение гексатиоцианата Pt(IV) в водных растворах близко к случаю гексабромидного комплекса.
- (4) В этаноле фотосольватация также является единственным процессом (в отличие от случая $PtBr_6^{2-}$, где наблюдаются параллельные процессы фотосольватации и фотовосстановления).
- (5) Экспериментальные данные могут быть интерпретированы в рамках двух реакционных механизмов, представленных на Рис. 6.13. Эти механизмы отличаются строением короткоживущих интермедиатов Pt(IV). Для выбора между Механизмами 1 и 2 представляется необходимым сравнение экспериментальных спектров интермедиатов с результатами квантово-химических расчетов высокого уровня.

Глава 7. Фотофизика и фотохимия комплекса IrCl_6^{2-}

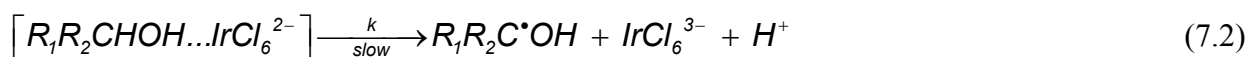
С фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} в спиртах и ацетонитриле автор диссертационной работы под руководством В.Ф. Плюснина начинал исследования механизмов фотохимических процессов для комплексов платиновых металлов. Результаты пп. 7.1 - 7.3 изложены на английском языке в работах,^{20,22,24} на русском языке в работах^{23,25} и в кандидатской диссертации автора.¹⁴

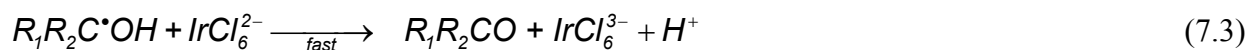
7.1. Механизм фотолиза комплекса IrCl_6^{2-} в жидком метаноле

В обзоре литературы было показано, что наиболее характерной фотохимической реакцией для галогенидных комплексов переходных металлов в полярных органических растворителях является фотовосстановление в результате переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный комплекс. Естественно ожидать, что комплекс IrCl_6^{2-} , использующийся в химии как окислитель, должен вести себя аналогичным образом. В данной главе будет показано, что механизм с переносом электрона действительно является основным при фотолизе IrCl_6^{2-} в жидких спиртовых растворах и замороженных матрицах. Будут рассмотрены особенности механизма фотолиза при использовании различных длин волн возбуждающего света. Особое внимание будет уделено быстрым реакциям радикалов, возникающих в первичном фотохимическом процессе. Наконец, будет показано, что в растворах IrCl_6^{2-} в ацетонитриле происходит не фотовосстановление, а ступенчатая фотосольватация исходного комплекса.

7.1.1. Термическая реакция IrCl_6^{2-} с метанолом

В обзоре литературы (п. 2.7.2.2.) на основе данных работы Сен Гупта и Чаттерджи¹⁶⁹ было показано, что комплекс IrCl_6^{2-} в водно-спиртовых смесях окисляет спирты в альдегиды. Механизм этой термической реакции описывается уравнениями (7.1-7.3), а ее константа скорости может быть определена по уравнению (7.4) и приведенным в работе¹⁶⁹ аррениусовским зависимостям константы скорости реакции (7.2) и константы равновесия реакции (7.1) (для удобства восприятия мы повторяем здесь реакции, приведенные в п. 2.7.2.2. под другими номерами). Термическая реакция является достаточно медленной, однако, прежде чем переходить к фотохимическим экспериментам, необходимо убедиться, что она не приведет к искажению результатов.





$$-\frac{d[IrCl_6^{2-}]}{dt} = 2 \frac{kK[ROH][IrCl_6^{2-}]}{1 + K[ROH]} \quad (7.4)$$

Скорость реакции $IrCl_6^{2-}$ с метанолом была измерена по уменьшению оптической плотности полос поглощения комплекса в видимой области. Величина константы скорости, определенная по начальному углу наклона кинетической кривой, оказалась равной $(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ($[IrCl_6^{2-}] = 3.5 \times 10^{-4} \text{ М}$, $T = 299 \text{ К}$). Экстраполяция данных¹⁶⁹ на наши экспериментальные условия дает для наблюдаемой константы скорости восстановления $IrCl_6^{2-}$ значение $1.5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, т.е. в 5 раз больше нашего значения. Можно указать две причины расхождения данных. Во-первых, авторы¹⁶⁹ пренебрегли возможностью реакции гидроксильного радикала с кислородом с образованием перекисного радикала, который не реагирует с комплексами иридия



Сен Гупта и Чаттерджи работали при концентрациях $IrCl_6^{2-}$ $(0.5-3.5) \times 10^{-4} \text{ М}$ и спирта до 3 М. Содержание кислорода было естественным ($2.5 \times 10^{-4} \text{ М}$ в воде при 25°C^{459}). В этих условиях реакции (7.5) и (7.3) должны конкурировать. В чистом метаноле, где растворимость кислорода на порядок выше, чем в воде ($2.6 \times 10^{-3} \text{ М}$ при 25°C^{459}), канал (7.3) полностью выключается, и конечный продукт - комплекс Ir(III) - формируется только в реакциях 7.1, 7.2. Это приводит к уменьшению константы скорости в 2 раза по сравнению с уравнением (7.4).

Второй причиной, которая может приводить к уменьшению константы скорости восстановления Ir(IV) в чистом спирте по сравнению с водно-спиртовой смесью, является уменьшение скорости распада промежуточного комплекса (реакция 7.2) в менее полярной среде.

Таким образом, характерное время протекания термической реакции в наших экспериментальных условиях составляет 10 часов, и она не влияет на результаты фотохимических экспериментов (фактически в спиртовых растворах, как будет видно из дальнейшего, темновая реакция не идет до конца, так как устанавливается равновесие между комплексами Ir(III) и Ir(IV)).

7.1.2. Стационарный фотолиз (308 нм) IrCl_6^{2-} в метаноле

На Рис. 7.1(a) показано изменение ЭСП комплекса IrCl_6^{2-} при облучении светом эксимерного XeCl лазера в области d-d полос поглощения (308 нм) при комнатной температуре. При фотолизе возникает новая полоса поглощения с максимумом на 209 нм и сохраняется изобестическая точка при 223 нм. Изобестическая точка позволяет определить, что коэффициент экстинкции возникающей полосы равен $28500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Эта полоса принадлежит комплексу трехвалентного иридия - IrCl_6^{3-} (данные о его спектре поглощения в водном растворе приведены в гл. 2.7.1. Обзора литературы).

Образование IrCl_6^{3-} со 100% выходом позволяет предположить, что первичным актом фотолиза является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс

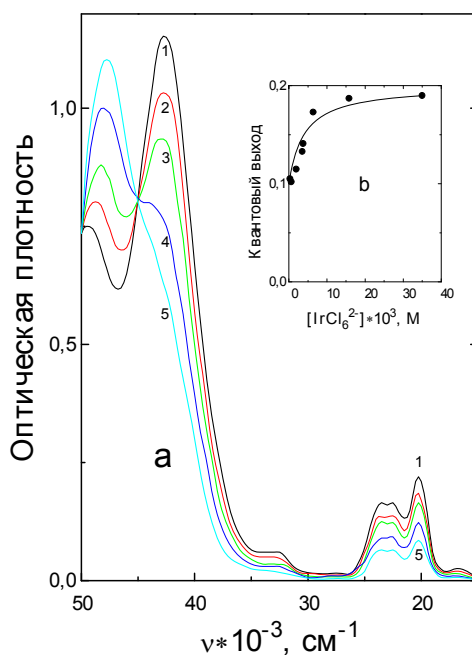
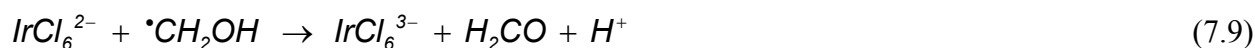
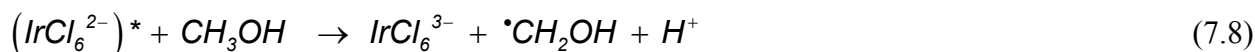


Рисунок 7.1. Фотолиз IrCl_6^{2-} (308 нм, XeCl лазер) в метаноле при 300 К. **а** изменение оптического спектра (толщина кюветы 0.086 см, концентрация IrCl_6^{2-} $5.4 \times 10^{-4} \text{ M}$, естественное содержание кислорода, энергия лазерного импульса 17.5 мДж): кривые 1-5 соответствуют 0, 35, 70, 160, и 260 лазерным импульсам. **б** - зависимость квантового выхода исчезновения IrCl_6^{2-} от его концентрации: сплошная линия - расчет по уравнению (7.10) с параметрами $\phi_0 = 0.1$, $k_{7.9} = 3.25 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{7.5} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Первичным фотопродуктом, помимо комплекса IrCl_6^{3-} , должен быть радикал растворителя ($\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ в случае метанола), который может реагировать с кислородом (реакция 7.5) или с исходным комплексом IrCl_6^{2-} (реакция (7.9)). Конкуренция между этими реакциями приводит к зависимости квантового выхода фотолиза от концентрации IrCl_6^{2-} (уравнение 7.10)

$$\varphi = \varphi_0 \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{k_{7,5}[\text{O}_2]}{k_{7,9}[\text{IrCl}_6^{2-}]}} \right) \quad (7.10)$$

где φ_0 - квантовый выход при малой концентрации исходного комплекса. Рис. 7.1(b) демонстрирует соответствие экспериментальных данных этой зависимости. Константа скорости реакции радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ с кислородом равна $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$ ⁴⁶⁰, а величина константы скорости реакции (7.9) приведена ниже в разделе 7.1.3. При низких концентрациях IrCl_6^{2-} (меньше 10^{-3} M) квантовый выход равен 0.1. При концентрациях комплекса, существенно превышающих содержание растворенного кислорода в спирте, квантовый выход удваивается. Удвоение квантового выхода происходит и при фотолизе обескислороженных растворов с малой концентрацией IrCl_6^{2-} .

При выводе уравнения (7.10) мы пренебрегли возможностью рекомбинации радикалов $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$. Справедливость этого приближения будет обсуждена ниже.

7.1.3. Лазерный импульсный фотолиз (308 нм)

На Рис. 7.2(a) показаны характерные формы экспериментальных кривых при лазерном импульсном фотолизе IrCl_6^{2-} в метаноле. При естественном содержании кислорода наблюдается только мгновенное (за времена порядка длительности лазерного импульса) уменьшение оптической плотности в полосе исходного комплекса. (Рис. 7.2(a), кривая 1). Спектр этого просветления совпадает со спектром комплекса IrCl_6^{2-} (Рис. 7.2(b)). При фотолизе растворов без кислорода величина этого просветления за время порядка нескольких микросекунд увеличивается примерно в два раза (Рис. 7.2(a), кривая 2). Эта дополнительная кинетика объясняется реакцией спиртового радикала с исходным комплексом (реакция 7.9), так как наблюдаемая константа скорости первого порядка линейно зависит от концентрации IrCl_6^{2-} (Рис. 7.2(c)). Тангенс угла наклона прямой позволяет определить константу скорости реакции IrCl_6^{2-} с радикалом $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$: $(3.2 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$. Результаты импульсного эксперимента хорошо согласуются с зависимостью квантового выхода стационарного фотолиза от концентрации IrCl_6^{2-} .

Обсудим сделанное ранее предположение о пренебрежимо малом влиянии рекомбинации спиртовых радикалов на результат фотолиза. В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу уменьшение концентрации IrCl_6^{2-} не превышало 1×10^{-5} М за импульс. Концентрация радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ имеет тот же порядок величины. Полагая, что константа скорости рекомбинации радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ равна $1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$,⁴²⁹ получаем, что характерное время исчезновения радикалов в реакции рекомбинации превышает 30 мкс. Характерное время реакции между радикалом и исходным комплексом в наших экспериментах менялось в пределах 0.2 - 3 мкс. В стационарных экспериментах максимальное изменение концентрации радикалов за импульс также не превышало 1×10^{-5} М, т.е. роль рекомбинации $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ во всех экспериментах мала. Удвоение начального просветления в полосе поглощения исходного комплекса также свидетельствует о незначительном вкладе реакции рекомбинации.

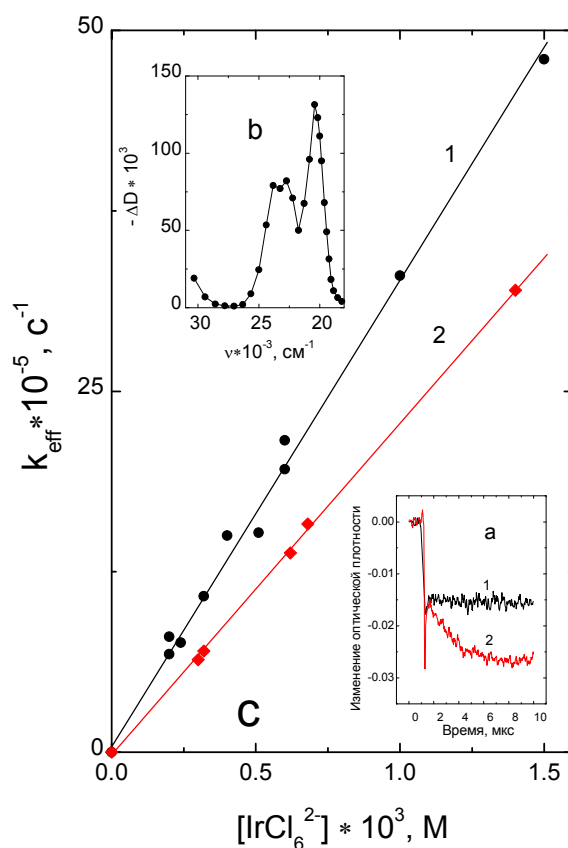


Рисунок 7.2. Лазерный импульсный фотолиз IrCl_6^{2-} в метаноле (308 нм). **а** - кинетические кривые в ($T = 300 \text{ K}$; регистрация на 500 нм; $[\text{IrCl}_6^{2-}] = 1.03 \times 10^{-4} \text{ M}$; толщина кюветы 1 см): кривая 1 - естественное содержание кислорода; кривая 2 - обескислороженный раствор. **б** - изменение оптической плотности сразу после лазерного импульса; сплошная линия - спектр IrCl_6^{2-} . **с** - зависимость наблюдаемой константы скорости исчезновения IrCl_6^{2-} от концентрации комплекса.

Таким образом, результаты как импульсных, так и стационарных экспериментов по фотолизу IrCl_6^{2-} в метаноле в области 308 нм описываются в рамках механизма переноса

электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс. При этом возникает кажущееся противоречие с общими положениями фотохимии координационных соединений, утверждающими, что облучение в области d-d полос обычно приводит к реакциям фотозамещения, а не фотовосстановления. Однако из этого правила известно множество исключений.⁵ К тому же в случае IrCl_6^{2-} d-d полосы в области 308 нм перекрываются с хвостом коротковолновой полосы переноса заряда, о чем свидетельствуют и большие ($\sim 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) значения коэффициентов экстинкции.

7.1.4. Стационарный фотолиз (248 нм)

Возбуждение комплекса более коротковолновым светом, попадающим в полосу переноса заряда с максимумом на 232 нм, приводит к частичному изменению механизма фотолиза.

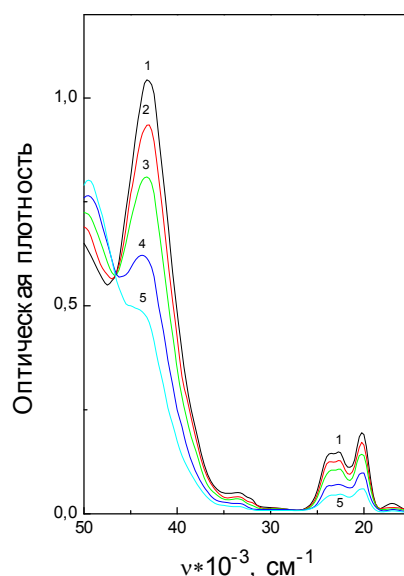


Рисунок 7.3. Фотолиз IrCl_6^{2-} (248 нм, KrF лазер) в метаноле при 300 К. Изменение оптического спектра (толщина кюветы 0.086 см, концентрация IrCl_6^{2-} $5.4 \times 10^{-4} \text{ M}$, естественное содержание кислорода, энергия лазерного импульса 3.7 мДж): кривые 1-5 соответствуют 0, 30, 80, 170 и 270 лазерным импульсам.

На Рис. 7.3 показано изменение оптического спектра поглощения IrCl_6^{2-} в результате стационарного облучения светом эксимерного KrF лазера (248 нм). Вплоть до достаточно больших (до 50%) глубин превращения при фотолизе сохраняется изобестическая точка на 219 нм (вместо 223 нм при облучении в области 308 нм). При дальнейшем облучении сохранение изобестической точки нарушается. Максимум возникающей новой полосы поглощения сдвинут в область более глубокого ультрафиолета по сравнению со случаем фотолиза в области 308 нм, а максимальная

оптическая плотность этой полосы несколько меньше. Если вместо лазера использовать в качестве источника света малоинтенсивную линию 253 нм ртутной лампы высокого давления, спектральные изменения оказываются точно такими же. Квантовый выход фотолиза для случая, когда начальная концентрация IrCl_6^{2-} много меньше содержания растворенного в спирте кислорода, равен 0.1.

Для объяснения различия спектральных изменений при облучении на 308 и 248 нм можно предположить, что в последнем случае перенос электрона сопровождается фотосольватацией комплекса IrCl_6^{2-} . Однако возникающий в этом случае комплекс $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ должен иметь интенсивные полосы поглощения в видимой области, подобно комплексу $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ (раздел 1.2.1. обзора литературы). Изменение механизма и продуктов фотолиза не может также быть объяснено влиянием двухквантовых процессов, поскольку изменение интенсивности возбуждающего света на 9 порядков (переход от импульсного лазера к стационарной ртутной лампе) никак не сказывается на положении изобестической точки (219 нм).

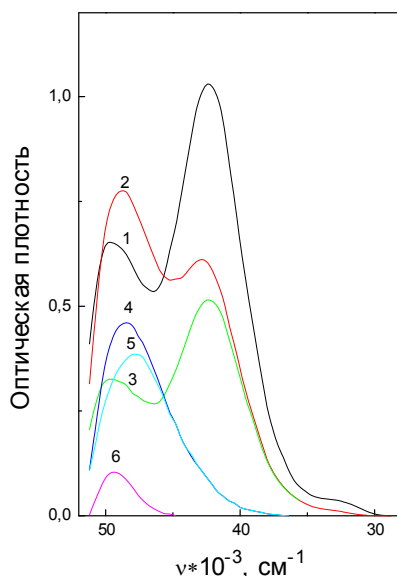


Рисунок 7.4. Реконструкция спектра комплекса $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$, образованного при фотолизе IrCl_6^{2-} светом с длиной волны 248 нм. 1 - спектр IrCl_6^{2-} (5.4×10^{-4} М в кювете толщиной 0.086 см); 2 - спектр после 170 лазерных импульсов (3.7 мДж/импульс); 3 - спектр оставшегося IrCl_6^{2-} (50%); 4 - разность спектров (2) и (3); 5 - спектр IrCl_6^{3-} , восстановленный по хвосту кривой (4) (33% от начальной концентрации комплекса); 6 - разность спектров (4) и (5) - спектр $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$.

Остается предположить, что при фотолизе на 248 нм перенос электрона сопровождается диссоциацией возбужденного светом комплекса IrCl_6^{2-} с выходом атома хлора из координационной сферы в объем растворителя. При этом должен образовываться комплекс трехвалентного иридия - $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$, аналогично случаю образования $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ в водном растворе (раздел 2.7.3.1 обзора литературы). Сдвиг (с 223 на 219 нм)

и уменьшение коэффициента экстинкции в изобестической точке свидетельствуют о том, что полоса поглощения $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$ имеет существенно меньшую интенсивность по сравнению с комплексом IrCl_6^{3-} (если бы коэффициенты экстинкции этих полос в рассматриваемой области оказались сравнимы, изобестическая точка бы вообще отсутствовала).

По данным фотолиза мы восстановили спектр поглощения комплекса $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$. На Рис. 7.4 показан процесс выделения полосы поглощения $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$ в предположении, что только комплексы IrCl_6^{2-} и IrCl_6^{3-} имеют заметное поглощение на 45000 см^{-1} и в более длинноволновой области спектра. Это предположение позволяет восстановить спектр $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$ и оценить вклад процесса фотодиссоциации в механизм фотолиза IrCl_6^{2-} . Коэффициент экстинкции комплекса $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$ в максимуме его полосы поглощения (209 нм) оказался равным $8300\text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$. Доля $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$, образующегося при фотолизе IrCl_6^{2-} , равна $1/3$, в то время как $2/3$ исходных комплексов в результате фотолиза образуют комплекс IrCl_6^{3-} . То есть, перенос электрона с растворителя по-прежнему является доминирующим каналом фотовосстановления.

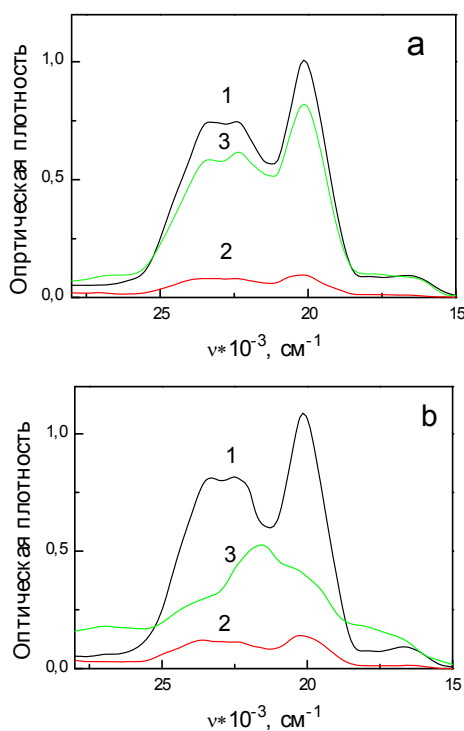


Рисунок 7.5. Окисление продуктов фотолиза IrCl_6^{2-} в метаноле молекулярным хлором. **а** - фотолиз на 308 нм (1 - исходный спектр IrCl_6^{2-} ; 2 - спектр после облучения; 3- спектр облученного раствора, продутый хлором 6 с). **б** - фотолиз на 248 нм (1 - исходный спектр IrCl_6^{2-} ; 2 - спектр после облучения; 3- спектр облученного раствора, продутый Cl_2 6 с).

Для получения дополнительного доказательства образования при фотолизе именно $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$ был применен способ анализа состава первой координационной сферы комплексов трехвалентного иридия, описанный в п. 2.7.3.1 обзора литературы. Облученный светом раствор IrCl_6^{2-} продувался молекулярным хлором. Окисление иона иридия(III) хлором не приводит к изменению состава первой координационной сферы.^{55,158} Раствор, обесцвеченный в результате фотолиза, быстро окрашивается вследствие окисления Ir(III) в Ir(IV). Как показано на Рис. 7.5а, пропускание хлора через образцы, облученные на 308 нм, приводит к практически полному восстановлению спектра исходного комплекса IrCl_6^{2-} . Если же подвергнуть аналогичной процедуре образцы, облученные на 248 нм, возникновение максимума в области 450 нм (Рис. 7.5b) свидетельствует о наличии комплекса $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$, спектр которого должен быть подобен спектру $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. Таким образом, вывод о возникновении двух продуктов фотолиза при облучении на 248 нм подтверждается. Как было отмечено в обзоре литературы, фотодиссоциация галогенидных комплексов переходных металлов с выходом в объем атома галогена является для полярных органических растворителей типа спиртов достаточно редким процессом. Фактически это второй, после фотолиза комплекса FeBr_2^{+} ⁸⁹, доказанный пример такого процесса.

Другой особенностью фотолиза IrCl_6^{2-} в области 248 нм является нарушение изобестической точки при больших глубинах превращения (кривая 5 на Рис. 7.3). Этот факт может быть обусловлен фотохимическими реакциями образовавшегося комплекса IrCl_6^{3-} , имеющего заметное ($\epsilon \approx 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) поглощение на 248 нм. Однако прежде чем обсуждать вторичные фотопроцессы, необходимо рассмотреть термические реакции, происходящие после фотолиза.

7.1.5. Резюме по разделу

Теперь мы имеем полную картину фотолиза и последующих как термических, так и фотохимических реакций комплекса IrCl_6^{2-} в метаноле при комнатной температуре. Следующим этапом работы будет изучение фотохимии этого комплекса в замороженной метанольной матрице. С одной стороны, результаты для матриц подтверждают представления о механизме фотолиза комплекса, полученные из экспериментов в жидкой фазе. Они позволяют прямыми методами зарегистрировать образование свободных радикалов. С другой стороны, особенности фотолиза при низкой температуре (возникновение радикальных комплексов) интересны сами по себе.

7.2. Фотохимия комплекса IrCl_6^{2-} в замороженной метанольной матрице

7.2.1. Изучение фотолиза IrCl_6^{2-} при 77 К методом низкотемпературной спектрофотометрии

Электронный спектр поглощения комплекса IrCl_6^{2-} зависит от температуры. При понижении температуры раствора положение максимумов полос поглощения практически не изменяется, однако уменьшается их ширина и возрастает коэффициент экстинкции (рис. 7.6). Особенно заметным становится этот эффект при переходе через точку стеклования раствора. Так, например, коэффициент экстинкции полосы с максимумом на 495 нм возрастает от $4000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 293 К до $5800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 77 К.

Вид спектральных изменений при фотолизе IrCl_6^{2-} в метанольной матрице существенно отличается от картины, характерной для комнатной температуры. Исчезновение оптического спектра комплекса IrCl_6^{2-} сопровождается появлением новых полос поглощения с максимумами на 215 и 287 нм (46510 и 34840 cm^{-1}) с сохранением трех изобестических точек на 223, 277 и 306 нм (рис. 7.7). Если в случае низких температур перенос электрона с молекулы матрицы на возбужденный комплекс по-прежнему является первичным фотохимическим процессом, возникающая коротковолновая полоса поглощения должна быть связана с комплексом IrCl_6^{3-} .

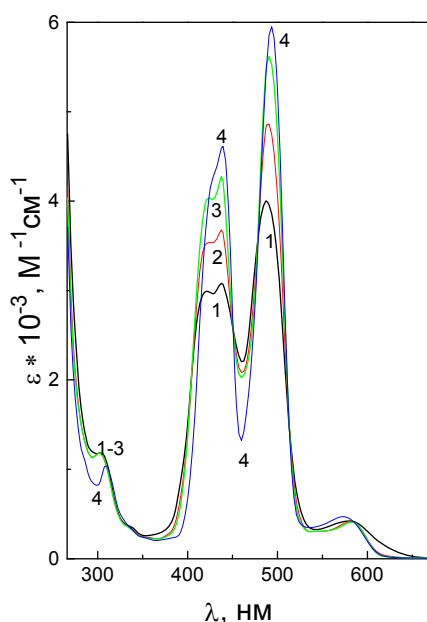


Рисунок 7.6. Температурная зависимость электронного спектра поглощения комплекса IrCl_6^{2-} . Кривые 1-4 соответствуют температурам 300, 225, 175, 77 К.

При растворении соли Na_3IrCl_6 в метаноле полоса поглощения комплекса IrCl_6^{3-} имеет максимум на 209 нм и коэффициент экстинкции $28500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. При замораживании

раствора Na_3IrCl_6 в метаноле до 77 К максимум полосы поглощения комплекса IrCl_6^{3-} смещается до 211 нм; ее коэффициент экстинкции равен $25000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Эффективный коэффициент экстинкции полосы с максимумом на 215 нм, возникающей при фотолизе IrCl_6^{2-} в метанольной матрице, равен $19000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Квантовый выход исчезновения IrCl_6^{2-} для метанольной матрицы равен 0.03 (точность измерения около 10%).

Таким образом, и положение максимума коротковолновой полосы, возникающей при фотолизе IrCl_6^{2-} в метанольной матрице, и коэффициент экстинкции этой полосы близки к величинам, характерным для комплекса IrCl_6^{3-} , полученного либо растворением Na_3IrCl_6 , либо фотовосстановлением IrCl_6^{2-} при комнатной температуре. Однако точного совпадения этих двух полос не наблюдается.

Вторая полоса с максимумом на 287 нм (34800 cm^{-1}) (рис. 7.7) комплексу IrCl_6^{3-} не принадлежит, так как она не возникает при фотолизе IrCl_6^{2-} в жидком растворе, где IrCl_6^{3-} заведомо является основным продуктом фотореакции. Рассмотрим возможные варианты идентификации новой полосы.

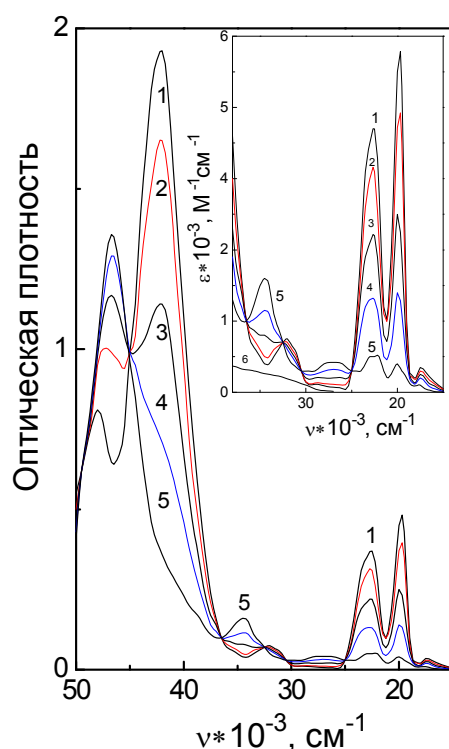


Рисунок 7.7. Изменение оптического спектра комплекса IrCl_6^{2-} ($8.3 \times 10^{-3} \text{ M}$) в метанольной матрице (77 К) при фотолизе на 308 нм. Толщина кюветы 0.01 см, энергия лазерного импульса 3 мДж, частота повторения импульсов 10 Гц. 1-5 - облучение в течение 0, 1, 4.5, 9, 19 мин соответственно. Во вставке показана часть спектра в более крупном масштабе с коэффициентом экстинкции по оси ординат. Спектр 6 во вставке - спектр радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, взятый из работы.⁴⁶¹

При фотовосстановлении хлоридных комплексов переходных металлов в замороженных матрицах образуется радикал растворителя.⁴⁶² Для метанольных матриц это гидроксиметильный радикал.⁴⁶³ Ниже будет показано, что при фотолизе IrCl_6^{2-} в матрице образуются этот же радикал. Однако полоса на 287 нм не может принадлежать радикалу $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, так как оптическое поглощение этой частицы известно из экспериментов по импульсному радиолизу метанола,^{138,460} и оно не имеет ярко выраженной полосы на этой длине волны (выпадающая из общего ряда работа,⁴⁶⁴ где при γ -радиолизе метанола наблюдалась полоса с максимумом на 270 нм, приписанная гидроксиметильному радикалу, по-видимому, ошибочна). На Рис. 7.7 (спектр 6 во вставке) представлен оптический спектр радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, взятый из работы.⁴⁶⁴ Таким образом, полоса на 287 нм не принадлежит ни комплексу IrCl_6^{2-} , ни радикалу $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.

В п. 2.7.2.3 обзора литературы рассматривались работы,^{171,173} посвященные импульсному радиолизу растворов комплекса IrCl_6^{3-} в водных растворах, с добавками спиртов. В этих работах было обнаружено образование промежуточной полосы поглощения с максимумом на 280 нм и коэффициентом экстинкции около $1700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Эта полоса была приписана комплексу двухвалентного иридия, IrCl_6^{4-} , который возникает в реакции IrCl_6^{3-} с акватированным электроном (2.101. см. п. 2.7.2.3). Роль спирта, по мнению автора работы,¹⁷¹ заключается в том, чтобы перехватить гидроксильные радикалы, которые окисляют комплекс IrCl_6^{3-} в IrCl_6^{2-} (реакция 2.100), что препятствует наблюдению комплекса двухвалентного иридия.

Комплекс двухвалентного иридия в нашем случае может появиться в результате фотолиза комплекса IrCl_6^{3-} (реакция (7.11)), который накапливается в результате первичного фотовосстановления IrCl_6^{2-} .



Эта возможность была проверена приготовлением метанольных растворов Na_3IrCl_6 и фотолизом полученного комплекса IrCl_6^{3-} в замороженной матрице. Однако оптический спектр IrCl_6^{3-} даже при длительном облучении лазерными импульсами (308 нм) не исчезает, и образования полосы на 287 нм не происходит.

Вторая возможность появления комплекса двухвалентного иридия - термическая или фотохимическая реакция переноса электрона с радикала растворителя на комплекс IrCl_6^{3-} , то есть реакция частиц, которые появляются в первичном процессе фотовосстановления IrCl_6^{2-} и не могут разойтись в условиях жесткой матрицы



В этом случае появление полосы на 287 нм должно сопровождаться исчезновением сигнала радикалов $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ в спектре ЭПР продуктов фотолиза. Ниже будет рассмотрено соотношение между концентрациями радикальных частиц, зарегистрированных с помощью метода ЭПР, и количеством фотовосстановленного комплекса IrCl_6^{2-} .

7.2.2. Спектры ЭПР продуктов фотолиза IrCl_6^{2-}

Комплекс IrCl_6^{2-} является парамагнитным ионом (электронная конфигурация $5d^5$, сильное кристаллическое поле, полный электронный спин $1/2$). Однако его сигнал ЭПР при 77 К сильно уширен за счет спин-орбитального взаимодействия и большой анизотропии g-фактора^{152,465} и при концентрациях 10^{-3} - 10^{-2} М мал по амплитуде.

При фотолизе IrCl_6^{2-} в метанольной матрице первичным радикальным продуктом является радикал $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$, характерный триплет которого (Рис. 7.8) в спектре ЭПР появляется сразу после начала облучения. Для сравнения на Рис. 7.8 показан спектр ЭПР этого радикала, полученного γ -радиолизом метанольной матрицы. Полного совпадения этих спектров нет. Видно, что компоненты триплета, полученного фотолизом IrCl_6^{2-} , содержат дополнительную структуру с расщеплением порядка 4-5 Гс. При более длительном облучении происходит фотолиз радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ с образованием $\bullet\text{CH}_3$ и $\text{H}\bullet\text{CO}$ радикалов.⁴²¹ Радикалы $\bullet\text{CH}_3$ при 77 К в течение получаса конвертируются обратно в $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ радикал,²¹⁵ поэтому в образце фактически накапливается $\text{H}\bullet\text{CO}$ радикал, спектр которого представляет собой асимметричный дублет с расщеплением около 130 Гс.

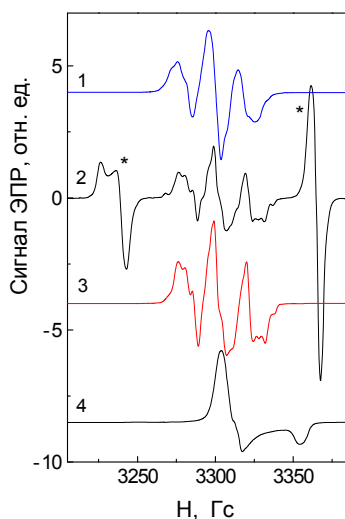


Рисунок 7.8. Спектр ЭПР продуктов фотолиза IrCl_6^{2-} в метанольной матрице. 1 - спектр ЭПР радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ после γ -радиолиза метанольной матрицы; 2 - спектр ЭПР после фотолиза IrCl_6^{2-} в метанольной матрице (звездочками отмечены линии радикала $\text{H}\bullet\text{CO}$); 3 - спектр ЭПР радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ (спектр 2 после “светового” отжига ($\lambda > 530$ нм) радикала $\text{H}\bullet\text{CO}$); 4 - спектр ЭПР пероксидного радикала $\bullet(\text{OO})\text{CH}_2\text{OH}$, появляющийся при подогреве матрицы до 115 К в присутствии кислорода.

На Рис. 7.9 представлены кинетики увеличения концентрации радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{H}\cdot\text{CO}$, исчезновения исходного комплекса IrCl_6^{2-} и появления новой оптической полосы поглощения с максимумом на 287 нм. Все измерения (съемка оптических спектров и спектров ЭПР) проводились на одном образце. Раствор замораживали в плоской кварцевой кювете размером $0.33 \times 4 \times 11$ мм. Полученное прозрачное стекло равномерно по всей площади образца облучалось импульсами эксимерного лазера на XeCl (308 нм). После определенного числа импульсов последовательно снимали оптический и ЭПР спектры. Концентрацию IrCl_6^{2-} определяли по оптической плотности полосы поглощения на 495 нм, а концентрацию радикалов рассчитывали после интегрирования спектров ЭПР и калибровке по эталонному образцу, содержащему ион Cu^{2+} (монокристалл $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$).

Из данных Рис. 7.9 видно, что концентрация радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ линейно возрастает со временем облучения, затем проходит через максимум и начинает уменьшаться. Радикал $\text{H}\cdot\text{CO}$ появляется после некоторого индукционного периода, затем его концентрация возрастает и к концу фотолиза (полное исчезновение IrCl_6^{2-}) превышает концентрацию радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Суммарная концентрация радикалов возрастает монотонно. На Рис. 7.10 представлено соотношение между суммарной накопленной концентрацией радикалов и количеством исчезнувшего IrCl_6^{2-} . При больших глубинах фотопревращений выход радикалов меньше 100% и к моменту полного фотовосстановления IrCl_6^{2-} он составляет около 75%.

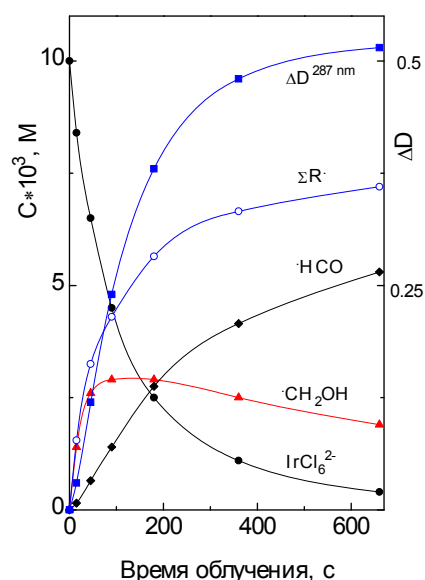


Рисунок 7.9. Кинетические кривые изменения концентрации различных частиц при фотолизе IrCl_6^{2-} в метанольной матрице (77 К) с записью оптических и ЭПР спектров на одном образце. Начальная концентрация комплекса 1.0×10^{-2} М, толщина кюветы 0.033 см, площадь образца 4.5×11 см², энергия лазерного импульса 3 мДж, частота повторения импульсов 10 Гц.

Таким образом, 25% радикалов, действительно, могут исчезнуть в реакции с комплексом IrCl_6^{3-} , приводя к образованию комплекса двухвалентного иридия, IrCl_6^{4-} , и, соответственно, к появлению новой полосы с максимумом на 287 нм. Однако эта реакция может быть только вторичной фотохимической реакцией, связанной с возбуждением радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$, так как она протекает только при облучении. Если прервать облучение после накопления некоторого количества $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$, концентрация радикалов не изменяется и оптическая плотность полосы на 287 нм не возрастает. Попытка зарегистрировать термическую реакцию между гидроксиметильным радикалом и комплексом IrCl_6^{3-} при импульсном лазерном фотолизе метанольного раствора IrCl_6^{2-} с большим избытком IrCl_6^{3-} (10^{-2} М) при комнатной температуре также не привела к положительному результату.

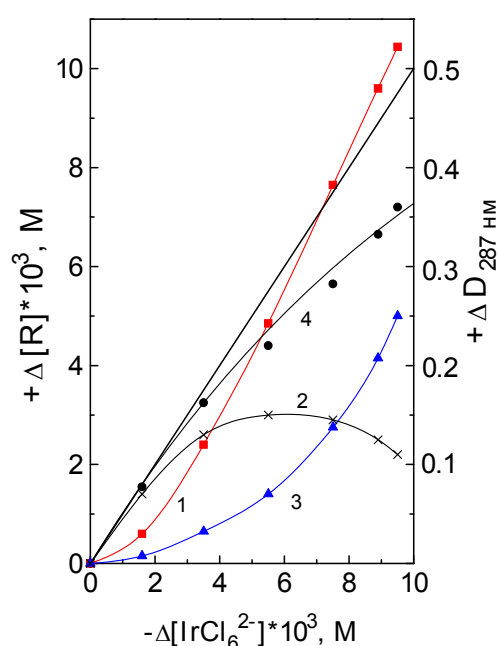


Рисунок 7.10. Изменение концентраций различных частиц по отношению к уменьшению количества комплексов IrCl_6^{2-} . Обработка данных Рис. 7.9. Кривая 1 - кинетика возникновения оптической полосы поглощения с максимумом на 287 нм. Кривые 2-4 - соответственно концентрации $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HCO}\bullet$ и суммарная концентрация радикалов. Прямая соответствует 100% выходу радикалов.

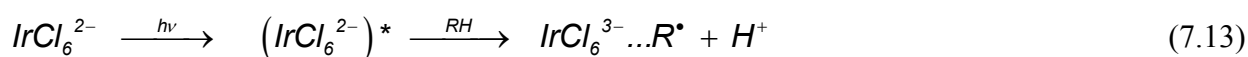
На Рис. 7.10 представлена также величина оптической плотности полосы на 287 нм (с учетом исчезновения поглощения IrCl_6^{2-} на этой длине волны). Кривые Рис. 7.10 позволяют рассчитать коэффициент экстинкции этой полосы в предположении, что она принадлежит комплексу IrCl_6^{4-} , концентрация которого равна количеству недостающих до 100% радикалов. Его величина значительно изменяется при увеличении глубины фотопревращения (от $> 15 \times 10^3$ до $\approx 7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), что не соответствует предположению о принадлежности полосы комплексу IrCl_6^{4-} (коэффициент экстинкции должен быть

константой). Кроме того, наши оценочные значения $\varepsilon \sim (15 \div 7) \times 10^3 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ существенно превышают величину $1.7 \times 10^3 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$, представленную в работе.¹⁷¹ При некоторой глубине фотопревращения полоса на 287 нм уже появляется, а количество радикалов еще практически соответствует количеству исчезнувшего IrCl_6^{2-} , что и приводит к завышенным значениям коэффициента экстинкции. Таким образом, существование фотохимической реакции радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ с IrCl_6^{3-} маловероятно.

Уменьшение относительного выхода радикалов при увеличении глубины фотопревращения можно объяснить рекомбинацией радикалов. В жесткой метанольной матрице при 77 К диффузионное перемещение радикалов отсутствует, однако возможна “световая” миграция валентности. Этот процесс при фотолизе комплекса FeCl_3 в метанольной матрице приводит к уменьшению концентрации радикалов по кинетическому закону второго порядка при постоянном освещении образца.⁸⁹

7.2.3. Природа полосы поглощения с максимумом на 287 нм

Появление полосы на 287 нм может быть объяснено образованием слабо связанного комплекса с переносом заряда между радикалом и ионом IrCl_6^{3-} . Образование и свойства радикальных комплексов обсуждаются в п. 2.9 Обзора литературы. Схематично процесс образования радикального комплекса представлен уравнением (7.13) (в дальнейшем будет видно, что на самом деле он в основном образуется в результате вторичной фотохимической реакции).



Для радикальных комплексов характерно появление полос переноса заряда в ближней УФ или видимой области спектра. Так, например, комплексы типа $\text{Cu(I)} \dots \text{R}^\bullet$ имеют поглощение в области 450-500 нм^{194,101,103}, $\text{Mo(V)} \dots \text{R}^\bullet$ - в районе 500 нм.²²⁴ Частичный перенос заряда сопровождается переносом спиновой плотности с радикала на комплекс. Для комплекса $\text{Cu(I)} \dots \bullet\text{CH}_2\text{OH}$ спектр ЭПР радикала полностью трансформируется. В нем появляется анизотропное сверхтонкое расщепление на ядре меди (спин 3/2).¹⁹⁴ Оценки показали, что изотропная часть СТС (A_{iso}) обусловлена появлением спиновой плотности на 4s-орбиталях атома меди.¹⁰¹

Для атома меди константа СТС (неспаренный электрон полностью находится на 4s орбиталях) равна примерно 2100 Гс.⁴⁶⁶ Магнитный момент ядра меди в 14 раз больше магнитного момента ядра иридия (спин обоих природных изотопов ^{191}Ir и ^{193}Ir равен 3/2 с примерно равными магнитными моментами), поэтому в случае полного переноса

спиновой плотности с радикала на 6s орбиталь иридия сдвигает ожидать значительно меньших констант СТС ($A_{iso} < 160$ Гс). При реальном переносе спиновой плотности в несколько процентов (для $Cu(I) \dots \bullet CH_2OH^{101}$ $\rho_{4s} \approx 0.05$) изотропное расщепление будет меньше 8 Гс.

Анизотропная СТС (A_d) на ядре иридия в спектре ЭПР может возникать при делокализации спиновой плотности с радикала на 5d- и 5p-орбитали. При этом электронная плотность может переноситься как с радикала на ион, так и с иона на радикал. Предельный случай полного переноса неспаренного электрона с радикала на ядро иридия соответствует парамагнитному иону Ir^{2+} (электронная конфигурация $5d^7$). Для иона с такой конфигурацией (комплекс $Ir(CN)_6^{4-}$ в кристалле KCl) анизотропная константа СТС $A_d < 0.8$ Гс.⁴⁶⁷ В случае полного переноса электронной плотности с иона на радикал возникает электронная конфигурация $5d^5$. И для этого иона (комплекс $IrCl_6^{2-}$ в кристалле $Na_2PtCl_6 \times 6H_2O$) анизотропная константа мала ($A_d < 0.21$ Гс).⁴⁶⁸ Для 5p-электронов анизотропная СТС обычно еще меньше.⁴⁶⁸ Отметим, что изотропная константа для Ir^{4+} ($5d^5$ электроны) возникает за счет поляризации внутренних ns-электронов и она также невелика ($A_{iso} \approx 25$ Гс).

Эти оценки показывают, что при частичной делокализации спиновой плотности с радикала на комплекс $IrCl_6^{3-}$ следует ожидать только небольших констант сверхтонкого расщепления на ядре иридия A_{iso} и A_d . Были проведены теоретические расчеты спектров ЭПР радикального комплекса (программа для расчета была любезно предоставлена А. Шубиным). Расчеты показали, что полностью воспроизвести экспериментальный спектр достаточно сложно. Общий характер спектра передается только при введении небольшой анизотропии g-фактора, констант расщепления на протонах радикала, ширины линий и расщепления на ядре иридия. На Рис. 7.11 представлен один из рассчитанных спектров с параметрами, которые указаны в подписи к рисунку. Расчет проводили с лоренцевой формой линии. Введение изотропных параметров или отклонение параметров на 10-20% от приведенных в подписи к рисунку значительно уменьшают согласие рассчитанного спектра с экспериментальным. Полученные значения $A_{iso}(Ir) \approx 2.33$ Э и $A_d(Ir) \approx 1.33$ Э неплохо согласуются с предположением о небольшой делокализации спиновой плотности с радикала на 6s, 5d или 6p орбитали иридия. Небольшая неэквивалентность протонов радикала может быть связана со структурой радикального комплекса.

Таким образом, можно предположить, что новая полоса с максимумом на 287 нм принадлежит радикальному комплексу $IrCl_6^{3-} \dots \bullet CH_2OH$. Полагая это справедливым,

обсудим детали механизма возникновения радикального комплекса. Из Рис. 7.10 видно, что полоса на 287 нм возникает с небольшим индукционным периодом.

Существование этого индукционного периода можно объяснить тем, что радикальный комплекс возникает в ходе вторичной фотохимической реакции. Лазерное излучение с длиной волны 308 нм попадает в широкую полосу $\sigma_{\text{Cl}} \rightarrow 5d_{\text{Ir}}$ переноса заряда (полоса с максимумом на 232 нм) комплекса IrCl_6^{2-} . Образовавшаяся “дырка” локализована на σ_{Cl} -орбиталях ионов хлора возбужденного комплекса. Перенос электрона и заполнение “дырки” происходит, скорее всего, с молекул метанола, находящихся в непосредственном контакте с ионами хлора. В жесткой матрице радикал может занять более удобную позицию для образования радикального комплекса в результате фотопередачи валентности соседней молекуле, которая расположена на оси третьего порядка октаэдра, то есть в центре правильного треугольника, образованного тремя ионами хлора. Только в этом положении орбитали радикала могут достаточно эффективно перекрываться с орбиталями центрального иона. Для такого перемещения валентности должно накопиться некоторое количество радикалов, чтобы они смогли перехватывать часть квантов лазерного импульса.

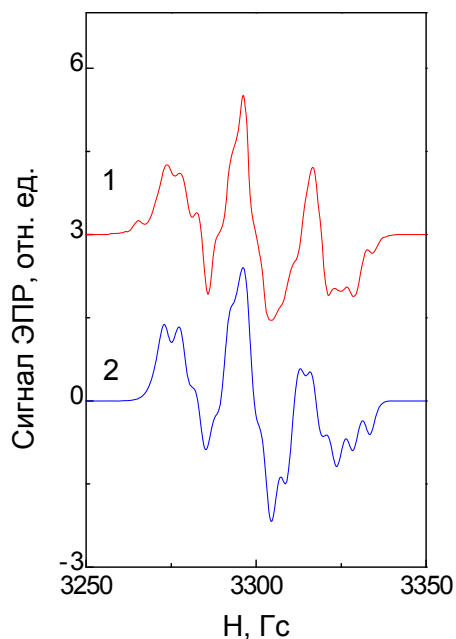


Рисунок 7.11. Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектр ЭПР радикального комплекса $\text{IrCl}_6^{3-} \dots \bullet\text{CH}_2\text{OH}$. Параметры рассчитанного спектра: g-факторы: $g_x = 2.0043$; $g_y = 2.0023$; $g_z = 2.0003$; ширины линий: $\Delta H_x = 5$; $\Delta H_y = 5$; $\Delta H_z = 1.2$ Гс; СТС на первом протоне радикала: $A_x = 18$; $A_y = 18$; $A_z = 25$ Гс; СТС на втором протоне радикала: $A_x = 16$; $A_y = 16$; $A_z = 19$ Гс; СТС на ядре иридия: $A_x = 1$; $A_y = 1$; $A_z = 5$ Гс.

Помимо перемещения радикала внутри второй координационной сферы, его фотохимическая активность проявляется в накоплении радикалов $\text{H}\cdot\text{CO}$. Этот процесс связан, по-видимому, с передачей валентности из второй координационной сферы в объем матрицы и фоторазложением радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Радикалы $\text{H}\cdot\text{CO}$ можно конвертировать обратно в радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ облучением образца светом с $\lambda > 500$ нм без изменения общей концентрации этих частиц.⁴²¹ Если предположить, что в конце фотолиза все радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ связаны в комплекс с IrCl_6^{3-} , коэффициент экстинкции полосы на 287 нм радикального комплекса окажется $\geq 8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Кроме полосы на 287 нм радикальный комплекс $\text{IrCl}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ может иметь поглощение в более коротковолновой области спектра. Наложение спектра этой частицы на спектр комплекса IrCl_6^{3-} , по-видимому, приводит к смещению максимума поглощения продуктов фотолиза с 211 нм (IrCl_6^{3-}) до 215 нм.

7.2.4. Исчезновение продуктов фотолиза IrCl_6^{2-} при повышении температуры метанольной матрицы

На Рис. 7.12 показано уменьшение относительной концентрации радикалов при повышении температуры матрицы. В каждой точке образец прогревали в течение 10 мин, затем замораживали до 77 К и снимали спектр ЭПР. При исследовании температурного поведения оптических спектров процедуры были аналогичными. Для трансформации радикала $\text{H}\cdot\text{CO}$ в радикал $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ образцы облучали светом с $\lambda > 530$ нм. Общая концентрация радикалов при этом не изменялась. На Рис. 7.16 представлена также зависимость оптической плотности полосы на 287 нм (относительно оптической плотности при 77 К) от температуры и поведение спектра ЭПР радикалов $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, полученных γ -радиолизом метанольной матрицы.

Данные Рис. 7.12 показывают, что при повышении температуры матрицы как линии в спектре ЭПР, так и полоса на 287 нм исчезают одновременно. Процесс исчезновения первичных продуктов фотолиза начинается примерно при 109 К, то есть вблизи точки стеклования метанольной матрицы.⁴⁶⁹ При температуре около 115 К исчезает более 90% частиц. Одновременное исчезновение радикалов и оптической полосы на 287 нм подтверждает ее связь со стабилизацией радикалов во второй координационной сфере иона IrCl_6^{3-} . Выше уже упоминалось, что местом стабилизации радикала, вероятнее всего, является полость между тремя ионами хлора вдоль оси третьего порядка в октаэдре.

Для радикального комплекса $\text{Cu(I)} \dots \text{R}\cdot$ в спиртовых матрицах температурная область гибели сдвинута на 10 градусов в сторону более высоких температур по

сравнению с исчезновением свободного некоординированного радикала $R^\bullet$.¹⁰¹ С помощью лазерного импульсного фотолиза определено,¹⁰³ что уже при 140 К (выше температуры стеклования, но ниже точки плавления) эти радикальные комплексы исчезают за 100 мкс. Экстраполяция температурной зависимости показывает, что при комнатной температуре время исчезновения короче 30 нс.¹⁰³ Таким образом, комплексы $Cu(I)...R^\bullet$ являются неустойчивыми системами, распадающимися на комплексный ион $Cu(I)$ и свободный радикал $R^\bullet$. Быстрая диссоциация характерна и для радикального комплекса $Pt(III)...R^\bullet$ (20 нс при комнатной температуре¹³⁴).

Для комплекса $IrCl_6^{3-}...^\bullet CH_2OH$ температурная область исчезновения практически не сдвинута относительно области гибели свободных радикалов $R^\bullet$ (Рис. 7.12). Этот комплекс диссоциирует, по-видимому, сразу после точки стеклования при размораживании диффузионной подвижности частиц в матрице.

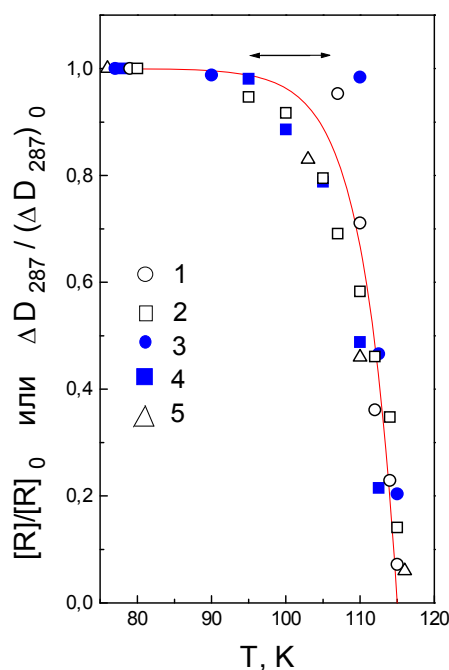


Рисунок 7.12. Отжиг продуктов фотолиза $IrCl_6^{2-}$ в матрице CH_3OH (10 мин при каждой температуре). 1, 2 - зависимость концентрации радикалов от T для фотолизированного и γ -облученного образцов, не содержащих кислорода. 3, 4 - аналогичная зависимость для образцов с естественным содержанием кислорода (перед отжигом радикалы $H^\bullet CO$ конвертировали в $^\bullet CH_2OH$ облучением образца светом с $\lambda > 530$ нм); 5 - изменение интенсивности полосы с максимумом на 287 нм. Стрелка показывает область перехода $^\bullet CH_2OH \rightarrow ^\bullet(OO)CH_2OH$.

Радикалы $^\bullet CH_2OH$, полученные в результате γ -облучения метанольной матрицы, обычно рекомбинируют с образованием этиленгликоля.⁴⁷⁰ В нашем случае, если облучение остановить в момент, когда в образце осталось достаточное количество исходного комплекса $IrCl_6^{2-}$ (например, 50%), разогрев матрицы приводит к

дополнительному уменьшению оптической плотности полос поглощения этого комплекса, что обусловлено реакцией радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ и комплекса IrCl_6^{2-} . Эта реакция имеет константу скорости близкую к константе скорости рекомбинации радикалов (3×10^9 (п. 7.1.3) и $1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^{471,470} при комнатной температуре, соответственно). Таким образом, проявление реакции между $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ и IrCl_6^{2-} при повышении температуры матрицы также свидетельствует о быстрой диссоциации радикального комплекса, сопровождающейся выходом радикала в объем растворителя.

Теперь мы можем дать альтернативное объяснение результатам работ по импульсному радиолизу водных растворов комплекса IrCl_6^{3-} с добавками спиртов.^{171,173} Зарегистрированная в них оптическая полоса поглощения с максимумом на 280 нм была отнесена к комплексу двухвалентного иридия, IrCl_6^{4-} . Однако в присутствии больших (0.1-0.5 М) концентраций т-бутанола¹⁷¹ или изопропанола¹⁷³ первичные продукты радиолиза воды, $\bullet\text{OH}$ радикалы, быстро конвертируются в соответствующие гидроксиалкильные радикалы (например, $\bullet\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CONH}_2$ для случая т-бутанола в работе¹⁷¹). В рамках тех представлений, которые выше развиты для фотохимии IrCl_6^{2-} в метаноле, спиртовые радикалы могут образовать с ионом IrCl_6^{3-} радикальный комплекс $\text{IrCl}_6^{3-} \dots \bullet\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CONH}_2$. Этой частице может принадлежать полоса с максимумом на 280 нм, наблюдаемая в импульсном радиолизе.

7.2.5. Отжиг продуктов фотолиза IrCl_6^{2-} в присутствии кислорода

Одним из каналов исчезновения первичных радикальных комплексов $\text{Cu(I)} \dots \text{R}^\bullet$ и $\text{Pt(III)} \dots \text{R}^\bullet$ в присутствии кислорода в матрице является их трансформация во вторичные комплексы $\text{Cu(I)} \dots \text{RO}_2^\bullet$ и $\text{Pt(III)} \dots \text{RO}_2^\bullet$, которые имеют оптические полосы поглощения^{105,135}. При подогреве метанольной матрицы, содержащей кислород (2.6×10^{-3} М), после фотовосстановления IrCl_6^{2-} исчезновение полосы с максимумом на 287 нм не приводит к появлению новых полос оптического поглощения в диапазоне 280-800 нм. В спектре ЭПР линии радикала $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ трансформируются в новый спектр с аксиальным анизотропным g-фактором. Этот спектр (Рис. 3.12, спектр 4) принадлежит пероксидному радикалу $\bullet(\text{OO})\text{CH}_2\text{OH}$.⁴⁷² Полностью идентичный спектр появляется при подогреве γ -радиолизованной метанольной матрицы, содержащей кислород.

На Рис. 7.12 показана температурная зависимость концентрации радикалов для матриц с кислородом как для фотолизованного образца с комплексом IrCl_6^{2-} , так и для γ -радиолизованной матрицы. Видно, что радикальный комплекс $\text{IrCl}_6^{3-} \dots \bullet\text{CH}_2\text{OH}$ диссоциирует быстрее, чем может произойти его реакция с кислородом.

7.2.6. Резюме по разделу

Данные по фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} в замороженной метанольной матрице подтверждают, что первичным фотопроцессом в этой системе является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный комплекс. Первичные радикалы при низких температурах образуют с фотовосстановленным ионом металла слабосвязанный комплекс, подобно тому, как это происходит в фотохимии комплексов Cu(II) , Mo(VI) , Pt(IV) .

Таким образом, мы имеем подробный механизм фотовосстановления IrCl_6^{2-} в метанольных растворах. В следующем разделе этот механизм будет обобщен на случай других простых спиртов.

7.3. Механизм фотовосстановления комплекса IrCl_6^{2-} в этаноле, 1-пропаноле, 2-пропаноле и 1-бутаноле

7.3.1. Фотолиз IrCl_6^{2-} в спиртах при 295 К

Эксперименты по стационарному и лазерному импульсному фотолизу IrCl_6^{2-} в различных спиртах (этаноле, 1- и 2-пропаноле и 1-бутаноле) показали, что первичный фотопроцесс аналогичен случаю метанольных растворов. При импульсном фотолизе растворов, содержащих кислород, наблюдается ступенчатое уменьшение оптической плотности в полосах поглощения исходного комплекса (рис. 7.13(а), кривая 1). Спектр этого просветления совпадает со спектром комплекса IrCl_6^{2-} . Величины квантовых выходов при комнатной температуре представлены в Табл. 7.1.

Таблица 7.1. Квантовый выход фотовосстановления комплекса IrCl_6^{2-} (ϕ) и константа скорости реакции IrCl_6^{2-} с гидроксильными радикалами при 295 К ($k_{7.19}$).

Спирт	Радикал	$\phi (\pm 10\%)$	$k_{7.19} \times 10^{-9}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
метанол	$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	0.10	3.2 ± 0.1
этанол	$\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$	0.13	2.3 ± 0.1
1-пропанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}$	0.07	1.4 ± 0.1
2-пропанол	$(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHOH}$	0.08	2.0 ± 0.1
1-бутанол	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CHOH}$	0.06	1.3 ± 0.1

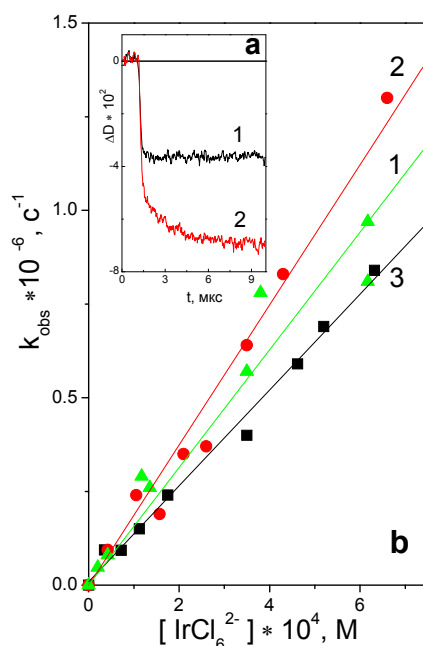


Рисунок 7.13. Лазерный импульсный фотолиз IrCl_6^{2-} в спиртах при 295 К. **а** - кинетические кривые изменения оптической плотности на 490 нм для растворов в 2-пропанол, содержащих кислород (1) и без (2) кислорода. Толщина кюветы 1 см, начальная концентрация комплекса 3.5×10^{-4} М. **б** - зависимость эффективной константы скорости уменьшения поглощения на 490 нм от концентрации IrCl_6^{2-} в 1-пропанол (1), 2-пропанол (2) и 1-бутанол (3).

Для обескислороженных растворов после лазерного импульса кроме начального просветления в полосах поглощения IrCl_6^{2-} наблюдается кинетика дополнительного уменьшения оптической плотности. Величина конечного просветления в два раза больше начального (сразу после импульса). Кинетика реакции является экспоненциальной (рис. 7.13а, кривая 2), однако это процесс псевдопервого порядка, так как эффективная константа скорости линейно зависит от концентрации IrCl_6^{2-} (рис. 7.13б).

Таким образом, в растворах без кислорода гидроксильные радикалы реагируют с комплексом IrCl_6^{2-} (реакция 7.14). В Табл. 7.1 приведены значения константы скорости этой реакции при комнатной температуре.



При анализе кинетических данных не учитывалась рекомбинация радикалов (димеризация и диспропорционирование⁴⁷³), которая протекает с константой скорости, равной $1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для радикалов $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ и $3.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$.⁴⁷⁴ Для других гидроксильных радикалов константа скорости этой реакции, по-видимому, имеет близкие значения, во всяком случае, она не должна превышать $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. При концентрации радикалов около 10^{-5} M (максимальное значение в наших экспериментах)

характерное время рекомбинации радикалов более 35 мкс, что на порядок величины превышает время исчезновения радикалов в реакции с IrCl_6^{2-} . Удвоение начального просветления в полосе поглощения исходного комплекса также свидетельствует о незначительном вкладе реакции рекомбинации.

Таким образом, механизм фотовосстановления комплекса IrCl_6^{2-} является общим для всех простых спиртов.

7.3.2. Фотолиз IrCl_6^{2-} в этаноле при 77 К

Вид изменений ЭСП при фотолизе IrCl_6^{2-} в этанольной матрице (рис. 7.14) аналогичен случаю метанольных растворов (п. 7.2.1.). Исчезновение полос поглощения IrCl_6^{2-} в видимой области спектра сопровождается образованием двух новых полос с максимумами при 214 и 286 нм при сохранении изобестических точек на 224, 267 и 397 нм (рис. 7.14). Квантовый выход исчезновения IrCl_6^{2-} равен 1.2×10^{-2} (0.12 при 300 К).

Коэффициент экстинкции полосы с максимумом на 215 нм, определенный благодаря наличию изобестических точек, равен $21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Комплекс IrCl_6^{3-} имеет при температуре 77 К полосу поглощения с максимумом на 211 нм и коэффициентом экстинкции $25000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Как положение максимума, так и коэффициент экстинкции полосы, возникающей при фотолизе IrCl_6^{2-} , близки к соответствующим величинам для комплекса IrCl_6^{3-} . Отсюда следует вывод о том, что первичным фотохимическим процессом является перенос электрона с растворителя на возбужденный комплекс, подобно случаям фотолиза IrCl_6^{2-} в жидких растворах и метанольной матрице. Небольшое смещение максимума и уменьшение коэффициента экстинкции возникающей полосы по сравнению с соответствующими величинами для IrCl_6^{3-} , как и в случае метанольного стекла, связано со вторичными фотохимическими процессами.

Полоса с максимумом на 286 нм возникает только при низкотемпературном фотолизе IrCl_6^{2-} . Она заведомо не принадлежит комплексу IrCl_6^{3-} . Очевидно также, что она не может принадлежать спиртовому радикалу $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$, имеющему в данной области лишь хвост полосы поглощения с коэффициентом экстинкции порядка $500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^{135,475} Эта полоса, как и в случае фотолиза IrCl_6^{2-} в метанольном стекле, может принадлежать либо комплексу IrCl_6^{4-} , либо радикальному комплексу $\text{IrCl}_6^{3-}\dots\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$. Для доказательного установления ее природы необходимо анализировать спектры ЭПР продуктов фотолиза.

Спектр ЭПР, возникающий при облучении светом комплекса IrCl_6^{2-} в этанольной матрице, представлен на Рис. 7.15 (кривая 1). Этот спектр соответствует большой глубине превращения и содержит радикалы нескольких типов.

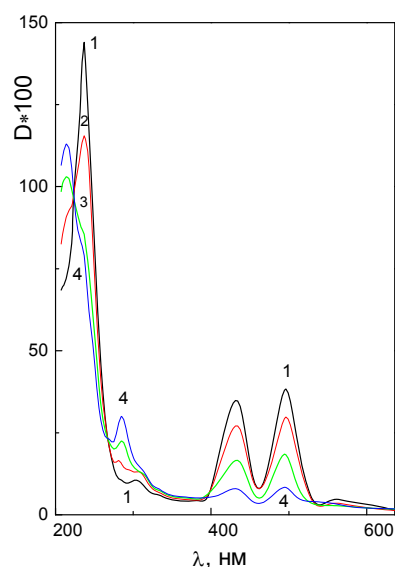


Рисунок 7.14. Изменение оптического спектра поглощения комплекса IrCl_6^{2-} при фотолизе в замороженной этанольной матрице (77 К). Облучение полным светом ртутной лампы высокого давления; толщина кюветы 100 мкм; начальная концентрация комплекса 6.6×10^{-3} М. Кривые 1-4 соответствуют 0, 2, 6, 20 мин облучения.

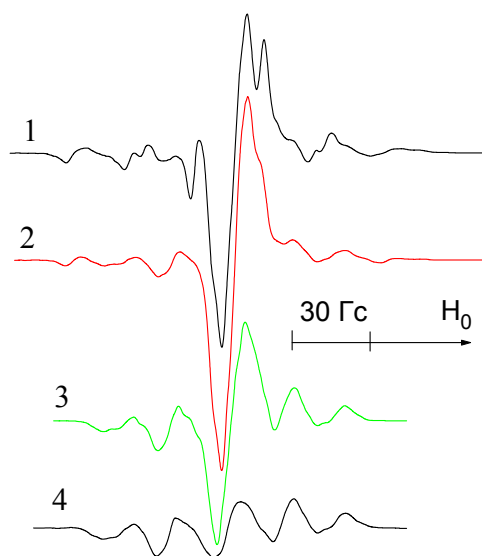
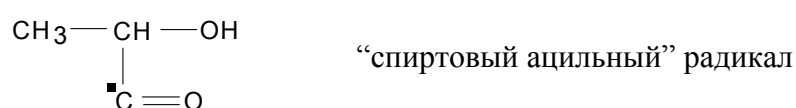


Рисунок 7.15. Спектры ЭПР продуктов фотолиза комплекса IrCl_6^{2-} в обескислороженной этанольной матрице. 1 - сразу после облучения светом XeCl лазера (308 нм); 2 - после 10 мин отжига при 96 К (для уничтожения радикалов $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$); 3 - после фотолиза ($\lambda > 530$ нм) радикалов $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ и последующего 10 мин отжига при 96 К (для уничтожения радикалов $\cdot\text{CH}_3$); 4 - спектр ЭПР радикалов $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$, полученных γ -радиолизом этанольной матрицы.

На первой стадии фотолиза образуется радикал $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$. Кривая 4 на Рис. 7.15 демонстрирует спектр этого радикала, полученный γ -радиолизом этанольной матрицы. Он совпадает с литературным.⁴⁷⁶ Продолжительное облучение образца (что фактически

соответствует кривой 1 на Рис. 7.19) приводит к фотолизу α -гидроксиэтильного радикала и образованию новых сигналов ЭПР двух типов, принадлежащих радикалам $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ ⁴²⁴ (в следовых количествах возникает также радикал $\text{H}\cdot\text{CO}$, о чем свидетельствуют малоинтенсивные пики по краям спектров 1 и 2 на Рис. 7.19). Этильные радикалы при нагреве образца до 95 К в течение нескольких минут полностью реагируют с молекулами матрицы, снова давая радикалы $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$ (кривая 2 на Рис. 7.15), что совпадает с данными работы.⁴⁷⁷

Спектр ЭПР ацильного радикала $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ представляет собой синглет в области $g \approx 2$ с шириной линии около 15 Гс.⁴⁷⁸ Детальное изучение фотохимии радикала $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$ свидетельствует о том, что образуются ацильные радикалы двух типов. Их спектры ЭПР практически совпадают, однако фотохимические свойства различны. “Обычный” ацильный радикал $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ под действием света с длиной волны $\lambda > 530$ нм разрушается с образованием окиси углерода и метильного радикала.⁴²² Метильные радикалы в этанольной матрице в результате короткого отжига при 96 К конвертируются в радикалы $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$. Спектр ЭПР, возникающий после этих двух операций, представлен кривой 3 на Рис. 7.15. Он содержит 5 линий, принадлежащих радикалу $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$, и синглет, подобный спектру ацильного радикала. Однако этот синглет не принадлежит радикалу $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$, поскольку не меняется при облучении видимым светом. По-видимому, данный сигнал ЭПР принадлежит ацильному радикалу другого типа, являющемуся результатом присоединения молекулы CO к α -гидроксиалкильному радикалу.^{421,422} Радикалы этого типа фотохимически значительно менее активны, чем обычные ацильные радикалы.⁴²²



При фотолизе радикалов $\text{CH}_3\cdot\text{CHON}$, полученных радиационным способом, мы также обнаружили возникновение ацильных радикалов двух типов.

После того, как охарактеризованы радикальные продукты фотовосстановления IrCl_6^{2-} , необходимо установить соответствие между изменениями оптических и ЭПР спектров в ходе фотолиза (Рис. 7.16).

Как видно из Рис. 7.16 (кривая 1), наблюдается хорошее согласие между уменьшением концентрации исходного комплекса и количеством возникающих радикалов. Относительный выход радикалов близок к единице. Это означает, что радикалы образуются в основном канале фотолиза IrCl_6^{2-} , т.е. перенос электрона с растворителя на возбужденный светом комплекс действительно является первичным

фотохимическим процессом. Таким образом, подтверждается вывод о механизме фотолиза, сделанный из анализа оптических спектров.

На начальной стадии фотолиза относительный выход радикалов в точности равен единице, при больших глубинах превращения он уменьшается до 0.7 (Рис. 7.16). Уменьшение относительного выхода радикалов могло бы быть связано с вторичным фотопереносом электрона с радикала $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$ на ион IrCl_6^{3-} . В результате этого должен образоваться комплекс двухвалентного иридия - IrCl_6^{4-} , которому и могла бы принадлежать полоса поглощения с максимумом на 286 нм. Однако кинетический анализ процесса возникновения новой полосы опровергает такую гипотезу. Кривая 2 на Рис. 7.16 демонстрирует зависимость изменения оптической плотности на длине волны 286 нм от количества прореагировавших ионов IrCl_6^{2-} . Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что новая полоса не может возникать в результате исчезновения радикалов под действием света: при небольших глубинах фотопревращения относительный выход радикалов еще близок к единице, а новый фотопродукт уже накопился в заметном количестве.

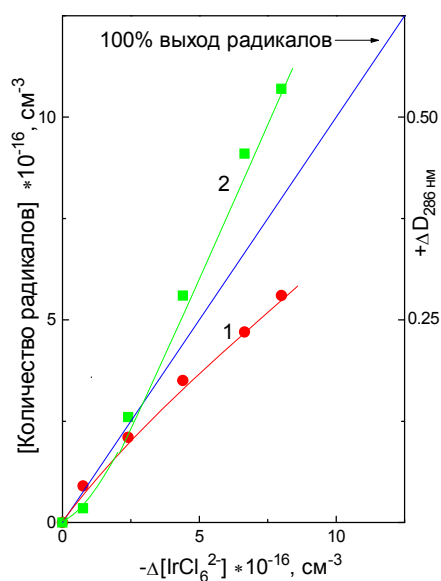


Рисунок 7.16. Зависимость концентрации радикалов и оптической плотности полосы с максимумом на 286 нм, возникающих при фотолизе (308 нм) IrCl_6^{2-} , от изменения концентрации исходного комплекса. Толщина кюветы 330 мкм; начальная концентрация комплекса 1×10^{-2} М. 1 - концентрация радикалов (левая ось); 2 - изменение оптической плотности на 286 нм (правая ось).

Уменьшение относительного количества образующихся радикалов в ходе фотолиза, как было указано в п. 7.2.2, может быть объяснено их рекомбинацией в результате “световой” миграции свободной валентности по матрице, происходящей вследствие поглощения накопленными радикалами части световых квантов.

Для установления соответствия между спиртовыми радикалами и полосой с максимумом на 286 нм важно изучить температурные зависимости оптических и ЭПР спектров. Соответствующие кривые приведены на Рис. 7.17. Спиртовые радикалы и оптический спектр поглощения новой частицы исчезают в одном и том же температурном диапазоне 110-115 К, соответствующем размораживанию диффузионной подвижности в матрице (температура стеклования для этанола составляет около 110 К). Связь между спиртовыми радикалами и полосой на 286 нм, таким образом, очевидна.

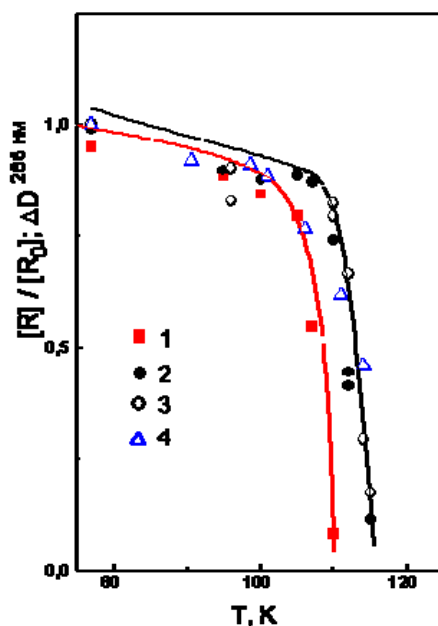


Рисунок 7.17. Отжиг продуктов фотолиза IrCl_6^{2-} в обескислороженной этанольной матрице (10 мин при каждой температуре; перед отжигом ацильные радикалы конвертировали в α -гидроксизетильные облучением светом с $\lambda > 530$ нм). 1 - температурная зависимость концентрации радикалов в матрице, содержащей $\sim 1 \times 10^{-2}$ М IrCl_6^{2-} ; 2,3 - температурная зависимость концентрации радикалов в матрице, содержащей $\sim 1 \times 10^{-4}$ М IrCl_6^{2-} (два образца); 4 - температурная зависимость оптической плотности полосы с максимумом на 286 нм.

Весь массив экспериментальных данных непротиворечиво описывается гипотезой о принадлежности полосы с максимумом на 286 нм радикальному комплексу $\text{IrCl}_6^{3-} \dots \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH}$. Радикальный комплекс образуется в результате фотохимической реакции между радикалом и ионом, которые возникли на первой стадии фотолиза. Такая интерпретация полностью согласуется с картиной фотопроцессов для IrCl_6^{2-} в метанольной матрице.

Экспериментальные данные позволяют провести оценку нижнего предела коэффициента экстинкции полосы поглощения радикального комплекса. Если

предположить, что в конце фотолиза все радикалы $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}$ связаны в комплекс с ионами IrCl_6^{3-} , коэффициент экстинкции полосы на 286 нм окажется $\geq 4.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Кроме полосы на 286 нм другим проявлением радикального комплекса в УФ-спектре является упоминавшийся ранее небольшой (с 211 до 214 нм) сдвиг максимума УФ-полосы поглощения иона IrCl_6^{3-} и уменьшение его коэффициента экстинкции.

Случаи фотолиза IrCl_6^{2-} в метанольной и этанольной матрицах существенно отличаются формой спектров ЭПР образующихся гидроксиалкильных радикалов. В метанольной матрице возникновение радикального комплекса $\text{IrCl}_6^{3-}\dots\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ сопровождается появлением дополнительного расщепления на 4 линии (величиной 4-5 Гс) в спектре ЭПР гидроксиметильного радикала (п. 7.2.2). В случае этанольного радикала образование радикального комплекса $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\dots\text{IrCl}_6^{3-}$ не проявляется в спектре ЭПР. Это может быть связано с меньшим значением СТС на ядре иридия (или хлора) и большими ширинами линий по сравнению с метанольным аналогом.

Основным каналом гибели радикального комплекса при низких концентрациях, по-видимому, является его диссоциация на ион и радикал, которая происходит в том же температурном диапазоне, что и гибель спиртовых радикалов. При наличии в матрице высокой ($\sim 0.01 \text{ M}$) концентрации исходного комплекса IrCl_6^{2-} начинает играть роль другой механизм гибели радикальных комплексов и свободных радикалов, приводящий к смещению диапазона их гибели примерно на 5° в сторону более низких температур (Рис. 7.21). Этот дополнительный механизм скорее всего заключается в реакции переноса электрона со спиртового радикала на комплекс IrCl_6^{2-} , которую мы наблюдали при комнатной температуре (п. 7.3.1.).

7.3.3. Резюме по разделу

Механизм фотолиза комплекса IrCl_6^{2-} одинаков для всех простых спиртов. Перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс является первичным фотохимическим процессом как в растворе, так и в замороженных матрицах. Образовавшиеся при низкотемпературном фотолизе радикалы образуют слабо связанный комплекс с ионами IrCl_6^{3-} . Механизм фотолиза и факт возникновения радикальных комплексов типичны для фотохимии галогенидных комплексов переходных металлов в жидких и стеклообразных полярных органических растворителях.

7.4. Фотолиз комплекса IrCl_6^{2-} в ацетонитриле

В п. 2.7.3.4 Обзора литературы была рассмотрена работа Фукузumi и Кочи¹⁸³, посвященная фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} в ацетонитриле. Авторы работы¹⁸³ пришли к выводу, что при температуре 243 К под действием света с длиной волны $\lambda > 300$ нм происходит фотовосстановление центрального иона с высоким квантовым выходом ($\phi = 0.6$ при температуре -30°C). В замороженном ацетонитриле (103 К) облучение IrCl_6^{2-} приводило к образованию спектра ЭПР, который был объяснен возникновением и стабилизацией атома хлора в координационной сфере иона Ir(III)



Таким образом, согласно данным¹⁸³, фотовосстановление комплекса IrCl_6^{2-} в ацетонитриле происходит с образованием атома хлора, а в спиртах, по нашим данным, первичным фотопроцессом является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс. Представлялось интересным понять причины различия механизмов фотовосстановления IrCl_6^{2-} в ацетонитриле и спиртах, а также объяснить аномально высокое значение квантового выхода фотолиза в ацетонитриле.

Прежде всего мы изучили фотолиз комплекса в ацетонитриле при комнатной температуре. Оптический спектр поглощения IrCl_6^{2-} в ацетонитриле (кривая 1 на Рис. 7.18(a)) практически полностью совпадает с его спектром в воде и спиртах, однако отсутствует расщепление полосы переноса заряда с максимумом на 435 нм.

Изменение оптического спектра поглощения IrCl_6^{2-} в ацетонитриле при облучении светом с длиной волны 313 нм происходит в несколько стадий (Рис. 7.32). При коротких временах облучения на первой стадии сохраняются 4 изобестические точки (395, 457, 482, 506 нм) и возникают новые полосы поглощения с максимумами при 364 и 513 нм (Рис. 7.18a). При более длительном облучении новые полосы поглощения исчезают и происходит общее падение интенсивности поглощения (Рис. 7.18b).

Комплекс трехвалентного иридия, IrCl_6^{3-} , как показано в п. 2.7.1 обзора литературы, имеет интенсивную полосу поглощения только в глубокой ультрафиолетовой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 211$ нм), а в видимой области - лишь слабые d-d полосы. Комплексы Ir(III) с замещением одного из ионов Cl^- на молекулу воды (п. 2.7.1) или спирта (п. 7.1.2) также не имеют в видимой области спектра интенсивных полос поглощения.

Таким образом, образование интенсивной полосы поглощения с максимумом на 513 нм не может быть связано с фотовосстановлением центрального иона. Скорее всего, мы имеем дело с фотосольватацией исходного комплекса IrCl_6^{2-}



Процесс фотозамещения известен и для водных растворов этого комплекса (п. 2.7.3.1 Обзора литературы). На Рис. 7.19 представлено изменение оптического спектра IrCl_6^{2-} в воде при фотолизе светом с длиной волны 313 нм. Возникающий в ходе фотоакватации комплекс $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом на 445 нм ($\epsilon_{\text{max}} = 2900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ⁵⁵), известны оптические спектры и некоторых продуктов дальнейшей фотоакватации (п. 2.7.1. обзора литературы).

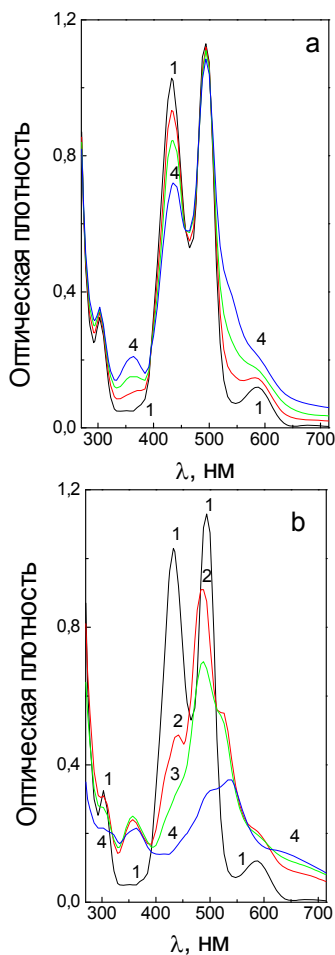


Рисунок 7.18. Изменение электронного спектра поглощения раствора комплекса IrCl_6^{2-} при фотолизе в ацетонитриле. Облучение светом ртутной лампы высокого давления в области 313 нм. Температура 295 К; толщина кюветы 0.086 см; начальная концентрация $3 \times 10^{-3} \text{ M}$. **а** - начальная стадия фотолиза: кривые 1-4 соответствуют 0, 120, 240, 450 с облучения. **б** - последующие стадии фотолиза: кривые 1 - 4 соответствуют 0, 930, 1530, 3030 с облучения.

Сравнение Рис. 7.18а и Рис. 7.19 показывает, что комплексы Ir(IV) с одним замещенным ионом Cl⁻ имеют полосу в области 360 нм, которая для IrCl₅(CH₃CN)⁻ проявляется более отчетливо, чем для IrCl₅(H₂O)⁻ (в работе⁵⁵ приведена лишь часть спектра IrCl₅(H₂O)⁻ с λ>400 нм, не содержащая эту полосу).

Тестом на возникновение в ходе фотолиза комплексов Ir(III) (использованным в п. 7.1.4) является окисление конечного продукта фотолиза молекулярным хлором, в ходе которого происходит увеличение валентности центрального иона без изменения состава координационной сферы. Поскольку комплексы Ir(IV), в отличие от комплексов Ir(III), имеют поглощение в видимой области спектра с достаточно большими коэффициентами экстинкции, окисление позволяет определить состав координационной сферы трехвалентного иридия. Окисление хлором продукта фотолиза IrCl₆²⁻ в ацетонитриле, независимо от времени облучения, не приводило к сколько-нибудь заметному изменению поглощения в видимой области. Этот факт, вместе с характером спектральных изменений, позволяет утверждать, что при фотолизе IrCl₆²⁻ в ацетонитриле светом с длиной волны 308 нм происходит ступенчатая фотосольватация комплекса, возможно, вплоть до образования полностью сольватированного иона Ir_{solv}⁴⁺.

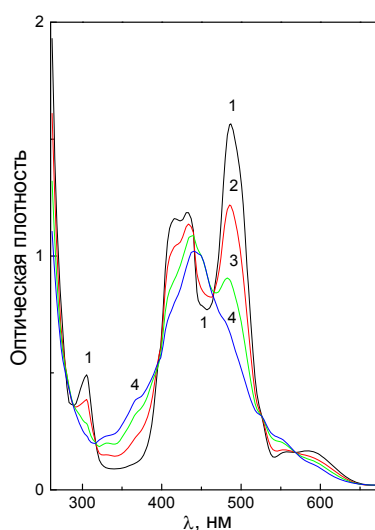


Рисунок 7.19. Изменение электронного спектра поглощения водного раствора комплекса IrCl₆²⁻ при фотолизе. Облучение светом XeCl лазера (308 нм). Температура 295 К; толщина кюветы 0.1 см; начальная концентрация 4×10⁻³ М. Кривые 1-4 соответствуют 0, 60, 360, 960 с облучения.

На первой стадии фотолиза, когда сохраняются изобестические точки (Рис. 7.19(а)), происходит замещение одного иона Cl⁻ на молекулу ацетонитрила (реакция (7.51)). Квантовый выход этой стадии при температуре 295 К равен 0.14±0.01. Начальная концентрация комплекса и концентрация кислорода в растворителе не влияют на

квантовый выход. Характер спектральных изменений и квантовый выход при фотолизе в более коротковолновой области (248 нм) те же, что и при облучении на 308 нм. Квантовый выход исчезновения IrCl_6^{2-} уменьшается при добавлении в раствор свободного иона Cl^- (с 0.14 до 0.11 при концентрации HCl , равной 1 М), что подтверждает вывод о фотосольватации. Уменьшение температуры приводит к уменьшению квантового выхода (при 250 К он равен 0.09 ± 0.01). При этом характер спектральных изменений не изменяется по сравнению с температурой 295 К.

Таким образом, первичный процесс в фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} в жидком ацетонитриле при температуре 250-300 К представляет собой реакцию фотосольватации, в отличие от спиртовых растворов, где происходит фотовосстановление центрального иона. Аналогичная ситуация характерна и для комплекса PtCl_6^{2-} (см. п. 5), для которого первичным процессом в спиртовых растворах является также фотовосстановление, а в ацетонитриле оно заменяется на реакцию фотосольватации.

Полученные результаты совершенно не согласуются с выводом Фукузумы и Кочи.¹⁸³ Изменение оптического спектра при облучении в работе¹⁸³ не представлено. Отсутствие первичных материалов не позволяет понять причины ошибочности выводов данной работы. Отметим, что аналогичная ситуация уже имела место в изучении фотохимии комплекса IrCl_6^{2-} : результаты Слейта и Хэа¹⁷⁷ по фотолизу комплекса в воде были опровергнуты Могги с соавторами⁵⁵.

Другим результатом работы¹⁸³ является регистрация возникновения анизотропного спектра ЭПР ($g_{||} = 2.001$, $g_{\perp} = 2.010$) с СТС на ядре со спином 3/2 ($A_{||} = 47$ Э, $A_{\perp} = 25$ Э) при фотолизе IrCl_6^{2-} в замороженном ацетонитриле (103 К). Этот спектр ЭПР не принадлежит радикалу $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ (при 77 К он имеет спектр, представляющий собой триплет с узкой центральной линией и асимметричными боковыми пиками⁴⁷⁹, значение g-фактора близко к 2). Полученный спектр ЭПР был отнесен к атому хлора, стабилизированному в координационной сфере иона иридия.

Появлению и стабилизации такой частицы должна препятствовать реакция атома хлора с молекулой ацетонитрила. Константа скорости этой реакции не измерена, однако из литературных данных следует, что атом хлора реагирует с полярными органическими молекулами с константами, близкими к диффузионным.⁴⁸⁰ Так, для реакции с метанолом



при комнатной температуре $k_{7.17} = 2.7 \times 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$.⁴³⁰ Энергия активации реакций отрыва атома водорода от молекулы растворителя (в ккал/моль) может быть оценена по формуле Поляни-Семенова

$$E_{act} = 11.5 - \frac{\Delta Q}{4} \quad (7.18)$$

Энергии диссоциации молекулы HCl и C-H связи в молекуле ацетонитрила составляют 102 и 83 ккал/моль,⁴⁸¹ что дает $E_{act} = 6.5$ ккал/моль. Если предположить, что константа скорости реакции атома хлора с ацетонитрилом при комнатной температуре близка к $k_{3.18}$, то при 103 К (температура, при которой проводился фотолиз в работе¹⁸³) она будет иметь величину порядка $3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, и характерное время ее протекания окажется равным $5 \times 10^{-2} \text{ с}$. Таким образом, возможность стабилизации атома хлора в ацетонитриле при такой температуре не представляется очевидной.

Действительно, спектр ЭПР атома хлора в конденсированной фазе, несмотря на многочисленные попытки,^{482,483,484} не зарегистрирован даже при температуре жидкого азота. Причиной этого, помимо реакции атома с растворителем, может быть большое уширение линий вследствие взаимодействия с молекулами окружения.⁴⁸⁵

Следуя работе¹⁸³, мы попытались изучить спектр ЭПР продуктов фотолиза IrCl_6^{2-} в твердом ацетонитриле при температуре 77 К (поскольку ацетонитрил не образует стеклующейся матрицы, возможность спектрофотометрической регистрации отсутствует). Длительное облучение сфокусированным светом XeCl лазера не привело к возникновению сигнала ЭПР, при этом цвет образца не изменился, что свидетельствует об отсутствии фотолиза. Таким образом, в отличие от данных¹⁸³, мы и при низкой температуре не обнаружили процесс фотовосстановления комплекса IrCl_6^{2-} . Результаты работы¹⁸³, по-видимому, объясняются наличием примесей в использовавшихся реактивах.

Таким образом, при фотолизе комплекса IrCl_6^{2-} в жидком ацетонитриле происходит его фотосольватация. Фотолиз в твердом ацетонитриле не обнаружен.

Выводы по разделу

Перенос электрона с растворителя на возбужденный светом комплекс является основным процессом, приводящим к фотовосстановлению комплекса IrCl_6^{2-} в спиртовых растворах. Фотолиз в спиртовых стеклах приводит к образованию слабо связанных радикальных комплексов $\text{IrCl}_6^{3-} \dots \text{R}^\bullet$. Все эти процессы типичны для фотохимии галогенидных комплексов переходных металлов в полярных органических растворителях.

Внутрисферный перенос электрона с последующим выходом атома хлора в объем растворителя, обнаруженный при фотолизе IrCl_6^{2-} в области 248 нм в дополнение к внешнесферному переносу электрона, играет второстепенную роль, несмотря на распространенность этого механизма в литературе.

В растворах IrCl_6^{2-} в ацетонитриле происходит фотосольватация исходного комплекса, что противоречит имеющимся литературным данным, однако согласуется с фотохимическими свойствами других комплексов в этом растворителе.

7.5. Фотоакватация комплекса IrCl_6^{2-}

Как было показано в Обзоре литературы (п. 2.7.3.1), при облучении комплекса IrCl_6^{2-} в водных растворах протекает фотокватация с зависящим от длины волны, но всегда низким квантовым выходом. В этой главе мы рассмотрим механизм фотоакватации.

7.5.1. Стационарный фотолиз водных растворов IrCl_6^{2-}

Полосы переноса заряда IrCl_6^{2-} в видимой области спектра нефотоактивны, облучение водных растворов IrCl_6^{2-} в области d-d полос приводит к фотоакватации.

На Рис. 7.19 показано изменение спектра поглощения IrCl_6^{2-} в водных растворах без добавления свободных хлорид-ионов при облучении в области 308 нм (XeCl лазер). Облучение светом низкой интенсивности (линия ртутной лампы на 313 нм) приводит к аналогичным результатам. В процессе фотолиза сохраняются семь изобестических точек (на 289, 316, 397, 440, 526 и 569 нм). Возникающая новая полоса с максимумом в области 443 нм принадлежит продукту фотоакватации – комплексу $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ (кривая 4 на Рис. 7.33).⁵⁵ Квантовый выход фотолиза равен 0.01.⁵⁵

7.5.2. Лазерный импульсный фотолиз IrCl_6^{2-} в водных растворах без добавления свободных хлорид-ионов

В экспериментах по наносекундному лазерному импульсному фотолизу IrCl_6^{2-} (308 нм) не было обнаружено нового поглощения в области 340-700 нм. Наблюдалось только мгновенные изменения в полосе поглощения исходного комплекса (рис. 7.20). Под термином «мгновенное» понимается, что изменения происходят за время, малое по сравнению с временным разрешением установки (50 нс).

Спектр мгновенного изменения поглощения (красные точки на Рис. 7.20b) определяется исчезновением исходного комплекса и возникновением продукта фотолиза. Синяя линия на Рис. 7.20b представляет собой разность спектров комплексов $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и IrCl_6^{2-} (разность спектров 4 и 1 на Рис. 7.19). Кривые, соответствующие импульсному и стационарному экспериментам, сняты на длине волны 490 нм. Совпадение двух кривых свидетельствует о том, что акватированный комплекс $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ возникает за время, меньшее, чем временное разрешение установки, т.е. фактически за время, не

превосходящее длительность лазерного импульса (15 нс). Далее мы увидим, что на самом деле время фотоакватации на три порядка меньше, чем длительность лазерного импульса.

Таким образом, единственным процессом, происходящим при фотовозбуждении IrCl_6^{2-} в области d-d полос, является фотоакватация. При продолжительном облучении (десятки минут и более) сохранение изобестических точек на Рис. 7.19 нарушается, что соответствует дальнейшей фотоакватации комплекса $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$.

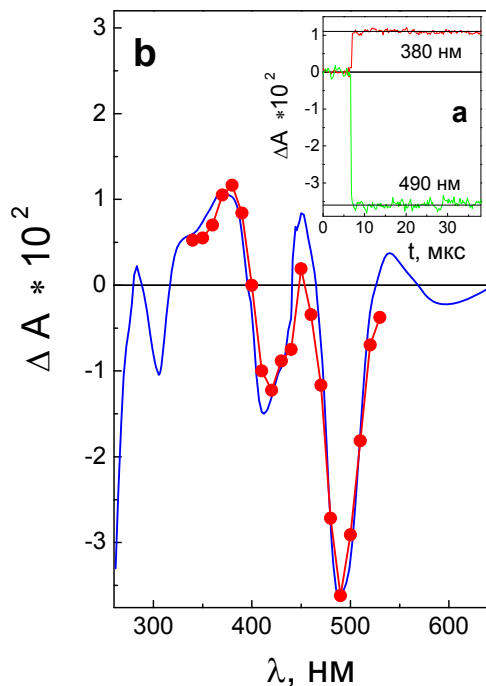
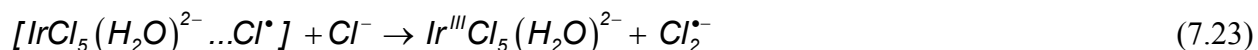
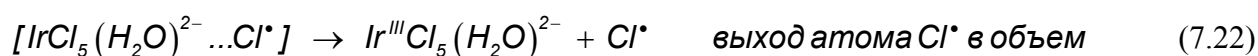
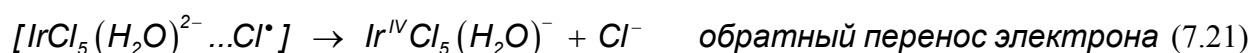
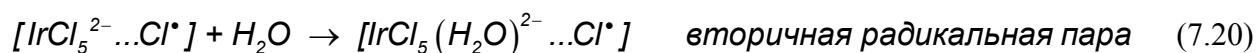
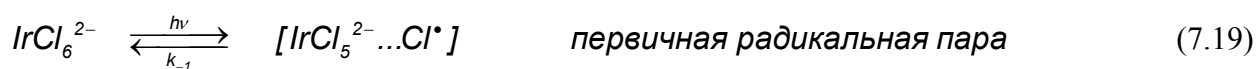


Рисунок 7.20. Кинетические кривые (а) и спектр промежуточного поглощения (b) в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу (XeCl лазер, 308 нм) водного раствора IrCl_6^{2-} (4.7×10^{-3} М), температура, 295 К; кювета 1 см. На панели (b) синяя линия – изменение поглощения в ходе эксперимента по стационарному фотолизу (разность кривых 4 и 1 на Рис. 7.33, фактически – разность спектров комплексов $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и IrCl_6^{2-}); точки – изменение оптической плотности сразу после лазерного импульса. Абсолютные значения оптической плотности двух кривых сшиты на длине волны 490 нм.

7.5.3. Образование дигаллоидного анион-радикала $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ при фотолизе IrCl_6^{2-} в присутствии свободных хлорид-ионов

В экспериментах по стационарному фотолизу IrCl_6^{2-} в присутствии свободных ионов Cl^- наблюдается уменьшение квантового выхода акватированного комплекса $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. Изобестические точки, подобные наблюдаемым на Рис. 7.19, не сохраняются. Естественно предположить, что наряду с фотоакватацией часть комплексов IrCl_6^{2-} подвергаются фотовосстановлению. Это предположение было проверено в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу.

Литературные данные по фотохимии водных растворов IrCl_6^{2-} подробно рассмотрены в обзоре литературы. Наиболее обоснованная схема фотолиза (7.19-7.23) предложена в работе⁵⁵ (для удобства восприятия мы воспроизводим здесь схему из п. 2.7.3.1 Обзора литературы). Она фактически представляет собой вариант традиционного механизма радикальных пар Адамсона (п. 2.2). Предполагается последовательное образование двух интермедиатов, традиционно называемых первичной и вторичной радикальными парами (хотя фактически они являются парами радикал – комплексный анион). Реакции вторичной радикальной пары определяют состав продуктов фотолиза. Обратный перенос электрона во вторичной радикальной паре приводит к фотоаквации. Выход атома хлора в объем растворителя приводит к фотовосстановлению. В присутствии свободных хлорид-ионов возможно образование дигалоидного анион-радикала в реакции захвата атома хлора вторичной радикальной пары свободным ионом Cl^- (7.23).



В дополнение к реакциям (7.19-7.23) возможен не обсуждавшийся в работе⁶⁰ процесс внешнесферного переноса электрона со свободного хлорид-иона на возбужденный светом комплекс, приводящий к образованию комплекса IrCl_6^{3-} .



В присутствии уже сравнительно небольших количеств ($> 0.01 \text{ M}$) свободных хлорид-ионов в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу наблюдается промежуточное поглощение с максимумом в области 350 нм (Рис. 7.21). Это поглощение принадлежит дигалоидному анион-радикалу $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ($\epsilon = 9600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ⁴⁶⁹). Предшественником дигалоидного анион-радикала может быть либо вторичная радикальная пара (реакция 7.23), либо атом хлора (реакции 7.24-7.26). Далее мы увидим,

что информация, полученная из эксперимента по наносекундному лазерному импульсному фотолизу, позволяет различить две этих ситуации.

Константа скорости реакции атома хлора с хлорид-ионом (7.26) близка к константе скорости диффузионно-контролируемой реакции или даже превышает ее. Значение константы $k_{7.26}$ зависит от pH среды ($2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (pH2),⁸⁴ $8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (pH3.5),⁸⁶ $6.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (значение pH не указано)⁸⁵). При 1 М [Cl⁻] характерное время образования Cl₂^{•-} не превышает 2 нс, т.е. во временной шкале эксперимента по лазерному импульсному фотолизу реакция (7.26) является мгновенной.

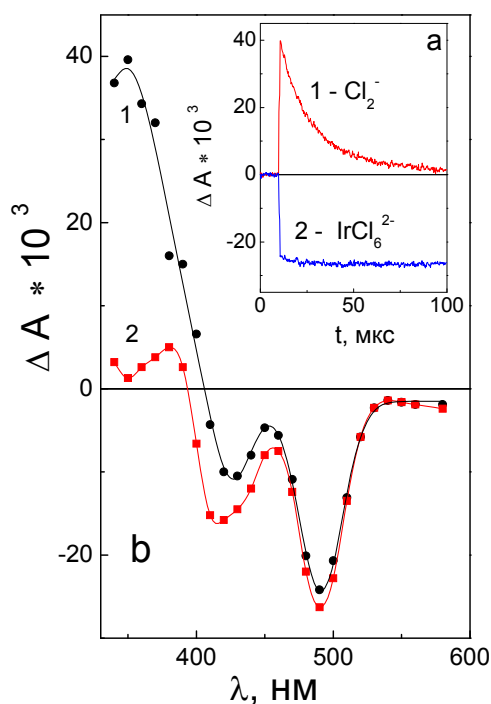


Рисунок 7.21. Лазерный импульсный фотолиз (308 нм) комплекса IrCl₆²⁻ в водном растворе с добавлением 1 М LiCl. Кювета 1 см, начальная концентрация IrCl₆²⁻ 4.7×10^{-4} М. **а** – кинетические кривые изменения промежуточного поглощения на 350 (1) и 490 нм (2). **б** – Спектры промежуточного поглощения сразу после лазерного импульса (1) и через 90 мкс (2).

Реакция (7.26) фактически является единственным каналом исчезновения атома хлора в водном растворе с высокой концентрацией Cl⁻. В самом деле, реакции с водой и гидроксид-ионом ($k_{7.27} = 1.6 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$, $k_{7.28} = 1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁸⁵), а также реакция рекомбинации атомов хлора ($k_{7.29} = 8.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁴³⁰) даже при [Cl⁻] ~ 0.01 М не могут конкурировать с процессом образования Cl₂^{•-}.



Отметим, что комплекс IrCl_6^{2-} является удобным фотолитическим источником дигалоидных анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$. Коэффициент экстинкции анион-радикала в максимуме его полосы поглощения на 350 нм намного превышает коэффициенты экстинкции как исходного комплекса IrCl_6^{2-} , так и акватированного комплекса $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ на этой длине волны ($\varepsilon^{350}(\text{Cl}_2^{\bullet-}) = 9600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\varepsilon^{350}(\text{IrCl}_6^{2-}) = 235 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\varepsilon^{350}(\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-) = 720 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). И наоборот: в области длинноволновых полос переноса заряда IrCl_6^{2-} (490 нм) поглощение $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ несущественно. Таким образом, имеется удобная возможность в импульсном эксперименте определить первичный квантовый выход исчезновения IrCl_6^{2-} (по начальному просветлению в области 490 нм) и квантовый выход образования $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (по начальному поглощению в области 359 нм). На Рис. 7.22 представлены экспериментальные зависимости относительного квантового выхода фотолиза IrCl_6^{2-} и относительного выхода $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ от концентрации свободных хлорид-ионов.

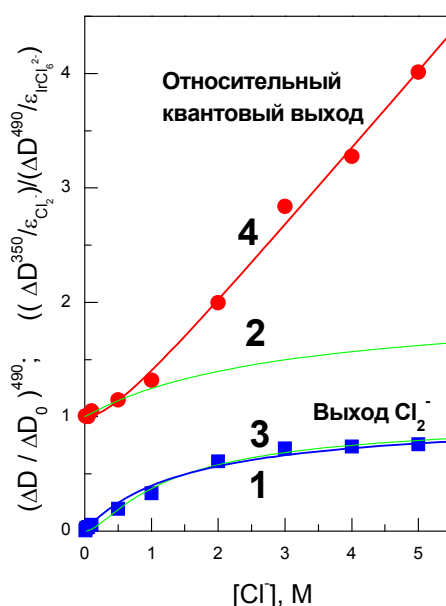


Рисунок 7.22. Лазерный импульсный фотолиз IrCl_6^{2-} в $(\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl})$. Относительное изменение оптической плотности на длине волны 490 нм ($\Delta D^{490}/\Delta D_0^{490}$, красные кружки) и отношение концентраций образовавшегося $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ и исчезнувшего IrCl_6^{2-}

($\frac{\Delta D^{350}}{\varepsilon_{\text{Cl}_2^{\bullet-}}} / \frac{\Delta D^{490}}{\varepsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}}$, синие квадраты) сразу после лазерного импульса в зависимости от

концентрации свободных хлорид-ионов. ΔD_0^{490} — изменение оптической плотности для образца, не содержащего свободных хлорид-ионов. Кривые 1, 2 — аппроксимация по уравнениям (7.68), (7.66) с параметром $\alpha = 0.33 \text{ M}^{-1}$. Кривая 3 — аппроксимация по уравнению (7.77) с параметрами $\alpha = 0.36 \text{ M}^{-1}$, $\beta = 1.4 \text{ M}^{-1}$. Кривая 4 — аппроксимация по уравнению (7.76) с параметрами $\alpha = 0.41 \text{ M}^{-1}$, $\beta = 2.6 \text{ M}^{-1}$.

Рассмотрим различные варианты образования анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$.

Модель 1. Механизм радикальных пар. Предположим, что реализуется механизм радикальных пар (7.19-7.23). Фотовосстановление при облучении в области d-d полос поглощения IrCl_6^{2-} может объясняться быстрой релаксацией в низколежащие состояния с переносом заряда, соответствующие LMCT полосам поглощения в области 410-500 нм. В этом случае квантовый выход фотолиза IrCl_6^{2-} не зависит от концентрации свободных хлорид-ионов и равен квантовому выходу образования вторичной радикальной пары

$$\phi_0 = \frac{k_{7.20}}{k_{7.19} + k_{7.20}} \quad (7.30)$$

При увеличении концентрации свободных хлорид-ионов все большая часть вторичных радикальных пар $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-} \dots \text{Cl}^\bullet]$ избегает вторичного переноса электрона и образует анион-радикалы $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ в ходе реакции (7.23). Уменьшение выхода акватированных комплексов $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ приведет к тому, что, несмотря на постоянство квантового выхода, начальное просветление в области 490 нм (Рис. 7.21) будет расти с ростом концентрации Cl^- (уравнение 7.31)

$$\frac{\Delta D^{490}}{\Delta D_0^{490}} = \frac{\varepsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490}}{(\varepsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490} - \varepsilon_{\text{aq}}^{490})} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\text{aq}}^{490}}{\varepsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490}} \frac{k_3}{k_3 + k_5[\text{Cl}^-]} \right) = \frac{1}{1 - \tilde{\varepsilon}} \left(1 - \tilde{\varepsilon} \frac{1}{1 + \alpha[\text{Cl}^-]} \right) \quad (7.31)$$

где ΔD^{490} и ΔD_0^{490} – изменения оптической плотности на длине волны 490 нм в присутствии и в отсутствие свободных ионов Cl^- , $\varepsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490}$ и $\varepsilon_{\text{aq}}^{490}$ – коэффициенты экстинкции IrCl_6^{2-} и $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ ($\varepsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490} = 4000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{aq}}^{490} = 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Рис. 7.33), $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_{\text{aq}}^{490} / \varepsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490} = 1/2$ и $\alpha = k_{7.23} / k_{7.21}$. Уравнение (7.31) не содержит константу скорости реакции (7.22), поскольку облучение в области 308 нм в отсутствие свободных хлорид-ионов приводит только к фотоаквации.

При увеличении концентрации свободных хлорид-ионов фотовосстановление Ir(IV) до Ir(III) , сопровождающееся образованием $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, начинает эффективно конкурировать с фотоаквацией. Относительный выход анион-радикалов описывается уравнением

$$\frac{\Delta[\text{Cl}_2^{\bullet-}]}{\Delta[\text{IrCl}_6^{2-}]} = \frac{k_{7.23}[\text{Cl}^-]}{k_{7.21} + k_{7.23}[\text{Cl}^-]} = \frac{\alpha[\text{Cl}^-]}{1 + \alpha[\text{Cl}^-]} \quad (7.32)$$

Переходя к изменению оптических плотностей, измеряемому в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу, получаем

$$\frac{\Delta D^{350}}{\varepsilon_{\text{Cl}_2^{\bullet-}}^{350}} / \frac{\Delta D^{490}}{\varepsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490}} = \Delta D_{\text{rel}} = \frac{\alpha[\text{Cl}^-]}{(1 - \tilde{\varepsilon}) + \alpha[\text{Cl}^-]} \quad (7.33)$$

Экспериментальная зависимость ΔD_{rel} от $[Cl^-]$ (Рис. 7.22, синие квадраты) хорошо аппроксимируется уравнением (7.33) с параметром $\alpha = 0.33 \pm 0.02 \text{ M}^{-1}$ (кривая 1). Таким образом, относительный выход $Cl_2^{\bullet-}$ хорошо описывается рассматриваемой моделью. Однако с относительным квантовым выходом (красные круги на Рис. 7.22) дело обстоит совсем не так. Принимая во внимание отношение коэффициентов экстинкции исходного и акватированного комплексов ($\varepsilon_{IrCl_6^{2-}}^{490} = 2\varepsilon_{aq}^{490}$), получаем из Уравнения 7.31, что значение $\Delta D^{490}/\Delta D_0^{490}$ с ростом концентрации Cl^- должно нелинейно возрастать от 1 до 2 (соответствующая зависимость $\Delta D^{490}/\Delta D_0^{490}$ от $[Cl^-]$ со значением параметра $\alpha = 0.33 \text{ M}^{-1}$ представлена кривой 2 на Рис. 7.22). Однако из Рис. 7.22 видно, что при увеличении концентрации Cl^- от 0 до 5 М этот параметр возрастает от 1 до 4. Таким образом, относительное изменение квантового выхода не может быть описано уравнением (7.31), и модель (1) не работает.

Модель 2. Внешнесферный перенос электрона. Вторая возможность образования диаллоидных анион-радикалов определяется внешнесферным переносом электрона по реакции (7.24). Для вычисления параметров процесса рассмотрим эту возможность более подробно (реакции 7.34-7.38). При этом мы не будем пытаться определить природу возбужденного состояния $(IrCl_6^{2-})^*$, поскольку для формально-кинетического описания она не имеет значения. Реакция обратного переноса электрона (7.37) аналогична реакции (7.21).



Квантовый выход фотолиза $IrCl_6^{2-}$ в рамках рассматриваемой модели определяется конкуренцией различных каналов релаксации электронного возбуждения и описывается уравнением (7.74)

$$\phi = \frac{k_{7.35} + k_{7.36}[Cl^-]}{k_{-7.34} + k_{7.35} + k_{7.36}[Cl^-]} \left[1 - \frac{k_{7.36}[Cl^-]}{(k_{7.35} + k_{7.36}[Cl^-])} \frac{k_{7.38}}{(k_{7.38} + k_{7.39}[Cl^-])} \right] = \phi_0 \frac{1}{1 + \phi_0 \alpha [Cl^-]} \left[1 + \frac{\alpha \beta [Cl^-]^2}{1 + \beta [Cl^-]} \right] \quad (7.74)$$

где $k_{7.34}$, $k_{7.35}$ и $k_{7.36}$ - константы скорости внутренней конверсии, акватации и переноса электрона со свободного хлорид-иона соответственно, $\phi_0 = k_{7.35} / (k_{7.34} + k_{7.35}) = 0.01$ - квантовый выход в отсутствие свободных хлорид-ионов, $\alpha = k_{7.36}/k_{7.35}$, $\beta = k_{7.38}/k_{7.37}$. Относительный выход анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ в рамках рассматриваемой модели описывается уравнением

$$\frac{\Delta[\text{Cl}_2^{\bullet-}]}{\Delta[\text{IrCl}_6^{2-}]} = \frac{\alpha\beta[\text{Cl}^-]^2}{1 + \beta[\text{Cl}^-] + \alpha\beta[\text{Cl}^-]^2} \quad (7.40)$$

В случае эксперимента по лазерному импульсному фотолизу уравнения (7.39) и (7.40) следует переписать для наблюдаемых величин – относительного изменения оптической плотности исходного комплекса и относительного изменения оптических плотностей анион-радикала и исходного комплекса ΔD_{rel} (подобно тому как был сделан переход от уравнений (7.30, 7.32) к уравнениям 7.31, 7.33)). Соответствующие величины описываются уравнениями

$$\frac{\Delta D^{490}}{(\Delta D)_0^{490}} = \frac{1}{1 + \phi_0\alpha[\text{Cl}^-]} \left[1 + \frac{\alpha\beta[\text{Cl}^-]^2}{(1 - \tilde{\varepsilon})(1 + \beta[\text{Cl}^-])} \right] \quad (7.41)$$

$$\frac{\Delta D^{350}}{\varepsilon_{\text{Cl}_2^{\bullet-}}^{350}} / \frac{\Delta D^{490}}{\varepsilon_{\text{IrCl}_6^{2-}}^{490}} = \Delta D_{rel} = \frac{1}{1 + (1 - \tilde{\varepsilon}) \frac{(1 + \beta[\text{Cl}^-])}{\alpha\beta[\text{Cl}^-]^2}} \quad (7.42)$$

Рис. 7.22 показывает, что зависимости $(\frac{\Delta D^{490}}{(\Delta D)_0^{490}})$ и ΔD_{rel} от концентрации Cl^- удовлетворительно описываются в рамках рассматриваемой модели (кривые 4 и 3 соответственно). Оптимальные значения параметров при аппроксимации $(\frac{\Delta D^{490}}{(\Delta D)_0^{490}})$ уравнением (7.41) составляют $\alpha = 0.36 \pm 0.02 \text{ M}^{-1}$ и $\beta = 1.4 \pm 0.5 \text{ M}^{-1}$. Для случая аппроксимации ΔD_{rel} уравнением (7.42) получены значения $\alpha = 0.41 \pm 0.05 \text{ M}^{-1}$, $\beta = 2.6 \pm 1.5 \text{ M}^{-1}$. В рамках точности аппроксимации значения параметров α и β близки. Таким образом, механизм внешнесферного переноса электрона удовлетворительно описывает фотолиз комплекса IrCl_6^{2-} в присутствии свободных хлорид-ионов.

Заметим, что Онзагаровский радиус ($R_o = 2e^2/\varepsilon kT$) для пары $\text{IrCl}_6^{2-}-\text{Cl}^-$ при температуре 20°C равен $13.5 \text{ \AA}$. Эта величина сравнима с суммарным радиусом партнеров ($6.5 \text{ \AA}$). В результате кулоновское отталкивание одноименно заряженных ионов не может сильно затруднить процесс диффузионного сближения партнеров и сильно уменьшить вероятность переноса электрона. Линейная зависимость квантового выхода и выхода $\text{Cl}_2^{\bullet-}$

при малых концентрациях Cl^- (рис. 7.22) подтверждает это обстоятельство. Кроме того, перенос электрона может осуществляться и через орбитали молекулы воды, находящейся между партнерами.

7.5.4. Особенности механизма фотолиза при возбуждении комплексов в области LMCT и d-d полос

Обсудим зависимость механизма фотолиза комплекса IrCl_6^{2-} (электронная конфигурация $5d^5$, комплекс сильного поля – см. обзор литературы) от природы возбужденного состояния. Примерная диаграмма электронных уровней энергии комплекса, основанная на работе,¹⁵⁴ приведена на Рис. 2.6 (п. 2.7.1 Обзора литературы).

Реакция при LMCT возбуждении. Облучение IrCl_6^{2-} в области 254 нм инициирует LMCT переход $t_{1u} \rightarrow e_g^*$, в результате чего возникает возбужденный терм ${}^2A_{1g}$.¹³⁹ Экспериментальные факты, относящиеся к фотохимии комплекса при таком возбуждении, были получены в работе.⁵⁵ При увеличении концентрации свободных хлорид-ионов полный квантовый выход исчезновения IrCl_6^{2-} не изменялся, при этом уменьшался квантовый выход фотоакватации (образования $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$) и возрастал квантовый выход фотовосстановления (образования $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$). Это позволило авторам работы⁵⁵ предположить, что оба процесса протекают из одного и того же возбужденного LMCT состояния по механизму радикальных пар Адамсона (реакции 7.19-7.23). При возбуждении в полосу переноса заряда электронная плотность смещается с иона галогена на центральный ион, в результате чего в первой координационной сфере Ir(III) фактически оказывается атом хлора. Это состояние есть первичная Адамсоновская радикальная пара. Связь между атомом хлора и центральным ионом существенно слабее, чем между двумя ионами. В результате атом хлора оказывается намного более подвижным по сравнению с анионом, что приводит к образованию вторичной радикальной пары $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-} \dots \text{Cl}^\bullet]$.

Время жизни вторичной радикальной пары, по-видимому, определяется диффузией и может быть оценено по формуле $\tau \approx R^2 / D$,⁴¹⁴ где $R = 6.5 \text{ \AA}$ – суммарный радиус партнеров (комплекса $\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$ и атома хлора), $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ – коэффициент взаимной диффузии. Характерное значение времени τ равно 0.4 нс. В грубом приближении можно рассматривать выход атома хлора в объем растворителя (реакция 7.22) как мономолекулярный распад вторичной радикальной пары с константой скорости $k_{7.22} = 1/\tau$, равной $2.5 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$. Другим каналом распада вторичной радикальной пары является обратный перенос электрона с комплекса $\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$ на атом хлора (реакция 7.21).

Основным каналом исчезновения атома $\text{Cl}^\bullet$ в объеме растворителя в отсутствие свободных хлорид-ионов является реакция с молекулой воды ($k_{7.27} = 1.6 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ ⁸⁵). В условиях работы⁵⁵ (стационарный ламповый фотолиз на 254 нм) концентрация комплекса $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ мала, и реакция атома хлора с ним маловероятна. Соответственно, отношение квантовых выходов реакций фотоаквации и фотовосстановления равно отношению соответствующих констант скорости:

$$\frac{\phi_{aq}}{\phi_{red}} = \frac{k_{7.21}}{k_{7.22}}. \quad (7.43)$$

Экспериментально найденное в работе⁵⁵ отношение квантовых выходов при возбуждении на 254 нм $\phi_{aq}/\phi_{red} \approx 5$, соответственно $k_{7.21}/k_{7.22} \approx 5$. Таким образом, константа скорости обратного переноса электрона во вторичной радикальной паре $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-} \dots \text{Cl}^\bullet]$ ($k_{7.21}$) оценивается величиной $1.2 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$. До выхода атома хлора в объем растворителя партнеры испытывают $N \approx R/\Delta$ повторных контактов в клетке. Характерное время одного столкновения оценивается по формуле $\tau_{coll} \approx R\Delta/D$,⁴¹⁴ где Δ - толщина реакционного слоя, в котором происходит перенос электрона. Полагая $\Delta \approx 0.1 \text{ \AA}$ и $R = 6.5 \text{ \AA}$, получаем, что $N \approx 65$ и $\tau_{coll} \approx 6.5 \text{ пс}$. Характерное время переноса электрона может быть существенно меньше, чем обратное время реакции (7.21) $\tau_{7.21} = 1/k_{7.21} \approx 100 \text{ пс}$.

Если в растворе присутствуют свободные хлорид-ионы, продукты фотолиза при ЛМСТ-возбуждении остаются теми же самыми (комплексы $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$). Суммарный квантовый выход исчезновения IrCl_6^{2-} не зависит от концентрации Cl^- , однако отношение квантовых выходов фотоаквации и фотовосстановления меняется: первый падает, второй растет. Объяснение заключается в том, что хлорид-ион является хорошим акцептором атомов хлора. Реакция между этими частицами, в результате которой образуется дигалоидный анион-радикал $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, является диффузионно-контролируемой. Таким образом, ион Cl^- акцептирует атомы хлора из вторичной радикальной пары (реакция 7.23). При больших концентрациях хлорид-ионов ($[\text{Cl}^-] \gg [\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-} \dots \text{Cl}^\bullet]$) реакция (7.23) является процессом псевдопервого порядка ($k_{7.23}^{\text{eff}} = k_{7.23}^{\text{bim}}[\text{Cl}^-]$). Отношение квантовых выходов аквации и восстановления в этих условиях равно

$$\frac{\phi_{aq}}{\phi_{red}} = \frac{k_{7.21}}{k_{7.22} + k_{7.23}^{\text{eff}}}. \quad (7.44)$$

При $[\text{Cl}^-] = 1.2 \text{ М}$ $\phi_{aq}/\phi_{red} \approx 0.37$,⁵⁵ что позволяет оценить значение $k_{7.58}^{\text{eff}}$ величиной $3 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Тогда получаем, что истинное значение бимолекулярной константы скорости реакции (7.23) $k_{7.23}^{\text{bim}} = 2.5 \times 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Эта величина примерно в три раза больше, чем

диффузионная константа скорости для воды ($k_{\text{diff}} = 7.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$). Такое превышение может быть следствием нескольких факторов: (1) большого размера вторичной радикальной пары ($k_{\text{diff}} = 4\pi RD$); (2) грубостью модели, сводящей сложную динамику радикальной пары к мономолекулярной реакции; (3) существованием дополнительных каналов реакции между Cl^- и $\text{Cl}^\bullet$, например, туннельного переноса электрона на расстояние, значительно превышающее суммарный радиус партнеров.

Таким образом, как состав продуктов, так и поведение квантовых выходов фотоакватации и фотовосстановления при облучении в области LMCT полосы УФ-диапазона (254 нм) согласуются с механизмом радикальных пар (7.54-7.58).

Реакция при d-d возбуждении. Облучение комплекса IrCl_6^{2-} в области d-d полос (308 нм) приводит к существенно иным результатам по сравнению со случаем LMCT возбуждения. При облучении в области 308 нм происходит одноэлектронный переход $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ с образованием возбужденных термов $^2T_{1g}$, $^2T_{2g}$ и ^2E_g .¹³⁸ Квантовый выход исчезновения IrCl_6^{2-} намного меньше, и единственным продуктом является акватированный комплекс $\text{Ir(IV)} - \text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$.⁵⁵ Этот результат является типичным – хорошо известно, что фотосольватация является обычным фотопроцессом при возбуждении в области d-d полос.^{3,6}

При проведении фотолиза в растворах со значительной концентрацией свободных хлорид-ионов наблюдается рост квантового выхода исчезновения исходного комплекса, при этом возникает дополнительный канал с образованием нового фотопродукта – комплекса IrCl_6^{3-} .⁵⁵ Как было показано выше, фотовосстановление IrCl_6^{2-} подтверждается образованием дигалоидных анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$.

Параметры α и β , полученные в разделе 7.5.3, позволяют оценить константы скорости элементарных стадий (7.35-7.38). Для того чтобы это сделать, нужно задать значение константы скорости внутренней конверсии возбужденного комплекса IrCl_6^{2-} ($k_{7.34}$). Предположим, что $k_{7.34} \sim 10^{11} \text{ c}^{-1}$. Справедливость этого предположения мы обсудим ниже, когда будем обсуждать фотофизические процессы для IrCl_6^{2-} (п. 7.6). Тогда из величины квантового выхода $\phi_0 = 0.01$ получаем $k_{7.35} \approx 10^9 \text{ c}^{-1}$. Далее из величины параметра $\alpha \approx 0.4 \text{ M}^{-1}$ находим, что $k_{7.36} \approx 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Реакция Cl^- с атомом хлора радикальной пары $[\text{IrCl}_6^{3-} \dots \text{Cl}^\bullet]$ должна протекать с константой скорости, близкой к диффузионному пределу, $k_{7.38} \approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, не сильно отличаясь от константы для свободного атома.⁸⁴⁻⁸⁶ Принимая во внимание определенное экспериментально значение параметра $\beta \approx 3 \text{ M}^{-1}$, получаем, что $k_{7.37} \approx 3 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$. Заметим, что константы скорости $k_{7.37}$

и $k_{7.38}$ определяются только свойствами радикальной пары $[\text{IrCl}_6^{3-} \dots \text{Cl}^\bullet]$ и не зависят от скорости безизлучательных переходов возбужденных состояний комплекса IrCl_6^{2-} .

Основываясь на величине бимолекулярной константы скорости реакции (7.36), можно оценить мономолекулярную константу скорости переноса электрона между партнерами в момент столкновения. Перенос электрона с внешнесферного аниона Cl^- на возбужденный светом комплекс требует перекрывания орбиталей партнеров. Зависимость скорости переноса электрона от расстояния между донором и акцептором является экспоненциальной,⁴⁸⁶

$$k(r) = k_0 e^{-\frac{r-R}{L}} \quad (7.45)$$

где k_0 – константа скорости реакции на контакте, R – суммарный радиус партнеров, L – параметр, определяющийся перекрыванием их орбиталей. Для реакций туннельного переноса электрона параметр L лежит в интервале 0.1 - 1 Å. Экспоненциальная зависимость константы скорости от расстояния определяет возможность переноса электрона только в реакционном слое толщиной $\sim L$. Мономолекулярная константа скорости реакции определяется бимолекулярной константой и реакционным объемом,

$$k_{\text{mono}} = k_{\text{bim}} / V \quad (7.46)$$

где $V = 4\pi R^2 L N_A$ – реакционный объем в расчете на 1 моль, R – суммарный радиус партнеров (комплекса $(\text{IrCl}_6^{2-})^*$ и аниона Cl^-). Для $R = 6.5$ Å и $L \approx 0.1 \div 1$ Å величина реакционного объема составляет $V \approx 0.03 \div 0.3 \text{ M}^{-1}$. Полагая во внимание значение $k^{\text{bim}} \approx 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, получаем, что мономолекулярная константа скорости переноса электрона в момент столкновения находится в интервале $k_{7.36}^{\text{mono}} = 10^9 \div 10^{10} \text{ c}^{-1}$. Таким образом, величина мономолекулярной константы скорости переноса электрона $k_{7.36}^{\text{mono}}$ близка к значению константы скорости нереакционного распада радикальной пары $[\text{IrCl}_6^{3-} \dots \text{Cl}^\bullet]$ ($k_{7.37} \approx 3 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$).

Предполагаемая структура поверхностей потенциальной энергии для случая возбуждения в область d-d полос IrCl_6^{2-} приведена на Рис. 7.23. В отсутствие свободных хлорид-ионов возбужденное состояние поля лигандов может испытывать безизлучательный переход в основное состояние или переходить в состояние, соответствующее акватированному комплексу. В присутствии свободных ионов Cl^- появляется дополнительная поверхность потенциальной энергии, соответствующая внешнесферному переносу электрона. Отметим, что гипотеза о внешнесферном переносе

электрона хорошо согласуется с результатами по фотохимии IrCl_6^{2-} в полярных органических растворителях (спирты, см. пп. 7.2, 7.3).

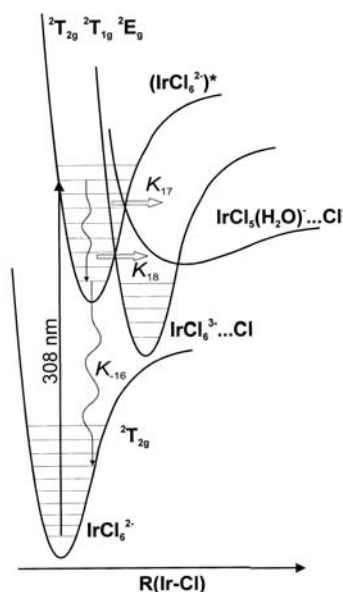


Рис. 7.23. Предполагаемая структура потенциальных поверхностей для случая фотовозбуждения комплекса IrCl_6^{2-} в области d-d полос (308 нм).

7.5.5. Гибель анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$

Анион-радикалы $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, как и другие дигалоидные и псевдодигалоидные радикалы, являются часто встречающимися интермедиатами фотохимических и радиационно-химических реакций. Реакции, приводящие к их гибели, хорошо изучены. Как правило, основную роль играет реакция диспропорционирования¹³⁷



Константа скорости этой реакции близка к диффузионному пределу (с учетом заряда реагирующих частиц). Кроме того, дигалоидные анион-радикалы имеют достаточно высокие константы скорости реакций с катионами металлов (для акватированных ионов Fe(II) и Cu(I) соответствующие константы равны $1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и $1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁴³⁰). Лимитирующей стадией этой реакции обычно является вхождение атома хлора в первую координационную сферу иона металла, т.е. скорость реакции определяется обменом лигандов. Реакции $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ с органическими молекулами обычно протекают значительно медленнее (например, константы скорости реакций с метанолом, этанолом и ацетоном равны соответственно 3.5×10^3 , 4.5×10^4 и $1.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁴⁸⁷).

Анализ кинетических кривых исчезновения анион-радикалов $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, возникающих при фотолизе комплекса IrCl_6^{2-} (Рис. 7.21а) при различных концентрациях LiCl , показал, что их гибель определяется реакцией (7.47). Принимая во внимание зависимость константы скорости от ионной силы раствора, получили (при экстраполяции к нулевой ионной силе) значение $2k_{7.47} = (2.1 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Это значение находится в удовлетворительном согласии с литературными данными.¹³⁷ Не было обнаружено указаний на реакции $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ с комплексами иридия (как с исходным комплексом IrCl_6^{2-} , так и с образовавшимся в результате фотолиза комплексом IrCl_6^{3-}).

7.5.6. Резюме по п. 7.7

Эксперименты по наносекундному лазерному фотолизу показали, что:

- (1) фотоакватация комплекса IrCl_6^{2-} протекает с характерным временем, не превышающим 50 нс;
- (2) В растворах с добавлением свободных хлорид-ионов обнаружено образование дигалоидных анион-радикалов, предшественником которых являются атомы хлора, возникшие в результате внешнесферного переноса электрона на возбужденный светом комплекс.

7.6. Первичные фотофизические процессы для комплекса IrCl_6^{2-}

В этом разделе рассмотрены эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплекса IrCl_6^{2-} в водных и спиртовых растворах. Мы начнем с экспериментов по фотолизу второй гармоникой Тi-сапфирового лазера в области 400 - 420 нм. Это излучение попадает в нефотоактивные полосы переноса заряда в видимой области (Рис. 7.24). Таким образом, в описываемых экспериментах в чистом виде исследована фотофизика IrCl_6^{2-} . Временное разрешение установки фемтосекундного фотолиза составляло 150-200 фс (см. п. 3).

7.6.1. Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии IrCl_6^{2-} в водных растворах

При возбуждении водных растворов IrCl_6^{2-} в области 420 нм наблюдалось образование промежуточного поглощения, спектр которого полностью исчезал за время короче 100 пс. Кинетические кривые на нескольких характерных длинах волн представлены на Рис. 7.25. Отметим, что временная задержка между моментом времени $t = 0$ и участком роста на кинетических кривых определяется дисперсией групповой скорости. Глобальный анализ временных профилей в области 440 – 780 нм показал, что

весь массив экспериментальных данных хорошо описывается биэкспоненциальной функцией (7.48) с характерными временами $\tau_1 = 0.5$ пс и $\tau_2 = 18$ пс.

$$\Delta D(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (7.48)$$

Спектры промежуточного поглощения на разных временах приведены на Рис. 7.26. Кривая 1 представляет собой сумму амплитуд в Уравнении 7.48, соответствующую спектру в начальный момент времени. Кривая 2 представляет собой амплитуду $A_2(\lambda)$, соответствующую спектру, записанному после окончания первого процесса ($\tau_1 = 0.5$ пс).

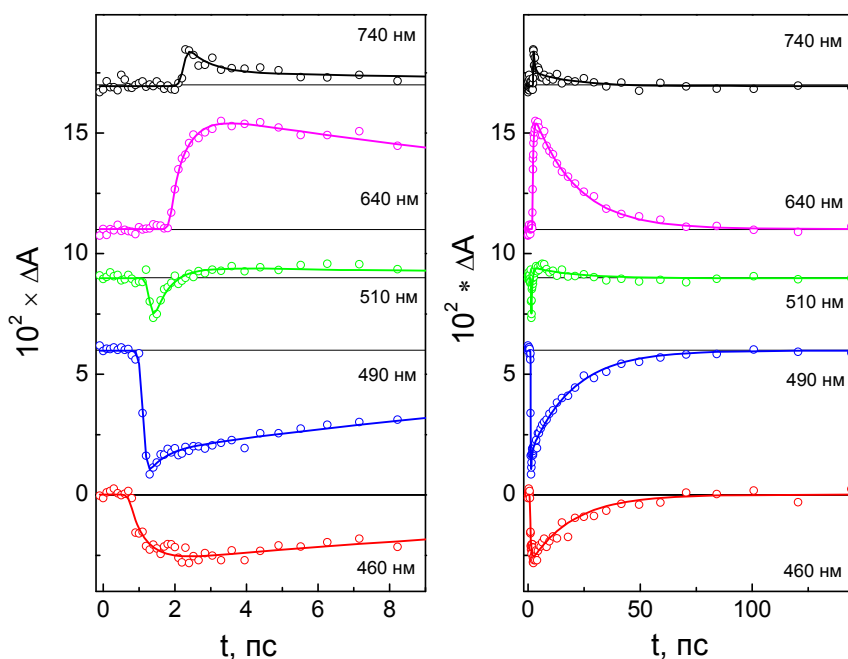


Рисунок 7.25. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 420$ нм) комплекса IrCl_6^{2-} (3×10^{-3} М) в водном растворе. Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения на разных длинах волн и в разных временных интервалах. Сплошные линии – результат глобальной обработки биэкспоненциальной функцией (7.48) после свертки с аппаратной функцией установки.

Сразу после лазерного импульса спектр промежуточного поглощения представляет собой очень широкую полосу в области 530-760 нм. После окончания первого процесса спектр сужается и формируется выраженная полоса с максимумом в области 640 нм. Формирование этой полосы сопровождается небольшим (~ 10 нм) сдвигом спектра в синюю область. В результате процесса, описываемого второй экспоненциальной функцией, промежуточное поглощение полностью исчезает, никакого остаточного поглощения не наблюдается. Исчезнувшие в ходе лазерного импульса LMCT-полосы IrCl_6^{2-} полностью восстанавливаются (Рис. 7.25).

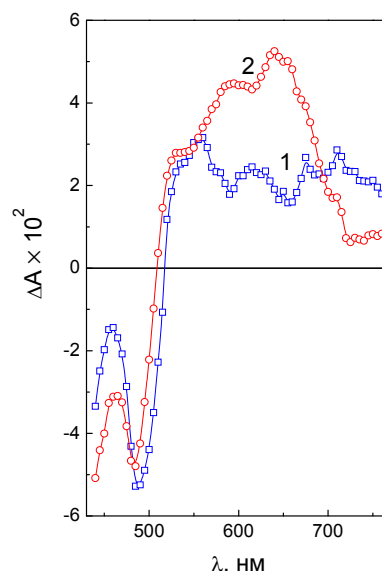


Рисунок 7.26. Результат эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 420$ нм) комплекса IrCl_6^{2-} (3×10^{-3} М) в водном растворе. Спектры индивидуальных интермедиатов. Обработка данных Рис. 7.25. Кривая 1 соответствует начальному моменту времени (сумме амплитуд $A_1(\lambda) + A_2(\lambda)$, Уравнение 7.113); кривая 2 – спектр после окончания первого процесса (амплитуда $A_2(\lambda)$).

Отсутствие остаточного промежуточного поглощения во временном диапазоне $t > 100$ пс согласуется с низким квантовым выходом фотолиза IrCl_6^{2-} в водных растворах и с отсутствием промежуточного поглощения в микросекундном временном диапазоне даже при УФ-возбуждении (см. п. 7.7.2).

7.6.2. Возможные механизмы релаксации электронного возбуждения IrCl_6^{2-} в водных растворах

Рассмотрим возможные фотофизические процессы, происходящие при возбуждении комплекса IrCl_6^{2-} в области длинноволновых полос переноса заряда. В первом приближении будем основываться на приблизительной структуре электронных уровней энергии комплекса, представленных на Рис. 2.6 (см. п. 2.7.1).^{108,138,155}

IrCl_6^{2-} представляет собой октаэдрический комплекс с электронной конфигурацией $5d^5$. Пять вырожденных d-орбиталей Ir(IV) в октаэдрическом комплексе формируют две эквивалентных орбитали с симметрией e_g и три эквивалентных орбитали с симметрией t_{2g} . Набор σ -орбиталей шести лигандов в кристаллическом поле образует групповые орбитали симметрии a_{1g} , e_g и t_{1u} . Набор π -орбиталей лигандов образует групповые орбитали с симметрией t_{1u} , t_{2u} , t_{1g} и t_{2g} . IrCl_6^{2-} является комплексом сильного поля (низкоспиновым). Взаимодействие групповых орбиталей лигандов с 5d-, 6s- и 6p-орбиталями Ir(IV) приводит к структуре уровней энергии, изображенной на Рис. 2.6. Суб-оболочка

симметрии t_g комплекса имеет одну дырку, поэтому конфигурация $d(t_{2g})^5$ порождает ровно один терм – дублетный терм $^2T_{2g}$, соответствующий основному состоянию $IrCl_6^{2-}$.

Возбуждение комплекса в области 420 нм приводит к образованию полосы, соответствующей переходу $\pi(t_{2u}) \rightarrow d(t_{2g})$; являющемуся разрешенным по правилам Лапорта.¹⁵⁴ В результате переноса электрона дырка перемещается из суб-оболочки t_{2g} катиона металла в область групповой молекулярной орбитали лигандов $\pi(t_{2u})$. При этом, как и в основном состоянии, образуется ровно один возбужденный терм $^2T_{2u}$. Столь простая структура возбужденных состояний $IrCl_6^{2-}$ позволяет объяснить результаты фемтосекундных экспериментов.

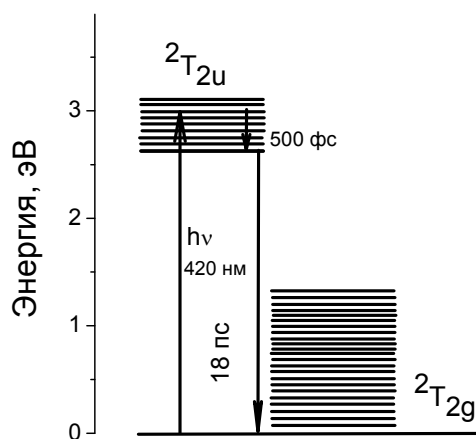


Рис. 7.27. Возможная схема процессов после возбуждения $IrCl_6^{2-}$ в области видимых LMCT – полос поглощения (Механизм 1).

Наблюдаемая двухэкспоненциальная динамика возбужденного комплекса $IrCl_6^{2-}$ может быть описана *двумя способами*, с различным набором реакций, происходящих после образования Франк-Кондоновского состояния $^2T_{2u}^*$, возникающего при возбуждении на длине волны 420 нм. Распределение по колебательным уровням состояния $^2T_{2u}$ приводит к большой ширине полосы поглощения, возникшей сразу после лазерного импульса (кривая 1 на Рис. 7.26). В рамках *первого механизма* (Рис. 7.27) будем полагать, что процесс с характерным временем 500 фс представляет собой колебательное охлаждение горячего состояния $^2T_{2u}^*$. Это предположение подтверждается фактом сужения начальной полосы поглощения (Рис. 7.26), что характерно для колебательного охлаждения (см. п. 2.10.9 Обзора литературы). Согласно этой интерпретации кривая 2 на Рис. 7.26 представляет собой спектр термализованного $^2T_{2u}$ состояния комплекса $IrCl_6^{2-}$. Тогда второй процесс с характерным временем 18 пс есть релаксация возбужденного состояния $^2T_{2u}$ в основное состояние $^2T_{2g}$. В рамках этого механизма колебательное охлаждение Франк-Кондоновского состояния может

сопровождаться релаксацией растворителя. На временной шкале сверхбыстрых процессов недиффузионная динамика молекул растворителя наблюдается на временах 50 – 500 фс, а диффузионные процессы, связанные с релаксацией растворителя, происходят на пикосекундных временах.²⁹⁷

Заметим, что времена колебательной релаксации для разных комплексов могут сильно отличаться. Обычно эти времена лежат в пикосекундном временном диапазоне (1 – 10 пс) (см. п. 2.10.9). Сообщалось даже о более длинных временах термализации (10 – 40 пс для карбонильных соединений).^{332,333} Однако в случае, если колебательная релаксация происходит в рамках одного процесса с электронной релаксацией, это время может быть меньше 1 пс.^{488,489} Поскольку в нашем случае первое характерное время составляет 500 фс, естественно рассмотреть другую возможность интерпретации наблюдаемых процессов.

В рамках *второго механизма* (Рис. 7.28) первое характерное время соответствует внутренней конверсии Франк-Кондоновского состояния $^2T_{2u}^*$ в нижнее возбужденное электронное состояние $^2T_{1g}$. Этот терм порождается электронной конфигурацией с дыркой в области лигандных групповых орбиталей $\pi(t_g)$ (Рис. 7.23). Электронный переход может сопровождаться колебательной релаксацией, подобно ситуациям, описанным в работах.^{481,482} В рамках этой интерпретации кривая 2 на Рис. 7.26 представляет собой спектр нижнего возбужденного состояния $^2T_{1g}$, а время τ_2 соответствует переходу из этого терма в основное состояние $IrCl_6^{2-}$ с симметрией $^2T_{2g}$. Далее мы увидим, что можно провести количественные оценки, подтверждающие именно этот вариант.

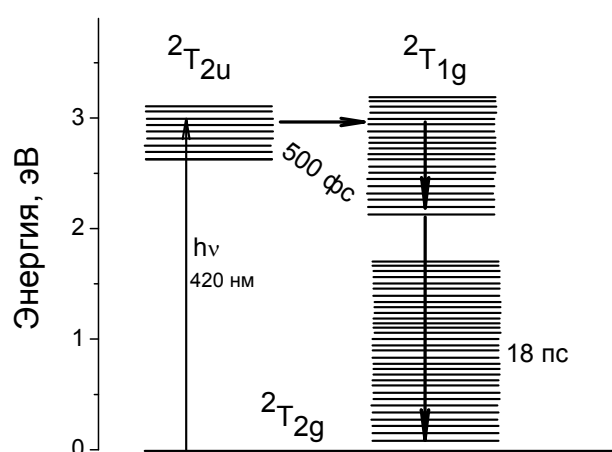


Рис. 7.28. Возможная схема процессов после возбуждения $IrCl_6^{2-}$ в области видимых LMCT – полос поглощения (Механизм 2).

Наконец, поскольку обе интерпретации не содержат внутренних противоречий, можно предположить, что реализуются обе возможности релаксации электронного возбуждения. В этом случае двухэкспоненциальная модель соответствует набору из нескольких экспонент с близкими временами. Ситуация, когда разные виды релаксации (электронная, колебательная, релаксация растворителя) экспериментально проявляются как единый процесс, неоднократно описана в литературе.²⁶⁸

7.6.3. Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии IrCl_6^{2-} в спиртовых растворах

В экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии IrCl_6^{2-} в метаноле и этаноле использовалось возбуждение светом с длиной волны 400 нм. Как и в случае водных растворов, промежуточное поглощение, возникшее под действием лазерного импульса, полностью исчезало за время порядка 100 пс. Кинетические кривые на нескольких избранных длинах волн приведены на Рис. 7.29.

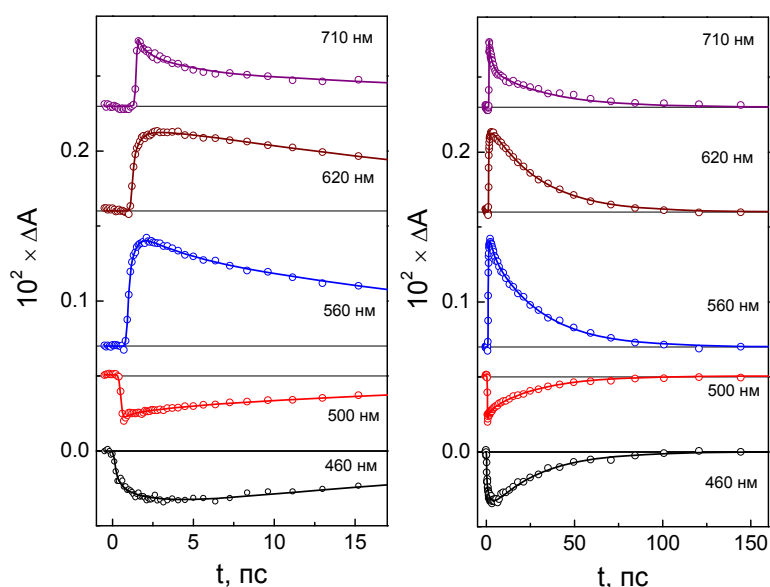


Рисунок 7.29. Результат эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм) комплекса IrCl_6^{2-} (3×10^{-3} М) в метаноле. Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения на разных длинах волн и в разных временных интервалах. Сплошные линии – результат глобальной обработки трехэкспоненциальной функцией (7.49) после свертки с аппаратной функцией установки.

Глобальный анализ временных профилей в области длин волн 450 – 750 нм показал, что для удовлетворительного описания экспериментальных данных необходимо использовать трехэкспоненциальную функцию (7.49). Заметим, что в случае водного раствора было достаточно двухэкспоненциальной обработки.

Оптимальные значения характеристических времен составляют $\tau_1 = 350$ фс, $\tau_2 = 2.2$ пс и $\tau_3 = 30$ пс.

$$\Delta D(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-t/\tau_1} + A_2(\lambda)e^{-t/\tau_2} + A_3(\lambda)e^{-t/\tau_3} \quad (7.49)$$

На Рис. 7.30 показаны спектры промежуточного поглощения на разных временах задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами. Эти спектры представляют собой результат глобальной обработки кинетических кривых Рис. 7.29. Сумма всех амплитуд (кривая 1) представляет собой дифференциальный спектр в нулевой момент времени, сумма $A_2(\lambda) + A_3(\lambda)$ соответствует дифференциальному спектру поглощения после окончания первого процесса ($\tau_1 = 350$ фс). Наконец, амплитуда $A_3(\lambda)$ представляет собой последний характеристический спектр промежуточного поглощения, сформировавшийся после окончания второго процесса ($\tau_2 = 2.2$ пс). Характерное время исчезновения этого последнего промежуточного поглощения $\tau_3 = 30$ пс.

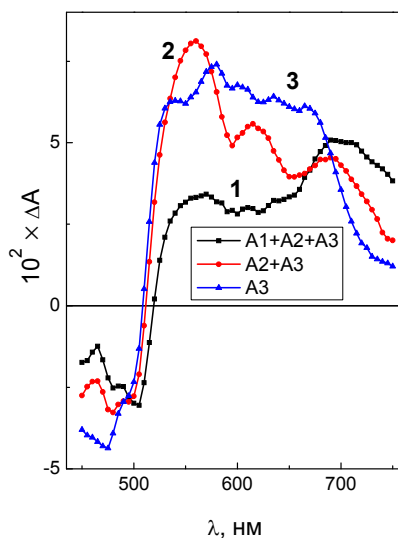


Рисунок 7.30. Результат эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм) комплекса IrCl_6^{2-} (3×10^{-3} М) в метаноле. Спектры отдельных интермедиатов. Обработка данных Рис. 7.29. Кривая 1 соответствует начальному моменту времени (сумме амплитуд $A_1(\lambda) + A_2(\lambda) + A_3(\lambda)$, Уравнение 7.114); кривая 2 – спектр после окончания первого процесса (сумма амплитуд $A_2(\lambda) + A_3(\lambda)$); кривая 3 – спектр после окончания второго процесса (амплитуда $A_3(\lambda)$).

Спектр промежуточного поглощения, возникающий сразу после лазерного импульса, представляет собой широкую полосу с максимумом в области 700 нм. В результате первого процесса с характерным временем 350 фс формируется полоса, основной максимум которой находится в области 560 нм. В результате второго процесса максимум сдвигается в область 610 нм. Никакого промежуточного

поглощения с характерным временем > 100 пс не образуется. LMCT-полоса поглощения IrCl_6^{2-} в области 440 – 500 нм, интенсивность которой уменьшилась под действием лазерного импульса, полностью восстанавливается (Рис. 7.29).

Таблица 7.2. Характеристические времена жизни интермедиатов, образующихся при фотовозбуждении комплекса IrCl_6^{2-} в области LMCT полос видимого диапазона (400 – 420 нм). Трехэкспоненциальная аппроксимация для спиртов, биэкспоненциальная – для воды.

Растворитель	τ_1	Процесс	τ_2	Процесс	τ_3	Процесс
	пс		пс		пс	
MeOH	0.35	$2U_u'^* \rightarrow 1U_g'^*$	2.2	$1U_g'^* \rightarrow 1U_g'$	30	$1U_g' \rightarrow 1E_g''$
EtOH	0.29		2.7		31	
H ₂ O	0.5	$2U_u'^* \rightarrow 1U_g'$	-		18	

Процессы, наблюдающиеся после фотовозбуждения (400 нм) IrCl_6^{2-} в этаноле, аналогичны по характеристикам случаю метанольных растворов. Кинетические кривые хорошо описываются трехэкспоненциальной функцией (7.49). Спектры промежуточного поглощения в разные моменты времени приведены на Рис. 7.31.

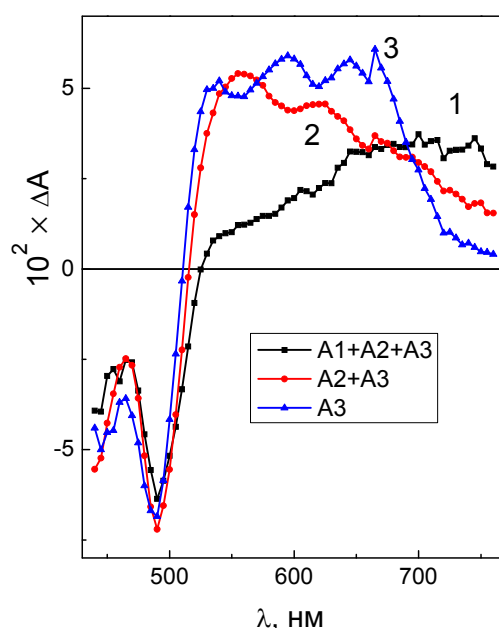


Рисунок 7.31. Результат эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм) комплекса IrCl_6^{2-} (3×10^{-3} М) в этаноле. Спектры отдельных интермедиатов. Кривая 1 соответствует начальному моменту времени (сумме амплитуд $A_1(\lambda) + A_2(\lambda) + A_3(\lambda)$, Уравнение 7.49); кривая 2 – спектр после окончания первого процесса (сумма амплитуд $A_2(\lambda) + A_3(\lambda)$); кривая 3 – спектр после окончания второго процесса (амплитуда $A_3(\lambda)$).

Информация о характеристических временах изменения промежуточного поглощения для комплекса IrCl_6^{2-} в трех растворителях (вода, метанол и этанол)

приведена в Табл. 7.2. Для наглядного сравнения промежуточного поглощения на Рис. 7.32 показаны нормализованные спектры амплитуд $A_3(\lambda)$ для спиртовых растворов и амплитуды $A_2(\lambda)$ для водных растворов. Фактически три этих спектра соответствуют временам окончания наиболее быстрых (с характерными временами порядка < 3 пс) процессов. Эти спектры практически совпадают. Во всех случаях разрешается структура, состоящая из трех полос. Максимумы этих полос находятся в районе 540, 580 и 640 нм.

Во всех случаях отсутствие остаточного поглощения на временах $t > 100$ пс коррелирует с очень низким квантовым выходом фотолиза IrCl_6^{2-} при возбуждении в области видимых полос переноса заряда.⁵⁵

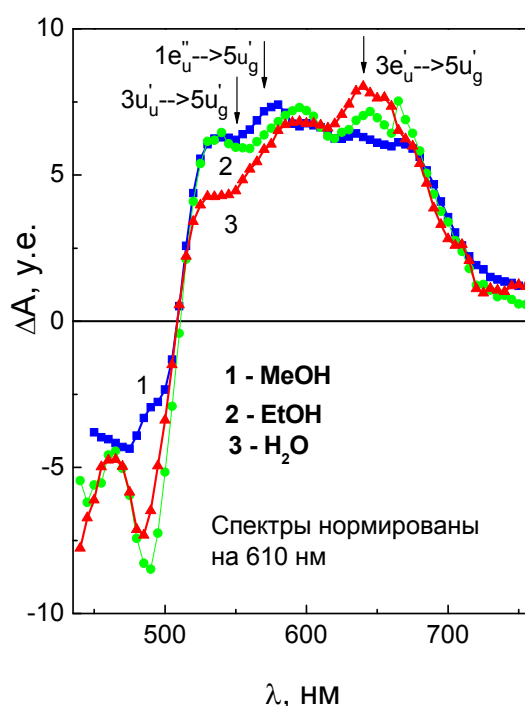


Рисунок 7.32. Фотолиз IrCl_6^{2-} в метаноле (1), этаноле (2) и воде (3). Спектры промежуточного поглощения на последней стадии сверхбыстрых процессов (амплитуды $A_3(\lambda)$, Уравнение 7.49). Для водных растворов $A_2(\lambda) \equiv 0$. Экспериментальные кривые сшиты на длине волны 610 нм. Указаны возможные переходы в состояние $1U_g'$.

7.6.4. Возможные процессы, происходящие после возбуждения IrCl_6^{2-} в ${}^2T_{2u}$ полосу переноса заряда

Для анализа спектральных изменений, происходящих после фотовозбуждения комплекса IrCl_6^{2-} , нам понадобится структура его молекулярных орбиталей с учетом спин-орбитального (релятивистского) взаимодействия. Структура молекулярных орбиталей комплекса, основанная на нерелятивистской и релятивистской симметрии, показана на Рис. 7.33.

В рамках простого нерелятивистского приближения возбуждение иона IrCl_6^{2-} в области 400 – 420 нм соответствует первой разрешенной правилами Лапорта $\pi(t_{2u}) \rightarrow d(t_{2g})$.¹⁵⁴ В результате переноса электрона, как было показано в п. 7.6.2, образуется единственный возбужденный терм ${}^2T_{2u}$.

$\text{IrCl}_6^{2-}: 5d^5$ (низкоспиновый комплекс)

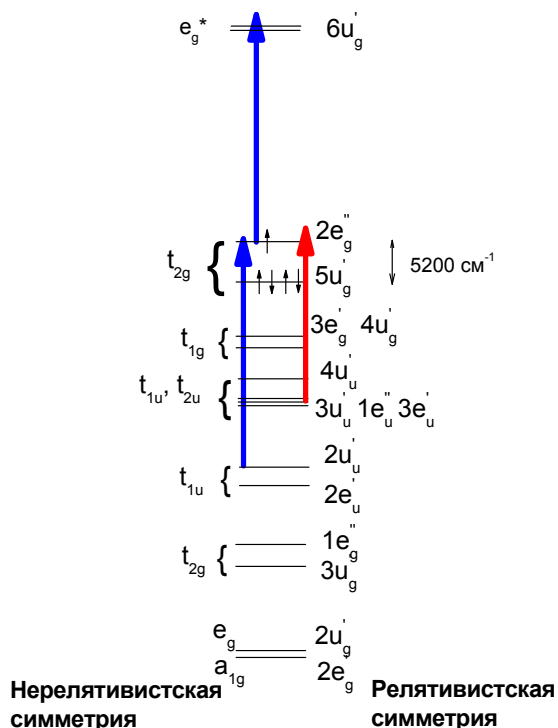


Рисунок 7.33. Примерная структура молекулярных орбиталей комплекса IrCl_6^{2-} по данным¹³⁸ (нерелятивистское приближение, левая сторона) и¹⁵⁷ (релятивистское приближение, правая сторона). Электроны заполненных орбиталей, лежащих ниже $5u'_g$, не показаны. Красная стрела соответствует возбуждению на 400 нм. Синие стрелы соответствуют возбуждению на 320 нм.

Значительные спектральные изменения, происходящие в течение первых 300 фс после фотолиза (ср. спектры 1 и 2 на Рис. 7.30 и 7.31), скорее всего указывают на электронный переход. В течение второго характерного временного отрезка (2-3 пс, см. спектры 3 на Рис. 7.30 и 7.31) изменения формы спектров невелики. Это, по-видимому, указывает на колебательную релаксацию и (или) релаксацию растворителя. Близость спектров промежуточного поглощения, соответствующих этой стадии процесса, в разных растворителях (Рис. 7.32) указывает на то, что образовалось одно и то же электронное состояние. Отсутствие дальнейших изменений формы спектра свидетельствует о том, что это состояние является нижним электронным возбужденным состоянием комплекса IrCl_6^{2-} . В рамках релятивистского приближения (Рис. 7.33, правая сторона) это состояние

является кватетным термом с симметрией $1U_g'$, порождаемым электронной конфигурацией с дыркой на орбитали $5u_g'$. Согласно¹⁵⁷ эта орбиталь представляет собой смешанное состояние металл-лиганд с металлическим характером, составляющим примерно 50%; его энергия на 5200 см^{-1} больше энергии основного состояния.

В рамках предлагаемой интерпретации спектры, приведенные на Рис. 7.32, соответствуют переходам из нижнего возбужденного состояния $1U_g'$. Длины волн, соответствующие одноэлектронным переходам $3e_u' \rightarrow 5u_g'$, $1e_u'' \rightarrow 5u_g'$ и $3u_u' \rightarrow 5u_g'$ (вычисленных с использованием результатов работы¹⁵⁷ и экспериментального УФ-спектра Рис. 7.1), равны соответственно 641, 550 и 570 нм. Длины волн этих переходов указаны стрелками на Рис. 7.32. Таким образом, мы имеем количественное описание спектров промежуточного поглощения.

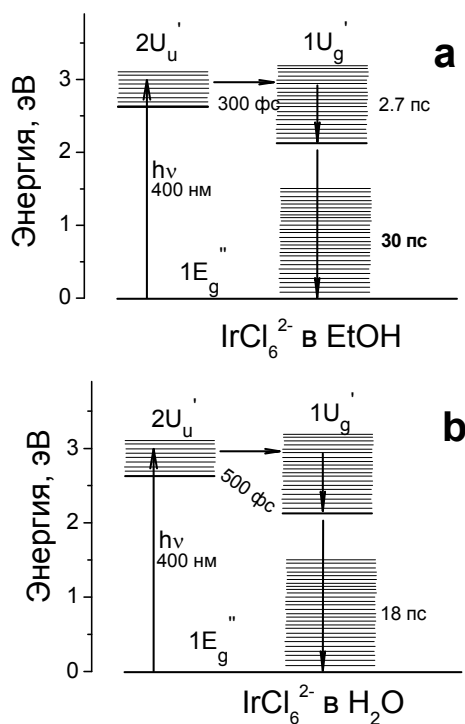


Рисунок 7.34. Схематическое представление процессов, происходящих после фемтосекундного лазерного возбуждения (400 нм) $IrCl_6^{2-}$ в этаноле (а) и воде (б).

Основываясь на предложенном механизме, следует отнести самое длинное характерное время (18-31 пс в разных растворителях, Табл. 7.2) электронному переходу $5u_g' \rightarrow 2e_g''$ с энергией 23 ккал/моль. Предлагаемая идентификация процессов, наблюдаемых в фемтосекундных экспериментах, приведена в Табл. 7.2 и на Рис. 7.34.

Представляет интерес обсудить возможные причины того, что в спиртовых растворах релаксация электронного возбуждения $IrCl_6^{2-}$ описывается набором трех

экспоненциальных функций, в то время как для водных растворов достаточно двух экспонент. Характеристические времена образования термализованного возбужденного состояния $1U_g'$ равны соответственно 500 фс в воде и 2-3 пс в спиртовых растворах (Табл. 7.2). Релаксация возбужденного состояния включает несколько процессов: колебательную релаксацию, релаксацию растворителя (недиффузионную и диффузионную), интеркомбинационную конверсию²⁶⁸ Как уже неоднократно упоминалось, спектральные проявления колебательной релаксационной динамики и динамики растворителя в абсорбционной спектроскопии могут быть неразличимы.⁴⁹⁰

В случае фотовозбуждения комплекса $IrCl_6^{2-}$ в водных растворах первое характеристическое время (500 фс) включает в себя электронный переход $3u_g' \rightarrow 5u_g'$ и колебательную релаксацию. В спиртовых растворах первое время (~ 300 фс) соответствует электронному переходу с образование горячего возбужденного состояния $1U_g'^*$. Второе характеристическое время (~ 2.5 пс) может включать колебательную релаксацию, релаксацию растворителя или оба этих процесса, свернутых в один. Таким образом, релаксационные процессы в спиртовых растворах протекают медленнее, чем в воде.

Необходимо отметить, что характерные времена сольватационной динамики могут сильно различаться в зависимости от природы растворителя и растворенного вещества.⁴⁹¹ Как правило, динамика сольватации является двухстадийной. Она включает в себя очень быстрый (десятки фемтосекунд) процесс инерционной сольватации и намного более медленный процесс диффузионной сольватации^{491,492} (см. также п. 2.10.9 Обзора литературы). Времена диффузионной сольватации в разных растворителях могут отличаться на три порядка величины, от ~ 0.1 пс до ~ 200 пс.^{493,492} Вода является самым «быстрым» растворителем. Диффузионная релаксация полярных соединений в воде может протекать в интервале 100 фс.⁴⁹² Так, прямые эксперименты по сольватации N-метил-6-хинона⁴⁹² показали, что характерное время длинной компоненты кинетики процесса релаксации растворителя в метаноле и воде отличаются на порядок величины (примерно 10 и 1 пс).

Известные из литературы характеристические времена колебательной релаксации в воде также меньше, чем в органических растворителях. Так, времена колебательной релаксации для Ru(II)-Ru(III) составляют 900 фс в воде и 2.7 пс в формамиде.⁴³⁷ Колебательная релаксация аниона SCN^- имеет характерное время 2.7 пс в воде,⁴⁹⁴ 23 пс в метаноле⁴⁹⁵ и 25-70 пс в других органических растворителях.⁴⁹⁶ Таким образом, вывод о том, что колебательная релаксация и диффузионная релаксация растворителя в водных

растворах протекают существенно быстрее, чем в спиртовых, находится в согласии с литературными данными для других соединений различной природы.

7.6.5. Сверхбыстрые процессы при возбуждении IrCl_6^{2-} в ближней УФ области

Эксперименты с фемтосекундным возбуждением комплекса IrCl_6^{2-} в области нефотоактивных видимых полос переноса заряда (400-420 нм) позволили изучить первичные фотофизические процессы. Представляло несомненный интерес провести эксперименты с более коротковолновым возбуждением в надежде обнаружить спектральные особенности, отражающие первичные фотохимические процессы. Были проведены эксперименты с возбуждением водного и метанольного растворов IrCl_6^{2-} в области 320 нм. Для водных растворов квантовый выход фотоакватации при облучении на этой длине волны весьма низок (0.01), что оставляло мало шансов на обнаружение интермедиатов, ответственных за фотохимическую реакцию. Однако в спиртовых растворах первичный квантовый выход фотолиза, равный 0.1, оставлял шансы на обнаружение такого интермедиата.

Для сравнения результатов фемтосекундных экспериментов с возбуждением в разные спектральные диапазоны необходим более тщательный, чем раньше, анализ спектра поглощения IrCl_6^{2-} . На Рис. 7.35 приведены результаты разложения спектра на восемь Гауссовых контуров (разложение следует проводить с использованием в качестве независимой переменной волнового числа, а не длины волны). Такая процедура дает достаточно адекватное описание экспериментального спектра. Стрелки на Рис. 7.35 соответствуют длинам волн возбуждения в различных фемтосекундных экспериментах (420, 400, 320 нм). В частности, Гауссовы компоненты, вносящие вклад в поглощение на 320 нм, представлены синим цветом.

Возбуждение в области 320 нм вызывает электронные переходы $2u_u' \rightarrow 2e_g''$ и $2e_g'' \rightarrow 6u_g'$ (Рис. 7.33). Промотирование $2u_u' \rightarrow 2e_g''$ соответствует возбуждению в полосу переноса заряда с образованием дырки на орбитали $2u_u'$, в результате чего образуется единственный возбужденный терм $3U_u'$.^{118,157} Соответствующая полоса переноса заряда соответствует переходу, разрешенному по правилу Лапорта и по симметрии; ее максимум находится в области 306 нм. Таким образом, полоса поглощения IrCl_6^{2-} с максимумом на 306 нм и коэффициентом экстинкции $1230 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Рис. 7.35) обеспечивается в основном переходом с переносом заряда.

Промотирование $2e_g'' \rightarrow 6u_g'$ соответствует d-d переходам и приводит к образованию возбужденной электронной конфигурации $t_{2g}^4 e_g^1$, которая порождает два квартетных и

восемь дублетных термов.¹¹⁸ Вследствие спин-орбитального взаимодействия эти десять термов расщепляются на двадцать. Согласно расчетам, проведенным в работе,¹¹⁸ эти двадцать состояний поля лигандов расположены в спектральной области 250 – 500 нм, частично маскируясь более интенсивными полосами переноса заряда. В разложении спектра, показанном на Рис. 7.35, эти состояния проявляются в виде полос с максимумами на 269 и 388 нм. Среди двадцати возбужденных d-d термов четыре расположены наиболее близко к длине волны лазерного возбуждения 320 нм – это термы $2E_g''$, $7U_g'$, $3E_g'$, и $8U_g'$.¹¹⁸ Из отношения амплитуд Гауссовых компонент с максимумами на 306 и 388 нм, вычисленного на длине волны 320 нм (Рис. 7.35), получается, что вклад d-d полос в поглощение на 320 нм не превышает 20%. Таким образом, облучение в ближней УФ-области в основном возбуждает полосы переноса заряда.

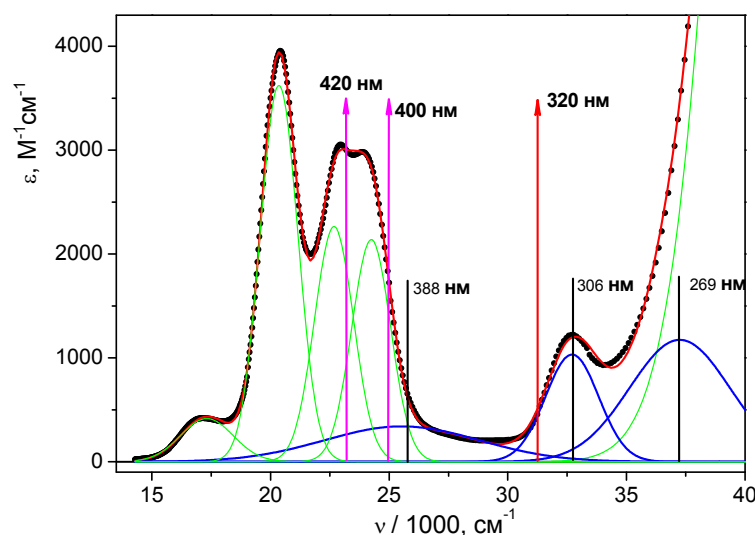


Рисунок 7.35. УФ-спектр поглощения комплекса IrCl_6^{2-} в водном растворе (черные точки) и его разложение на Гауссовы контура (красная линия). Синие линии – Гауссовы компоненты, вносящие вклад в поглощение на длине волны 320 нм; зеленые линии – остальные Гауссовы компоненты (наиболее коротковолновая полоса показана частично). Стрелками показаны длины волн возбуждения, использовавшиеся в фемтосекундных экспериментах.

Примеры кинетических кривых, соответствующих возбуждению (320 нм, длительность возбуждающего импульса ~ 100 фс) комплекса IrCl_6^{2-} в метаноле приведены на Рис. 7.36 (точки). На всех длинах волн промежуточное поглощение полностью исчезает за время, не превышающее 70 пс. На начальных участках кинетических кривых (на временах короче 0.8 пс, см. левую часть Рис. 7.36) проявляется когерентный артефакт,³²⁸ обусловленный когерентным взаимодействием между возбуждающим и зондирующим импульсами (см. п. 3.3 Методической части). Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения, возникающего при фотовозбуждении IrCl_6^{2-} в воде и метаноле, обрабатывались в рамках процедуры Global Fit с использованием

бизэкспоненциальных функций (7.48). Для исключения влияния когерентного артефакта экспериментальные точки с задержками от лазерного импульса менее 0.8 пс исключались из процедуры обработки. Таки образом, при УФ-возбуждении когерентный артефакт накладывает ограничение на возможность изучения первичных фотофизических процессов с характерными временами короче 1 пс. При возбуждении в видимом диапазоне (см. п. 7.6.3) эти процессы были доступны для изучения. Что же касается процессов за пределами первой пикосекунды, разница в спектрах промежуточного поглощения по сравнению со случаем возбуждения в области видимых d-d полос поглощения (п. 7.6.3) не была обнаружена. Таким образом, при УФ-возбуждении, как и при возбуждении в видимой области спектра, мы фактически регистрировали только релаксационные процессы.

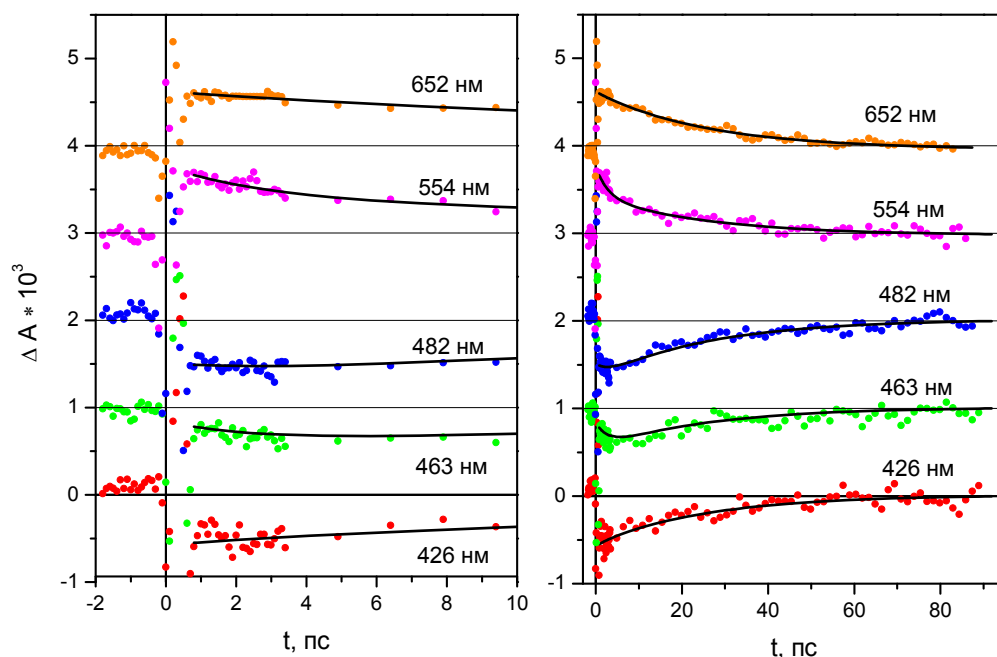


Рис. 7.36. Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения в ходе фотолиза ($\lambda_{\text{pump}} = 320$ нм) комплекса IrCl_6^{2-} (1.9×10^{-3} М) в метанольном растворе на разных длинах волн в разных временных интервалах. Сплошные линии – результат бизэкспоненциальной аппроксимации (7.113) после свертки с аппаратной функцией установки.

7.6.6. Резюме по п. 7.6

- (1) Рассмотрен наиболее простой случаю фотовозбуждения комплекса IrCl_6^{2-} в области нефотоактивных видимых полос переноса заряда. Как в водных, так и спиртовых растворах наблюдаются только релаксационные процессы с характеристическими временами, не превышающими 30 пс. Полное

восстановление поглощения исходного комплекса согласуется с отсутствием фотохимической активности при возбуждении IrCl_6^{2-} видимым светом.

- (2) Возбуждение в области пересечения d-d и LMCT-полос в ближней УФ-области не дает принципиально новой информации по сравнению с возбуждением в области LMCT-полос видимого диапазона ввиду малости квантового выхода фотолиза.
- (3) Представляет большой интерес проведение фемтосекундных экспериментов с возбуждением в области интенсивных фотоактивных УФ-полос переноса заряда (короче 260 нм).

Глава 8. Фотохимия и фотофизика комплекса OsCl_6^{2-}

8.1. Фотохимия и фотофизика комплекса OsCl_6^{2-} в водных растворах

До наших работ в литературе практически отсутствовали данные по фотохимии комплекса OsCl_6^{2-} . Работа,¹⁹² рассмотренная в п. 2.8 Обзора литературы, являлась единственной. В ней сообщается о протекании в солянокислых растворах K_2OsCl_6 обратимых фотохимических реакций акватации и гидролиза. При этом ни оптических спектров, ни какой-либо количественной информации в работе¹⁹² не приводится. Идентичность спектров оптического поглощения IrCl_6^{2-} и OsCl_6^{2-} (очевидная из Рис. 2.5 и 2.8, за исключением общего сдвига полос для OsCl_6^{2-} в более коротковолновую область), позволяет предположить, что фотопроцессы для этих комплексов могут оказаться аналогичными.

8.1.1. Спектр поглощения водных растворов OsCl_6^{2-}

Как было описано в Обзоре литературы (п. 2.8.1) комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ с электронной конфигурацией $5d^4$ является комплексом сильного поля. Интерпретация электронных переходов $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в приближении октаэдрической симметрии,¹³⁸ (см. также п. 2.8.1) представлена на Рис. 8.1.

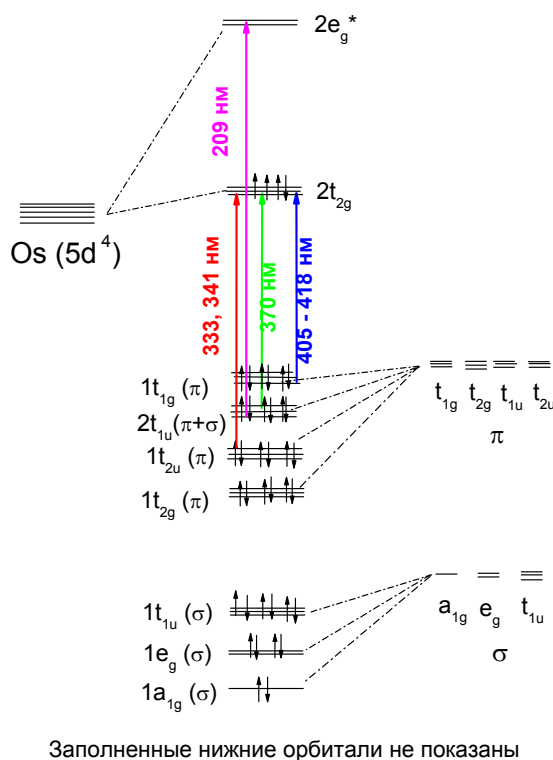


Рисунок 8.1. Приблизительная структура молекулярных орбиталей комплекса OsCl_6^{2-} согласно работе¹³⁸ (нерелятивистское приближение). Стрелки соответствуют переходам с переносом заряда.

ЭСП комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в водном растворе ($\text{pH} \sim 7$) приведен на Рис. 8.2 (кривая 1). Ранее этот спектр был приведен в работах.^{138,154,188,497} Количественные данные, приводимые в разных работах, довольно существенно различаются. Так, Броцкевич⁴⁹⁷ приводит спектр, в котором отношение интенсивностей различных полос поглощения отличается как от приводимого в остальных работах, так и от полученного нами. Значения коэффициентов молярного поглощения, приводимые Йоргенсеном¹³⁸ и Блазиусом и Притцем,¹⁸⁸ существенно различны. Источником разночтений, возможно, является гигроскопичность исходных солей осмия.

Полученные нами значения коэффициентов молярного поглощения фактически совпадают с данными Йоргенсена.¹³⁸ Наиболее характеристичные LMCT-полосы находятся в области 300-450 нм (кривая 1 на Рис. 8.2). Для дублета ($\lambda_{\text{max}} = 335$ и 342 нм) значения коэффициентов экстинкции равны 7850 и 7900 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно, а для полосы с максимумом на 370 нм $\epsilon = 7900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

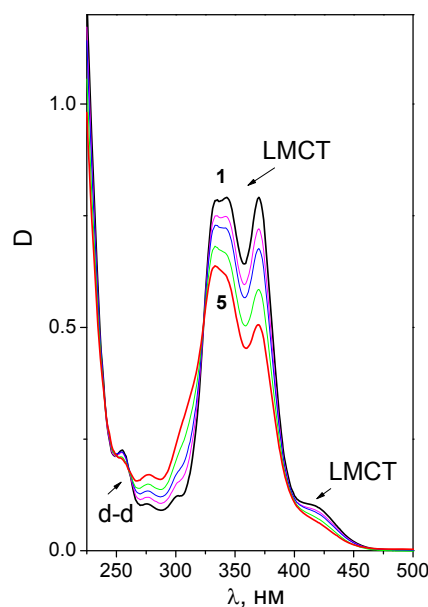


Рисунок 8.2. Изменения ЭСП в ходе облучения (405 нм, кювета 1 см) $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в воздушно-насыщенном водном растворе. Начальная концентрация $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, начальное значение pH 7.8. Кривые 1 - 5 соответствуют 0, 50, 85, 177, 297 мин облучения.

В согласии с данными¹⁸⁷ наблюдалась медленная обратимая термическая акватация комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. При комнатной температуре равновесие устанавливалось с характерным временем в 24 часа. При определении квантовых выходов фотолиза влияние термической фотоакватации учитывалось.

8.1.2. Стационарный фотолиз водных растворов OsCl_6^{2-}

Изменения в спектре поглощения, вызванные облучением на длине волны 405 нм, показаны на Рис. 8.2. Сохраняются четыре изобестических точки (на 240, 250, 261 и 324 нм), что свидетельствует о наличии единственного фотохимического процесса. Основываясь на результатах работы,⁴⁹⁸ можно сделать вывод, что этот процесс представляет собой фотоаквацию. Влияния растворенного кислорода на фотолиз не было обнаружено. Длительное облучение, приводит к дальнейшей фотоаквации.

Облучение раствора приводит к увеличению его кислотности (рис. 8.3). Это означает, что первичный продукт фотоаквации, комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, обладает кислотными свойствами. Продукт фотоаквации в растворах с изначально нейтральным pH представляет собой гидроксокомплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$ (уравнение 8.1).

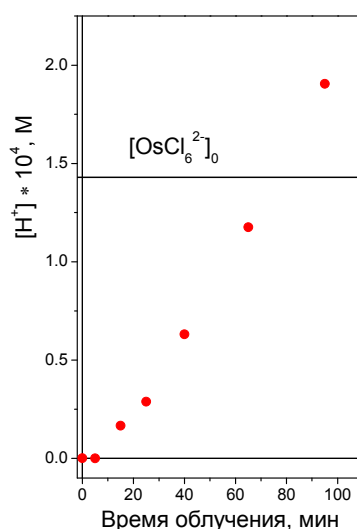
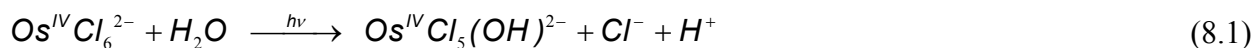


Рисунок 8.3. Изменение кислотности раствора OsCl_6^{2-} в ходе фотолиза (308 нм, начальная концентрация 1.43×10^{-4} М).

Миано и Гарнер¹⁸⁷ описали УФ-спектр комплекса $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. Он имеет полосу с максимумом на 344 нм ($\epsilon = 7200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ в 2.5 М HClO_4). Чтобы исследовать различие в УФ-спектрах комплексов $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$ и $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, мы провели эксперимент по стационарному фотолизу $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ с последующим добавлением кислоты. Результат показан на рис. 8.4. Исходный раствор $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ с $\text{pH} \approx 7$ (кривая 1) облучался до тех пор, пока сохранялись изобестические точки (спектр облученного раствора показан кривой 2). В этот момент значение pH было равно 4.5. Затем раствор подкисляли до pH 1.5 (кривая 3). Дальнейшее подкисление не приводило к изменениям УФ-спектра, т.е. все

гидроксокомплексы $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$ трансформировались в $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. Из Рис. 8.4 видно, что различие в спектрах комплексов $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$ и $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ является существенным.

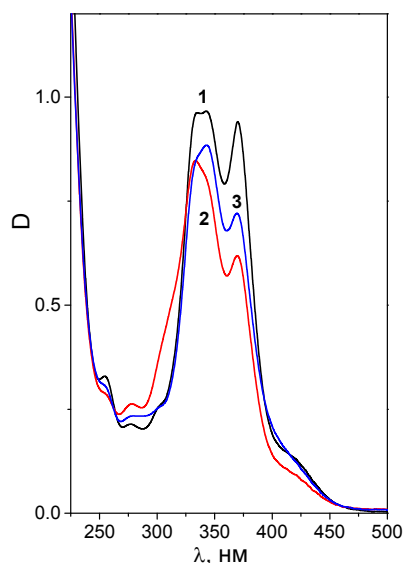


Рисунок 8.4. Изменение ЭСП водного раствора OsCl_6^{2-} (кривая 1, 1.22×10^{-4} М в кювете 1 см, начальное значение pH 6.8), обусловленное 37 мин облучения светом с длиной волны 308 нм (кривая 2, pH 4.5) и подкислением до pH 1.5 (кривая 3).

Сохранение изобестических точек (рис. 8.2) и изменение pH облученных растворов позволило построить спектр гидроксокомплекса $\text{OsCl}_5(\text{OH})^{2-}$. Спектр рассчитывали по изменениям поглощения в процессе фотолиза в предположении, что концентрация образовавшихся комплексов $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$ равна концентрации высвобожденных катионов H^+ . Результат показан на рис. 8.5 (кривая 3). Для справки показан спектр комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, взятый из работы¹⁸⁷ (кривая 2). Как и ожидалось (см. рис. 8.4), спектры комплексов $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$ и $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ отличаются достаточно сильно.

Информация о спектре поглощения комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$ дает возможность определить квантовый выход реакции (8.1). Результаты представлены в Табл. 8.1. Квантовый выход фотолиза мал и зависит от длины волны возбуждающего света. Для возбуждения на 405 нм, что соответствует низкоэнергетической полосе переноса заряда $\pi_{\text{Cl}}(t_{1g}) \rightarrow \text{Os}(t_{2g})$, величина квантового выхода составляет менее 1%. Для возбуждения в области 313 нм, соответствующей перекрытию d-d полос и края полосы переноса заряда $\pi_{\text{Cl}}(t_{2u}) \rightarrow \text{Os}(t_{2g})$, квантовый выход возрастает до 3%. Ситуация аналогична случаю фотоакватации комплекса IrCl_6^{2-} , для которого низкоэнергетические полосы переноса заряда, находящиеся в видимой области спектра, нефотоактивны, в то время как

возбуждение в области пересечения d-d полос и высокоэнергетической полосы переноса заряда (ближний УФ-диапазон) приводит к заметной фотоакватации.⁵⁵

Таблица 8.1. Квантовые выходы фотоакватации $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$

$\Phi^{313 \text{ нм}}$	$\Phi^{405 \text{ нм}}$
$(3.0 \pm 0.8) \times 10^{-2}$	$(5 \pm 1) \times 10^{-3}$

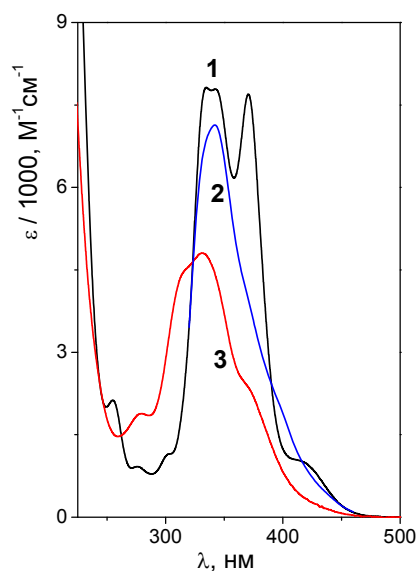


Рисунок 8.5. ЭСП комплексов $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (кривая 1), $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ (кривая 2; адаптировано из работы,¹⁸⁷ и $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$ (кривая 3).

8.1.3. Лазерный импульсный фотолиз водных растворов OsCl_6^{2-}

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в воздушно-насыщенных водных растворах было зарегистрировано только мгновенное изменение оптической плотности в полосах поглощения $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (Рис. 8.6). Ступенчатое просветление соответствует тем длинам волн, на которых в экспериментах по стационарному фотолизу наблюдается уменьшение оптической плотности; ступенчатый рост соответствует обратной ситуации. Удаление кислорода из образцов не приводит к изменению вида кинетических кривых. Промежуточного поглощения, которое можно было бы приписать комплексам $\text{Os}(\text{III})$ или $\text{Os}(\text{V})$ (ранее наблюдавшихся Броцкевичем в экспериментах по импульсному радиолизу⁴⁹⁷), не было зарегистрировано. Из экспериментов Броцкевича следует, что при возникновении в нашем случае комплексов осмия с валентностью, отличной от четырех, мы бы наблюдали эти частицы.

Таким образом, эксперименты по лазерному импульсному фотолизу приводят к двум выводам. Во-первых, характерное время процесса фотоакватации заведомо короче временного разрешения установки (50 нс). Во-вторых, фотоакватация должна протекать

по гетеролитическому механизму разрыва связи Os—Cl, без участия окислительно-восстановительных процессов. Отметим, что и в этом случае мы в принципе могли бы наблюдать, например, промежуточный пятикоординированный комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$, образующийся при удалении иона Cl^- из первой координационной сферы иона $\text{Os}(\text{IV})$.

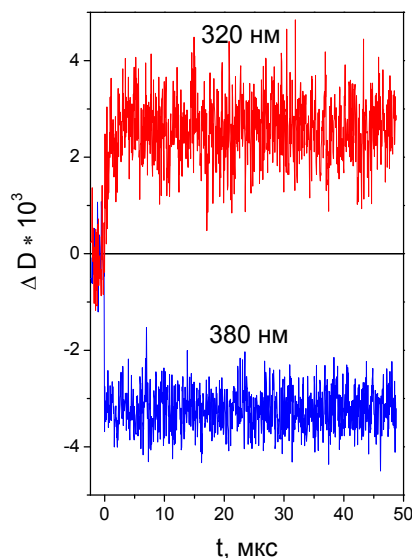


Рисунок 8.6. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм, начальная концентрация 7.8×10^{-5} М, кювета 1 см, воздушно-насыщенный раствор) OsCl_6^{2-} в воде. Примеры кинетических кривых.

Ненаблюдаемость интермедиатов $\text{Os}(\text{IV})$ в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу может быть обусловлена двумя причинами: малым дифференциальным поглощением в исследованном спектральном диапазоне (здесь важна разность спектров исходного комплекса и интермедиата) и коротким временем жизни. Информация о механизме фотоакватации была получена методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии.

8.1.4. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия водных растворов OsCl_6^{2-}

Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии проводились с возбуждением на длине волны 400 нм, попадающей в область пересечения двух полос поглощения. В рамках октаэдрической геометрии одна из этих полос соответствует длинноволновому крылу интенсивного перехода $(\pi + \sigma)_{\text{Cl}}(t_{1u}) \rightarrow \text{Os}(t_{2g})$, а вторая полоса соответствует менее интенсивному переходу $\pi_{\text{Cl}}(t_{1g}) \rightarrow \text{Os}(t_{2g})$ (рис. 8.1). Оба перехода разрешены по спину, поэтому образующееся после поглощения светового кванта Франк-Кондоновское состояние (ФК) для обоих переходов является спиновым триплетом (далее мы будем обозначать это состояние как $^3(\text{LMCT})$). Из-за низких квантовых выходов фотохимических реакций в этой области длин волн (табл. 8.1) мы не можем следить за

образованием фотопродукта. Фактически в эксперименте исследуются фотофизические процессы, приводящие к восстановлению основного состояния исходного комплекса.

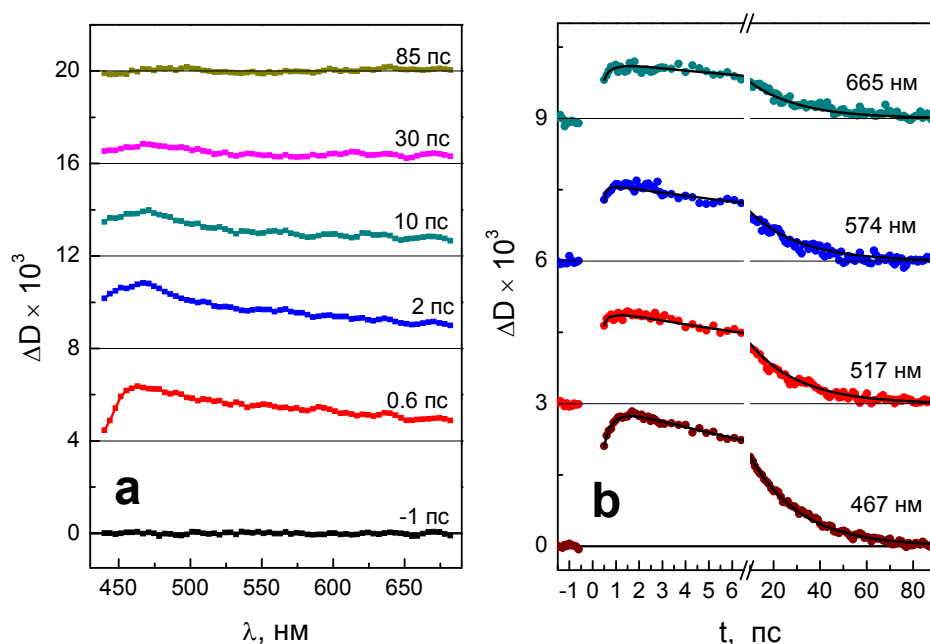


Рисунок 8.7. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм) для водного раствора комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (2.3×10^{-4} М в кювете 1 мм). **а** – дифференциальные спектры промежуточного поглощения при разных временах задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами. **б** – характерные экспериментальные кинетические кривые (точки) и их глобальная аппроксимация 3-экспоненциальной функцией (5.56).

В ходе экспериментов регистрировались спектры промежуточного поглощения в диапазоне длин волн 440–680 нм. Спектры при различных временах задержки приведены на Рис. 8.7а. Видно, что через 85 пс после лазерного импульса промежуточное поглощение полностью исчезает. В результате обработки спектров, соответствующих различным временам задержки, получали кинетические кривые, примеры которых приведены на Рис. 8.7б. Как и в ряде других случаев, мы были вынуждены исключить из рассмотрения точки, попадающие в интервал временных задержек $(-500 \text{ фс}) < \tau < (300 \text{ фс})$, поскольку на этих временах проявляется когерентный артефакт растворителя.

Аппроксимация кривых проводилась по трехэкспоненциальному закону (5.56), соответствующему последовательному образованию интермедиатов $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow (\text{основное состояние} + \text{продукты})$. Результаты глобальной обработки всего массива кинетических кривых показаны сплошными линиями на Рис. 8.7б, соответствующие характерные времена представлены в Табл. 8.2. Дифференциальные спектры промежуточного поглощения индивидуальных интермедиатов (SADS, см. п. 3.6) вычислялись по формулам (4.51 – 4.53). SADS интермедиатов А, В и С приведены на Рис. 8.8.

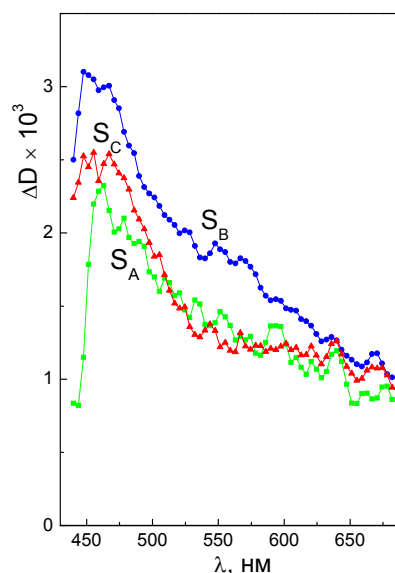


Рисунок 8.8. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм) для водного раствора комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (2.3×10^{-4} М в кювете 1 мм). Дифференциальные спектры промежуточного поглощения (SADS), полученные в результате глобальной аппроксимации экспериментальных данных 3-экспоненциальной функцией (5.66) с последующим вычислением по формулам (4.51 – 4.53).

Таблица 8.2. Результаты обработки данных по сверхбыстрой кинетической спектроскопии (возбуждение на 400 нм) комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в водном растворе. Характеристические времена и их интерпретация. ФК – Франк-Кондоновское состояние, КИ – ключевой интермедиат, ОС – основное состояние.

τ_1 , фс	Процесс	τ_2 , пс	Процесс	τ_3 , пс	Процесс
330 ± 160	ФК $\rightarrow$ (КИ)*	3.0 ± 1.8	(КИ)* $\rightarrow$ КИ	23 ± 3	КИ $\rightarrow$ ОС + продукты

Сразу после лазерного импульса спектр промежуточного поглощения имеет вид широкой полосы, охватывающей всю область наблюдения (440-680 нм, S_A на рис. 8.8). Максимум этой полосы находится на длине волны 460 нм. Затем поглощение увеличивается (S_B на рис. 8.8; это увеличение наиболее заметно на более коротких длинах волн). Второй наблюдаемый процесс - сужение полосы поглощения, приводящее к образованию интермедиата С (S_C на рис. 8.8). Последний процесс приводит к полному исчезновению промежуточного поглощения (см. рис. 8.7).

Наша интерпретация наблюдаемых спектральных изменений (Табл. 8.2) заключается в следующем. Исходный спектр S_A соответствует Франк-Кондоновскому состоянию ($^3(\text{LMCT})$), а первый наблюдаемый процесс с характерным временем 300-400 фс отвечает переходу из состояния ФК в ключевой интермедиат (КИ), дифференциальный спектр которого представлен кривой S_B . Вопрос о природе КИ не является очевидным. Мы можем предложить две интерпретации: нижнее электронно-возбужденное состояние

исходного комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ или пентакоординированный промежуточный комплекс $\text{Os}(\text{IV})$ (этот вопрос обсуждается ниже). КИ является колебательно возбужденным.

Второй наблюдаемый процесс с характерным временем нескольких пикосекунд представляет собой колебательную релаксацию КИ. О колебательном охлаждении свидетельствует характерный вид спектральных изменений – сужение полосы без существенных сдвигов ее положения. Характерный диапазон времен колебательной релаксации в жидкости как правило составляет несколько пикосекунд.²⁶⁹ В этом же диапазоне времен протекает процесс релаксации растворителя. Как мы неоднократно видели, при интерпретации экспериментов по сверхбыстрой кинетической спектроскопии процессы с близкими характерными временами как правило моделируются одной экспоненциальной функцией.²⁶⁸ КИ в основном колебательном состоянии представлен спектром S_C (Рис. 8.8). Конечным процессом с характерным временем жизни нескольких десятков пикосекунд является переход КИ в основное состояние исходного комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ и в продукт реакции – акватированный комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ (его кислотная диссоциация не может проявляться в описываемых экспериментах, так как оба комплекса - $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$ - не поглощают в регистрируемом спектральном диапазоне). Отсутствие остаточного поглощения в пикосекундном временном диапазоне согласуется с отсутствием промежуточного поглощения в экспериментах по наносекундному лазерному импульсному фотолизу.

На основе экспериментальных данных и аналогии с данными по сверхбыстрой кинетической спектроскопии комплексов с близким фотофизическим и фотохимическим поведением (PtBr_6^{2-} и IrCl_6^{2-} , см. гл. 4, 7) было выдвинуто два возможных механизма сверхбыстрых процессов для $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. Механизмы отличаются природой КИ. В рамках первого механизма, описываемого уравнениями (8.2-8.6), КИ представляет собой нижнее электронно-возбужденное состояние исходного комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ ($^1T_{2g}^*$).

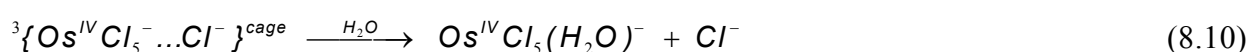
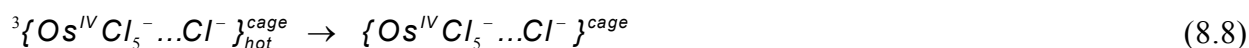
Механизм 1



В рамках второго возможного механизма предполагается, что нижнее электронно-возбужденное состояние $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ ($^1T_{2g}^*$) является диссоциативным. При этом КИ

представляет собой пентакоординированный комплекс Os(IV), находящийся в клетке растворителя с анионом Cl⁻. В случае фотолиза Os^{IV}Br₆²⁻ было показано, что триплетное состояние пентакоординированного комплекса термодинамически более устойчиво, чем синглетное.^{140,149} Можно предположить, что такое же соотношение выполняется и для ³Os^{IV}Cl₅⁻ и ¹Os^{IV}Cl₅⁻.

Механизм 2



В рамках Механизма 2 реакция (8.7) представляет собой первый экспериментально наблюдаемый процесс (частично скрытый когерентным артефактом). Образовавшееся в результате поглощения светового кванта состояние ³(LMCT) диссоциирует с образованием ионной пары $\{^3Os^{IV}Cl_5^- \dots Cl^-\}^{cage}$. Заметим, что увеличение энергии возбуждения может привести к увеличению относительной кинетической энергии аниона Cl⁻, чем можно объяснить зависимость квантового выхода фотосольватации от длины волны (Табл. 8.1). Вторым наблюдаемым процессом (8.8) является колебательное охлаждение КИ (по нашему предположению, комплекса ³Os^{IV}Cl₅⁻). Реакции (8.9) и (8.10) представляют собой обратную трансформацию ионной пары в основное состояние исходного комплекса и (с малой вероятностью) образование продукта реакции.

Выбор между механизмами 1 и 2 на основе одних только экспериментальных данных по сверхбыстрой кинетической спектроскопии не представляется возможным. Наиболее очевидным путем проверки механизма является проведение квантовохимических расчетов электронных спектров поглощения предполагаемых интермедиатов и сравнение их с экспериментальными спектрами (в нашем случае следует сравнивать с SADS S_C, Рис. 8.8).

8.1.5. Об идентификации ключевого интермедиата, возникающего при фотолизе OsCl₆²⁻ в водном растворе

Квантово-химические расчеты, описываемые в данном разделе, выполнены М.В. Рогозиной и Р.Г. Федунным. Расчет ЭСП комплексов тяжелых металлов непрост ввиду необходимости учета спин-орбитального взаимодействия.

8.1.5.1. Методика квантово-химических расчетов

Оптимизация геометрии основного состояния комплексов в газовой фазе проводилась методом Хартри-Фока (RHF, ROHF, UHF). Использовались базисные наборы SBKJC, Def2-TZVP, IMCP-NR1 и IMCP-SR1.^{499,500} Расчеты проводились с помощью двух пакетов программ: GAMESS-US⁵⁰¹ для базисных наборов Def2-TZVP, IMCP-NR1 и IMCP-SR1 и FireFly (версия 8.1.1)⁵⁰² для базисного набора SBKJC. Влияние растворителя (воды) учитывалось в рамках поляризационной континуальной модели (polarizable continuum model, PCM). Для вычислений использовались ресурсы Информационно-вычислительного центра НГУ.

При вычислениях для возбужденных электронных состояний с помощью пакета GAMESS-US применялся метод конфигурационного взаимодействия CASSCF с включением 8 активных орбиталей и 10 активных электронов. При отсутствии сходимости число активных орбиталей и активных электронов уменьшалось до 6.

При расчетах с использованием пакета FireFly электронные спектры поглощения рассчитывались в рамках XMCQDPT - Extended Multi-Configuration Quasi-Degenerate Perturbation Theory (расширенная многоконфигурационная квази-вырожденная теория возмущений).⁵⁰² Все расчеты проводились с фиксированными значениями полного электрического заряда и мультиплетности.

8.1.5.2. Геометрия основного состояния и ЭСП комплекса OsCl_6^{2-}

Строение и спектроскопия комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ хорошо изучены (см. п. 2.8.1 Обзора литературы). Однако прежде чем использовать результаты квантово-химических расчетов для идентификации короткоживущих интермедиатов, возникающих при фотолизе $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$, было важно убедиться, что используемые расчетные методы хорошо воспроизводят спектр исходного комплекса.

Структура орбиталей комплексного иона $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в приближении октаэдрической симметрии, основанная на результатах Йоргенсена,^{138,154} приведена на Рис. 8.1. В рамках теории кристаллического поля основное состояние комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ с симметрией O_h является триплетным ($^3T_{1g}$ ⁵⁰³). Отметим, что в литературе по спектроскопии $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ ^{138,503} используется октаэдрическая симметрия, несмотря на влияние эффекта Яна-Теллера.

Подробные результаты квантово-химических расчетов геометрии $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ с применением различных методов приведены в Табл. П2.1. Приложения. Расчеты демонстрируют небольшое Ян-Теллеровское искажение, понижающее симметрию комплекса с O_h до D_{2h} . Геометрия комплекса показана на Рис. 8.9 (а также на Рис. П2.1

Приложения). Две аксиальных связи Os—Cl_{ax} (далее мы будем использовать обозначения Cl_{ax} и Cl_{eq} для аксиальных и экваториальных атомов хлора соответственно) образуют угол 90° с экваториальной плоскостью. Углы между связями Cl_{eq}—Os—Cl_{eq} могут немного (не более чем на 2°) отличаться от прямого. Длины всех связей Os—Cl для синглетного и триплетного состояний меняются в пределах от 2.355 до 2.478 Å. Аксиальные связи Os—Cl_{ax} для квинтетных состояний имеют существенно большую длину (2.65 ÷ 2.73 Å) по сравнению с экваториальными. Это может быть указанием на диссоциативный характер квинтетных состояний.

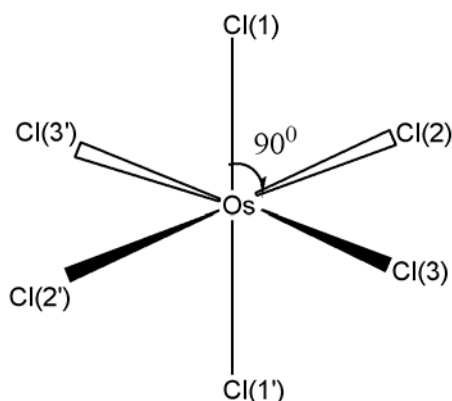


Рисунок. 8.9. Геометрия основного состояния комплекса OsCl₆²⁻ согласно квантово-химическим расчетам. Детали см. в Табл. П2.1 Приложения.

Все длины связей Os—Cl_{eq} и заряды на экваториальных атомах хлора, вычисленные любым из методов, близки друг к другу. Обычно (за исключением пары случаев) для триплетных состояний длины связей Os—Cl_{ax} и заряды на аксиальных атомах хлора немного меньше соответствующих величин для экваториальных атомов. Для синглетных состояний наблюдается обратная картина. Для квинтетных состояний на аксиальных атомах хлора локализован больший отрицательный заряд, чем на экваториальных атомах.

УФ-спектр комплекса Os^{IV}Cl₆²⁻ в водном растворе (pH ~ 7) показан на Рис. 8.10 (черная линия). Интерпретация спектра Йоргенсенем¹³⁸ в рамках октаэдрической симметрии приведена в Табл. 2.28 Обзора литературы.

Энергии возбужденных состояний Os^{IV}Cl₆²⁻ вычислялись с использованием пакетов GAMESS-US (методами CASSCF(8,10)/IMCP-SR1, CASSCF(8,10)/IMCP-NR1 и CASSCF(8,10)/Def2-TZVP) и FireFly. При расчетах GAMESS-US силы осцилляторов недоступны; в FireFly они вычисляются. Полные результаты вычислений энергий и заселенностей орбиталей приведены в Приложении. Таблицы П2.2 и П2.3 содержат данные газофазных вычислений в GAMESS-US и FireFly calculations; в таблицах П2.4 и П2.5 приведена информация о расчетах в водном растворе.

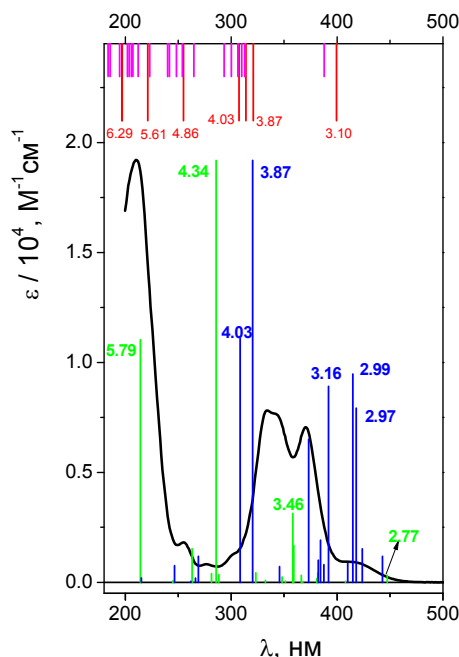


Рисунок 8.10. ЭСП комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ в водном растворе (черная линия (black line) и результаты расчетов. Красные линии – расчеты (CASSCF(8,10)/IMCP-SR1, $M = 3$) (газовая фаза); бордовые линии – расчеты CASSCF(8,10)/IMCP-SR1, $M = 3$ /PCM (вода); зеленые линии – расчеты XMCQDPT(10,8)/SBKJC (газовая фаза); синие линии – расчеты XMCQDPT(10,8)/SBKJC/PCM (вода). Для расчетов CASSCF силы осцилляторов недоступны. Для расчетов XMCQDPT вычисленные силы осцилляторов нормированы на максимум экспериментального поглощения (209 нм). Цифрами указаны энергии основных переходов (эВ).

Энергии возбуждения, полученные в результате расчетов с использованием пакетов GAMESS и FireFly в газовой фазе, схематически изображены на Рис. 8.11. Только для триплетных уровней результаты расчетов хорошо соответствуют экспериментальным спектрам. Наилучшее согласие с экспериментальным ЭСП дают расчеты, проведенные с использованием базисных наборов IMCP-SR1 и SBKJC. Поэтому дальнейший анализ будет проводиться только для этих базисных наборов. Результаты газофазных расчетов для базисного набора CASSCF(10,8)/IMCP-SR1 показаны на Рис. 8.10 вертикальными красными линиями под верхней шкалой, а для базисного набора SBKJC – зелеными вертикальными линиями над нижней шкалой.

Проанализируем результаты расчетов с использованием базисного набора IMCP-SR1. Прежде всего необходимо оценить влияние растворителя (воды) на ЭСП. Для этого были проведены расчеты в рамках континуальной модели (PCM) с включением 32 возбужденных состояний (см. Табл. П2.4 Приложения). Результаты показаны на Рис. 8.10 вертикальными бордовыми линиям под верхней шкалой. Включение растворителя в расчеты понижает молекулярную симметрию, что приводит к увеличению числа спектральных линий. Это затрудняет анализ возможных переходов. Влияние

растворителя, однако, оказывается небольшим. Это верно и для структурных параметров (Табл. П2.1 Приложения), и для ЭСП (Рис. 8.10, верхняя шкала). Поэтому дальнейший анализ будет проведен только для газовой фазы.

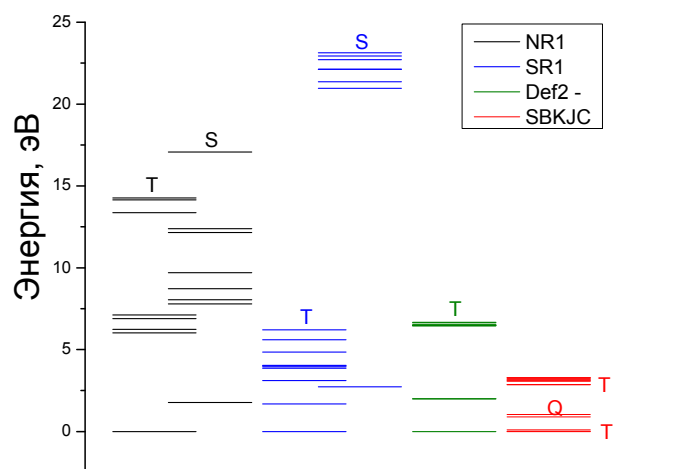


Рисунок 8.11. Результаты расчетов (GAMESS-US и FireFly) ЭСП комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (газовая фаза) с использованием различных базисных наборов. Аббревиатуры NR1, SR1-T, SR1, Def2 и SBKJC соответствуют базисным наборам CASSCF(8,10)/IMCP-NR1, CASSCF(8,10)/IMCP-SR1, CASSCF(8,10)/Def2-TZVP и SBKJC. Мультиплетность уровней обозначена буквами S, T, Q.

Сравним экспериментальный (Рис. 8.10) и расчетный (Рис. 8.10 и Табл. П2.2 Приложения) спектры. Переход с минимальной энергией ($T1 \rightarrow T2$) соответствует переносу электрона с ВЗМО (структура некоторых орбиталей для справок приведена на Рис. П2.2 Приложения), фактически представляющей собой атомную орбиталь $d_{yz}(\text{Os})$, на НСМО, состоящую из атомных орбиталей d_{xx} , d_{yy} , $d_{zz}(\text{Os})$ и $p_x(\text{Cl}(2, 2'))$. Рассчитанная энергия этого перехода составляет 3.1 эВ (399 нм), что соответствует плечу в экспериментальном спектре. Группа переходов с T1 на T3, T4 и T5 с энергиями 3.86, 3.95 и 4.03 эВ (321, 314 и 307 нм) в основном состоит из того же набора атомных орбиталей, что и переход ($T1 \rightarrow T2$), но с несколько другими числами заполнения. В экспериментальном спектре эти переходы могут быть поставлены в соответствие полосам переноса заряда в области 320-370 нм. Далее, триплетный уровень T7 с энергией 5.6 эВ (221 нм) соответствует орбитали (НСМО+1). Состояния T6, T8 и T9 с энергиями 4.86, 6.29 и 6.30 эВ (255 и 197 нм) представляют собой линейные комбинации орбиталей ВЗМО, НСМО и (НСМО + 1) с различными числами заполнения. Переходы в диапазоне от ($T1 \rightarrow T6$) до ($T1 \rightarrow T9$) могут быть поставлены в соответствие наиболее интенсивной полосе переноса заряда с максимумом на 209 нм и малоинтенсивной полосе на 255 нм. Таким образом, расчеты с применением базисного набора (CASSCF(8,10)/IMCP-SR1, M =

3) не противоречат экспериментальному спектру (необходимо, однако, отметить, что отсутствие значений сил осцилляторов позволяет делать только качественные выводы).

Теперь рассмотрим расчеты в марках пакета FireFly (базисный набор ХМСQDPT(10,8)/SBKJC). Энергии переходов для газофазных расчетов показаны на Рис. 8.10 зелеными вертикальными линиями (см. также Табл. П2.3 Приложения). Силы осцилляторов нормированы на максимальное значение молярного коэффициента поглощения в экспериментальном спектре (зеленая вертикальная линия для энергии 4.34 эВ (286 нм) на Рис. 8.10). Спектр, соответствующий расчету в водной среде (ХМСQDPT (10,8)/SBKJC/PCM (вода)), представлен на Рис. 8.10 синими вертикальным линиями. Силы осцилляторов также нормированы на максимальное поглощение в экспериментальном спектре (синяя вертикальная линия на 3.87 эВ (320 нм) на Рис. 8.10).

Влияние растворителя на положение спектральных линий неоднозначно (Рис. 8.10 и Табл. П2.5 Приложения). Разрешенный переход в видимой области, соответствующий минимальной энергии ($T1 \rightarrow T4$), немного сдвинут в коротковолновую область спектра, в то время как почти все остальные переходы сдвинуты в длинноволновую область. Частично это объясняется тем, что расчетный спектр в жидкой фазе уже, чем в газовой фазе, хотя формы спектров качественно похожи (хотя можно заметить и некоторые отличия. Так, в жидкой фазе имеется интенсивный переход с энергией 3.16 эВ (392 нм), находящийся слева от дублета 2.99, 2.97 эВ (415, 418 нм) – в газовой фазе этот переход отсутствует. Дальнейший анализ спектра проведем для газовой фазы (Табл. П2.3 Приложения).

Первый переход с неисчезающим значением силы осциллятора ($T1 \rightarrow T4$) обусловлен переносом электрона с орбитали (ВЗМО-2), включающей в основном атомную орбиталь $d_{yz}(Os)$, на НСМО, являющуюся линейной комбинацией атомных орбиталей d_{yz} , d_{yy} , $d_{zz}(Os)$ и $p_y(Cl(5, 4))$, $p_z(Cl(3, 2))$). Энергия этого перехода равна 2.77 эВ (447 нм), что соответствует плечу в экспериментальном спектре (Рис. 8.10).

Интенсивный переход в промежуточной области ($T1 \rightarrow T11$) (3.46 эВ, 358 нм) имеет сложную структуру. Он соответствует переносу электрона с комбинации орбиталей (ВЗМО-2) и ВЗМО на комбинацию орбиталей НСМО и (НСМО + 1). ВЗМО состоит преимущественно из атомных орбиталей $d_{xy}(Os)$ и $d_{xz}(Os)$. НСМО и (НСМО + 1) включают соответственно наборы атомных орбиталей $\{d_{xy}, d_{xz}(Os), p_y(Cl(1'))\}$ и $\{d_{yy}, d_{zz}(Os), p_y(Cl(3, 3')), p_z(Cl(2, 2'))\}$.

Переход с максимальной силой осциллятора ($T1 \rightarrow T17$) (4.34 эВ, 286 нм) обусловлен переносом электрона с комбинации орбиталей (ВЗМО-2), (ВЗМО-1) и ВЗМО на комбинацию орбиталей НСМО и (НСМО+1). Орбитали (ВЗМО-2) и ВЗМО

охарактеризованы выше, а орбиталь (ВЗМО-1) состоит из атомных орбиталей $d_{xy}(\text{Os})$, $d_{xz}(\text{Os})$ с небольшой примесью орбитали $p_z(\text{Cl}(1, 1'))$. НСМО для состояния T17 похожа на НСМО для состояния T11, однако вместо атомной орбитали $p_y(\text{Cl}(1'))$ она включает атомные орбитали $p_x(\text{Cl}(1, 1'))$ и $p_y(\text{Cl}(3, 3'))$. (НСМО+1) для состояния T17 включает атомные орбитали d_{zz} , $d_{yy}(\text{Os})$ и $p_y(\text{Cl}(3, 3'))$, $p_z(\text{Cl}(2, 2'))$.

Наконец, самый коротковолновый интенсивный переход ($T1 \rightarrow T22$) (5.79 эВ, 214 нм) обусловлен переносом электрона с (ВЗМО-2) на НСМО. НСМО для состояния T22 включает атомные орбитали d_{xx} , d_{yy} , $d_{zz}(\text{Os})$ и $p_x(\text{Cl}(1, 1'))$, $p_y(\text{Cl}(3, 3'))$, $p_z(\text{Cl}(2, 2'))$.

Завершая анализ, мы можем сделать вывод о том, что квантово-химические расчеты ЭСП комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (при использовании как GAMESS-US, так и FireFly) не противоречат эксперименту. Это позволяет рассчитывать на то, что соответствующие расчеты для спектров возбужденных состояний исходного комплекса и короткоживущих интермедиатов тоже дадут удовлетворительный результат.

Помимо триплетных возбужденных состояний, квантово-химические расчеты (CASSCF(8,10)/IMCP-SR1) предсказывают существование низколежащих квинтетного (Q_1) и синглетного (S_0) уровней энергиями, на 1.68 и 2.74 эВ превышающими энергии основного состояния (Табл. П2.2 Приложения). Квинтетный уровень является диссоциативным, что, вероятно, играет существенную роль в механизме фотолиза.

8.1.5.3. ЭСП возможных короткоживущих интермедиатов фотолиза OsCl_6^{2-}

Нашей задачей является идентификация ключевого интермедиата (КИ) с временем жизни (23 ± 3) пс (Табл. 8.2) по его ЭСП (SADS S_C на Рис. 8.8; спектр также представлен синими точками на Рис. 8.12). Мы должны сделать выбор между Механизмом 1 и Механизмом 2 (п. 8.1.4). Поскольку комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ не имеет заметного поглощения в области регистрации эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии (440 – 680 нм), SADS фактически совпадает со спектром КИ. Исходя из формы спектра, можно заключить, что в наблюдаемой спектральной области должны находиться как минимум два электронных перехода.

Прежде всего обсудим возможность того, что КИ является одним из нижних электронно-возбужденных состояний комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. Согласно расчетам (CASSCF(8,10)/IMCP-SR1, $M = 3$) (Табл. П2.2 Приложения) три нижних электронно-возбужденных состояния имеют разную мультиплетность: это квинтет Q_1 , синглет S_0 и триплет T_2 энергии которых на 1.7, 2.7 и 3.1 эВ превышают энергию основного состояния T_1 . Возможность влияния на спектр КИ переходов из нижнего возбужденного синглетного

состояния S_0 следует сразу отвергнуть ввиду отсутствия соответствующих переходов в видимом и ближнем УФ-диапазонах.

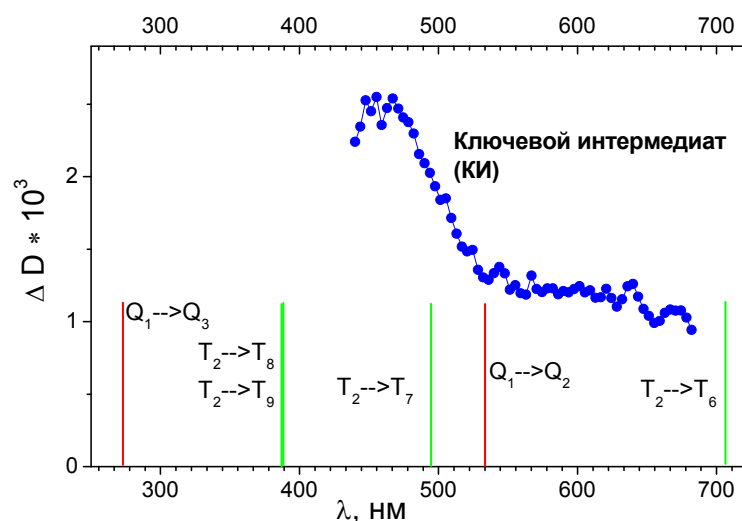


Рисунок 8.12. Синие точки – дифференциальный спектр поглощения (SADS) ключевого интермедиата (КИ), данные Рис. 8.8. Вертикальные линии над нижней шкалой обозначают положения возможных переходов из нижнего квинтетного (красные линии) и нижнего возбужденного триплетного (зеленые линии) состояний $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$. Детали см. в Табл. П2.2 Приложения. Мультиплетность уровней обозначена буквами Т и Q.

Положения возможных переходов из нижнего квинтетного состояния Q_1 в состояния Q_2 и Q_3 показаны на Рис. 8.12 красными линиями над нижней осью. Переход $Q_1 \rightarrow Q_2$ попадает в область экспериментального спектра, а переход $Q_1 \rightarrow Q_3$ находится далеко в УФ-диапазоне. Таким образом, описание спектра КИ в рамках квинтетных уровней комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ не может быть признано удовлетворительным.

Переходы из нижнего возбужденного триплетного состояния T_2 в другие триплетные состояния представлены на Рис. 8.12 зелеными линиями над нижней осью. Видно, что триплетные переходы гораздо лучше описывают экспериментальный спектр, нежели переходы в подсистеме квинтетных подуровней. Однако возможность частичной стабилизации уровня T_2 (время жизни КИ составляет 23 пс) не выглядит вероятной, поскольку ничего не препятствует внутренней конверсии в основное состояние T_1 .

Итак, мы делаем вывод о том, что квантово-химические расчеты не подтверждают интерпретацию КИ как возбужденного состояния исходного комплекса. Механизм 1, таким образом, должен быть отвергнут. С другой стороны, диссоциативный характер нижнего квинтетного состояния Q_1 позволяет рассматривать его в качестве предшественника ионной пары в Механизме 2.

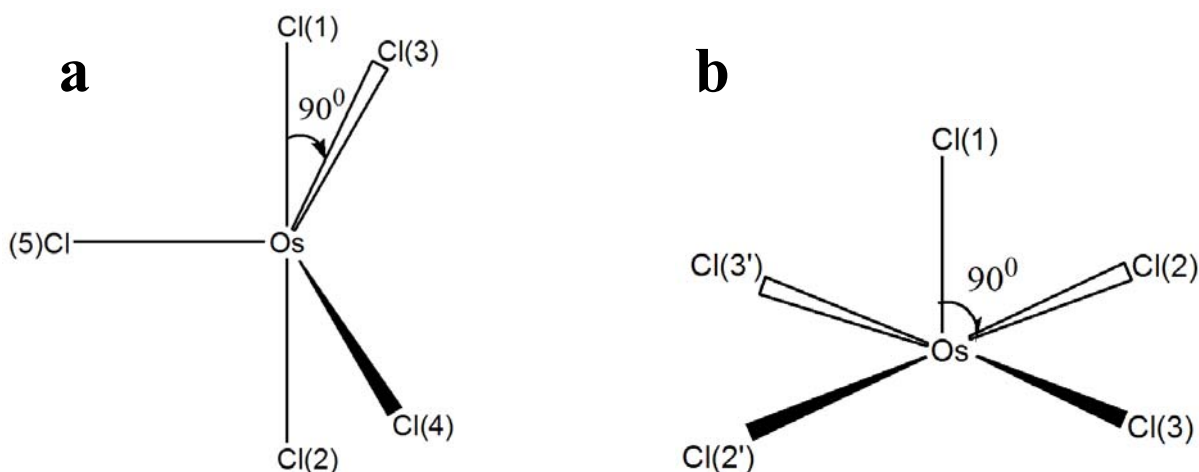


Рисунок 8.13. Модификации комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$: planar (a) и axial (b).

Ключевую роль в Механизме 2 играет пятикоординированный интермедиат $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$. Расчеты GAMESS-US с использованием базисного набора IMCP-SR1 свидетельствуют о наличии двух модификаций $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (Рис. 8.13). Первая модификация (Рис. 8.13a) будет обозначаться как $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (planar). Она получается из $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ удалением одного из хлорид-ионов, лежащих в экваториальной плоскости. Вторая модификация (Рис. 8.13b) будет обозначаться как $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (axial); она получается удалением одного из аксиальных хлорид-ионов. Детальный анализ геометрии модификаций приведен в Табл. П2.6а, П2.6b Приложения 2. Комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ в синглетном состоянии имеет тенденцию к геометрии тригональной бипирамиды, а в триплетном состоянии – к геометрии квадратной пирамиды.

Оптимизация геометрических параметров модификации $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (axial) привела к низкой степени симметрии (C_1). При оптимизации геометрических параметров для модификации $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (planar) высокая степень симметрии (D_{3h}) сохранялась только для синглетного состояния. В триплетном состоянии сходимость процедуры самосогласованного поля для высокой степени симметрии не достигалась. Поэтому оптимизация геометрии для модификации $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (planar) в триплетном состоянии проводилась при заданной низкой степени симметрии (C_1) с фиксированными значениям углов $\text{Cl}_{\text{eq}}-\text{Os}-\text{Cl}_{\text{eq}}$ в экваториальной плоскости. В результате оказалось, что электронные структуры модификаций planar и axial в триплетном состоянии близки. Это проявляется в несимметричном распределении зарядов на атомах хлора, расположенных в экваториальной плоскости, а также в различных значениях углов $\text{Cl}_{\text{eq}}-\text{Os}-\text{Cl}_{\text{eq}}$ (Табл. П2.6а, П2.6b Приложения). Аналогичный результат был получен для квинтетного

состояния. После оптимизации геометрии квинтетное состояние $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (planar) фактически переходит в состояние axial с низкой симметрией C_1 .

Таким образом, расчеты с использованием пакета GAMESS-US показывают, что синглетное состояние комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ может существовать в двух модификациях: planar и axial, в то время как для триплетного и квинтетного состояний реализуется только низкосимметричная конфигурация axial. По этой причине расчеты в пакете FireFly для триплетных и квинтетных состояний проводились только для модификации $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (axial). Расчеты, проведенные с использованием базисного набора SBKJC (Табл. П2.7 Приложения), хорошо согласуются с результатами, полученными при использовании GAMESS-US.

Электронная структура комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ в различных спиновых состояниях рассчитывалась только в пакете FireFly. Результаты газofазных расчетов для триплетного и квинтетного состояний приведен в Табл. П2.8, П2.9 Приложения. В Табл. П2.10 приведены результаты вычислений для $^3\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ в водном растворе. Расчетные спектры возможных модификаций пятикоординированного интермедиата сравнивались с экспериментальным спектром КИ (Рис. 8.14).

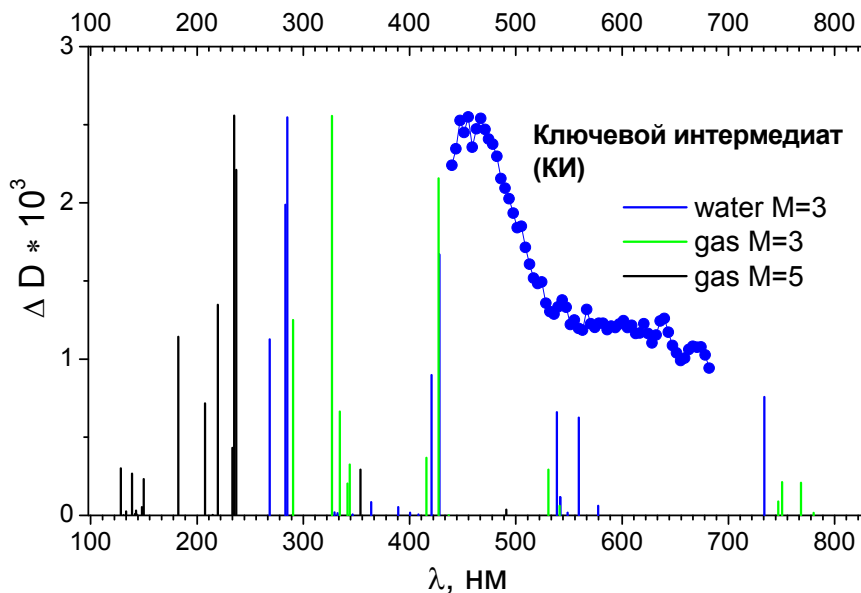


Рисунок 8.14. Синие точки – дифференциальный спектр поглощения (SADS) ключевого интермедиата (КИ), данные Рис. 8.8. Вертикальные линии над нижней шкалой обозначают положения возможных переходов из нижних триплетного квинтетного и состояний комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$.

Энергии переходов, полученные при расчетах XMCQDPT (10,8)/SBKJC в газовой фазе для триплетной и квинтетной подсистем, показаны на Рис. 8.14 зелеными и черными вертикальными линиями. Переходы в подсистеме синглетных состояний $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ не

показаны, поскольку их энергия слишком велика. Рассчитанный спектр триплетной подсистемы имеет два выраженных максимума, сдвинутые в коротковолновую область по сравнению с экспериментальным спектром. Несколько линий меньшей интенсивности в длинноволновой области спектра формируют плечо, качественно совпадающее с плечом в экспериментальном спектре.

Результаты расчета для триплетного состояния (водный раствор, XMCQDPT (10,8)/SBKJC/PCM(water)) показаны на Рис. 8.14 синими вертикальными линиями.

Рассчитанные энергии переходов для разных спиновых состояний $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ приведены в Табл. П2.8-П2.10 Приложения. Для триплетных состояний в газовой фазе полная энергия модификации $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (axial) ниже, чем для других модификаций (результат расчетов в базисе UHF/IMCP-SR1 следует исключить, поскольку волновая функция имеет слишком высокий спин, $S^2 = 3.05$). Для квинтетной подсистемы модификация axial имеет более низкую энергию, чем модификация planar. Таким образом, для триплетного и квинтетного состояний $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ модификация axial энергетически более выгодна, чем planar (для синглетного состояния ситуация обратная, но в обоих случаях энергии переходов слишком велики, чтобы синглетное состояние $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ можно было рассматривать как КИ).

Из Табл. П2.8, П2.9 (Приложение) видно, что полная энергия (CASSCF) нижнего триплетного состояния $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (T1) равна - 4465.53 эВ, а энергия нижнего квинтетного уровня Q1 составляет - 4465.50 эВ). Разница очень мала, что не позволяет делать однозначный вывод о мультиплетности основного состояния из энергетических соображений. Для расчетов в пакете GAMESS (Табл. П2.6b Приложения) ситуация обратная - энергия квинтетного уровня ниже, чем триплетного, но разница тоже мала. В то же время визуальное согласие спектра триплетной подсистемы с экспериментальным значительно лучше, чем для квинтетной подсистемы Рис. 8.14.

Таким образом, квантово-химические расчеты с использованием пакетов GAMESS-US и FireFly не противоречат Механизму 2, в котором КИ представляет собой комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ с геометрией квадратной пирамиды. Вопрос о мультиплетности основного состояния пятикоординированного иона остается открытым: сделать однозначный выбор между триплетом и квинтетом на основе имеющихся результатов не представляется возможным. С одной стороны, рассчитанный ЭСП комплекса $^3\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ значительно ближе к экспериментальному, чем спектр $^5\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (Рис. 8.14). С другой стороны, рассчитанные энергии основных состояний триплетной и квинтетной подсистем близки. Для расчетов CASSCF GAMESS энергия $^5\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ несколько ниже, для расчетов FireFly – наоборот. Возможно, разница в результатах расчетов объясняется тем, что базисный набор IMCP-

SR1, используемый в пакете GAMESS-US, учитывает скалярный релятивистский псевдопотенциал, в то время как базисный набор SBKJC, используемый в FireFly, не учитывает релятивистские поправки. Это выражается, в частности, в сжатии комплекса: длины связей, рассчитанные при использовании базисного набора IMCP-SR1 меньше, чем в случае базисного набора SBKJC. Метод, учитывающий релятивистские поправки, для тяжелых металлов выглядят предпочтительнее. Поэтому задача проведения расчетов ЭСП методом, включающим релятивистские поправки и позволяющим вычислять силы осцилляторов, остается актуальной для окончательного определения природы КИ.

8.1.6. Резюме по фотохимии OsCl_6^{2-} в водных растворах

- Возбуждение $[\text{OsCl}_6^{2-}]$ в водных растворах в ближнем УФ-диапазоне приводит к фотоакватации с образованием комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$.
- Квантовый выход фотоакватации мал и зависит от длины волны возбуждения.
- Первичным процессом является гетеролитический разрыв связи $\text{Os}-\text{Cl}$; характерное время процесса составляет несколько десятков пикосекунд.
- Ключевым интермедиатом фотолиза является комплекс $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$, находящийся в триплетном либо квинтетном состоянии.
- Фотохимия OsCl_6^{2-} в водных растворах подобна случаю комплексов IrCl_6^{2-} и PtBr_6^{2-} .

8.2. Фотосольватация комплекса OsCl_6^{2-} в метаноле

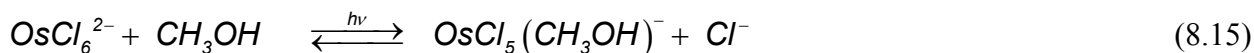
8.2.1. Стационарный фотолиз

Результаты, описанные в п. 8.2, основаны на опубликованной на русском языке статье;²¹ они также изложены в кандидатской диссертации автора.¹⁴

Комплекс OsCl_6^{2-} в метанольных растворах при комнатной температуре является устойчивым соединением. Существенных изменений спектра в темновых условиях не происходит в течение более суток (это относится и к продуктам фотохимических реакций OsCl_6^{2-} , которые не подвергаются дальнейшим превращениям в темновых условиях).

Облучение OsCl_6^{2-} в метаноле светом приводит к многостадийной фотохимической реакции. На первой стадии (Рис. 8.15) сохраняется 6 изобестических точек на 246, 253, 262, 325, 388, 425 нм и возникает новая полоса с максимумом на 351 нм. Изобестические точки позволяют оценить коэффициент экстинкции этой полосы величиной $\varepsilon \approx 7000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Как положение максимума, так и величина коэффициента экстинкции полосы указывают на ее принадлежность комплексу $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ ¹⁸⁷, спектр которого подобен спектру комплекса $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, см. Рис. 8.5. Квантовый выход первой стадии

фотолиза (реакция 8.15) при облучении светом с длиной волны 308 нм равен 0.065 ± 0.015 и не зависит от концентрации исходного комплекса и наличия кислорода в растворе.



Первичные процессы и даже квантовые выходы фотоакватации комплексов OsCl_6^{2-} и IrCl_6^{2-} ⁵⁵ практически совпадают. Однако фотолиз в метаноле идет совершенно по-разному: для IrCl_6^{2-} наблюдается не фотосольватация, а фотовосстановление.

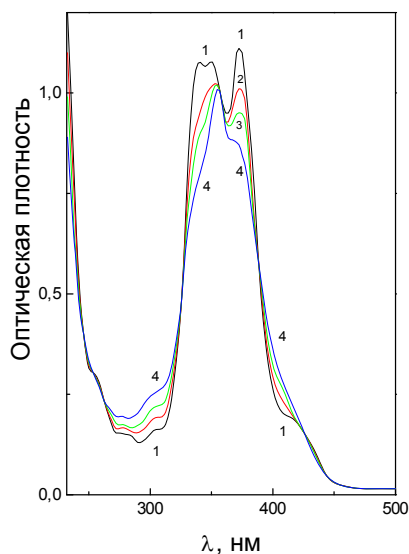


Рисунок 8.15. Изменение электронного спектра поглощения раствора комплекса OsCl_6^{2-} в метаноле при его фотопревращении (313 нм) в комплекс $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$. Толщина кюветы 1 мм, начальная концентрация OsCl_6^{2-} 1.5×10^{-3} М, естественное содержание кислорода (2.6×10^{-3} М). 1-4 - облучение в течение 0, 9, 18 и 36 мин соответственно.

Лазерный импульсный фотолиз растворов OsCl_6^{2-} не позволил обнаружить поглощение каких-либо интермедиатов. Проявляется только ступенчатое просветление в полосах поглощения OsCl_6^{2-} или ступенчатое увеличение поглощения на тех длинах волн, где происходит увеличение оптической плотности в стационарном фотолизе. Характерное время процесса заведомо меньше временного разрешения установки (5 нс). Картина абсолютно аналогична случаю фотолиза OsCl_6^{2-} в воде.

8.2.2. Фотопревращения комплексов $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ и $\text{OsCl}_5(\text{OH})^{2-}$

Процесс фотопревращения комплекса $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$, возникшего на первой стадии фотолиза OsCl_6^{2-} в метаноле, зависит от наличия растворенного кислорода. Фотолиз растворов с небольшой концентрацией комплекса $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ и естественным содержанием кислорода (2.6×10^{-3} М⁴⁵³) приводит к возникновению новой полосы

поглощения с максимумом на 370 нм и коэффициентом экстинкции $9000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Рис. 8.16). Квантовый выход исчезновения $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ при возбуждении светом с длиной волны 308 нм оценивается величиной $\sim 2 \times 10^{-3}$. Аналогичная полоса с максимумом на 365 нм возникает при фотолизе гидроксокомплекса $\text{OsCl}_5(\text{OH})^{2-}$. В водных растворах образование этой полосы происходит как при наличии кислорода, так и в обескислороженных образцах.

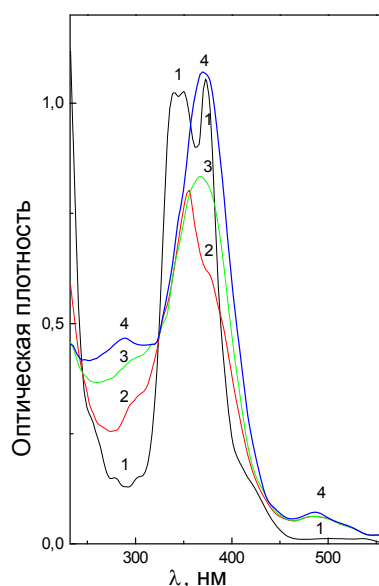


Рисунок 8.16. Изменение ЭСП комплекса $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ в метаноле при фотолизе образца с естественным содержанием кислорода ($2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$). Толщина кюветы 1 мм, начальная концентрация OsCl_6^{2-} $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Облучение светом ХеСl лазера ($\lambda = 308 \text{ nm}$). 1 - спектр исходного комплекса OsCl_6^{2-} , 2 - после 20 мин облучения (спектр $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$), 3, 4 - после 57 и 90 мин облучения соответственно.

Присутствие интенсивных полос поглощения в области 330-380 нм в целом характерно для комплексов осмия(IV).¹⁸⁷ Восстановление Os(IV) до Os(III) приводит обычно к исчезновению этих полос.¹³⁸ Поэтому мы полагаем, что эта стадия фотолиза является процессом дальнейшей фотосольватации, а полоса принадлежит комплексу $\text{OsCl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ ($[\text{OsCl}_4(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{2-x}]^{x-}$, $x = 0 \div 2$ для водных растворов).

Альтернативная возможность фотопревращения комплексов $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ с сохранением четырехвалентного состояния центрального иона и, соответственно, соотношения полосы с максимумом на 365 (370) нм состоит в образовании биядерного комплекса со связью Os—O—Os. Возможность существования таких частиц обсуждалась в п. 2.8.1 обзора литературы. В нашем случае, однако, невозможно приписать продукту фотолиза комплекса $\text{OsCl}_5(\text{OH})^{2-}$ структуру со связью Os—O—Os, так как в водном растворе этот продукт возникает и в отсутствие кислорода.

Комплексы $\text{OsCl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ и $[\text{OsCl}_4(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{2-x}]^{x-}$ ($x = 0 \div 2$), в свою очередь, подвергаются фотопревращению (Рис. 8.16). При этом возникает полоса с максимумом на 483 нм, которая может принадлежать продуктам дальнейшей фотосольватации. Длительный фотолиз OsCl_6^{2-} в водном или спиртовом растворе в присутствии кислорода в конце концов приводит к выделению черного осадка. Этот осадок, по-видимому, является оксидом OsO_2 , идентифицированным в работе⁵⁰⁴ при выпаривании солянокислых растворов $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$.

При фотолизе комплекса $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ в обескислороженном метаноле или при концентрации комплекса, существенно превышающей содержание растворенного кислорода, поглощение в области длинноволновых полос переноса заряда (320 - 375 нм) полностью исчезает (Рис. 8.17). При этом возникает новая полоса с небольшим коэффициентом экстинкции ($\epsilon \sim 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) в области 270 нм. Квантовый выход этой стадии, определенный по скорости исчезновения поглощения $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$, оценивается величиной 0.01. Так как все известные хлорсодержащие комплексы Os(IV) имеют интенсивное поглощение в области 320 - 400 нм,¹⁸⁵ мы полагаем, что исчезновение поглощения в этом спектральном интервале связано с фотовосстановлением.

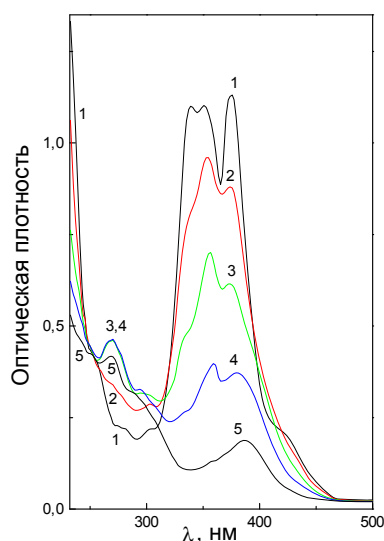
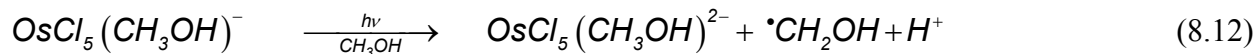


Рисунок 8.17. Изменение электронного спектра поглощения раствора комплекса $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ в метаноле при фотолизе обескислороженного образца. Толщина кюветы 1 мм, начальная концентрация OsCl_6^{2-} $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Облучение полным светом ртутной лампы высокого давления. 1 - спектр исходного комплекса OsCl_6^{2-} , 2 - после 30 с облучения (спектр $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$), 3-5 - после 60, 120 и 300 с облучения соответственно.

Фотовосстановление, как обычно, может быть связано либо с внутрисферным переносом электрона с последующим выходом атома хлора из координационной сферы в объем растворителя, либо с переносом электрона с молекулы растворителя на

возбужденный светом комплекс. Проанализируем эти возможности. Необходимым условием принятия того или иного механизма является объяснение ингибирующего влияния растворенного кислорода на процесс фотовосстановления.

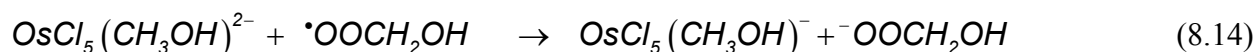
Если происходит перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный комплекс, то, наряду с комплексом $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$, в первичном процессе появляется радикал $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.



В присутствии кислорода радикал $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ конвертируется в пероксидный радикал с константой скорости $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.⁴⁶⁰



Образовавшийся перекисный радикал может обратно окислить возникший в реакции (8.12) комплекс осмия(III)



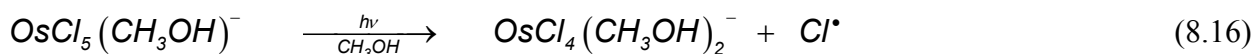
или исчезнуть в реакции рекомбинации



Для того чтобы эта схема могла объяснить отсутствие продуктов фотовосстановления, необходимо предположить, что константа скорости реакции пероксидного радикала с комплексом Os(III) ($k_{8.14}$) по величине заметно превышает константу скорости рекомбинации ($2k_{8.15}$). При выполнении этого условия комплекс $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ не будет восстанавливаться, и откроется возможность вторичной фотосольватации, квантовый выход которой примерно в 5 раз меньше квантового выхода фотовосстановления. По имеющимся литературным данным, константа скорости реакции $k_{8.15}$ достаточно велика: $1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (вода, pH 3)⁵⁰⁵ и $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (вода, pH 5.1).⁵⁰⁶ Это означает, что константа $k_{8.16}$ должна иметь величину, близкую к диффузионному пределу.

В обескислороженном растворе радикалы $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ либо рекомбинируют с образованием молекулярных продуктов, либо восстанавливают комплекс осмия(IV), подобно тому, как это происходит при фотолизе комплекса IrCl_6^{2-} . Низкий квантовый выход фотолиза $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ не позволил в импульсных экспериментах определить вклад этой реакции в процесс исчезновения радикала $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.

Рассмотрим другой возможный канал фотовосстановления комплекса $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$, связанный с фотодиссоциацией возбужденного комплекса и с выходом атома хлора из координационной сферы.



Образовавшийся атом хлора может оторвать атом водорода от молекулы спирта



или прореагировать с хлорид-ионом, появившимся при фотосольватации OsCl_6^{2-}



Константа скорости реакции (8.17) равна $2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.⁷⁴ Реакция (8.18) протекает с диффузионной константой скорости⁴³⁰ ($8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ для метанола). При этом соотношении констант в случае, если концентрация хлорид-ионов в растворе имеет величину порядка 10^{-3} M (типичное значение в наших экспериментах после фотоаквации исходного комплекса OsCl_6^{2-}), атомы хлора должны исчезать практически полностью в реакции (8.17) с образованием только гидроксиметильных радикалов. Однако в этом случае возникают трудности с объяснением ингибирующего эффекта кислорода. В самом деле, в результате окисления возникшего в реакции (8.16) комплекса $\text{OsCl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2^-$ пероксидным радикалом должен появляться комплекс четырехвалентного осмия с двумя молекулами спирта в координационной сфере - $\text{OsCl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$. Это, по нашему предположению, именно тот продукт, который возникает в растворе, содержащем кислород. Если все комплексы Os(III) обратно окисляются пероксидным радикалом в четырехвалентное состояние, наблюдаемый квантовый выход фотосольватации должен определяться первичным процессом фотолиза, т.е. иметь значение $\sim 10^{-2}$, как в обескислороженных растворах. Однако реальный квантовый выход фотосольватации в присутствии кислорода в 5 раз меньше квантового выхода фотовосстановления в растворах без кислорода. Это позволяет сделать вывод о том, что комплекс $\text{OsCl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ в кислородсодержащих растворах образуется в результате прямого фотозамещения, а в обескислороженных растворах фотовосстановление происходит за счет переноса электрона (реакция (8.12)).

Таким образом, первой стадией фотолиза комплекса OsCl_6^{2-} в воде и метаноле является фотоаквация и фотосольватация. Гидроксокомплекс $\text{OsCl}_5(\text{OH})^{2-}$ подвергается дальнейшей фотоаквации. Комплекс $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ в присутствии кислорода

фотосольватируется, а в растворе без кислорода - фотовосстанавливается в результате переноса электрона с молекулы метанола на возбужденный светом комплекс.

Можно отметить значительное отличие квантовых выходов фотовосстановления комплексов $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ и IrCl_6^{2-} ($\phi \sim 0.01$ и 0.1 , соответственно). Этот факт может быть объяснен, если предположить, что фотовосстановление фактически происходит в результате возбуждения в области коротковолновых полос переноса заряда. Для IrCl_6^{2-} в районе 308 нм d-d полоса поглощения значительно, но не полностью экранирует “хвост” такой полосы переноса заряда. Для комплексов OsCl_6^{2-} и $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ аналогичная полоса переноса заряда смещена в более коротковолновую часть спектра, и излучение, даже с длиной волны 253 нм, попадает практически только в d-d полосу оптического поглощения. Возможно, что возбуждение комплекса $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ более коротковолновым светом приведет к существенному росту квантового выхода фотовосстановления.

8.3. Резюме по Главе 8

(1) В отличие от комплексов IrCl_6^{2-} , PtCl_6^{2-} и PtBr_6^{2-} для OsCl_6^{2-} в метаноле характерна исключительно фотосольватация, вклад фотовосстановления отсутствует. Повидимому, это свидетельствует о роли возбуждения коротковолновой полосы заряда при фотовосстановлении галогенидных комплексов переходных металлов.

(2) В обескислороженных метанольных растворах образовавшийся на первой стадии процесса комплекс $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ подвергается фотовосстановлению вследствие переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс. При наличии растворенного кислорода происходит дальнейшая фотосольватация. Возможной причиной влияния кислорода является реакция обратного окисления интермедиатов Os(III) пероксидным радикалом.

(3) В водных растворах комплекс $\text{OsCl}_5(\text{OH})^{2-}$, независимо от наличия кислорода в растворе, подвергается дальнейшей фотоакватации.

Глава 9. Фотохимия комплексов Pt(IV) со смешанным составом лигандов

9.1. Фотохимия комплекса цис, транс-[Pt^{IV}(en)(I)₂(OH)₂]

Смешаннолигандный комплекс Pt(IV) (**1**, Рис. 9.1) рассматривался в качестве перспективного объекта для фотохимиотерапии (см. п. 2.11.3 Обзора литературы). Однако ввиду термической нестабильности комплекса в присутствии клеточных тиолов целевое использование оказалось неперспективным. Мы рассматриваем это соединение как хорошую модель, представляющую разнолигандные комплексы Pt(IV). Комплекс **1** имеет довольно простое строение, однако ввиду возможности протекания различных реакций фотообмена лигандов и фотовосстановления платины до Pt(III) результирующая картина фотохимических процессов может оказаться весьма сложной.

Фотохимия комплекса **1** изучалась в работе.³⁷⁸ Было показано, что при облучении видимым светом (использовался лазер на ионах Ag⁺, длина волны излучения 457.9 нм) происходит фотозамещение одного из иодид-ионов на гидроксид-ион. Мы рассмотрим механизм этого процесса.

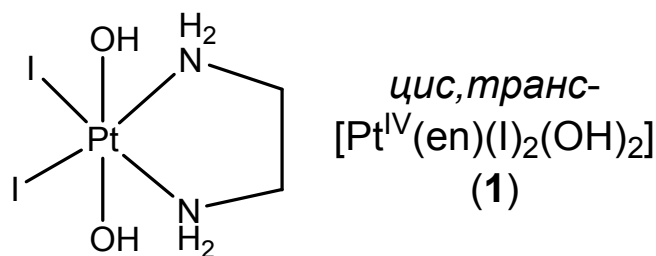


Рисунок 9.1. Комплекс **1**.

9.1.1. Спектроскопия комплекса

ЭСП комплекса **1** при нейтральном значении pH показан на Рис. 9.2. Спектр совпадает с приведенным в работе.³⁷⁸ Спектр содержит интенсивные ($\epsilon \sim 25000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и выше) полосы переноса заряда в УФ-диапазоне (максимумы полос поглощения расположены на длинах волн 236 нм и $< 200 \text{ нм}$). Менее интенсивные ($\epsilon \sim 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) полосы переноса заряда расположены в ближнем УФ-диапазоне (суперпозиция этих полос обеспечивает пологий максимум на длине волны 387 нм). Хвост этого поглощения тянется в видимую область спектра до 550 нм. Такие широкие малоинтенсивные полосы переноса заряда характерны для иодидных комплексов Pt(IV); они обусловлены переносом заряда с аниона I⁻ на центральный катион.⁵⁰⁷

Вид спектра зависит от pH, что объясняется кислотно-основным равновесием, соответствующим протонированию либо этилендиаминовой группы, либо гидроксогруппы. Изменения ЭСП комплекса **1** при изменении pH показаны на Рис. 9.3а.

Сохранение двух изобестических точек (на 220 и 250 нм) свидетельствует о том, что в равновесии находятся только две комплексных формы. Зависимости поглощения раствора от рН (для двух характерных длин волн) показаны на Рис. 9.3б.

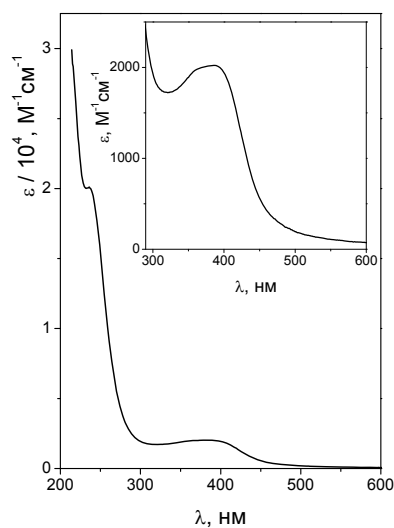


Рисунок 9.2. ЭСП комплекса **1** в водном растворе, рН 7.6.

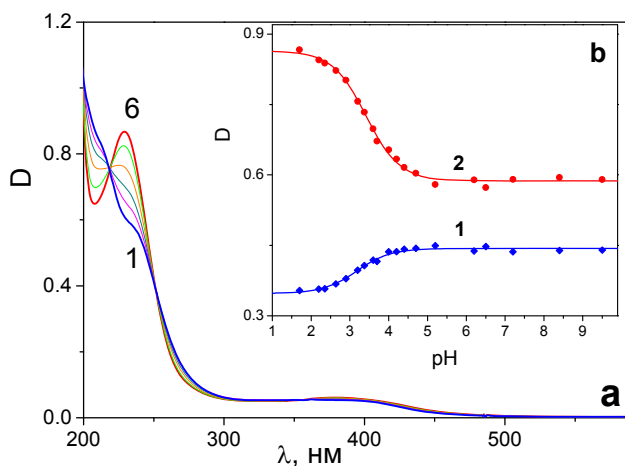


Рисунок 9.3. **а** – изменения ЭСП (кювета 3 см, концентрация 8.9×10^{-5} М) соединения **1**, вызванные равновесием между различными комплексными формами. Кривые (1-6) соответствуют рН 4.7; 4.0; 3.6; 3.2; 2.6; 1.7. **б** – изменения поглощения на длинах волн 263 нм (кривая 1, умножена на фактор 2) и 230 нм (кривая 2) в зависимости от рН. Экспериментальные точки и аппроксимация Уравнением 9.8.

В предположении о том, что протонируется только один из лигандов (Уравнение 9.1), что подтверждается наличием изобестических точек, поглощение на выбранной длине волны может быть вычислено по Уравнению 9.2



$$D(\lambda) = c_0 l \left(\varepsilon^{AH^+}(\lambda) + \varepsilon^A(\lambda) \frac{K_a}{[H^+]} \right) / \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right) \quad (9.2)$$

где $D(\lambda)$ – поглощение на длине волны λ , ε^A и ε^{AH^+} – молярные коэффициенты поглощения форм A и AH^+ , K_a – константа равновесия. Аппроксимация зависимостей Рис. 9.13b Уравнением 9.2 дает значение $pK_a = 3.3 \pm 0.1$. Мы полагаем, что протонируется гидроксогруппа комплекса **1**, но не NH_2 -группа. Это следует из того, что при замене гидроксогрупп на ацетатные группы влияния кислотности на ЭСП не обнаружено.

9.1.2. Стационарный фотолиз

Фотолиз иодидных комплексов Pt(IV) со смешанным составом лигандов представляет собой сложный многостадийный процесс.³⁷⁸ На Рис. 9.4 показаны изменения ЭСП в ходе фотолиза комплекса **1** в ближнем УФ-диапазоне (282 нм).

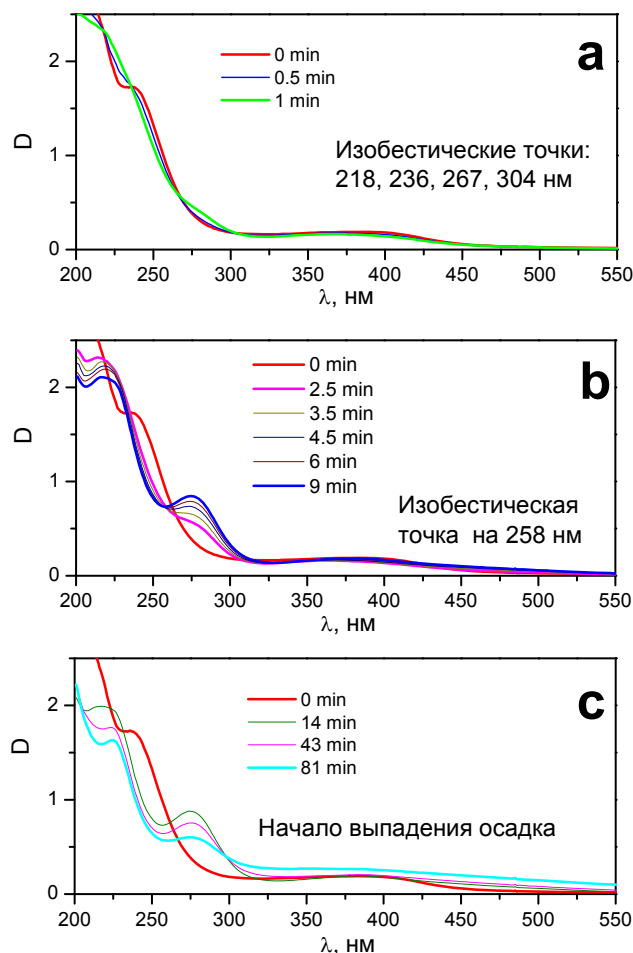


Рисунок 9.4. Изменения ЭСП комплекса **1** (начальная концентрация 9.3×10^{-5} М, начальное значение pH 7.0, кювета 1 см) при облучении на длине волны 282 нм. Панели a, b, c соответствуют трем стадиям процесса. Для сравнения начальный спектр приведен на всех панелях.

На первой стадии (Рис. 9.4a) сохраняются четыре изобестические точки на 218, 236, 267 и 304 нм. Можно предположить, что эта стадия представляет собой фотообмен

первого лиганда (далее мы увидим, что этим лигандом является иодид-ион). Вторая стадия (Рис. 9.4b) характеризуется сохранением изобестической точки на 258 нм; эта стадия, вероятно, представляет собой фотообмен второго лиганда. Глубокий фотолиз (Рис. 9.4c) характеризуется отсутствием изобестических точек и началом выпадения осадка. На этой стадии, судя по всему, дальнейший фотообмен лигандов сопровождается фотовосстановлением Pt(IV) до Pt(II). Осадок (не анализировался), по-видимому, представляет собой оксид платины (II), PtO.

Для определения продуктов первых стадий фотолиза и оценки квантовых выходов проводили фотолиз комплекса **1** в D₂O с регистрацией ¹H ЯМР и УФ-спектров. Наиболее информативная часть ¹H ЯМР-спектра показана на Рис. 9.5а. Интерпретация сигналов ЯМР (Табл. 1) соответствует приведенной в работе³⁷⁸ (в которой в качестве растворителя использовалась традиционная для биологических ЯМР-исследований 90% / 10% смесь H₂O / D₂O, поэтому сигналы немного сдвинуты относительно наших спектров).

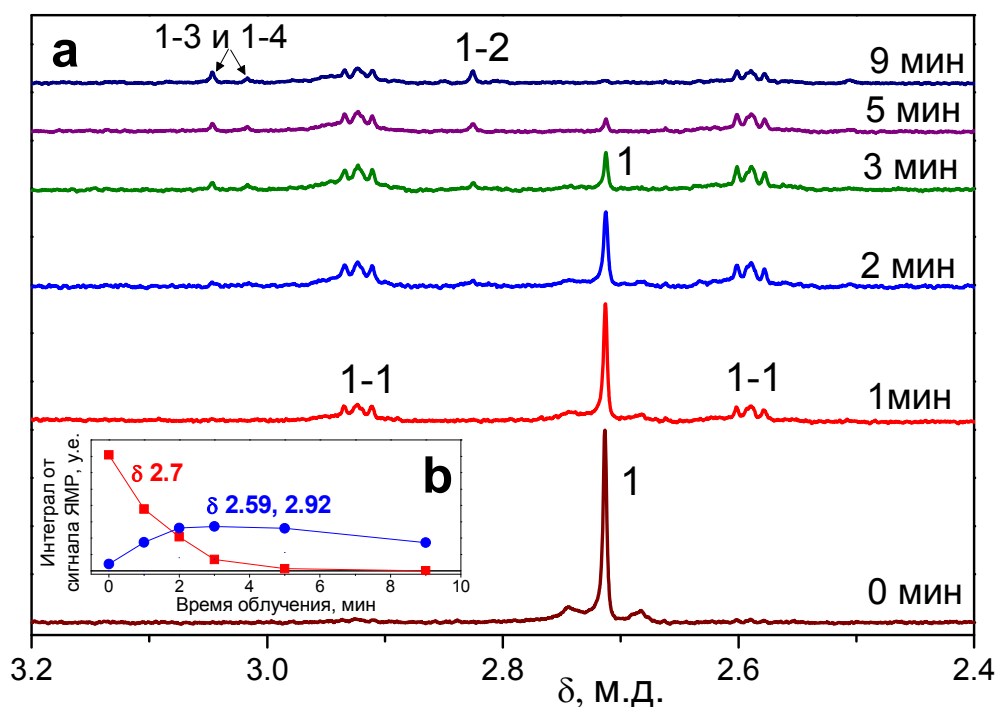


Рисунок 9.5. (а) Изменения ¹H ЯМР-спектра комплекса (начальная концентрация 9.3×10^{-5} М, начальное значение рD 7.0, кювета 1 см) при облучении на длине волны 282 нм. Маркировка сигналов соответствует Табл. 9.1. (б) кинетические кривые изменения интегралов от сигналов ЯМР, соответствующие исходному комплексу и первичному продукту фотолиза.

Сигнал $\delta^1\text{H} = 2.71$ принадлежит протонам CH₂-групп исходного комплекса (Схема 9.1). На первой стадии фотолиза (соответствующей Рис. 9.4а в УФ-спектре)

возникают триплетные сигналы с центром на $\delta^1\text{H} = 2.92$ и 2.59 (сигналы **1-1** на Рис. 9.5a). Эти сигналы принадлежат неэквивалентным CH_2 - протонам первичного продукта фотолиза – комплекса - *ос*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})(\text{OH})_3]$ (Рис. 9.6). Дальнейшее облучение приводит к замещению второго лиганда I^- с образованием комплекса $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{OH})_4]$ (**1-2** на Рис. 9.6 и Табл. 1. Синтез и спектр ЯМР этого комплекса описаны в работе³⁷⁸; соответствующие изменения в УФ-спектре показаны на Рис. 9.4b. Слабые сигналы на $\delta^1\text{H} = 3.02$ и 3.05 (обозначенные как **1-3** и **1-4**), вероятно, соответствуют повторной координации ионов I^- центральному катиону $\text{Pt}(\text{IV})$ с образованием смешаннолигандных комплексов, отличных от **1-1** и **1-2** (например, *транс,цис* - $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ и *цис,цис* - $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$). Мы не наблюдали продуктов раскрытия кольца в хелатной системе Pt-en (о которых сообщали авторы работы³⁷⁹).

Таблица 9.1. Интерпретация сигналов ^1H ЯМР продуктов фотолиза комплекса **1**.

Состав комплекса Pt	Обозначение	CH_2 , $\delta^1\text{H}$
<i>цис,транс</i> - $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$	Комплекс 1	2.71
<i>ос</i> - $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})(\text{OH})_3]$	1-1	2.59; 2.92
$[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{OH})_4]$	1-2	2.83
<i>транс,цис</i> - $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ и <i>цис,цис</i> - $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$	1-3	3.05
	1-4	3.02

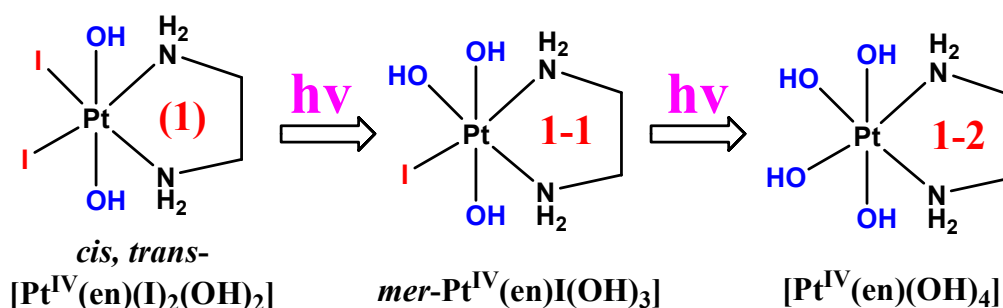


Рисунок 9.6. Продукты замещения лиганда I^- в комплексе **1**.

На Рис. 9.5b представлено временное поведение сигналов ЯМР исходного комплекса **1** и первичного стабильного фотопродукта - комплекса *ос*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})(\text{OH})_3]$. Используя эти зависимости и сохранение изобестической точки в УФ-спектре (Рис. 9.4a), мы определили квантовый выход первого процесса - фотообмена иодид-иона на гидроксид-ион. Он оказался равен 0.06 (облучение на 282 нм). По этим же данным был вычислен спектр комплекса *ос*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})(\text{OH})_3]$ (Рис. 9.7). Видно, что различие спектров комплексов *цис,транс*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ и *ос*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})(\text{OH})_3]$ в области 390 – 430 нм достаточно существенно.

Величина квантового выхода первой стадии фотолиза при возбуждении на 282 нм оказалась в два раза меньше, чем получили Кратохвил с соавт.³⁷⁸ для случая лазерного облучения на длине 457.9 нм. По нашему мнению, разница прежде всего обусловлена тем, что в работе³⁷⁸ не были учтены двухквантовые процессы, возможные при интенсивном лазерном облучении.

Квантовый выход второго процесса (**1-1** → **1-2** на Рис. 9.6) был по данным ЯМР оценен величиной 0.01. Значение квантового выхода фотовосстановления можно очень грубо оценить из Рис. 9.4 значением 0.001. Видно, что целевой процесс фотохимиотерапии – фотовосстановление Pt(IV) до Pt(II) – является малоэффективным.

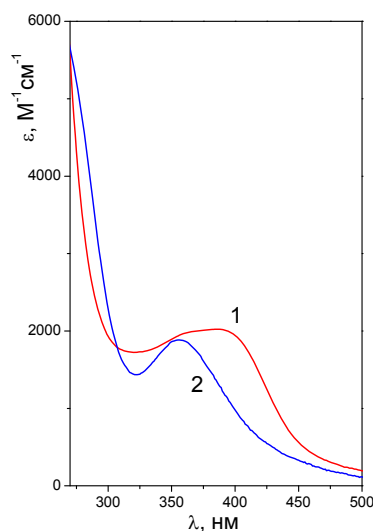


Рисунок 9.7. ЭСП комплексов **1** (кривая 1) и первого стабильного продукта фотолиза - комплекса $os-[Pt^{IV}(en)(I)(OH)_3]$ (кривая 2).

9.1.3. Лазерный импульсный фотолиз

Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу проводились с облучением на длине волны 355 нм, длительность лазерного импульса составляла 5-6 нс. Амплитуды изменений поглощения были пропорциональны энергии лазерного импульса, что свидетельствует о том, что исследуемый процесс является одноквантовым.

Под действием лазерного импульса происходили только мгновенные изменения поглощения (характерные кинетические кривые приведены на вставке Рис. 9.8). Форма спектра (красные точки, соединенные ломаной на Рис. 9.8) совпадает с разностью спектров первого стабильного продукта фотолиза – комплекса $os-[Pt^{IV}(en)(I)(OH)_3]$ (**1-1** на Рис.9.6) и исходного комплекса. Нормированная разность спектров показана на Рис. 9.8 синей линией. Никакого меняющегося во времени поглощения, которое можно было бы приписать промежуточным комплексам Pt(III), не наблюдается. Таким образом, процесс

фотообмена лигандов является гетеролитическим и нецепным, а его характерное время меньше временного разрешения установки лазерного импульсного фотолиза (5 нс).

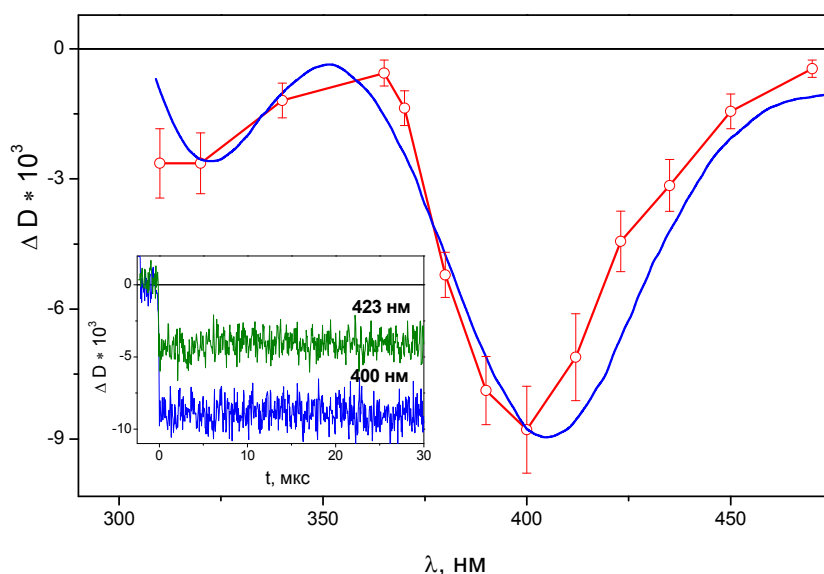


Рисунок 9.8. Спектр промежуточного поглощения, возникающий сразу после лазерного импульса в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу (355 нм) комплекса **1** (7.4×10^{-5} М, рН 7.6, кювета 1 см) – красные точки, соединенные ломаной. Синяя линия – нормированная разность спектров первого стабильного продукта фотолиза - комплекса *ос*-[Pt^{IV}(en)(I)(OH)₃], и исходного комплекса **1** (Рис. 9.7). Вставка – примеры кинетических кривых.

9.1.4. Сверхбыстрая кинетическая спектроскопия

Эксперименты по сверхбыстрой кинетической спектроскопии проводились при возбуждении на длине волны 400 нм, соответствующей низкоэнергетической полосе переноса заряда (Рис. 9.2). Промежуточное поглощение регистрировалось в спектральном диапазоне 440-780 нм. Как и в ряде других случаев (см. п. 3.3 Методической части), точки из временного интервала $(-500 \text{ фс}) < \tau < (300 \text{ фс})$ удалялись из кинетических кривых ввиду наличия большого сигнала когерентного артефакта.³²⁸

Примеры спектров промежуточного поглощения и кинетических кривых приведены на Рис. 9.9. Сразу после лазерного импульса возникает полоса промежуточного поглощения с максимумом около 750 нм и плечом в области 600 нм. Отрицательное дифференциальное поглощение при $\lambda < 500 \text{ нм}$ (Рис. 9.9а) соответствует исчезновению поглощения исходного комплекса. В течение нескольких пикосекунд существенно возрастает поглощение в области 450 – 650 нм. После этого дифференциальное промежуточное поглощение уменьшается до нуля или отрицательного значения за время порядка 100 пс (Рис. 9.9).

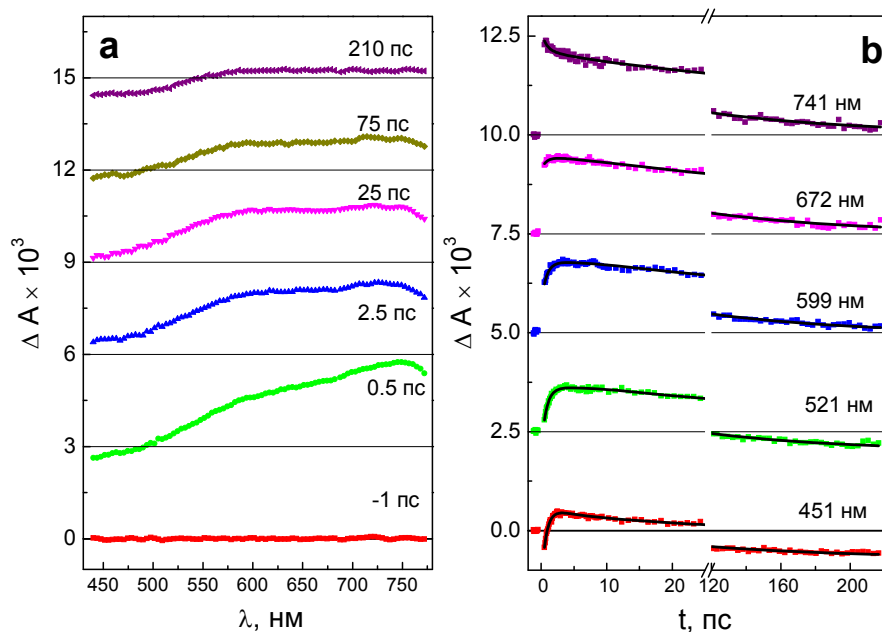


Рисунок 9.9. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм) комплекса **1** в водном растворе (7.9×10^{-4} М, рН 6.0, кювета 1 мм). **а** – спектры промежуточного поглощения при различных временах задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами; **б** – примеры экспериментальных кинетических кривых (точки) и 3-экспоненциальной глобальной аппроксимации (сплошные линии).

Кинетические кривые (Рис. 9.9б) аппроксимировались с помощью процедуры global fit трехэкспоненциальной функцией с остаточным поглощением (9.3) (биэкспоненциальная модель не давала удовлетворительного согласия с экспериментом). Характерные времена процессов составили 0.7, 4.2 и 90 пс (точность ~ 20%).

$$\Delta A(\lambda, t) = A_1(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_3}} + A_4(\lambda) \quad (9.3)$$

При аппроксимации кинетических кривых трехэкспоненциальной функцией (9.3) предполагается последовательное возникновение интермедиатов по цепочке $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ (D представляет собой комбинацию основного состояния исходного комплекса и продуктов). Дифференциальные спектры интермедиатов (SADS) вычисляются по формулам (9.4-9.7)⁴²⁹ (при большой разнице характерных времен всех процессов SADS может быть приблизительно представлена в виде суммы соответствующих амплитуд).

$$S_A(\lambda) = A_1(\lambda) + A_2(\lambda) + A_3(\lambda) + A_4(\lambda) \quad (9.4)$$

$$S_B(\lambda) = A_2(\lambda) \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_2} + A_3(\lambda) \frac{\tau_3 - \tau_1}{\tau_3} + A_4(\lambda) \quad (9.5)$$

$$S_C(\lambda) = A_3(\lambda) \frac{(\tau_3 - \tau_1)(\tau_3 - \tau_2)}{\tau_3^2} + A_4(\lambda) \quad (9.6)$$

$$S_D(\lambda) = A_4(\lambda) \quad (9.7)$$

Дифференциальные спектры поглощения интермедиатов (SADS), полученные в результате обработки кинетических кривых для комплекса **1**, показаны на Рис. 9.10. SADS S_A имеет выраженный максимум на длине волны 750 нм и плечо в области 600 - 620 нм. Мы полагаем, что S_A соответствует колебательно горячему Франк-Кондоновскому состоянию исходного комплекса. Первый наблюдаемый процесс $S_A \rightarrow S_B$ с характерным временем 700 фс характеризуется существенным увеличением поглощения в области 450-600 нм. В результате образуется интермедиат, который мы будем называть ключевым (КИ). Он является колебательно возбужденным.

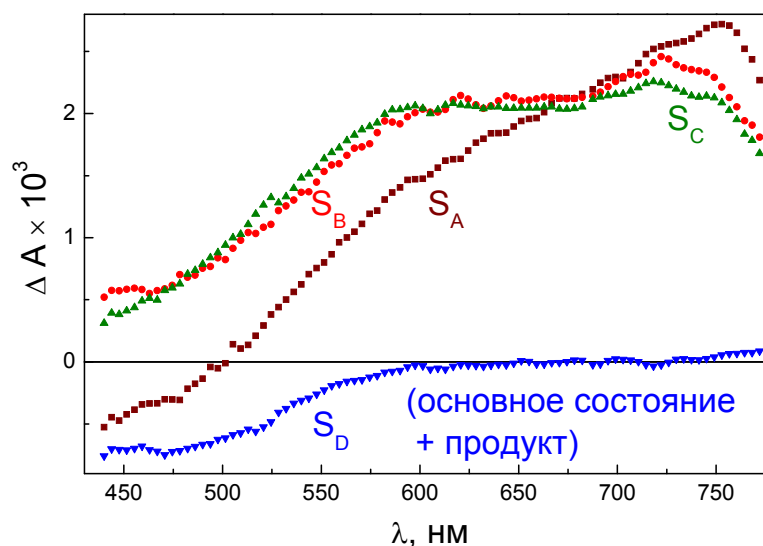


Рисунок 9.10. Результаты эксперимента по сверхбыстрой кинетической спектроскопии ($\lambda_{\text{pump}} = 400$ нм) комплекса **1** в водном растворе (7.9×10^{-4} М, pH 6.0, кювета 1 мм). Дифференциальные спектры (SADS), полученные в результате 3-экспоненциальной (Уравнение 9.9) глобальной аппроксимации кинетических кривых с применением к амплитудам формул (9.10-9.13). Обработка кинетических кривых (Рис. 9.9b).

В ходе второго наблюдаемого процесса с характерным временем 4.4 пс (формирование SADS S_C) происходят только небольшие изменения поглощения. Этот процесс скоро всего представляет собой колебательное охлаждение КИ, возможно, сопровождающееся релаксацией растворителя. Как неоднократно отмечалось (см. п. 2.10.9 Обзора литературы), при обработке данных экспериментов по сверхбыстрой кинетической спектроскопии процессы с близкими характерным временам могут проявлять себя как один интегральный процесс. Необходимо отметить, что характерные времена колебательного охлаждения могут довольно сильно различаться для разных

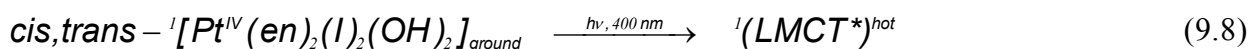
систем в одном и том же растворителе. Обычно эти времена находятся в диапазоне 1 – 10 пс (см. п. 2.10.9, Табл. 2.31). Наконец, последний наблюдаемый процесс с характерным временем 90 пс представляет собой переход КИ в основное состояние исходного комплекса и в продукт реакции – комплекс *ос*-[Pt^{IV}(en)(I)(OH)₃].

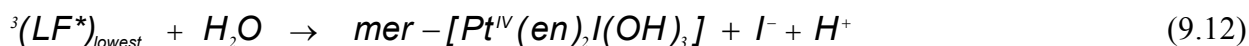
9.1.5. Возможные схемы первой стадии фотолиза

Возможные механизмы сверхбыстрых процессов определяются природой КИ. В настоящее время мы не имеем результатов квантово-химических расчетов спектров поглощения возможных кандидатов на роль КИ; такие расчеты, как в случае с комплексами PtBr₆²⁻ и OsCl₆²⁻, могли бы дать однозначный ответ или, во всяком случае, сильно сузить круг возможностей. Следует, однако, заметить, что квантово-химические расчеты ЭСП комплексов платиновых металлов являются весьма трудоемкими даже для столь простых систем, как гексагалогенидные комплексы (см. п. 8.1.5). В нашем случае система значительно сложнее. Исходя из аналогий с другими соединениями и понимания возможностей, мы можем предложить два механизма, отличающихся природой КИ.

Механизм 1

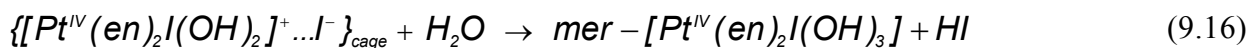
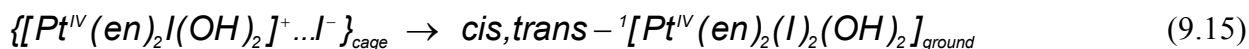
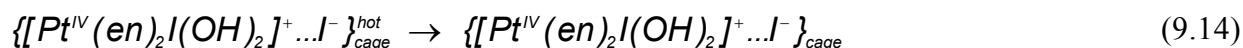
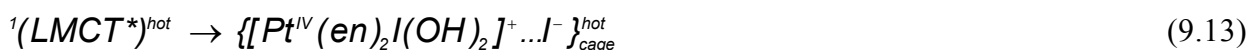
В этом механизме КИ представляет собой нижнее электронно-возбужденное состояние исходного комплекса. Катион Pt(IV) является низкоспиновым (как и все комплексы Pt(IV) с электронной конфигурацией 5d⁶). Комплекс **1** имеет симметрию C_{2v}. Эта группа симметрии содержит только одномерные неприводимые представления. Основное состояние представляет собой спиновый синглет. Можно предположить, что нижнее электронно-возбужденное состояние представляет собой триплетное состояние поля лигандов (КИ = ³(LF)_{lowest}), как и в случае октаэдрических комплексов PtBr₆²⁻ и OsCl₆²⁻ (см. пп. 4.4.4 и 8.1.5). Частичная стабилизация (на время ~ 100 пс) колебательно охлажденного нижнего триплетного состояния не выглядит невозможной, тогда как для возбужденного синглетного состояния время жизни вряд ли превысило бы 10 пс. В Механизме 1 Франк-Кондоновское состояние представляет собой синглетное электронно-возбужденное состояние с переносом заряда ¹(LMCT)*, а первый наблюдаемый процесс с характерным временем 700 фс есть интеркомбинационная конверсия. Схема сверхбыстрых процессов для этого случая описывается уравнениями (9.8-9.12).





Механизм 2

В рамках второго механизма, представленного уравнениями (9.9, 9.19-9.22), КИ представляет собой ионную пару, образованную пентакоординированным комплексом Pt^{IV} и иодид-ионом. Этот механизм написан по аналогии со случаем фотолиза комплекса $PtBr_6^{2-}$ в водном растворе (см. п. 4.4.4). В этом случае возбужденный светом комплекс **1** в течение первых 700 фс после возбуждения (т.е. первого характерного времени) претерпевает интеркомбинационную конверсию в диссоциативное нижнее триплетное электронно-возбужденное состояние, а затем теряет лиганд, образуя пентакоординированный комплекс $[Pt^{IV}(en)I(OH)_2]^+$, который еще находится в клетке растворителя с анионом I^- . Второй наблюдаемый процесс (как и в Механизме 1) представляет собой колебательное охлаждение. Третий процесс есть переход ионной пары в основное состояние исходного комплекса и в продукт фотоаквации.



Два описанных механизма первой стадии фотолиза комплекса **1** схематически представлены на Рис. 9.11.

После образования комплекса $oc-[Pt^{IV}(en)(I)(OH)_3]$ вторичные фотохимические реакции приводят к дальнейшей фотоаквации и фотовосстановлению. Квантовый выход этих процессов менее 1%. Отметим, что ранее Кратохвил с соавт.³⁷⁸ вообще не наблюдали фотовосстановления при облучении комплекса **1** лазерным светом с длиной волны 457.9 нм, что, по-видимому, свидетельствует о падении квантового выхода целевой в фотохимиотерапии реакции фотовосстановления при увеличении длины волны возбуждающего света. Эта тенденция (являющаяся неблагоприятной) может сохраняться и для комплексов, имеющих реальные перспективы применения в фотохимиотерапии.

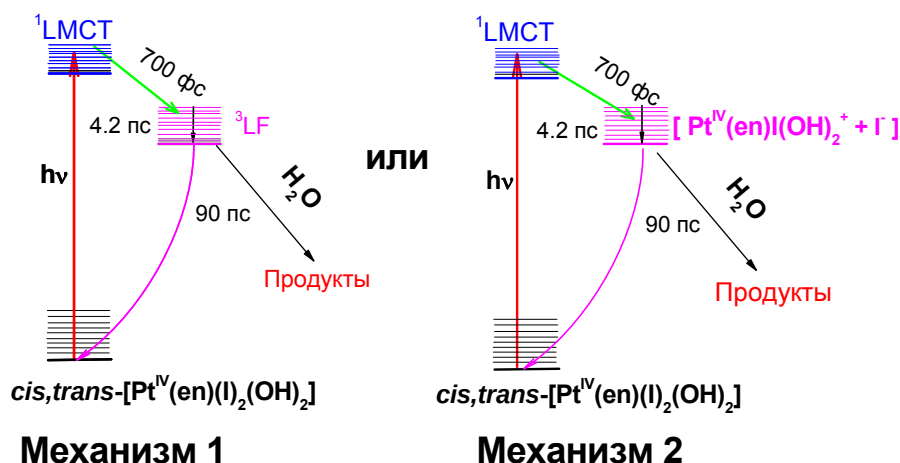


Рисунок 9.11. Возможные механизмы первой стадии фотолиза комплекса **1** в водном растворе.

9.1.6. Резюме по разделу 9.1

- Комплекс **1** может рассматриваться как модельная система в фотохимии смешаннолигандных комплексов платиновых металлов. Реальные применения в фотохимиотерапии невозможны ввиду термической нестабильности в клеточной среде.
- Фотохимия, как и следовало ожидать, является многостадийной.
- На первой стадии с квантовым выходом 0.06 (282 нм) образуется комплекс *ос*-[Pt^{IV}(en)(I)(OH)₃].
- Характерное время первой стадии не превышает 100 пс. Возможны два механизма первой стадии; выбор между ними требует проведения квантово-химических расчетов ЭСП предполагаемых интермедиатов Pt(IV).
- Квантовые выходы последующих стадий (в том числе фотовосстановления до Pt(II)) не превышают 0.01.

9.2. Двухквантовая фотохимия комплекса *цис, транс*-[Pt^{IV}(en)(I)₂(CH₃COO)₂]

Объектом исследования в данном разделе является комплекс *цис, транс*-[Pt^{IV}(en)(I)₂(CH₃COO)₂] (Рис. 9.12, далее в этом пункте – комплекс **1**). Его фотохимия изучалась в работах.^{377,378} Показано,³⁷⁷ что в результате облучения **1** светом с длиной волны $\lambda > 375$ нм (имеется в виду малоинтенсивное излучение лампы) в присутствии восстановителей (глутатион) происходит восстановление платины до двухвалентного состояния и ковалентное связывание продукта фотолиза с ДНК. На первой стадии процесса происходит фотообмен одного из ионов I⁻ на гидроксид-ион с образованием

комплекса **2** (Рис. 9.12), затем обмениваются второй иодид-ион и ацетатные ионы.³⁷⁸ Термическая нестабильность **1** в присутствии клеточных тиолов является препятствием к его использованию в ФДТ, однако соединение может рассматриваться как модельное для фотохимии разнолигандных комплексов платины(IV).

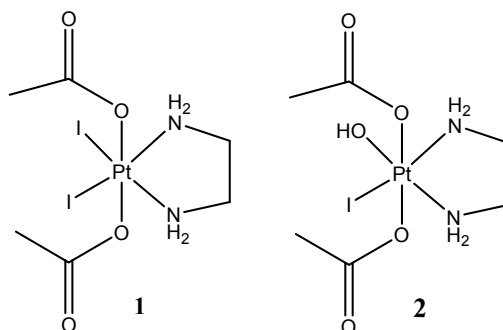


Рисунок 9.12. Комплекс *цис,транс*-[Pt^{IV}(en)(I)₂(CH₃COO)₂] и первичный продукт его фотолиза.

При проведении экспериментов по лазерному импульсному фотолизу соединения **1** мы обнаружили процесс двухквантового фотовосстановления платины. Роль двухквантовых процессов в фотохимических экспериментах, проводимых импульсными методами, неоднозначна. С одной стороны, они запускают механизмы фотолиза, которые не реализуются в обычных условиях стационарного возбуждения. Поэтому (например, при установлении механизмов фото процессов, протекающих в природных водных системах) в экспериментах приходится избегать условий, в которых реализуется нелинейное возбуждение. С другой стороны, нелинейные процессы позволяют получить большие концентрации интермедиатов, возникающих в линейной фотохимии с низкими квантовыми выходами, что дает возможность исследовать их спектральные и кинетические характеристики. В данном разделе мы концентрируемся на двухквантовой фотохимии соединения **1** именно с целью охарактеризовать короткоживущие промежуточные частицы, которые могут возникнуть в процессе фотовосстановления.

ЭСП комплекса **1**, приведенный на рис. 9.13 (кривая 1), совпадает с опубликованным в работе.³⁷⁸ Спектр содержит интенсивную двойную полосу переноса заряда лиганд-металл (ПЗЛМ) в дальней УФ-области с максимумами на 214 и 238 нм (молярный коэффициент поглощения на 238 нм равен 25000 М⁻¹см⁻¹) и менее интенсивную ПЗЛМ-полосу в ближнем УФ-диапазоне (максимум на 387 нм, молярный коэффициент 2000 М⁻¹см⁻¹). Низкоэнергетическая полоса является очень широкой, ее хвост тянется до 550 нм. Наличие такой широкой и относительно малоинтенсивной полосы переноса заряда обусловлено переносом заряда с I на центральный ион и характерно для иодидных комплексов Pt(IV).⁵⁰⁷

Спектральные изменения в ходе стационарного фотолиза комплекса **1** при возбуждении в области низкоэнергетического крыла интенсивной полосы переноса заряда (282 нм) показаны на Рис. 9.13.

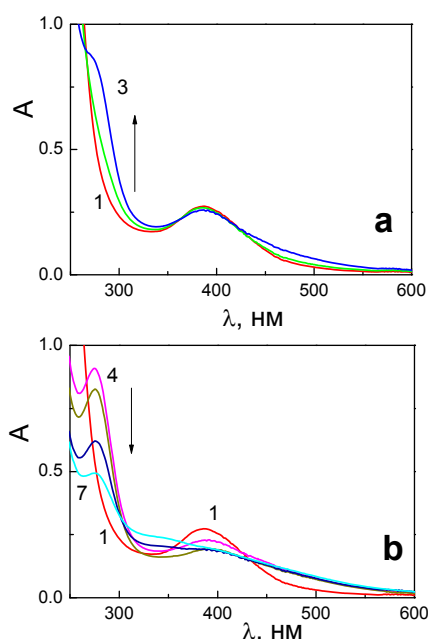


Рисунок 9.13. Изменения ЭСП при фотолизе (282 нм) комплекса **1** в воде ($1,3 \times 10^{-4}$ М, начальное значение pH 7.2, кювета 1 см). Панели **a**, **b**, соответствуют разным стадиям процесса. Кривые 1 – 7 соответствуют временам облучения 0; 0,5; 2; 6; 18; 65; 140 мин.

Процесс является многостадийным и является комбинацией фотообмена и фотовосстановления Pt(IV) до Pt(II). В результате реакций обмена лигандов происходит трансформация ЭСП без большого уменьшения поглощения в ближнем УФ и видимом спектральных диапазонах; фотовосстановление характеризуется исчезновением поглощения в этой области. На первой стадии (Рис. 9.13a) сохраняются изобестические точки на длинах волн 265, 362 и 420 нм. Согласно данным³⁷⁸ первая стадия процесса заключается в обмене одного из лигандов Γ^- на гидроксид-ион с образованием комплекса *транс*-[Pt^{IV}(OCOCH₃)₂(OH)I(en)] (соединение **2** на Рис. 9.12). Этому комплексу, по-видимому, принадлежит полоса с максимумом на 275 нм (рис. 9.13b). Далее процессы обмена лигандов продолжаются (рис. 9.13b), о чем свидетельствует регистрация в продуктах фотолиза свободного ацетат-иона,³⁷⁹ однако квантовый выход последующих стадий фотообмена намного ниже, чем процесса **1** → **2**. Дальнейшее облучение приводит к еще более медленной реакции фотовосстановления платины до двухвалентного состояния, что является целевым процессом в фотодинамической терапии. Необходимо отметить, что процесс фотовосстановления идет намного быстрее в присутствии клеточных тиолов.³⁷⁸

Зависимость амплитуды промежуточного поглощения от энергии возбуждающего импульса (рис. 9.16) является квадратичной, что свидетельствует о возникновении интермедиатов в результате двухквантового процесса (9.17):

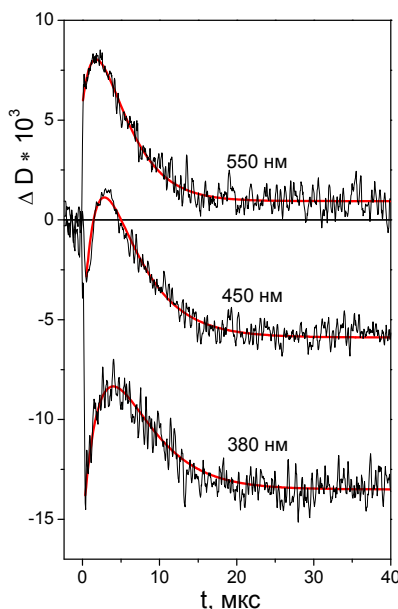
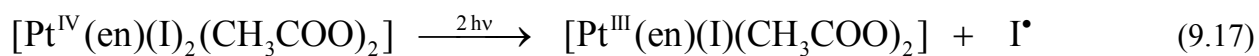


Рисунок 9.14. Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения, возникающие при лазерном импульсном фотолизе (355 нм, средняя энергия лазерного импульса 6 мДж) комплекса **1** в воде (рН 7,2, начальная концентрация 2.9×10^{-4} М, кювета 1 см). Эксперимент (кривые с шумом) и результаты 2-экспоненциальной аппроксимации по уравнению 9.24 (гладкие кривые) с характерными временами: 380 нм – 2.9 и 4.4 мкс; 450 нм – 1.9 и 4.6 мкс; 550 нм – 2.3 и 3.3 мкс.

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу комплекса **1** при достаточно высоких (> 3 мДж/импульс) энергиях лазерного импульса наблюдались кинетики образования и гибели промежуточного поглощения. Характерные кинетические кривые показаны на Рис. 9.14. Спектры промежуточного поглощения представлены на Рис. 9.15а. В спектре наблюдается мгновенное (во временной шкале эксперимента по лазерному импульсному фотолизу) уменьшение поглощения (просветление) в области короче 450 нм, обусловленное исчезновением исходного комплекса под действием лазерного импульса. На фоне просветления регистрируются две короткоживущих промежуточных частицы (далее – интермедиаты I1 и I2), которые, очевидно, являются лабильными комплексами трехвалентной платины. Типичным первичным процессом в фотохимии комплексов Pt(IV) является внутрисферный перенос электрона с лиганда (в нашем случае – с иодид-иона) на центральный катион (см. пп. 2.5, 2.6 Обзора литературы).

Возможность протекания двухквантовых процессов, по-видимому, обеспечивается образованием под действием лазерного импульса промежуточной частицы (начального интермедиата, далее – I0), время жизни которой превышает длительность лазерного импульса (5 нс). Двухквантовый процесс является результатом поглощения лазерного излучения этой частицей. Интермедиатом I0 может быть, например, нижнее электронно-возбужденное состояние исходного комплекса.

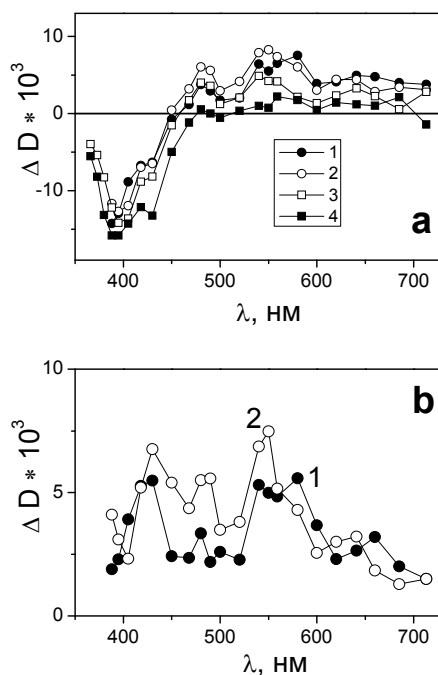


Рисунок 9.15. **а** — спектры промежуточного поглощения, возникающие при лазерном импульсном фотолизе (355 нм, средняя энергия лазерного импульса 6 мДж) комплекса **1** (2.9×10^{-4} М) в воде (рН 7,2), кювета 1 см. Кривые 1–4 соответствуют задержкам 0; 1,6; 6; 40 мкс после лазерного импульса. **б** — спектры короткоживущих интермедиатов 1 – разность спектров, соответствующих 0 и 40 мкс (спектр интермедиата I1); 2 – разность спектров, соответствующих 1,6 и 40 мкс (спектр интермедиата I2).

Интермедиат I1 возникает в результате двухквантового процесса сразу после лазерного импульса. Интермедиат I2 является результатом трансформации интермедиата I1. Поскольку время выхода кинетических кривых (рис. 9.14) на стационар заведомо меньше 50 мкс, из Рис. 9.15а можно получить спектры интермедиатов, вычитая из нужного спектра (кривые 1 и 2) конечный спектр (кривая 4), соответствующий дифференциальному поглощению образца, установившемуся после окончания всех процессов. Полученные таким образом спектры интермедиатов I1 и I2 приведены на Рис. 9.15б. Отличие спектров I1 и I2 невелико. Это может указывать на то, что реакция $I1 \rightarrow I2$ представляет собой обмен лигандов без существенного изменения геометрии

комплекса. В свою очередь, интермедиат I2 гибнет с характерным временем в несколько микросекунд (рис. 9.14).

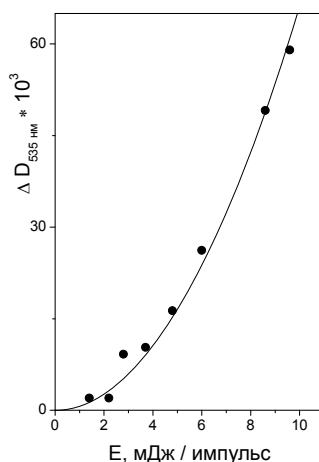


Рисунок 9.16. Зависимость амплитуды промежуточного поглощения (535 нм), возникающего при лазерном импульсном фотолизе (355 нм) комплекса **1** в воде (рН 7,2, начальная концентрация $1,3 \times 10^{-4}$ М, кювета 1 см), от энергии лазерного импульса. Точки – эксперимент, сплошная линия –параболическая аппроксимация.

Анализ кинетических кривых показал, что реакции трансформации I1 в I2 и гибели I2 хорошо описываются реакциями первого порядка. Примеры 2-экспоненциальной аппроксимации (уравнение 9.18) экспериментальных кинетических кривых приведены на рис. 9.14.

$$\Delta A(\lambda, t) = A_0(\lambda) + A_1(\lambda)e^{-t/\tau_1} + A_2(\lambda)e^{-t/\tau_2} \quad (9.18)$$

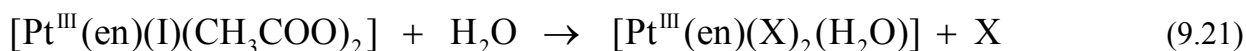
Времена жизни интермедиатов I1 и I2, определенные в результате усреднения результатов аппроксимации на разных длинах волн, составляют 2.4 ± 0.6 и 4.1 ± 0.8 мкс соответственно.

Попытки описать гибель интермедиата I2 реакцией второго порядка не дали положительного результата. Это означает, что вклад в гибель интермедиата I2 реакции диспропорционирования (9.19) и реакции с атомом иода (9.20), образовавшимся в ходе фотолиза (или с продуктом реакции с участием атома иода), незначителен.

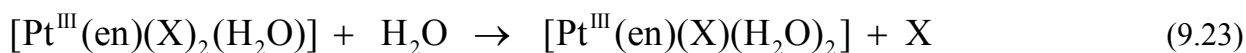
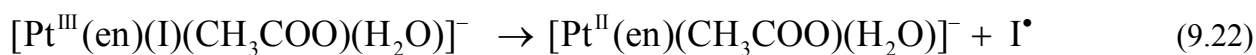


В процессе фотолиза участвуют как минимум два последовательно образующихся интермедиата Pt(III). Приведем возможный вариант такого механизма. Интермедиатом I1 в нем является пятикоординированный комплекс $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{en})(\text{I})(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, возникший в

первичном двухквантовом фотопроцессе (9.17). Интермедиат I2 также представляет собой пятикоординированный комплекс трехвалентной платины, возникший в реакции обмена одного из лигандов в I1 на молекулу воды или гидроксид-ион:



где X = I или CH₃COO⁻. Гибель интермедиата I2 является мономолекулярной реакцией. Это может быть либо реакция внутрисферного переноса электрона, (например, с иодид-иона (9.22)), либо дальнейшая трансформация комплекса Pt(III) – продолжение акватации (9.23) или диссоциация с образованием плоского комплекса (9.24). В последних двух случаях образуется еще один интермедиат трехвалентной платины I3. Поглощение интермедиата I3 в видимой области спектра является слабым по сравнению с I1 и I2; возможно, это обусловлено отсутствием иодид-иона в координационной сфере.



Таким образом, в ходе исследования фотохимии комплекса **1** в двухквантовом режиме мы зарегистрировали как минимум два интермедиата Pt(III) и получили их спектральные и кинетические характеристики. Получить эти частицы в одноквантовом режиме в концентрациях, достаточных для регистрации, невозможно ввиду низкого квантового выхода одноквантового фотовосстановления. Последовательное возникновение после фотовозбуждения нескольких промежуточных комплексов Pt(III), как мы неоднократно видели, типично для фотохимии комплекса PtCl₆²⁻. Необходимым условием точной идентификации интермедиатов является проведение квантово-химических расчетов ЭСП возможных структур, подобно тому, как это было сделано для комплексов PtBr₆²⁻ и OsCl₆²⁻.

Представляет интерес обсудить перспективы применения в ФДТ нелинейных фотохимических процессов, обусловленных поглощением в УФ-диапазоне. Проблема имеет две стороны: использование нелинейных фотопроцессов и использование УФ-излучения. С одной стороны, на протяжении ряда лет ведутся работы по развитию варианта ФДТ, основанного на двухфотонном поглощении (Two-Photon Excited Photodynamic Therapy, 2PE-PDT)^{508,509} органических красителей в красной области спектра. Недавно появилось сообщение об использовании в 2PE-PDT комплекса платинового металла.⁵¹⁰ С другой стороны, использование в ФДТ излучения УФ-А

диапазона допускается.^{375,377} Поэтому мы полагаем, что нельзя исключать возникновения технологии ФДТ, основанной на применении нелинейных фотохимических эффектов в УФ-диапазоне.

Выводы по п. 9.2.

- (1) При малоинтенсивном облучении комплекса *цис, транс*-[Pt^{IV}(en)(I)₂(CH₃COO)₂] (комплекс **1**) происходит его многостадийная фотосольватация и малоэффективное фотовосстановление.
- (2) Под действием интенсивного лазерного УФ-облучения комплекс **1** подвергается двухквантовому фотовосстановлению до Pt(II) с последовательным образованием как минимум трех интермедиатов Pt(III).
- (3) Для идентификации интермедиатов необходимы квантово-химические расчеты спектров предполагаемых структур.

Заключение и перспективы дальнейших исследований

Мы ставили целью получить полное описание фотофизики и фотохимии простых модельных комплексов платиновых металлов: от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов. Подводя итоги, обозначим достигнутые результаты и степень завершенности исследований для каждой из рассмотренных систем.

1. Гексагалогенидные комплексы

PtBr₆²⁻. Фотохимия этого комплекса довольно проста, в результате работы авторов и группы Тарновского программу можно считать выполненной. Результаты стационарных и импульсных экспериментов хорошо согласуются, механизм подтвержден квантово-химическими расчетами ЭСП ключевого интермедиата (КИ) фотолиза.

PtCl₆²⁻. Фотохимия этого комплекса очень богата – это единственный из гексагалогенидных комплексов, для которого характерны цепные фотохимические реакции. Накоплен большой экспериментальный материал для разных растворителей. Предложены механизмы фотолиза для каждого из них. Интерпретация фактов основана на квантово-химических расчетах спектров возможных интермедиатов, проведенных группой Гурсо в 80^е годы прошлого века. Требуется подтверждение этих расчетов на современном уровне. Все механизмы основаны на реакциях КИ с характерным временем жизни несколько сотен пикосекунд, возникающего во всех растворителях. Мы считаем, что этот интермедиат – первичная Адамсоновская радикальная пара. Однако квантово-химические расчеты ее ЭСП отсутствуют. Не исключено, однако, что проведение таких расчетов не даст окончательного ответа на вопрос о природе КИ, и потребуются проведение сверхбыстрых экспериментов с ИК, фотоэлектронной и рентгеновской регистрацией. Установив природу КИ, можно будет понять причины богатого и разнообразного влияния растворителя на фотохимию этого комплекса.

Pt(SCN)₆²⁻. Этот псевдогалогенидный комплекс по фотофизическим и фотохимическим свойствам близок к PtBr₆²⁻, что подтверждается всеми имеющимися в наличии экспериментальными данными. Однако требуется проведение квантово-химических расчетов ЭСП возможных короткоживущих интермедиатов.

IrCl₆²⁻. Фотохимия и фотофизика этого комплекса в разных растворителях исследованы очень подробно. Основные механизмы написаны. Ввиду малости квантовых выходов фотохимических реакций в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии удалось изучить только релаксационные процессы. По указанной причине исследования в водных растворах представляются завершенными. Для спиртов

представляется перспективным изучение редокс-процессов методом сверхбыстрой фотоэлектронной спектроскопии.

OsCl₆²⁻. Для водных растворов получено полное описание фотофизики и фотохимии (фотоакватации), подтвержденное квантово-химическими расчетами. Для спиртовых растворов с более сложной фотохимией исследования продолжаются.

OsBr₆²⁻ и **IrBr₆²⁻**. Для этих комплексов имеются литературные данные исключительно по сверхбыстрой кинетической спектроскопии, в то время как процессы в традиционном временном диапазоне – от микросекунд до минут – не исследованы. По нашему мнению, в такой ситуации делать выводы о механизмах фотохимических превращений преждевременно.

2. Комплексы платиновых металлов со смешанным составом лигандов

Исследование фотофизики и фотохимии комплексов платиновых металлов со смешанным составом лигандов, многие из которых перспективны для применения в фотохимиотерапии, находится на начальной стадии. Фотохимия этих систем сложна ввиду многостадийности и возможности параллельного протекания различных процессов фотообмена лигандов и окисления / восстановления. Можно прогнозировать бурный рост механистических исследований для ряда наиболее важных в практическом смысле систем: азидных комплексов Pt(IV), нитрозо-комплексов Ru(II), биметаллических комплексов рутения и родия с органическими лигандами.

3. Теоретическое описание ранних процессов в возбужденной светом системе.

Отдельной проблемой, не затронутой в данном исследовании, является теоретическое описание ранних (в пределах одной пикосекунды) фотофизических процессов. Используемое в данной работе (как и, обычно, в литературе) описание на основе формальной кинетики является слишком грубым и не отражает реальную динамику возбужденной системы. Общепринятой квантовомеханической теории, позволяющей описать кинетику изменения промежуточного поглощения на ранних стадиях, в настоящее время не существует.

Основные результаты и выводы

Проведено систематическое исследование фотофизики и фотохимии ряда галогенидных (и одного псевдогалогенидного) комплексов металлов платиновой группы и смешаннолигандных комплексов платины во временном диапазоне от 100 фемтосекунд до минут. Предложены и обоснованы механизмы первичных процессов. Показано, что первичными процессами, приводящими к фотохимической реакции, является гетеролитический либо гомолитический разрыв связи металл – лиганд. Дальнейшая эволюция определяется взаимодействием возникшего в первичном процессе ключевого интермедиата, время жизни которого лежит в интервале 10 – 200 пс, с растворителем, приводя к сольватации или к восстановлению исходного комплекса. В ряде случаев на основании имеющихся данных нельзя исключить протекание реакции непосредственно из нижнего электронно-возбужденного состояния исходного комплекса.

1. Фотосольватация

Фотосольватация может протекать по гетеролитическому либо гомолитическому механизму.

а). Гетеролитический разрыв связи металл-лиганд с образованием пятикоординированного интермедиата $M^{IV}X_5^-$ приводит к фотосольватации комплекса $PtBr_6^{2-}$ в воде и метаноле и к фотоакватации комплекса $OsCl_6^{2-}$.

б). Фотоакватация комплекса $IrCl_6^{2-}$, фотосольватация комплекса $Pt(SCN)_6^{2-}$ в воде и этаноле и фотоакватация смешаннолигандных комплексов *цис,транс*- $[Pt^{IV}(en)(I)_2(OH)_2]$ и *цис,транс*- $[Pt^{IV}(en)(I)_2(CH_3COO)_2]$ протекают по гетеролитическому механизму с участием либо пятикоординированного интермедиата либо нижнего электронно-возбужденного состояния исходного комплекса.

в). Фотосольватация комплекса $PtCl_6^{2-}$ в воде, ацетонитриле и хлороформе протекает по гомолитическому механизму. Первичным интермедиатом $Pt(III)$ предположительно является Адамсоновская радикальная пара. Мономолекулярные и бимолекулярные реакции интермедиатов $Pt(III)$ являются причиной развития цепных процессов.

2. Фотовосстановление

а). Фотовосстановление комплексов в спиртовых растворах и замороженных матрицах происходит вследствие фотоиндуцированного переноса электрона с молекулы растворителя. Акцептором электрона может являться нижнее электронно-возбужденное состояние исходного комплекса (фотовосстановление $IrCl_6^{2-}$), пятикоординированный интермедиат $M^{IV}X_5^-$ (фотовосстановление $PtBr_6^{2-}$), либо, предположительно, - Адамсоновская радикальная пара (фотовосстановление $PtCl_6^{2-}$).

б). Для комплексов $PtCl_6^{2-}$ и $PtBr_6^{2-}$ в спиртовых растворах фотосольватация и фотовосстановление являются параллельными нецепными процессами.

3. Двухквантовые фотопроцессы

Под действием интенсивного лазерного УФ-облучения комплекс *цис,транс*- $[Pt^{IV}(en)(I)_2(CH_3COO)_2]$ подвергается фотовосстановлению до $Pt(II)$; первичный процесс фотовосстановления до $Pt(III)$ является двухквантовым.

Рисунок П2.1. Структура комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$.

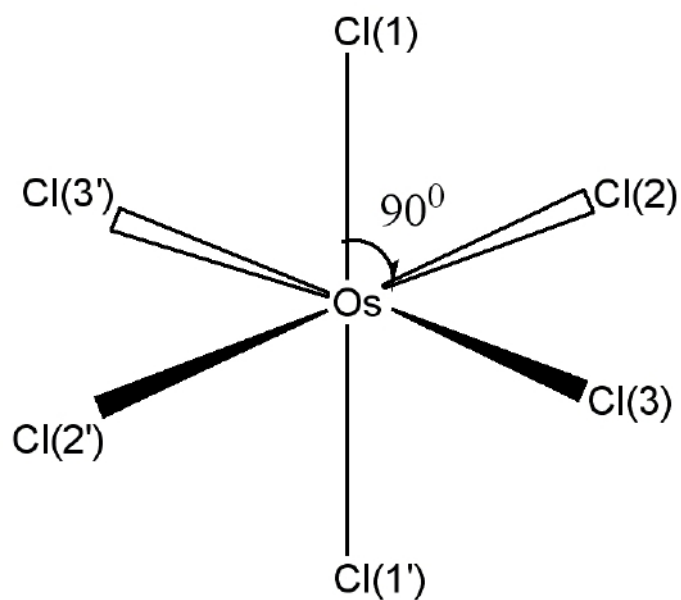


Рисунок П2.2. Активные орбитали комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ (симметрия и заселенности приведены в таблице П2.2).

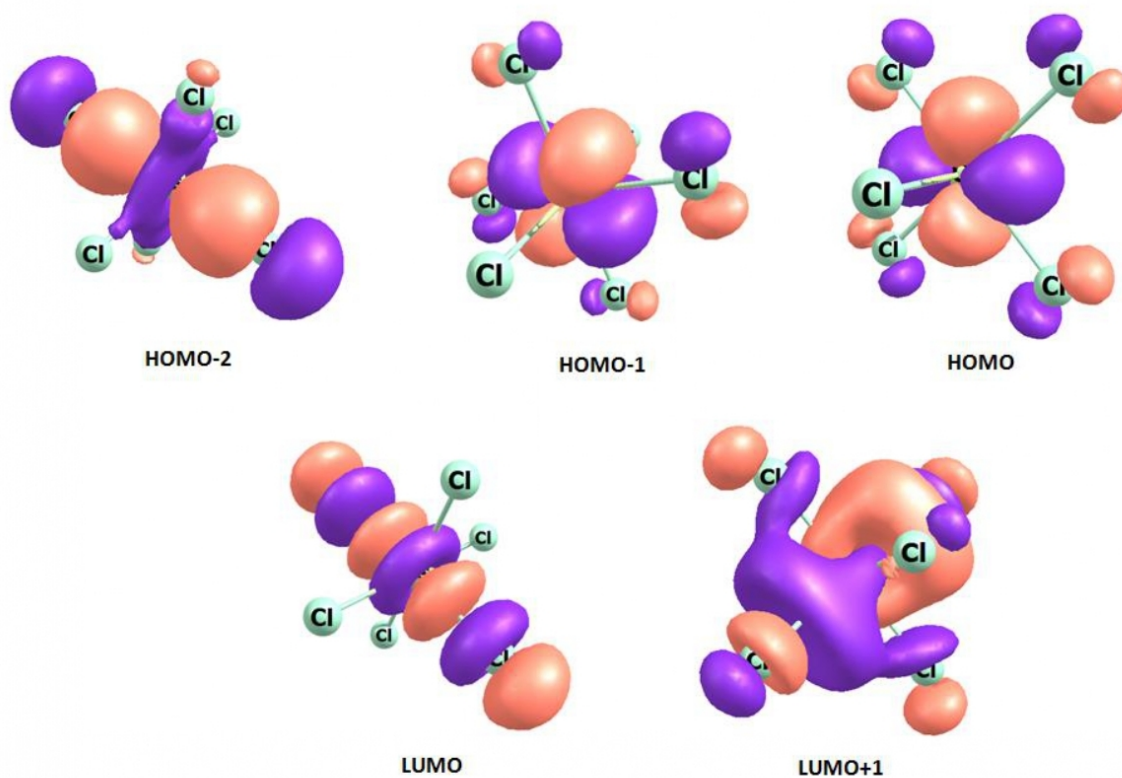
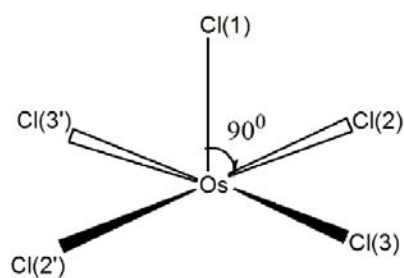
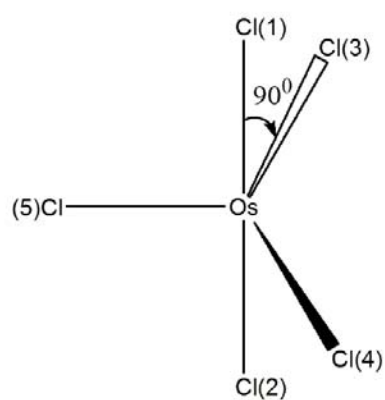


Рисунок П2.3а. Структура комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (конформация Planar) **Рисунок П2.3б.** Структура комплекса $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ (конформация Axial).



Приложение 2. Дефити квантово-химических расчетов комплексов осмия.

Таблица П2.1. Геометрия и электронная структура комплекса $Os^{IV}Cl_6^{2-}$ (рис. П2.1) Мультиплетность M; длины связей $ROsCl(1)$, $ROsCl(2)$, $ROsCl(3)$; углы между связями $\angle Cl(2)OsCl(3)$; заряды на атомах, q_{Os} , $q_{Cl(1)}$, $q_{Cl(2)}$, $q_{Cl(3)}$; полная энергия E_0 .

	Metal	M	ROsCl(1), Å	ROsCl(2), Å	ROsCl(3), Å	∠Cl(2)OsCl(3)	q _{Os}	q _{Cl1}	q _{Cl2}	q _{Cl3}	E ₀ , Hartree
Part B: GADNESS											
1	UHF/DMCP-NR1	3	2.478	2.462	2.462	89.718	1.238	-0.450	-0.534	-0.534	-153.3726
2	RHF/DMCP-NR1	1	2.413	2.464	2.464	88.338	1.215	-0.504	-0.552	-0.552	-153.3083
3	ROHF/DMCP-NR1	3	2.431	2.467	2.467	90	1.245	-0.517	-0.553	-0.553	-153.3656
4	CASSCF(6, 6)/DMCP-NR1	1	2.416	2.464	2.464	88.106	1.201	-0.509	-0.545	-0.545	-153.3128
5	CASSCF(10, 3)/DMCP-NR1	3	2.434	2.470	2.476	90	1.213	-0.502	-0.517	-0.527	-153.3779
6	UHF/DMCP-SR1	3	2.405	2.440	2.440	90	1.007	-0.471	-0.536	-0.516	-154.5780
7	RHF/DMCP-SR1	1	2.477	2.383	2.383	89.957	0.972	-0.474	-0.456	-0.456	-154.5101
8	ROHF/DMCP-SR1	3	2.434	2.418	2.418	89.954	1.011	-0.516	-0.455	-0.495	-154.5729
9	ROHF/DMCP-SR1	5	2.728	2.102	2.101	90	1.214	-0.701	-0.453	-0.453	-154.5616
10	CASSCF(6, 6)/DMCP-SR1	1	2.477	2.383	2.383	89.983	0.972	-0.474	-0.456	-0.456	-154.5101
11	CASSCF(10, 3)/DMCP-SR1	3	2.442	2.477	2.401	90.015	0.977	-0.530	-0.485	-0.473	-155.0107
12	UHF/DMCP-SR1/PCM (water)	3	2.429	2.412	2.4090	90±0.07	0.893	-0.500	-0.475	-0.472	-155.2502
13	RHF/DMCP-SR1/PCM (water)	1	2.466	2.372	2.370	90±0.03	0.858	-0.568	-0.431	-0.436	-155.1835
14	ROHF/DMCP-SR1/PCM (water)	3	2.422	2.404	2.409	90±0.015	0.897	-0.500	-0.476	-0.472	-155.2449
15	ROHF/DMCP-SR1/PCM (water)	5	2.687	2.392	2.390	90±0.0	1.100	-0.695	-0.428	-0.427	-155.2312
16	CASSCF(6, 6)/DMCP-SR1/PCM (water)	1	2.466	2.372	2.370	90±0.02	0.842	-0.550	-0.435	-0.436	-155.1887
17	CASSCF(10, 3)/DMCP-SR1 (water)	3	2.430	2.391	2.469	90.001	0.864	-0.515	-0.462	-0.454	-155.2026
18	UHF/DeD-TZVP	3	2.371	2.413	2.413	90	2.136	-0.676	-0.666	-0.606	-284.71946
19	RHF/DeD-TZVP	1	2.457	2.356	2.355	90	2.136	-0.725	-0.672	-0.672	-284.71273
20	ROHF/DeD-TZVP	3	2.370	2.411	2.411	90	2.151	-0.679	-0.658	-0.608	-284.718695
21	CASSCF(10, 3)/DeD-TZVP	3	2.367	2.411	2.411	90	2.151	-0.679	-0.658	-0.608	-284.718696

	Metrolist	M	ROsc(1), Å	ROsc(2), Å	ROsc(3), Å	$\angle Cl(2)Osc(3)$	qos	qe(1)	qe(2)	qe(3)	E ₀ , Xapppm
					Packer v Firefly						
22	UHF/ SBKJC	3	2.463	2.450	2.449	90±0.02	-0.110	-0.333	-0.306	-0.306	-178.7606
23	RHF/ SBKJC	1	2.496	2.414	2.414	90±0.002	-0.174	-0.401	-0.256	-0.256	-178.6906
24	ROHF/ SBKJC	3	2.428	2.460	2.460	90±0.02	-0.123	-0.275	-0.332	-0.332	-178.7546
25	ROHF/ SBKJC	5	2.728	2.433	2.433	90±0.015	0.197	-0.573	-0.262	-0.263	-178.7465
26	CASSCF(10, 8)/ SBKJC	3	2.429	2.461	2.46	90±0.01	-0.114	-0.276	-0.333	-0.333	-178.7594
27	UHF/ SBKJC/PCM (water)	3	2.399	2.428	2.422	90±0.4	-0.352	-0.231	-0.298	-0.292	-179.0280
28	RHF/ SBKJC/PCM (water)	1	2.414	2.405	2.406	90±0.35	-0.396	-0.276	-0.264	-0.262	-178.9650
29	ROHF/ SBKJC/PCM (water)	3	2.394	2.425	2.420	90±0.01	-0.366	-0.228	-0.297	-0.292	-179.0225
30	ROHF/ SBKJC/PCM (water)	5	2.653	2.411	2.401	90±0.1	-0.019	-0.544	-0.218	-0.228	-179.0106
31	CASSCF(10, 8)/ SBKJC/PCM (water)	3	2.396	2.426	2.421	90±0.01	0.357	-0.230	-0.298	-0.294	-179.0272

Табл. П2.2. Энергии и орбитальные заселенности $Os^I Cl_6^{2-}$, полученные в газфазных расчетах CASSCF(10,8)/MCP-SR1 (пакет GAMESS-US). Симметрия орбиталей соответствует неприводимым представлениям группы D_{3h} .

Состо- яние	Энергия, эВ	Энергия перехода $1 \rightarrow i$, эВ (нм)	Заселенности орбиталей											
			НОМО-4 A_g	НОМО-3 B_u	НОМО-2 B_g	НОМО-1 B_g	НОМО A_g	LUMO A_g	LUMO+1 A_g	LUMO+2 A_g	LUMO+3 A_g	LUMO+4 B_u		
T1	-4218.05	0	1.512	1.928	0.97	0.97	1.930	0.039	0	0	0	0		
Q1	-4216.38	1.68 (737)	1.516	1.943	0.971	0.971	0.998	0.872	0.1	0	0	0		
S0	-4215.32	2.74 (483)	-	-	2	2	2	0	0	0	-	-		
T2	-4214.95	3.10 (359)	1.877	1.919	0.959	0.959	0.983	0.897	0.081	0	0	0		
T3	-4214.19	3.87 (321)	1.507	1.942	1.5	0.442	0.998	0.922	0.056	0	0	0		
T4	-4214.11	3.95 (314)	1.894	1.926	0.965	0.96	0.991	0.877	0.089	0	0	0		
Q2	-4214.05	4.01 (310)	1.83	1.9	0.95	0.95	0.973	0.151	0.791	0.023	0.032	0		
T5	-4214.03	4.03 (367)	1.505	1.934	0.967	0.967	0.985	0.902	0.677	0	0	0		
T6	-4213.20	4.86 (255)	1.822	1.923	0.524	1.523	0.977	0.601	0.306	0.009	0.008	0		
T7	-4212.45	5.61 (221)	1.848	1.899	0.954	0.954	0.978	0.1	0.837	0.025	0.035	0		
Q3	-4211.86	6.21 (200)	1	1.908	0.96	0.96	1.892	0.93	0.618	0	0	0.012		
T8	-4211.77	6.29 (197)	1.856	1.903	0.959	0.959	0.982	0.134	0.819	0.024	0.033	0		
T9	-4211.76	6.30 (197)	1.241	1.864	1.394	1.717	1.018	0.15	0.238	0.005	0.007	0		
S1	-4197.10	20.96 (59)	-	-	0	1.986	1.986	1.979	0	0.006	-	-		

Табл. П2.3. Энергии и орбитальные заселенности $Os^4Cl_6^{2-}$ полученные в газофазных расчетах SBKJCS (пакет FireFly).

Сое- дине- ние	Энер- гия, эВ	Энергия перехода 1→1, эВ (nm)	ХЛАС- QDPT2	Энергия перехода 1→1, эВ (nm) ХЛАС-QDPT2	f	Заселенности орбиталей									
						НОМО-4	НОМО-3	НОМО-2	НОМО-1	НОМО	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	LUMO+3	LUMO+4
T1	-864.16	0	-4874.66	0	0	2	2	1.96	1.00	1.00	0.03	0.01	0	0	0
T2	-864.13	0.01 (40000)	-4874.59	0.01 (41133)	2.57E-09	2	2	1.98	1.00	1.00	0.01	0.01	0	0	0
T3	-864.13	0.01 (36471)	-4874.57	0.01 (41588)	1.87E-09	2	2	1.98	1.00	1.00	0.01	0.01	0	0	0
Q1	-863.37	0.80 (1558)	-4873.33	1.33 (3942)	-	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0
Q2	-863.19	0.98 (1268)	-4873.16	1.30 (3877)	-	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0
T4	-861.81	2.15 (527)	-4871.89	2.77 (447)	3.30E-08	2	2	1.03	1.00	1.00	0.06	0.01	0	0	0
T5	-861.68	2.49 (499)	-4871.62	3.04 (408)	4.40E-09	2	2	1.00	1.00	0.99	0.16	0.14	0	0	0
T6	-861.44	2.72 (456)	-4871.41	3.47 (382)	4.26E-08	2	2	1.75	0.96	0.94	0.29	0.04	0	0	0
T7	-861.44	2.72 (455)	-4871.40	3.25 (381)	1.70E-08	2	2	1.71	0.96	0.94	0.33	0.07	0	0	0
T8	-861.39	2.78 (447)	-4871.34	3.17 (377)	1.71E-09	2	2	1.79	0.99	0.99	0.21	0.02	0	0	0
T9	-861.36	2.80 (442)	-4871.27	3.39 (366)	3.23E-08	2	2	1.78	0.99	0.99	0.22	0.02	0	0	0
T10	-861.28	2.857 (430)	-4871.21	3.43 (359)	1.69E-07	2	2	1.6	1.01	0.81	0.39	0.13	0	0	0
T11	-861.28	2.888 (429)	-4871.20	3.46 (358)	3.17E-07	2	2	1.61	1.01	0.89	0.37	0.11	0	0	0
T12	-861.21	2.95 (420)	-4871.13	3.53 (351)	5.49E-09	2	2	1.14	1	0.86	0.14	0.26	0	0	0
T13	-861.17	2.99 (415)	-4871.10	3.56 (348)	2.44E-08	2	2	1.0	0.99	0.98	0.16	0.26	0	0	0
T14	-860.97	3.19 (388)	-4870.93	3.73 (312)	8.73E-09	2	2	1.07	0.99	0.92	0.12	0.25	0	0	0
T15	-860.93	3.24 (383)	-4870.82	3.84 (313)	4.35E-08	2	2	1.01	1.00	0.98	0.13	0.15	0	0	0
T16	-860.01	4.15 (299)	-4870.36	4.30 (238)	3.58E-08	2	1.99	1.78	1.96	0.92	0.22	0.12	0	0	0
I17	-859.99	4.17 (297)	-4870.32	4.34 (230)	1.99E-06	2	2	1.8	0.96	0.93	0.19	0.12	0	0	0
Q3	-859.91	4.25 (292)	-4869.59	5.075 (244.3)	-	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0
Q4	-859.89	4.27 (290)	-4869.58	5.078 (244.2)	-	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0
T18	-859.88	4.28 (289.5)	-4870.25	4.41 (231)	4.04E-08	2	2	1.04	0.95	0.87	0.12	0.31	0	0	0
T19	-	-	-4869.94	4.7137 (263)	1.54E-07	2	2	1.02	0.97	0.94	0.12	0.25	0	0	0
T20	-	-	-4869.60	5.0605 (245)	6.22E-09	2	2	1.63	0.99	0.90	0.33	0.14	0	0	0
T21	-	-	-4869.59	5.0638 (245)	4.67E-09	2	2	1.63	0.99	0.90	0.33	0.14	0	0	0
T22	-	-	-4868.37	5.7865 (214)	1.11E-06	2	2	1.69	1.01	0.99	0.28	0.04	0	0	0

Табл. П2.4. Энергии и орбитальные заселенности $Os^{IV}Cl_6^{2-}$, полученные в расчетах CASSCF(10,8)/MCP-SR1/PCM в воде (пакет GAMESS-US).

Сост-е	Энергия, эВ	Энергия перехода $1 \rightarrow 1$, эВ (au)	Заселенности орбиталей											
			НСМО-1 A	НСМО-1 A	НОМО-2 A	НОМО-1 A	НОМО A	ЛУМО A	ЛУМО+1 A	ЛУМО+2 A	ЛУМО+3 A	ЛУМО+4 A		
T1	-4225.46	0	1.91	1.93	0.97	0.97	1.94	0.04	0	0	0	0		
T2	-4225.15	0.31 (4013)	1.88	1.93	1.94	0.97	1	0.04	0	0	0	0		
T3	-4225.13	0.34 (3702)	1.89	1.93	0.97	1.94	1	0.04	0	0	0	0		
Q1	-4223.67	1.79 (692)	1.92	1.94	0.97	0.97	1	0.88	0.1	0	0	0		
S0	-4222.90	2.56 (484)	-	-	1.99	2	2	0	0	0.01	-	-		
F4	-4222.27	3.20 (388)	1.87	1.92	0.96	0.96	0.98	0.9	0.03	0	0	0		
T3	-4221.501	3.96 (313)	1.89	1.92	1.28	0.64	0.99	0.9	0.07	0	0	0		
T6	-4221.497	3.97 (312.7)	1.89	1.91	1.18	0.74	0.97	0.88	0.03	0	0	0		
T7	-4221.46	4.00 (309)	1.89	1.93	1.46	0.97	0.51	0.9	0.03	0	0	0		
T8	-4221.42	4.05 (306)	1.89	1.92	0.96	0.96	0.99	0.88	0.02	0	0	0		
T9	-4221.33	4.13 (300)	1.9	1.93	0.97	0.97	0.98	0.9	0.07	0	0	0		
T10	-4221.23	4.23 (293)	1.87	0.97	0.98	1.94	1.93	0.08	0	0.01	0.01	0.01		
Q2	-4221.06	4.40 (282)	1.83	1.9	0.95	0.95	0.97	0.14	0.79	0.03	0.04	0		
T11	-4220.78	4.68 (265)	1.87	0.97	1.91	1	1.9	0.1	0	0.01	0	0.01		
T12	-4220.58	4.88 (254)	1.59	1.89	0.96	1.3	1.24	0.61	0.05	0	0	0		
T13	-4220.47	5.00 (249)	1.5	1.92	0.53	1.54	0.68	0.63	0.25	0.01	0.01	0		
Q3	-4220.35	5.12 (242.2)	1.9	0.95	0.95	0.95	1.9	0.92	0.01	0	0.01	0		
T14	-4220.33	5.13 (241.7)	1.86	0.97	1.8	1.8	1.13	0.22	0	0	0	0		
T15	-4220.30	5.17 (240)	1.69	1.9	0.8	0.97	1.56	0.66	0.02	0	0	0		
Q3	-4220.01	5.46 (227.3)	1.87	0.95	1.9	0.95	0.98	0.93	0	0	0.02	0		
Q4	-4219.99	5.47 (226.8)	1.86	0.94	0.94	1.89	0.97	0.89	0.05	0	0	0		
T16	-4219.91	5.56 (223)	1.31	1.86	0.98	1.55	1.62	0.3	0.07	0.01	0.01	0		
T17	-4219.62	5.84 (212)	1.86	0.94	1.06	1.06	1.78	0.63	0.02	0	0.01	0		
T18	-4219.48	5.99 (207)	1.85	1.9	0.95	0.95	0.98	0.1	0.83	0.03	0.04	0		
T19	-4219.44	6.03 (206)	1.23	1.84	1.57	1.01	1.72	0.27	0.04	0.01	0	0		
T20	-4219.38	6.08 (204)	1.85	0.95	0.97	1.89	0.99	0.87	0.05	0	0	0		
T21	-4219.33	6.135 (202)	1.88	0.96	1.92	0.96	0.99	0.95	0.01	0	0.01	0		
Q5	-4219.18	6.28 (197)	1	1.91	0.96	0.96	1.89	0.93	0.02	0	0.01	0		
T22	-4219.09	6.37 (195)	1.06	1.84	1.7	1.76	1.05	0.17	0.05	0	0	0		
Q6	-4218.91	6.33 (189)	0.99	1.94	0.97	1.95	0.97	0.9	0.03	0	0	0.01		
Q7	-4218.86	6.60 (188)	0.93	1.93	1.94	0.97	0.97	0.95	0.01	0	0	0.01		
T23	-4218.79	6.68 (186)	1.83	1.89	0.95	0.95	0.98	0.13	0.81	0.03	0.04	0		
T24	-4218.71	6.75 (184)	1.86	1.89	0.25	0.95	1.67	0.16	0.75	0.02	0.04	0		
S1	-4217.04	8.42 (147)	-	-	1.21	1.99	1.77	0.62	0.35	0.03	-	-		

Табл. П2.5. Энергии в орбитальные заселенности $Os^+Cl_6^{3-}$, полученные в расчетах SERS в воде (кажет Erefly).

Сое- то- ние	Энергия зв	Энергия перехода 1- ω_1 зв (me)	ХКС- QDPT1	Энергия перехода ХКС-QDPT2 T1-T1, зв (me)	f	Заселенности орбиталей									
						HOAO-4	HOAO-3	HOAO-2	HOAO-1	HOAO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	LUMO+3	LUMO+4
T1	-4871,59	0	-4881,54	0	-	2	2	1,97	1,00	1,00	0,01	0,01	0	0	0
T2	-4871,17	0,22 (5936)	-4881,53	0,02 (63000)	4,91E-12	2	2	1,98	1,00	1,00	0,01	0,01	0	0	0
T3	-4871,16	0,23 (5191)	-4881,40	0,14 (8557)	6,51E-10	2	2	1,98	1,00	1,00	0,01	0	0	0	0
Q1	-4870,10	1,79 (961)	-4879,99	1,56 (795)	-	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0
Q2	-4869,91	1,68 (738)	-4879,88	1,66 (745)	-	2	1,99	1	1	1	1	0	0	0	0
T4	-4868,63	2,96 (419)	-4878,74	2,80 (443)	9,90E-9	2	2	1,00	1,00	1,00	0,95	0,05	0	0	0
T5	-4868,18	3,21 (186)	-4878,62	2,93 (423)	1,30E-8	2	2	1,01	1,00	0,99	0,76	0,24	0	0	0
T6	-4868,11	3,28 (178)	-4878,58	2,97 (418)	6,71E-8	1,99	1,99	1,11	1,0	0,9	0,76	0,24	0	0	0
T7	-4868,16	3,33 (176)	-4878,56	2,99 (415)	8,03E-8	1,99	1,99	1,22	1,05	0,74	0,60	0,40	0	0	0
T8	-4868,15	3,34 (171)	-4878,52	3,03 (409)	7,49E-9	2	1,99	1,42	0,86	0,83	0,73	0,17	0	0	0
T9	-4868,11	3,48 (156)	-4878,48	3,07 (404)	8,92E-10	2	1,99	1,44	0,99	0,90	0,58	0,10	0	0	0
T0	-4868,01	3,58 (146)	-4878,38	3,16 (392)	7,55E-8	1,99	1,99	1,01	1,00	0,98	0,73	0,28	0	0	0
T1.1	-4868,00	3,59 (145)	-4878,34	3,20 (388)	6,83E-9	2	1,99	1,42	1,00	0,89	0,59	0,12	0	0	0
T2.2	-4867,98	3,60 (144)	-4878,32	3,23 (384)	1,63E-8	1,99	1,99	1,24	1,01	0,76	0,76	0,23	0	0	0
T3.3	-4867,96	3,63 (142)	-4878,3	3,24 (382)	8,55E-9	2	1,99	1,28	1,01	0,73	0,70	0,19	0	0	0
T4.4	-4867,69	4,74 (162)	-4878,22	3,32 (373)	5,51E-8	1,99	1,99	1,04	0,99	0,98	0,73	0,28	0	0	0
T5.5	-4867,53	4,06 (105)	-4877,96	3,59 (345)	6,08E-9	2	2	1,02	0,99	0,98	0,98	0,03	0	0	0
Q8	-4866,45	4,74 (261)	-4877,06	4,48 (277)	-	1,99	1,91	1,01	1,00	1,00	1,00	0,08	0	0	0
T6.6	-4866,44	4,75 (261,6)	-4877,67	3,87 (320)	1,68E-7	1,99	1,99	1,17	1,93	0,84	0,70	0,38	0	0	0
T7.7	-4866,77	4,82 (257)	-4877,53	4,02 (308)	9,40E-8	1,99	1,99	1,17	0,98	0,83	0,78	0,27	0	0	0
T8.8	-4866,66	4,93 (252)	-4878,04	4,61 (289)	9,90E-9	1,99	1,99	1,34	0,87	0,85	0,68	0,27	0	0	0
Q4	-4866,57	5,02 (247)	-4877,04	4,5 (276)	-	1,99	1,91	1,01	1,00	1,00	1,00	0,07	0	0	0
T9.9	-	-	-4876,89	4,66 (266)	1,64E-9	1,99	1,99	1,35	0,92	0,86	0,68	0,20	0	0	0
T0.0	-	-	-4876,81	4,73 (262)	3,64E-10	2	1,99	1,47	0,96	0,86	0,52	0,20	0	0	0
T1.1	-	-	-4876,52	3,03 (247)	6,40E-9	1,99	1,99	1,33	0,97	0,90	0,67	0,15	0	0	0
T2.2	-	-	-4875,78	5,76 (215)	1,71E-9	1,99	1,96	1,60	1,01	0,99	0,39	0,05	0	0	0

Табл. П2.6а. Геометрия и электронная структура комплекса OsCl_5^- (конформация Planar, Рис. П2.2а) согласно расчетам (пакет GAMESS-US). Мультиплетность M , длины связей $\text{RoSc}(1)$, $\text{RoSc}(2)$; углы между связями $\angle \text{Cl}(1)\text{OsCl}$, $\angle \text{Cl}(3)\text{OsCl}(4)$, $\angle \text{Cl}(4)\text{OsCl}(5)$, $\angle \text{Cl}(5)\text{OsCl}(3)$; заряды атомов q_{Os} , $q_{\text{Cl}(1)}$, $q_{\text{Cl}(2)}$, $q_{\text{Cl}(3)}$, $q_{\text{Cl}(4)}$, $q_{\text{Cl}(5)}$; полная энергия E_0 .

Справка Planar										
	Method	M	ROCI(1), Å	ROCI(3), Å	LCI(1)OCI	LCI(3)OCI(3)	q _{Os}	q _{Cl(1)} q _{Cl(2)}	q _{Cl(3)} q _{Cl(4)} q _{Cl(5)}	E ₀ , Хартри
Газовая фаза										
1	UHF/INCP-SRI	3	2.379	2.340 2.417 2.340	90 89.831 89.831	120	0.870	-0.402	-0.316 -0.316 -0.434	-140.0751
2	RHF/INCP-SRI	1	2.431	2.248	90	120	0.801	-0.486	-0.276	-140.04997
3	ROHF/INCP-SRI	3	2.385	2.307 2.307 2.395	90.309 89.691 90.000	120	0.866	-0.416	-0.307 -0.308 -0.419	-140.0665
4	ROHF/INCP-SRI	5	2.342	2.434	90	120	-0.368	-0.032	-0.121 -0.121 -0.126	-140.1672
5	CASSCF(6,6)/INCP-SRI	1	2.429	2.249	90	120	0.776	-0.461	-0.285	-140.0655
6	CASSCF(6,6)/INCP-SRI	3	2.397	2.339 2.339 2.391	89.453 93.235 89.449	99.775 99.802 160.423	0.831	-0.271	-0.385 -0.385 -0.405	-140.0965
7	CASSCF(6,6)/INCP-SRI	5								
Вода										
8	UHF/INCP-SRI/PCM(water)	3	2.386 2.377	2.328 2.428 2.328	89.681 89.681 90.000	120	0.855	-0.423 -0.416	-0.281 -0.281 -0.454	-140.1461
9	RHF/INCP-SRI/PCM(water)	1	2.436	2.242	90.001 90.031 89.874	110.192 120.192 119.615	0.797	-0.514	-0.255 -0.255 -0.255	-140.1250
10	ROHF/INCP-SRI/PCM(water)	3	2.383 2.387	2.396 2.299 2.299	90.292 90.006 90	120	0.856	-0.427	-0.287 -0.287 -0.424	-140.1377

11	ROH/ MCP-SR/PCM (BOH)	5	2.342 2.333	2.435 2.430 2.430	90	120	0.973	-0.341 -0.335	-0.435 -0.431	-140.1766
12	CASSCF(8,10)/ MCP-SR/PCM (BOH)	1	-	-	-	-	-	-	-	-
13	CASSCF(8,10)/ MCP-SR/PCM (BOH)	3	2.397	2.351 2.315 2.303	88.773 90.225 90.743	112.840 103.567 113.594	0.851	-0.427 -0.427	-0.311 -0.373 -0.313	-140.1553
14	CASSCF(8,10)/ MCP-SR/PCM (BOH)	5								

Табл. П2.6а. Геометрия и электронная структура комплекса OsCl_5^- (конформация Axial, Рис. П2.2b) согласно расчетам (пакет GAMESS-US). Мультиплетность M, длины связей $\text{R}(\text{OsCl}(1))$, $\text{R}(\text{OsCl}(2))$; углы между связями $\angle \text{Cl}(1)\text{OsCl}$, $\angle \text{Cl}(3)\text{OsCl}(4)$, $\angle \text{Cl}(4)\text{OsCl}(5)$, $\angle \text{Cl}(5)\text{OsCl}(3)$; заряды атомов Os, Cl(1), Cl(2), Cl(3), Cl(4), Cl(5); полная энергия E_0 .

Структура Axial													
	Metal	M	ROCI(1), Å	ROCI(2), Å	ROCI(3), Å	∠Cl(1)OCI	∠Cl(2)OCI(3)	∠Cl(2)OCI(3)°	ρ _{Os}	q _{Cl(1)}	q _{Cl(2)}	q _{Cl(3)}	E ₀ Хартри
Газовая фаза													
1	UHF/DMCP-SRI	3	5.306	2.418	2.372	89.526 89.776 90.380	90.001	89.998	0.000	0.901	-0.456	-0.456	-1401022
2	RHF/DMCP-SRI	1	2.333	2.346	2.346	93.712 95.804 99.872	89.760	120	0.827	-0.312	-0.375	-0.379	-1400302
3	ROHF/DMCP-SRI	3	2.289	2.393	2.338	98.938 99.718	89.481	89.47	0.872	-0.230	-0.425	-0.377	-1400848
4	ROHF/DMCP-SRI	5	2.502	2.366	2.348	98.938 99.718	88.497	88.497	0.998	0.501	0.373	0.375	1401094
5	CASSCF((6,6))/DMCP-SRI	1	2.333	2.346	2.346	93.746 93.693	89.767	89.77	0.827	-0.312	-0.375	-0.379	-1400303
6	CASSCF(6,6)/DMCP-SRI	3	2.289	2.393	2.338	99.981 93.005 99.937 93.000	89.473 89.491	89.481 89.473	0.872	-0.260	-0.429	-0.377	-1400848
7	CASSCF(6,6)/DMCP-SRI	5	2.502	2.366	2.348	99.499 99.173	88.490	88.499	0.988	-0.501	-0.374	-0.375	-1401094
Вода													
8	UHF/DMCP-SRI/PCM (вода)	3	2.369	2.399 2.368	2.419	90.161 92.193 90.161	90.552	89.445	1.017	-0.212	-0.478 -0.432	-0.416	-1401822
9	RHF/DMCP-SRI/PCM (вода)	1	2.358	2.365	2.370	89.478 91.527 89.885 89.887	88.825 91.180	91.181 88.819	0.976	-0.376	-0.401	-0.398	-1401184
10	ROHF/DMCP-SRI/PCM (вода)	3	2.295	2.392	2.345	92.337 100.822 94.482 100.211	89.466 88.653	89.334 90.080	0.956	-0.231	-0.383 -0.390	-0.445 -0.456	-1401670

11	ROHF/DGCP- SRI/PCM(boat)	5	2.541	2.363 2.359	2.379 2.377	96.626 100.435 95.018 101.677	88.744 88.673	89.190 88.934	1.090	-0.551	-0.390	-0.376	-140.1893
12	CAS/CF(6,6)/DGCP- SRI/PCM(boat)	3	2.299	2.354 2.345	2.469 2.383	100.232 92.346 100.898 94.543	89.298 90.086	89.432 88.661	0.964	-0.289	-0.390	-0.446 -0.457	-140.1707
13	CAS/CF(6,6)/DGCP- SRI/PCM(boat)	5	2.542	2.377 2.379	2.363 2.360	100.416 95.170 101.666 96.526	89.174 88.951	88.726 88.676	1.096	-0.259	-0.374	-0.389	-140.1893

Табл. П2.7. Геометрия и электронная структура комплекса OsCl_5^- (конформация Axial, Рис. П2.2b) согласно расчетам FreqT₀.
Мультиплетность M; длины связей RosCl(1), RosCl(2), RosCl(3); углы между связями
 $\angle \text{Cl}(1)\text{OsCl}$, $\angle \text{Cl}(2)\text{OsCl}(3)$, $\angle \text{Cl}(4)\text{OsCl}(3)$, $\angle \text{Cl}(2)\text{OsCl}(3)$; заряды атомов Os, Cl(1), Cl(2), Cl(3), Cl(4); полная энергия E₀.

Метод	M	RosCl(1), Å	RosCl(2), Å	RosCl(3), Å	$\angle \text{Cl}(1)\text{OsCl}$	$\angle \text{Cl}(2)\text{OsCl}(3)$	$\angle \text{Cl}(3)\text{OsCl}(3)$	q _{Os}	q _{Cl(1)}	q _{Cl(2)}	q _{Cl(3)}	E ₀ , Хартри
I. Числовая физика												
1	ROHF/DMCP-SR1	3	2.301	2.399	2.399	99.071 99.061 99.072 99.082	88.548 88.571	88.583 88.574	-0.133	-0.018	-0.212	-164.0361
2	ROHF/DMCP-SR1	5	2.505	2.400	2.400	99.544 99.309 99.049 99.430	88.449 88.449	88.430 88.432	0.061	-0.143	-0.170	-164.0725
3	CASSCF(10,8)/DMCP-SR1	3	2.394	2.414	2.414	94.854 94.856 94.841	89.817 89.817	89.371 89.354	-0.071	-0.014	-0.229	-164.1052
4	CASSCF(10,8)/DMCP-SR1	5	2.509	2.410	2.414	98.355 101.040 98.397 101.003	88.408 88.411	88.416 88.382	0.097	-0.157	-0.177	-164.1040
Возра												
5	ROHF/DMCP-SR1	3	2.320	2.393	2.393	91.485 92.676 91.266 91.317	89.576 90.271	90.361 89.599	0.066	-0.021	-0.262	-164.1325
6	ROHF/DMCP-SR1	5	2.596	2.390	2.393	94.548 92.602 93.423 92.670	88.991 90.710	90.698 88.870	0.300	-0.473	-0.204	-164.1628
7	CASSCF(10,8)/DMCP-SR1	3	2.397	2.425 2.420	2.390 2.392	89.027 89.958 90.317 91.620	89.931 90.090	90.129 89.852	0.093	-0.034	-0.301 -0.290	-164.1988
8	CASSCF(10,8)/DMCP-SR1	5	2.524	2.392	2.396	90.443 91.323 91.671	90.186 89.830	89.664 90.276	0.334	-0.506	-0.201 -0.203	-164.1937

Табл. П2.8. Энергии и орбитальные заселенности комплекса $Os^{IV}Cl_5^-$ ($M = 3$) по результатам расчетов SBKJG (газовая фаза, пакет FireFly).

Сос- тоя- ние	Энергия эВ	Энергия перехода 1→i, эВ (nm)	ХМС- QDPT2	ХМС- энергия перехода 1→i, эВ (nm)	f	Заселенность орбиталей											
						HOMO-4				HOMO-3				HOMO-2			
						А	А	А	А	А	А	А	А	А	А	А	А
T1	-4465.532	0	-4472.52	0		1.97	1.96	1.92	1.00	1.00	0.1	0.04	0.01	0	0	0	
T2	-4465.394	0.13 (895)	-4472.91	0.01 (184)	6.07E-11	1.97	1.96	1.92	1.00	1.00	0.88	0.04	0.01	0	0	0	
T3	-4465.186	0.34 (358)	-4472.69	0.22 (539)	1.30E-5	1.97	1.96	1.92	1.00	1.00	0.49	0.01	0.01	0	0	0	
Q1	-4464.033	1.09 (827)	-4471.99	0.92 (134)	1.1E-3	1.99	1.96	1.01	1.00	1.00	1.40	0.04	0	0	0	0	
Q2	-4463.398	2.13 (580)	-4471.33	1.58 (780)	6.64E-5	1.98	1.96	1.60	1.00	0.99	0.41	0.05	0.01	0	0	0	
T4	-4462.87	2.66 (465)	-4471.11	1.60 (770)	2.13E-7	1.99	1.96	1.54	1.0	0.99	0.46	0.05	0.01	0	0	0	
T5	-4461.999	3.53 (350)	-4471.11	1.61 (788)	8.13E-4	1.98	1.96	1.01	1.00	0.99	0.48	0.07	0	0	0	0	
T6	-4461.96	3.57 (347)	-4471.27	1.65 (730)	8.31E-4	1.98	1.96	1.00	1.00	1.00	0.39	0.05	0	0	0	0	
T7	-4461.856	3.67 (337)	-4471.26	1.66 (746)	3.46E-4	1.99	1.96	1.01	1.00	0.99	0.49	0.05	0	0	0	0	
T8	-4461.851	3.68 (356)	-4470.63	2.29 (541)	2.40E-4	1.96	1.88	1.44	1.12	0.99	0.50	0.06	0.01	0	0	0	
T9	-4461.876	3.70 (344)	-4470.58	2.33 (530)	1.14E-3	1.96	1.01	1.00	0.99	0.93	0.13	0	0	0	0	0	
T10	-4461.566	3.96 (312)	-4470.48	2.44 (588)	2.72E-8	1.96	1.96	1.35	1.14	1.00	0.47	0.16	0.47	0.1	0	0	
T11	-4461.506	4.02 (308)	-4470.68	2.83 (490)	4.35E-6	1.96	1.93	1.75	0.95	0.92	0.34	0.14	0	0	0	0	
T12	-4461.48	4.05 (306)	-4470.02	2.90 (477)	8.39E-3	1.96	1.92	1.69	0.96	0.93	0.39	0.14	0	0	0	0	
T13	-4461.422	4.10 (301)	-4469.94	2.98 (46)	1.43E-3	1.99	1.91	1.00	1.00	1.00	1.40	0.16	0	0	0	0	
Q3	-4461.378	4.15 (298)	-4469.55	3.37 (367)	2.27E-6	1.99	1.89	1.77	1.03	0.96	0.23	0.12	0.01	0	0	0	
Q4	-4461.255	4.27 (289)	-4469.54	3.37 (367)	1.02E-7	1.99	1.91	1.78	1.02	0.97	0.19	0.12	0.01	0	0	0	
Q5	-4461.147	4.38 (283)	-4469.31	3.60 (343)	1.27E-3	1.99	1.91	1.00	1.00	0.99	0.48	0.11	0	0	0	0	
T14	-4461.124	4.40 (281)	-4469.29	3.62 (341)	7.92E-4	1.98	1.91	1.01	1.00	1.00	0.48	0.16	0	0	0	0	
T15	-4460.967	4.56 (271)	-4469.21	3.70 (334)	2.59E-3	1.98	1.89	1.01	1.01	0.96	0.43	0.21	0	0	0	0	
T16	-4460.956	4.57 (270)	-4469.13	3.79 (327)	9.94E-3	1.96	1.86	1.64	1.05	1.00	0.41	0.06	0.01	0	0	0	
T17	-4460.885	4.64 (266)	-4468.65	4.26 (290)	4.80E-3	1.98	1.94	1.94	1.02	1.01	0.43	0.03	0.01	0.01	0.01	0	

Табл. П2.9. Энергии и орбитальные заселенности комплекса $O_5^IVCl_5$ ($M = 5$) по результатам расчетов СВКЛС (газовая фаза, пакет Firefly).
 Квантовые и сетчатые состояния обозначены как Q и Sp.

Состояние	Энергия, эВ	Энергия перехода $1 \rightarrow 1$, эВ (нм)	ХМС- QDPT2	ХМС- QDPT2 энергия перехода $1 \rightarrow 1$, эВ (нм)	f	Заселенности орбиталей											
						10МО-1	10МО-3	10МО-2	10МО-1	10МО	11МО	12МО	13МО	14МО	15МО	16МО	17МО
Q1	-465.5	0	-4475.03	0		1.96	1.95	1.03	1.01	1.30	0.99	0.06	2.01	0	0	0	0
Q2	-4461.89	3.60 (343)	-4472.49	2.54 (487)	5.02E-4	1.96	1.85	1.09	1.00	1.30	0.92	0.17	2.01	0	0	0	0
Q3	-4461.813	3.68 (346)	-4472.16	2.56 (432)	3.87E-4	1.93	1.81	1.16	1.01	0.99	0.85	0.25	0	0	0	0	0
Q4	-4460.853	4.64 (266)	-4471.03	4.00 (309)	1.73E-4	1.98	1.78	1.01	1.00	1.30	1.00	0.23	0	0	0	0	0
Q5	-4460.72	4.77 (259)	-4470.33	4.80 (257)	2.90E-3	1.97	1.96	1.01	1.01	1.30	0.98	0.07	0	0	0	0	0
Q6	-4459.826	5.67 (218)	-4470.18	4.85 (255)	3.37E-3	1.97	1.96	1.01	1.01	1.30	0.97	0.07	0	0	0	0	0
Q7	-4459.771	5.72 (216)	-4469.01	6.02 (205)	5.60E-4	1.98	1.96	1.02	1.00	1.30	0.98	0.05	2.01	0	0	0	0
Q8	-4459.495	6.00 (206)	-4468.87	6.16 (201)	1.77E-3	1.67	1.64	1.34	1.27	1.30	1.00	0.07	2.01	0	0	0	0
Sp1	-4459.461	6.03 (205)	-4468.68	6.15 (195)	4.08E-4	1.99	1.98	1.00	1.00	1.30	1.00	0.02	2.01	0	0	0	0
Sp2	-4459.455	6.04 (205)	-4468.58	6.45 (192)	9.44E-4	1.65	1.62	1.34	1.32	1.31	1.00	0.05	2.01	0	0	0	0
Q9	-4459.13	6.36 (194)	-4468.55	6.47 (191)	1.50E-3	1.98	1.92	1.03	1.01	1.30	0.99	0.06	2.01	0	0	0	0
Q10	-4450.003	6.40 (190)	-4468.15	6.48 (180)	1.97E-3	1.98	1.94	1.00	1.00	1.30	1.00	0.08	0	0	0	0	0
Q11	-4458.674	6.82 (181)	-4467.63	7.40 (167)	3.07E-3	1.98	1.91	1.01	1.01	1.30	1.00	0.08	0	0	0	0	0
Q12	-4458.472	7.02 (176)	-4467.50	7.73 (160)	7.17E-3	1.87	1.80	1.13	1.13	1.30	0.98	0.08	2.01	0	0	0	0
Q13	-4458.078	7.42 (167)	-4467.28	7.75 (159)	7.78E-4	1.94	1.31	1.05	1.00	1.30	1.00	0.69	0	0	0	0	0
Q14	-4458.014	7.48 (165)	-4467.12	7.91 (156)	4.00E-3	1.73	1.69	1.27	1.25	1.30	0.98	0.08	0	0	0	0	0
Q15	-4457.484	8.01 (154)	-4467.06	7.97 (155)	1.31E-3	1.73	1.68	1.26	1.25	1.30	0.99	0.07	0	0	0	0	0
Q16	-4457.427	8.07 (153)	-4466.99	8.04 (154)	4.60E-3	1.99	1.05	1.00	1.00	1.30	1.00	0.95	0	0	0	0	0
Q17	-4457.425	8.07 (153)	-4466.98	8.05 (153)	3.51E-4	1.87	1.82	1.13	1.13	1.30	0.99	0.06	0	0	0	0	0
Q18	-4457.177	8.32 (148)	-4466.76	8.27 (149)	3.43E-3	1.99	1.06	1.04	1.01	1.30	0.99	0.90	0	0	0	0	0
Q19	-4457.145	8.35 (148)	-4466.51	8.52 (145)	1.28E-4	2.00	1.84	1.00	1.00	1.30	0.99	0.16	0	0	0	0	0
Q20	-4457.132	8.36 (148)	-4462.59	12.6 (98)	3.97E-4	1.84	1.62	1.08	1.04	1.32	0.98	0.42	0	0	0	0	0

Табл. П2.10. Энергии и орбитальные заселенности комплекса $Os^{IV}Cl_5$ ($M = 3$) по результатам расчетов SBK/С в воде (пакет FireFly).

Сое- тоб- ние	Энер- гия, эВ	Энергия перехода $1 \rightarrow i$, эВ (нм)	XMC- QDPT2	XMC- энергия перехода $1 \rightarrow i$, эВ (нм)	f	Заселенности орбиталей									
						НОМО-4	НОМО-3	НОМО-2	НОМО-1	НОМО	ЛУМО	ЛУМО+1	ЛУМО+2	ЛУМО+3	ЛУМО+4
						A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
T1	-4468.079	0	-4475.26	0	0	1.97	1.96	1.92	1.60	1.00	0.09	0.04	0.01	0	0
T2	-4465.644	2.43 (569)	-4475.08	0.18 (678)	2.01E-6	1.97	1.96	1.93	1.60	1.00	0.07	0.04	0.01	0	0
T3	-4465.663	2.47 (560)	-4474.94	0.31 (388)	1.39E-5	1.97	1.96	1.93	1.60	1.00	0.09	0.04	0.01	0	0
Q1	-4464.136	3.95 (313)	-4473.57	1.68 (734)	1.36E-3	1.98	1.96	1.02	1.60	1.00	0.97	0.05	0	0	0
T4	-4464.067	3.99 (310)	-4473.11	2.14 (577)	1.12E-4	1.96	1.95	1.38	1.63	0.97	0.65	0.05	0.01	0	0
Q2	-4463.996	4.08 (363)	-4473.04	2.21 (539)	1.13E-3	1.98	1.95	1.24	1.62	0.99	0.76	0.06	0	0	0
T5	-4463.919	4.10 (362)	-4473	2.26 (548)	3.12E-5	1.99	1.96	1.44	1.60	0.99	0.55	0.05	0.01	0	0
T6	-4463.65	4.42 (279)	-4472.97	2.28 (541)	2.11E-4	1.98	1.96	1.03	1.60	0.98	0.97	0.06	0	0	0
T7	-4463.4	4.67 (264)	-4472.96	2.30 (538)	1.19E-3	1.98	1.96	1.02	1.60	0.99	0.97	0.06	0	0	0
Q3	-4463.384	4.68 (264)	-4472.36	2.89 (427)	3.62E-2	1.96	1.82	1.29	1.63	0.95	0.79	0.14	0.01	0	0
T8	-4462.978	5.10 (243)	-4472.31	2.94 (470)	1.62E-3	1.96	1.94	1.46	1.60	0.93	0.58	0.12	0.01	0	0
T9	-4462.814	5.24 (216)	-4472.22	3.03 (408)	1.11E-5	1.97	1.94	1.47	0.98	0.87	0.55	0.21	0.01	0	0
T10	-4462.695	5.38 (210)	-4472.16	3.09 (400)	3.38E-5	1.99	1.92	1.00	1.60	0.99	0.98	0.11	0	0	0
T11	-4462.516	5.54 (213)	-4472.08	3.18 (389)	9.61E-5	1.98	1.88	1.78	1.61	0.89	0.30	0.14	0.01	0	0
T12	-4462.297	5.78 (214)	-4471.85	3.40 (364)	1.31E-4	1.94	1.92	1.90	0.96	0.95	0.18	0.14	0.01	0	0
T13	-4462.212	5.84 (212)	-4471.68	3.57 (346)	1.68E-5	1.98	1.92	1.73	1.61	0.9	0.26	0.19	0.01	0	0
T14	-4462.134	5.95 (208)	-4471.53	3.73 (332)	2.72E-5	1.99	1.92	1.08	1.60	0.98	0.92	0.10	0	0	0
T15	-4462.018	6.04 (265)	-4471.5	2.76 (229)	3.61E-5	1.99	1.92	1.03	1.60	0.99	0.97	0.10	0	0	0
T16	-4461.919	5.10 (203)	-4470.91	4.35 (284)	4.59E-3	1.98	1.81	1.50	1.62	0.96	0.54	0.17	0.01	0	0
T17	-4461.912	5.16 (201)	-4470.88	4.37 (283)	3.58E-3	1.98	1.66	1.64	1.17	1.13	0.75	0.16	0.01	0	0
T18	-4461.741	5.33 (195)	-4470.64	4.62 (268)	2.63E-3	1.97	1.80	1.35	1.79	1.01	0.39	0.18	0.01	0	0
T19	-4461.675	5.40 (193)	-4470.01	5.24 (236)	2.50E-3	1.97	1.67	1.46	1.75	1.16	0.34	0.13	0.01	0	0

Благодарности

Автор искренне благодарен Виктору Федоровичу Плюснину за научное руководство в молодости и постоянные дискуссии и советы.

Критический ум Николая Михайловича Бажина являлся и является мощным фактором развития и контроля качества работы лаборатории фотохимии.

Без технического мастерства Вячеслава Павловича Гривина экспериментальный уровень работы был бы на порядок ниже.

Уроки экспериментального искусства от светлой памяти Валерия Владимировича Королева незабываемы.

Труды Ирины Владимировны Знаковской, Вадима Павловича Чернецова и Светланы Геннадьевны Матвеевой по фотохимии комплексов платины и осмия были самоотверженными.

Автор благодарен Николаю Викторовичу Ткаченко, Хельге Лемметяйнenu и Сергею Васильевичу Чекалину за предоставление доступа к установкам сверхбыстрой кинетической спектроскопии, Ивану Павловичу Позднякову, Алексею Алексеевичу Мельникову, Антону Викторовичу Литке и Александру Викторовичу Коломейцу – за проведение экспериментов на этих машинах.

Автор признателен всем коллегам, в соавторстве с которыми сделана эта работа: Анатолию Борисовичу Венедиктову, Сергею Васильевичу Кореневу, Даниле Борисовичу Васильченко, Андрею Владимировичу Задесенцу, Юрию Владимировичу Иванову, Владимиру Леонидовичу Вязовкину, Илье Марковичу Магину, Игорю Всеволодовичу Хмелинскому, Марине Викторовне Рогозиной, Роману Геннадьевичу Федуну.

Автор благодарит сотрудников лаборатории фотохимии всех времен за помощь в работе и непременную творческую атмосферу.

Особая признательность Ольге Юрьевне Глебовой, Марии Евгеньевне Адаманской и Екатерине Евгеньевне Глебовой за заботу и понимание.

Список литературы

- ¹ Hershel, J. On the Action of Light in Determining the Precipitation of Muriate of Platinum by Lime-Water // *Phil. Mag.* – 1832. – 1. – P. 58-60.
- ² Porter, G. Flash photolysis and spectroscopy. A new method for the study of free-radical reactions // *Proc. Roy. Soc. (London)*. – 1950. – A200. – P. 284-300.
- ³ Balsani, V., Carassiti, V. *Photochemistry of coordination compounds*. - 1970. - London; New York: Acad. Press. - 432 p.
- ⁴ Adamson, A.W., Fleischauer, P.D. (Eds.). *Concepts of inorganic photochemistry*. 1975.- New York etc.: Wiley.- 439 p.
- ⁵ Крюков, А.И., Кучмий, С.Я. Основы фотохимии координационных соединений. - 1990. - Киев: Наукова Думка. - 279 с.
- ⁶ Sykora, J., Sima, J. *Photochemistry of Coordination Compounds*. 1990. – Elsevier. - 225 p.
- ⁷ Шагисултанова, Г.А. *Фотохимия координационных соединений*. Дисс. докт. хим. наук. - Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета. - 1971.- 325 с.
- ⁸ Zewail, A.H. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond. Vol. I*. - Zewail, A.H. - 1994. - World Scientific. - 604 p.
- ⁹ Zewail, A.H. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond. Vol. II*. - - 1994. - World Scientific. - 372 p.
- ¹⁰ Balzani, V. Campagna, S. (Eds.). *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, in: *Top. Curr. Chem.*, V. 280. – 2007. - Springer-Verlag. – Berlin, Heidelberg. - 273 p.
- ¹¹ Balzani, V. Campagna, S. (Eds.). *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, in: *Top. Curr. Chem.*, V. 281. – 2007. - Springer-Verlag. – Berlin, Heidelberg. - 327 p.
- ¹² Гривин, В.П. *Лазерный импульсный фотолит гексахлорплатины(IV) в спиртах: техника, механизм, применение*. - Дисс. канд. физ.-мат. наук.- Новосибирск: ИХКиГ. - 1990.- 171 с.
- ¹³ Плюснин, В.Ф. *Первичные процессы и кинетика реакций в фотохимии галогенидных комплексов переходных металлов*. Дисс. докт. хим. наук. - Новосибирск: ИХКиГ. - 1991.- 353 с.
- ¹⁴ Глебов, Е.М. *Фотохимия хлоридных комплексов Ir(IV) и Os(IV)* .- Дисс. канд. физ.-мат. наук.- Новосибирск: ИХКиГ.- 1998. - 138 с.
- ¹⁵ Macyk, W., Kish, H. Photosensitization of Crystalline and Amorphous Titanium Dioxide by Platinum(IV) Chloride Surface Complexes // *Chem. Eur. J.* – 2001. – 7(9). – P. 1862-1867.
- ¹⁶ Cameron, R.E., Bocarsly, A.B. Photoactivated Oxidation of Alcohols by Oxygen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – 107(21). – P. 6116-6117.
- ¹⁷ Borodko, Yu., Ercius, P., Zhrebetsky, D., Wang, Y., Sun, Y., Somorjai, G. From Single Atoms to Nanocrystals: Photoreduction of $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ in Aqueous and Tetrahydrofuran Solutions of PVP // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. - 117(50). – P. 26667-26674.
- ¹⁸ Tjoa, V., Chua, J., Pramana, S.S., Wei, J., Mhaisalkar, S.G., Mathews, N. Facile Photochemical Synthesis of Graphene-Pt Nanoparticle Composite for Counter Electrode in Dye Sensitized Solar Cell // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. - 4(7). – P. 3447-3452.
- ¹⁹ Bednarski, P.J., Mackay, F.S., Sadler, P.J. Photoactivable Platinum Complexes // *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* – 2007. – 7(1)- P. 75-93.
- ²⁰ Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Sorokin, N.I., Grivin, V.P., Venediktov, A.B., Lemmetyinen, H. Photochemistry of IrCl_6^{2-} Complex in Alcohols // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1995. – 90(1). - P. 31-37.
- ²¹ Глебов, Е.М., Плюснин, В.Ф., Гривин, В.П., Иванов, Ю.В. Фотохимия комплекса OsCl_6^{2-} в воде и метаноле // *Коорд. Хим.* - 1997. – 23(8). - С. 621-626.
- ²² Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Vyazovkin, V.L., Venediktov, A.B. Photochemistry of the IrCl_6^{2-} Complex in Methanol Matrices // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*- 1997. – 107(1-3). - P. 93-99.
- ²³ Глебов, Е.М., Плюснин, В.Ф. Фотохимия комплекса IrCl_6^{2-} в ацетонитриле // *Коорд. Хим.* – 1998. – 24 (7). - С. 542-547.
- ²⁴ Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Grivin, V.P., Ivanov, Yu.V., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Photoreduction of IrCl_6^{2-} Complex in Alcohol Solutions and Its Reaction with Hydroxyalkyl Radicals // *Intern. J. Chem. Kinet* – 1998. – 30(10). - P. 711-720.

- ²⁵ Глебов, Е.М., Плюснин, В.Ф., Вязовкин, В.Л. Фотолиз комплекса IrCl_6^{2-} в замороженной этанольной матрице // *Химия Высоких Энергий*. – 1999. – 33(6). – С. 451-456.
- ²⁶ Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Laser Flash Photolysis of IrCl_6^{2-} in Aqueous Solutions // *Chem. Phys.* – 2000 – 257(1). – P. 79-89.
- ²⁷ Глебов, Е.М., Плюснин, В.Ф., Венедиктов, А.Б., Коренев, С.В. Фотолиз комплекса PtBr_6^{2-} в замороженной метанольной матрице // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2003. – № 6. – С. 1234-1240.
- ²⁸ Znakovskaya, I.V., Sosedova, Yu.A., Glebov, E.M., Grivin, V.P., Plyusnin, V.F. Intermediates formed by laser flash photolysis of PtCl_6^{2-} complex in aqueous solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2005. – 4(11). – P. 897-902.
- ²⁹ Pozdnyakov, I.P., Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Primary Processes in Photophysics and Photochemistry of PtBr_6^{2-} Complex Studied by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. 442(1-3). – P. 78-83.
- ³⁰ Глебов, Е.М., Плюснин, В.Ф., Гривин, В.П., Венедиктов, А.Б., Коренев, С.В. Фотохимия комплекса PtBr_6^{2-} в водных растворах // *Изв. РАН, Сер. Хим.* – 2007. – № 12. – С. 2277-2283.
- ³¹ Litke, A.V., Pozdnyakov, I.P., Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Photophysics of IrCl_6^{2-} Complex in Aqueous Solutions Studied by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – 477(4-6). – P. 304-308.
- ³² Glebov, E.M., Kolomeets, A.V., Pozdnyakov, I.P., Plyusnin, V.F., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Ultrafast Pump-Probe Spectroscopy of IrCl_6^{2-} Complex in Alcohol Solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2011. – 10(10). – P. 1709-1714.
- ³³ Glebov, E.M., Kolomeets, A.V., Pozdnyakov, I.P., Plyusnin, V.F., Grivin, V.P., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Redox Processes in Photochemistry of Pt(IV) Hexahaloid Complexes // *RSC Adv.* 2012. – 2(13). – P. 5768-5778.
- ³⁴ Глебов, Е.М., Коломеец, А.В., Поздняков, И.П., Гривин, В.П., Плюснин, В.Ф., Ткаченко, Н.В., Лемметяйнен, Х. Цепные процессы в фотохимии галогенидных комплексов платины(IV) в водных растворах // *Изв. РАН, Сер. Хим.* 2013. – № 7. – С. 1540-1548.
- ³⁵ Glebov, E.M., Chernetsov, V.P., Grivin, V.P., Plyusnin, V.F., Venediktov, A.B. Photochemistry of $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ complex in aqueous solutions // *Mendeleev Commun.* – 2014. – 24(2). – P. 111-113.
- ³⁶ Glebov, E.M., Pozdnyakov, I.P., Melnikov, A.A., Chekalin, S.V. Photophysical and Photochemical Processes Followed by 320 nm Femtosecond Laser Excitation of IrCl_6^{2-} Complex in Aqueous and Methanol Solutions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2014. – 292(1). – P. 34-41.
- ³⁷ Glebov, E.M., Pozdnyakov, I.P., Plyusnin, V.F., Khmelinskii, I. Primary Reactions in Photochemistry of Hexahalide Complexes of Platinum Group Metals: A Minireview // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2015. – 24. – P. 1-15.
- ³⁸ Поздняков, И.П., Глебов, Е.М., Матвеева, С.Г., Плюснин, В.Ф., Мельников, А.А., Чекалин, С.В. Первичные фотофизические и фотохимические процессы при УФ-возбуждении комплексов PtBr_6^{2-} и PtCl_6^{2-} в воде и метаноле // *Изв. АН, Сер. Хим.* 2015. – № 8. – С. 1784-1795.
- ³⁹ Znakovskaya, I.V., Glebov, E.M. Photochemistry of the PtCl_6^{2-} Complex in Acidic Aqueous Solutions // *Mendeleev Commun.* – 2016. – 26(1). – P. 35-37.
- ⁴⁰ Matveeva, S.G., Pozdnyakov, I.P., Grivin, V.P., Plyusnin, V.F., Mereshchenko, A.S., Melnikov, A.A., Chekalin, S.V., Glebov, E.M. Primary Photochemical Processes for PtCl_6^{2-} Complex in Acetonitrile Solutions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2016. – 325. – P. 13-21.
- ⁴¹ Glebov, E.M., Pozdnyakov, I.P., Matveeva, S.G., Melnikov, A.A., Chekalin, S.V., Rogozina, M.V., Yudanov, V.V., Grivin, V.P., Plyusnin, V.F. Primary Photophysical and Photochemical Processes for OsCl_6^{2-} Complex in Aqueous Solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2017. – 16. – P. 220-227.
- ⁴² Глебов, Е.М., Поздняков, И.П., Чернецов, В.П., Гривин, В.П., Венедиктов, А.Б., Мельников, А.А., Чекалин, С.В., Плюснин, В.Ф. Первичные фотофизические и фотохимические процессы для комплекса $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2017. – № 3. – С. 418-425.
- ⁴³ Глебов, Е.М., Гривин, В.П., Васильченко, А.Б., Задесенец, А.В., Плюснин, В.Ф. Двухквантовая фотохимия комплекса *цис, транс*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ // *Химия высоких энергий*. – 2017. – 51(6). – С. 429-435.
- ⁴⁴ Glebov, E.M., Pozdnyakov, I.P., Vasilchenko, D.B., Zadesenets, A.V., Melnikov, A.A., Magin, I.M., Grivin, V.P., Chekalin, S.V., Plyusnin, V.F. Photochemistry of *cis,trans*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ Complex in Aqueous Solutions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2018. – 354. – P. 78-85.

- ⁴⁵ Rogozina, M.V., Yudanov, V.V., Fedunov, R.G., Pozdnyakov, I.P., Melnikov, A.A., Chekalin, S.V., Glebov, E.M. Short-Lived Intermediates in Photochemistry of an OsCl_6^{2-} Complex in Aqueous Solutions. *Photochem. Photobiol. Sci.* - 2018. – 17(1). - P. 18-26.
- ⁴⁶ Matveeva, S.G., Grivin, V.P., Plyusnin, V.F., Vasilchenko, D.B., Glebov, E.M. Mechanism of Chain Photochemical Reaction of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ in Chloroform. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* – 2018. – 359. P. 80-86.
- ⁴⁷ Плюснин, В.Ф., Глебов, Е.М., Поздняков, И.П., Гривин, В.П., Коломеец, А.В. Комплексы радикалов и ионов металлов в фотохимии координационных соединений. В кн.: *Высокорреакционные интермедиаты*, Егоров, М.П., Мельников, М.Я. (Ред.) // 2011. - М.: Изд-во МГУ. - 304 с. - С. 228-271.
- ⁴⁸ Glebov, E.M., Pozdnyakov, I.P., Plyusnin, V.F., Tkachenko, N., Lemmetyinen, H., *Photochemistry of Hexahaloid Complexes of Platinum Metals: from Absorption of a Light Quantum to Formation of Final Reaction Products*. P. 63-88 // In: *Monograph Series of the International Conferences on Coordination and Bioinorganic Chemistry Held Periodically at Smolenice in Slovakia. Vol. 11. New Trends in Coordination, Bioinorganic, and Applied Inorganic Chemistry*. // Melnik, M., Segl'a, P., Tatarko, M. (Eds.). - Press of Slovak University of Technology, Bratislava, ©2013. 502 P. USB-key Monograph. ISBN 978-80-227-3918-4. ISSN 1335-308X.
- ⁴⁹ Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Vyazovkin, V.L., Venediktov, A.B. Photochemistry of IrCl_6^{2-} in Methanol Matrix // *Proceedings of the Second International Conference on Low Temperature Chemistry*. – 1996. - BkMk Press. University of Missouri-Kansas City. - P. 127-128.
- ⁵⁰ Plyusnin, V.F., Glebov, E.M., Grivin, V.P., Ivanov, Yu.V. Primary Processes in Photochemistry of Chloride and Nitrito Complexes of Platinum Metals // *Proceedings of 13th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*. - 1999. - Isle of Lipari, Italy, June 26 – July 1, 1999. - P. 194-195.
- ⁵¹ Знаковская, И.В., Глебов, Е.М. Промежуточные частицы, возникающие при лазерном импульсном фотолизе комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в водных растворах // *Изв. Вузов. Физика*. - 2006. – 49(3). - Приложение. - С. 150-151.
- ⁵² Матвеева, С.Г. Первичные процессы в фотофизике и фотохимии гексахлороплатината(IV) в органических растворителях и гексахлороосмата(IV) в водных растворах // Дисс. канд. физ.-мат. наук.- Новосибирск: ИХКИГ. - 2019.- 143 с.
- ⁵³ Берсукер, И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию // 1986. - Л.: Химия. - 287 с.
- ⁵⁴ Plyusnin, V.F., Kuznetsova, E.P., Khmelinski, I.V., Grivin, V.P., Kirichenko, V.N. Photochemistry of Bis[3-(hydroxylamino)-3-methyl-2-butanone-oximato-(2-)-N,N]nickel in CCl_4 -containing Solutions. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. - 1992. – 63(2). - P. 289-301.
- ⁵⁵ Moggi, L., Varani, G., Manfrin, M.F., Balzani, V. Photochemical Reactions of Hexachloroiridate(IV) Ion // *Inorg. Chim. Acta*. - 1970. – 4(3). - P. 335-341.
- ⁵⁶ Балашев, К.П., Зимняков, А.В., Блинов, И.И. Механизм реакций фотозамещения $\text{Na}_2[\text{PtBr}_6]$ и транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ в ацетонитриле // *Коорд. Хим.* - 1987. – 13(11). - С. 1528-1531.
- ⁵⁷ Adamson, A.W., Sporer, A.H. Photochemistry of Complex Ions. I. Some Photochemical Reactions of Aqueous PtBr_6^{2-} , $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, and Various Co(III) and Cr(III) Complex Ions // *J. Am. Chem. Soc.* - 1958. – 80(15). - P. 3865-3870.
- ⁵⁸ Endicott, J.F., Ferraundi, G.J., Barber, J.R. Charge Transfer Spectroscopy, Redox Energetics and Photoredox Behavior of Transition Metal Ammine Complexes. A Critical Comparison of Observation with Mechanisms and Models // *J Phys. Chem.* - 1975. – 79(6). - P. 630-643.
- ⁵⁹ Buhler, R.E. Correlation of Spectral Data for Halogen Atom Complexes with the Electron Donors Involved // *J. Phys. Chem.* - 1972. – 76(22). - P. 3220-3228.
- ⁶⁰ Treinin, A., Hayon, E. Charge Transfer Spectra of Halogen Atoms in Water. Correlation of the Electronic Transition Energies of Iodine, Bromine, Chlorine, Hydroxyl and Hydrogene Radicals with Their Electron Affinities // *J. Am. Chem. Soc.* - 1975. – 97(7). - P. 1716-1721.
- ⁶¹ Caspari, G., Hughes, R.G., Endicott, J.F., Hoffman, M.Z. Flash Photolysis, Isotope Tracer and Chemical Scavenging Studies of the Ultraviolet Photochemistry of Pentaamminecobalt(III) Chloride. Evidence for Excited State Intermediates // *J. Am. Chem. Soc.* - 1970. – 92(18). - P. 6801-6810.
- ⁶² Lilie, J. Primary Processes in the Photochemistry of $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ // *J. Am. Chem. Soc.* - 1979. – 101(15). - P. 4419-4420.

- ⁶³ Natarajan, P., Endicott, J.F. Photochemical Behavior of Ethylene-Diamminetetraacetate Complexes of Co(III). Sensitization and Excited State Reaction Pathways // *J. Am. Chem. Soc.* - 1973. – 95(8). - P. 2470-2477.
- ⁶⁴ Behar, D. Pulse Radiolysis Studies on Br⁻ in Aqueous Solution: Mechanism of Br₂⁻ Formation // *J. Phys. Chem.* - 1972. – 76(13). - P. 1815-1819.
- ⁶⁵ Grossweiner, L.I., Matheson, M.S. The Kinetics of the Dihalide Ions from the Flash Photolysis of Aqueous Alkali Halide Solutions. // *J. Phys. Chem.* - 1957. – 61(8). - P. 1089-1095.
- ⁶⁶ Anbar, M., Thomas, J.K. Pulse Radiolysis Study of Aqueous Sodium Chloride Solutions. // *J. Phys. Chem.* - 1964. – 68(12). - P. 3829-3835.
- ⁶⁷ Evans, M.G., Uri, N. Photochemical Polymerization in Aqueous Solutions // *Nature*. - 1949. – 164(4). - P. 404-405.
- ⁶⁸ Kochi, J.K. Photolysis of Metal Compounds. Cupric Chloride in Organic Media. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1962. – 84(11). - P. 2121-2127.
- ⁶⁹ Rich, R.L., Taube, H. Catalysis by Pt(III) of Exchange Reactions of PtCl₄²⁻ and PtCl₆²⁻ // *J. Am. Chem. Soc.* - 1954. – 76(10). - P. 2608-2611.
- ⁷⁰ Adamson, A.W., Waltz, W.L., Zinato, E., Watts, D., Fleischauer, P., Lindholm, R.D. Photochemistry of Transition-Metal Coordination Compounds // *Chem. Rev.* - 1968. - 68(5). - P. 541-585.
- ⁷¹ Шагисултанова, Г.А. Первичные процессы в фотохимии координационных соединений. // *Реакционная способность координационных соединений* // 1976. - М.: Наука. - С. 91-132.
- ⁷² Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М., Изучение фотолиза комплекса Fe(III) с ионами брома при низких температурах // *Хим. Высок. Энерг.* - 1974. – 8(4). - С. 316-322.
- ⁷³ Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М. Фотолиз спиртовых матриц с большой концентрацией FeCl₃ // *Хим. Высок. Энерг.* - 1981. – 15(2). - С. 142-146.
- ⁷⁴ Sumiyoshi, T., Miura, K., Hagiwara, H., Katayama, M. On the Reactions of Chlorine Atoms Towards Alcohols // *Chem. Lett.* - 1987. - №7. - P. 1429-1430.
- ⁷⁵ Balzani, V., Manfrin, M.F., Moggi, L. Photochemistry of Coordination Compounds. XVI. Hexabromoplatinate(IV) and Hexaiodoplatinate(IV) Ions // *Inorg. Chem.* - 1967. - 6(2). P. 354-358.
- ⁷⁶ Cox, L.E., Peters, D.G., Wehry, E.L. Photoaquation of Hexachloroplatinate(IV) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* - 1972. – 34(1). - P. 297-305.
- ⁷⁷ Gamlen, G.A., Jordan, D.O. A Spectrophotometric Study of the Iron(III) Chloro-Complexes // *J. Chem. Soc.* - 1953. - №5. - P. 1435-1443.
- ⁷⁸ Антипова-Каратаева, И.И., Золотов, Ю.А., Серякова, И.В. Спектрофотометрическое изучение хлоридных комплексов железа(III) в связи с экстракцией железа кислородсодержащими растворителями // *Журн. Неорг. Хим.* - 1964. – 9(7). - С. 1712-1719.
- ⁷⁹ Bird, B.P., Day, P. Analysis of Charge Transfer Spectra of Some First-Transition-Series Tetrahalide Complexes // *J. Chem. Phys.* - 1968. - 49(1). - P. 392-403.
- ⁸⁰ Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М. Структура и фотохимия комплекса FeCl₄⁻ // *Изв. СО АН СССР, Сер. Хим.* - 1980. - №2. - С. 8-13.
- ⁸¹ Evans, M.G., Santappa, M., Uri, N. Photoinitiated Free-Radical Polymerization of Vinyl Compounds in Aqueous Solution // *J. Polym. Sci.* - 1957. – 7(2). - P. 243-260.
- ⁸² Dainton, F.S., Jones, R.G. Ferric-Chloride Photosensitized Polymerization of Acrylonitrile in N,N-dimethylformamide // *Trans. Faraday Soc.* - 1967. – 53(6). - P. 1512-1524.
- ⁸³ Хмелинский, И.В., Плюснин, В.Ф., Гривин, В.П. Механизм образования ион-радикала Cl₂⁻ при фотолизе FeCl₄⁻ в этаноле, насыщенном HCl // *Журн. Физ. Хим.* - 1989. – 53(10). - С. 2722-2727.
- ⁸⁴ Jayson, G.G., Parsons, B.J., Swallow, A.J. Some Simple, Highly Reactive, Inorganic Chlorine Derivatives in Aqueous Solution. Their Formation Using Pulses of Radiation and Their Role in the Mechanism of Fricke Dosimeter // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* - 1973. – 69(7). - P. 1597-1607.
- ⁸⁵ Klaning, U.K., Wolff, T. Laser Flash Photolysis of HClO, ClO⁻, HBrO and BrO⁻ in Aqueous Solution. Reactions of Cl- and Br-atoms // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* - 1985. – 89(1). - P. 243-245.
- ⁸⁶ Natarajan, V., Fessenden, R.W. Flash Photolysis of Transient Radicals. 1. X₂⁻ with X = Cl, Br, I and SCN // *J. Phys. Chem.* - 1985. – 89(9). - P. 2330-2335.

- ⁸⁷ Scaiano, J.C., Barra, M., Krzywinski, M., Sinta, R., Calabrese, G. Laser Flash Photolysis Determination of Absolute Rate Constants for Reactions of Bromine Atoms in Solution // *J. Am. Chem. Soc.* - 1993. – 115(18). - P. 8340-8344.
- ⁸⁸ Thornton, A.T., Laurence, G.C. Kinetics of Oxidation of Transition Metal Ion by Halogen Radical Anion. Part I. The Oxidation of Iron(II) by Dibromide and Dichloride Generated by Flash Photolysis // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 1973. - №8. - P. 804-813.
- ⁸⁹ Хмелинский, И.В., Плюснин, В.Ф., Гривин, В.П. Механизм фотолиза бромидных комплексов Fe(III) // *Хим. Высок. Энерг.* - 1988. – 22(3). - С. 239-244.
- ⁹⁰ Moore, T.E., Butch, F.W., Miller, C.E. Activities in Aqueous Hydrochloric Acid Mixtures with Transition Metal Chlorides. II. Manganese(II) Chloride and Copper(II) Chloride // *J. Phys. Chem.* - 1960. – 64(10). - P. 1454-1458.
- ⁹¹ Barnes, J.V., Hume, D.N. Copper(II) Bromide Complexes. I. A Spectrophotometric Study // *Inorg. Chem.* - 1963. – 2(3). - P. 444-448.
- ⁹² Плюснин, В.Ф., Усов, О.М. Хлоридные комплексы Cu(II) в замороженных этанольных растворах // *Журн. Общ. Хим.* - 1985. – 55(7). - С. 1455-1459.
- ⁹³ Furlani, C., Morpurgo, G. Properties and Electronic Structure of Tetrahalogenocuprate(II)-Complexes // *Teor. Chim. Acta (Berl.)*. - 1963. – 1(1). - P. 102-115.
- ⁹⁴ McConnell, H., Davidson, N. Spectrophotometric Investigation of the Copper(II)-Chloro Complexes in Aqueous Solutions of Unit Ionic Strength // *J. Am. Chem. Soc.* - 1950. – 72(17). - P. 3164-3167.
- ⁹⁵ Kruh, R.A. Spectrophotometric Study of Copper Halide Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* - 1954. – 76(19). - P. 4865-4867.
- ⁹⁶ Ferraundi, G., Muralidharam, S. Photochemical Properties of Copper Complexes // *Coord. Chem. Rev.* - 1981. – 36(1). - P. 45-88.
- ⁹⁷ Horvath, O. Geminate Pair Scavenging Mechanism in Photochemical Reactions of Chlorocuprate(II) Complexes in Acetonitrile Solutions Containing Alcohols // *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* - 1989. – 48(2-3). - P. 243-248.
- ⁹⁸ Sykora, J., Giannini, I., Diomedi, C.F. Pulsed Laser Photolysis Study of Chlorocopper(II) Complexes in Acetonitrile: Evidence for Chlororadical Formation // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1978. - №5. - P. 207-208.
- ⁹⁹ Позняк, А.Л. О фотолизе замороженных спиртовых растворов хлорной меди // *Хим. Высок. Энерг.* - 1964. – 3(4). - С. 380-381.
- ¹⁰⁰ Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М., Киселева, О.М. Фотохимия хлоридных комплексов Cu(II) в растворах этанола // *Журн. Физ. Хим.* - 1980. – 54(10). - С. 672-675.
- ¹⁰¹ Грицан, Н.П., Усов, О.М., Шохирев, Н.В., Хмелинский, И.В., Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М. Исследование электронного строения комплексов Cu(I) с радикалами методом ЭПР, оптической спектроскопии и квантовой химии // *Теор. Эксп. Хим.* - 1986. – 21(1). - С. 31-38.
- ¹⁰² Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М., Усов, О.М. Фотохимия хлоридных комплексов меди(II) в растворах диметилформамида // *Коорд. Хим.* - 1980. – 6(6). - С. 856-859.
- ¹⁰³ Хмелинский, И.В., Плюснин, В.Ф., Грицан, Н.П., Бажин, Н.М. Лазерный импульсный фотолиз замороженных этанольных растворов хлоридных комплексов Cu(II) // *Хим. Физ.* - 1985. – 4(12). - С. 1666-1669.
- ¹⁰⁴ Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М., Усов, О.М. Фотохимия растворов Cu(II) при высоких концентрациях в спирте и диметилформамиде // *Журн. Физ. Хим.* - 1979. – 53(10). - С. 2673-2675.
- ¹⁰⁵ Грицан, Н.П., Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М. Импульсный фотолиз хлоридных комплексов Cu(II) в органических растворителях // *Теор. Экспер. Хим.* - 1986. – 21(1). - С. 39-44.
- ¹⁰⁶ Jenkins, C.L., Kochi, J.K. Solvolytic Routes via Alkylcopper Intermediates in the Electron-Transfer Oxidation of Alkyl Radicals // *J. Am. Chem. Soc.* - 1972. – 80(6). - P. 843-855.
- ¹⁰⁷ Williams, R.J., Dillin, D.R., Milligan, W.O. Structure Refinement of Potassium Chloroplatinate by Powder and Single-Crystal Methods // *Acta Cryst.* - 1973. - B29(7). - P. 1369-1372.
- ¹⁰⁸ Jorgensen, C.K. Complexes of the 4d- and 5d-Groups. II. Crystal Field and Electron Transfer Spectra of Ruthenium(II) and (III), Iridium(IV) and Platinum(IV) // *Acta Chem. Scand.* - 1956. – 10(4). - P. 518-534.
- ¹⁰⁹ Swihart, D.L., Mason, W.R. Electronic Spectra of Octahedral Pt(IV) Complexes // *Inorg. Chem.* - 1970. - 9(7). - P. 1749-1757.

- ¹¹⁰ Goursot, A., Penigault, E., Chermette, H. Relativistic MS X_α Calculation of the Electronic Structure and Related Properties of PtCl_6^{2-} // *Chem. Phys. Lett.* - 1983. - 97(2). - P. 215-220.
- ¹¹¹ Chatt, J., Gamlen, G.A., Orgel, L.E. The Visible and Ultraviolet Spectra of Some Platinous Amines // *J. Chem. Soc.* - 1958. - №1. - P. 486-489.
- ¹¹² Goursot, A., Chermette, H., Peigault, E., Chanon, M., Waltz, W.L. X_α Method as a Tool for Structure Elucidation of Short-Lived Transients Generated by Pulse Radiolysis or Flash Photolysis. I. Reductive Reactions of PtCl_6^{2-} // *Inorg. Chem.* - 1984. - 23(22). - P. 3618-3625.
- ¹¹³ Goursot, A., Chermette, H., Peigault, E., Chanon, M., Waltz, W.L. X_α Method as a Tool for Structure Elucidation of Short-Lived Transients Generated by Pulse Radiolysis or Flash Photolysis. II. Oxidative Reactions of PtCl_4^{2-} // *Inorg. Chem.* - 1985. - 24(7). - P. 1042-1047.
- ¹¹⁴ Goursot, A., Kirk, A.D., Waltz, W.L., Porter, G.B., Sharma, D.K. Experimental and Theoretical Study of the Nascent Photoredox Behavior of the Aqueous Hexachloroplatinate(IV) Ion // *Inorg. Chem.* - 1987. - 26(1). - P. 14-18.
- ¹¹⁵ Goursot, A., Chermette, H. W., Waltz, L., Lillie, J. Theoretical Study by the X_α Method of Platinum(III) Complex Containing Aquo and Chloro Ligands // *Inorg. Chem.* - 1989. - 28(12). - P. 2241-2247.
- ¹¹⁶ Slater, J.C., Johnson, K.H. Self-consistent Field X_α Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids // *Phys. Rev. B.* - 1972. - 5(3). - P. 844 - 853.
- ¹¹⁷ Goursot, A., Chermette, H. Ligand Field and Rydberg Assignmen of the PtCl_4^{2-} Spectrum: a Relativistic MS - X_α Study // *Can. J. Chem.* - 1985. - 63(7). - P. 1407-1411.
- ¹¹⁸ Goursot, A., Chermette, H., Daul, C. Relativistic Calculation of the Electronic Structure and Related Properties of IrCl_6^{2-} // *Inorg. Chem.* - 1984. - 23(3). P. 305-314.
- ¹¹⁹ Wright, R.C., Laurence, G.S. / Production of Platinum(III) by Flash Photolysis of PtCl_6^{2-} // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1972. - № 3. - P. 132-133.
- ¹²⁰ Балашев, К.П., Васильев, В.В., Зимняков, А.М., Шагисултанова Г.А. Кинетика цепных реакций фотоаквации с участием комплексов Pt(III) // *Коорд. Хим.* - 1984. - 10(7). - С. 976-980.
- ¹²¹ Балашев, К.П., Блинов, И.И., Шагисултанова, Г.А. Кислотно-основные свойства хлоридных комплексов платины(III) // *Журн. Неорг. Хим.* - 1987. - 32(10). - С. 2470-2474.
- ¹²² Waltz, W.L. Lillie, J., Goursot, A., Chermette, H. Photolytic and Radiolytic Study of Platinum(III) Complex Ions Containing Aquo and Chloro Ligands // *Inorg. Chem.* - 1989. - 28(12). - P. 2247-2256.
- ¹²³ Балашев, К.П., Блинов, И.И., Шагисултанова, Г.А. Кинетика и механизм фотозамещения PtCl_6^{2-} иона в ацетонитриле // *Кинетика и Катализ.* - 1987. - 28(4). - С. 801-804.
- ¹²⁴ Балашев, К.П., Блинов, И.И., Шагисултанова, Г.А. Кинетика и механизм фотоиндуцированных реакций галогенидных комплексов платины(III) в метиловом спирте // *Коорд. Хим.* - 1987. - 13(12). - С. 1674-1678.
- ¹²⁵ Adams, G.E., Broszkiewicz, R.K., Michael, B.D. Pulse Radiolysis Studies on Stable and Transient Complexes of Platinum // *Trans. Faraday Soc.* - 1968. - 64. - P. 1256-1264.
- ¹²⁶ Broszkiewicz, R.K., Grodkowski, J. Pulse Radiolysis Studies on Aqueous Systems PtCl_4^{2-} - Cl^- and PtCl_4^{2-} - Br^- // *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* - 1976. - 8(3).- P. 359-365.
- ¹²⁷ Bothe, E., Broszkiewicz, R.K. Platinum(III) in the REOA Mechanism of PtCl_4^{2-} and PtCl_6^{2-} . A Pulse-Radiolysis Study // *Inorg. Chem.* - 1989. - 28(15). - P. 2988-2991.
- ¹²⁸ Monreal, O., Esmaeli, T., Hoggard, P.E. A Kinetic Study of the Photoreduction of Hexachloroplatinate(IV) in Chloroform // *Inorg. Chim. Acta.* - 1997. - 265. - P 279-282.
- ¹²⁹ Hoggard, P.E., Vogler, A. The Photooxidation of Tetrachloroplatinate(II) in Chloroform // *Inorg. Chim. Acta.* - 2003. - 348. P. 229-232.
- ¹³⁰ Cameron, R.E., Bocarsly, A.B. Multielectron-Photoinduced Reduction of Chloroplatinum Complexes: Visible Light Deposition of Platinum Metal // *Inorg. Chem.* - 1986. - 25(16). P. 2910-2913.
- ¹³¹ Шагисултанова, Г.А. Изучение методом ЭПР фотохимических реакций образования парамагнитных комплексов платины(III) // *Коорд. Хим.* - 1981. - 7(10). - С. 1525-1531.
- ¹³² Rabani, J., Klug-Roth, D., Henglein, A. Pulse Radiolysis Investigation of OHCH_2O_2 Radicals // *J. Phys. Chem.* - 1974. - 78(21). - P. 2089-2093.

- ¹³³ Simic, M., Neta, P., Hayon, E. Pulse Radiolysis Study of Alcohols in Aqueous Solutions // *J. Phys. Chem.* - 1969. - 73(11). - P. 3794-3800.
- ¹³⁴ Grivin, V.P. Khmelinski, I.V., Plyusnin, V.F. Intermediates in the Photoreduction of PtCl_6^{2-} in Methanol // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1990. - 51(3). - P. 379-389.
- ¹³⁵ Grivin, V.P. Khmelinski, I.V., Plyusnin, V.F., Blinov, I.I., Balashev, K.P. Photochemistry of PtCl_6^{2-} Complex in Methanol Solutions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1990. - 51(1). - P. 167-178.
- ¹³⁶ Grivin, V.P. Khmelinski, I.V., Plyusnin, V.F. Primary Photochemical Processes of the PtCl_6^{2-} Complex in Alcohols // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1991. - 59(1). - P. 153-161.
- ¹³⁷ McElroy, W. A Laser Photolysis Study of the Reaction of SO_4^- with Cl^- and the Subsequent Decay of Cl_2^- in Aqueous Solutions // *J. Phys. Chem.* - 1990. - 94(6). - P. 2435-2441.
- ¹³⁸ Jorgensen, C.K. Electron Transfer Spectra of Hexahalide Complexes // *Mol. Phys.* - 1959. - 2(3). P. 309-332.
- ¹³⁹ Balzani, V., Carassiti V., Photochemistry of Some Square-Planar and Octahedral Platinum Complexes // *J. Phys. Chem.* - 1968. - 72(2). - P. 383-388.
- ¹⁴⁰ Zheldakov, I.L. *Ultrafast Photophysics and Photochemistry of Hexacoordinated Bromides of Pt(IV), Os(IV), and Ir(IV) in the Condensed Phase Studied by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy.* // 2010. - Ph. D. Thesis. - Bowling Green State University.
- ¹⁴¹ Davidson, C.M., Jameson, R.F. Complexes Formed Between the Platinum Metals and Halide Ions // *Trans. Faraday Soc.* - 1965. - 61(11). - P. 2462-2467.
- ¹⁴² Elding, L.I., Gustafson, L. Platinum(IV) and Bromo Aqua Complexes. Acid Hydrolysis Equilibria and Kinetics of Bromide Anation // *Inorg. Chim. Acta.* - 1971. - 5. P. 643-649.
- ¹⁴³ Elding, L.I., Gustafson, L. Bromide Anation Kinetics for Some Platinum(IV) Bromo Aqua Complexes // *Inorg. Chim. Acta.* - 1977. - 22. - P. 201-207.
- ¹⁴⁴ Penkett, S.A., Adamson, A.W. Flash Photolysis of Cobalt(III) Acidopentaammine and of PtBr_6^{2-} and PtI_6^{2-} Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* - 1965. - 87(11). P. 2514-2515.
- ¹⁴⁵ Balzani, V., Carassiti, V., Scandola, F. Electronic States in Photochemistry of Coordination Compounds // *Gazz. Chim. Ital.* - 1966. - 96. - 1213-1229.
- ¹⁴⁶ Balzani, V., Manfrin, M.F., Moggi, L. Photochemistry of Coordination Compounds. XVI. Hexabromoplatinate(IV) and Hexaiodoplatinate(IV) Ions // *Inorg. Chem.* - 1967. - 6(2). - P. 354-358.
- ¹⁴⁷ Васильев, В.В., Балашев, К.П., Шагисултанова, Г.А. Фотосенсибилизированные реакции гексабромоплатинат(IV) иона // *Коорд. хим.* - 1982. - 8(9). - С. 1235-1240.
- ¹⁴⁸ Ford, P.C., Petersen, J.D., Hintze, R.E. Photochemistry of Hexacoordinate Complexes of the Heavier Transition Metals // *Coord. Chem. Rev.* - 1974. - 14(1). P. 67-105.
- ¹⁴⁹ Zheldakov, I.L., Ryazantsev, M.N., Tarnovsky, A.N. Wavepacket Motion via a Conical Intersection in the Photochemistry of Aqueous Transition-Metal Dianions // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2011. - 2(13). - P. 1540-1545.
- ¹⁵⁰ Васильев, В.В., Зимняков, А.М., Блинов, И.И. Механизм реакций фотозамещения $\text{Na}_2[\text{PtBr}_6]$ и *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4]$ в ацетонитриле // *Коорд. Хим.* - 1987. - 13(11). - С. 1528-1531.
- ¹⁵¹ Broszkiewicz, R.K., Vojnovic, B. Redox Reactions in Aqueous Solutions of PtBr_4^{2-} and PtBr_6^{2-} // *Radiat. Phys. Chem.* - 1992. - 40(1). - P. 11-16.
- ¹⁵² Griffiths, J., Owen, J. Complex Hyperfine Structures in the Microwave Spectra of Covalent Iridium Compounds // *Proc. Roy. Soc.* - 1954. - A219(1). - P. 96-111.
- ¹⁵³ Лидин, Р.А., Андреев, Л.Л., Молочко, В.А. *Справочник по неорганической химии* // 1987. - Москва: Химия. - С. 151-152.
- ¹⁵⁴ Jorgensen, C.K., Preetz, W. Interpretation of Electron Transfer Spectra of Iridium(IV) and Osmium(IV). Mixed Chloro-Bromo Complexes // *Z. Naturforschung.* - 1967. - 22^a(6) - S. 945-954.
- ¹⁵⁵ Day, P., Jorgensen, C.K. Electron Transfer Bands of Hexachloro-Iridate (IV) at 20°K // *Chem. Phys. Lett.* - 1968. - 1(11). - P. 507-508.
- ¹⁵⁶ Gulliver, D.J., Levason, W. The chemistry of Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium and Platinum in the Higher Oxidation States // *Coord. Chem. Rev.* - 1982. - 46. - P. 1-127.
- ¹⁵⁷ Lopez, J.P., Case, D.A. Relativistic Scattered Wave Calculations of Hexachloro- and Hexabromoiridate(IV) // *J. Chem. Phys.* - 1984. - 81(10). - P. 4554-4563.

- ¹⁵⁸ Poulsen, I.A., Garner, C.S. A Thermodynamic and Kinetic Study of Hexachloro and Aquapentachloro Complexes of Iridium(III) in Aqueous Solutions // *J. Am. Chem. Soc.* - 1962. – 84(10). - P. 2032-2037.
- ¹⁵⁹ Коваленко, Н.Л., Рогин, Н.Д., Мальчиков, Г.Д. Гидролиз хлоридных комплексов иридия при промышленных температурах // *Журн. Неорг. Хим.* - 1982. – 27(4). - С. 986-989.
- ¹⁶⁰ El-Awady, A.A., Bounsall, E.J., Garner, C.S. Kinetics of Aquation of *cis*- and *trans*-Diaquatetrachloroiridate(III) Anions and Chloride Anation of 1,2,6-Triaquotrichloroiridium(III) // *Inorg. Chem.* - 1967. – 6(1). - P. 79-86.
- ¹⁶¹ Pelizetti, E., Mentasti, E., Pramauro, E. Electron Transfer Between Benzenediols and Aquapentachloro-, Diaquatetrachloro- and Hexabromoiridate(IV) // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* - 1978. – 2(7). - P. 620-625.
- ¹⁶² Бусько, Е.А., Бурков, К.А., Калинин, С.К. Комплексообразование иридия(III, IV) в растворах, содержащих ионы хлора (обзор) // *Журн. Анал. Хим.* - 1974. – 29(2). - С. 340-352.
- ¹⁶³ Castillo-Blum, E., Rikens, D., Sikes, G. New Aqua Ions of Iridium in Oxidation States (III), (IV), and (V) // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1986, № 14. - P. 1120-1121.
- ¹⁶⁴ Киселева, И.Н., Езерская, Н.А., Шубочкин, Л.К. Электрохимическое изучение редокс-процессов в щелочных растворах иридия в высших степенях окисления // *Коорд. Хим.* - 1990. – 16(5). - С. 714-717.
- ¹⁶⁵ Езерская, Н.А., Киселева, И.Н., Голованева, И.Ф., Клягина, А.П. Электронные спектры поглощения гидроксокомплексов иридия (IV), (V) и (VI) и кинетика восстановления иридия (V) и (VI) в щелочных растворах // *Коорд. Хим.* - 1990. – 16(8). - С. 1127-1131.
- ¹⁶⁶ Wilmarth, W.K., Stanbury, D.M., Byrd, J.E., Po, H.N., Chua, Ch.-P. Electron Transfer Reactions Involving Simple Free Radicals // *Coord. Chem. Rev.* - 1983. – 51(2). - P. 155-179.
- ¹⁶⁷ Morris, D.F.S., Ritter, T.J. Oxidation of Hydrazine by Halogenocomplexes of Iridium(IV) in Aqueous Solutions // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1980. - № 2. - P. 216-222.
- ¹⁶⁸ Stanbury, D.M., Wilmarth, W.K., Kharaf, S., Po, H.N., Byrd, J.E. Oxidation of Thiocyanate and Iodide by Iridium(IV) // *Inorg. Chem.* - 1980. – 19(9). - P. 2715-2722.
- ¹⁶⁹ Sen Gupta, K.K., Chatterjee, U. Kinetics of Oxidation of Methanol, Ethanol and Isopropanol by Hexachloroiridate(IV) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* - 1981. – 43(10). - P. 2491-2497.
- ¹⁷⁰ Anbar, M., Hart, E.J. On the Reactivity of Hydrated Electrons Toward Inorganic Compounds. In: Hart, E.J. (Ed.). *Radiation Chemistry. In: Advantages in Chemistry, Series 81* // 1968. - Amer. Chem. Soc., Washington. - V. 1. - P. 79-94.
- ¹⁷¹ Broszkiewicz, R.K. Pulse Radiolysis Studies on Complexes of Iridium // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 1973. - №17. - P. 1799-1804.
- ¹⁷² Mills, G., Henglein, A. Radiation Chemical Formation of Colloidal Iridium and Mechanism of Catalysed Hydrogen Formation by Radicals // *Radiat. Phys. Chem.* - 1985. – 26(4). - P. 385-390.
- ¹⁷³ Mills, G., Henglein, A. Radiation Chemistry of Na_3IrCl_6 Solutions: Catalysed H_2 Formation by Radicals and Postirradiation Reduction of IrCl_6^{3-} by Propanol-2 // *Radiat. Phys. Chem.* - 1985. – 26(4). - P. 391-399.
- ¹⁷⁴ Selvarajan, N., Raghavan, N.V. Oxidation of Hexachloroiridate(III) by OH. Evidence for Both Inner and Outer Sphere Electron Transfer Pathways // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1980. - №8. - P. 336-337.
- ¹⁷⁵ Crawford, C.L., Gholani, M.R., Roberts, S.L., Hanrahan, R.J. A Fast-Kinetic Investigation of the Redox Chemistry of Iridium Chloride Complexes Using Pulse Radiolysis // *Radiat. Phys. Chem.* - 1992. – 40(3). - P. 205-212.
- ¹⁷⁶ Steenken, S., Neta, P. Oxidation of Substituted Alkyl Radicals by IrCl_6^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, and MnO_4^- in Aqueous Solution. Electron Transfer Versus Chlorine Atom Transfer from IrCl_6^{2-} // *J. Am. Chem. Soc.* - 1982. – 104(5). - P. 1244-1248.
- ¹⁷⁷ Sleight, T.P., Hare, C.R. The Photochemistry of Hexachloroiridate(IV) // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1968 – 4 - P. 165-168.
- ¹⁷⁸ Eidem, P.K., Maverick, A.W., Gray, H.B. Production of Hydrogen by Irradiation of Metal Complexes in Aqueous Solutions // *Inorg. Chim. Acta.* - 1981. – 50(1). - P. 59-64.
- ¹⁷⁹ Zimmerman, G., Strong, F.C. Equilibria and Spectra of Aqueous Chlorine Solutions // *J. Am. Chem. Soc.* - 1957. – 79(9). - P. 2063-2066.
- ¹⁸⁰ Waltz, W.L., Adamson, A.W. Photochemistry of Complex Ions. VIII. Photoelectron Production // *J. Phys. Chem.* - 1969. – 73(12). - P. 4250-4255.

- ¹⁸¹ Gupta, A.K., Parker, R.Z., Hanrahan, R.J. Solar-Assisted Production of Hydrogen and Chlorine from Hydrochloric Acid Using Hexachloroiridate (III) and (IV) // *Int. J. Hydrogen Energy*. - 1993. - 18(9). - P. 713-718.
- ¹⁸² Gupta, A.K., Parker, R.Z., Keefer, C.E., Hanrahan R.J. Factors Affecting Quantum Yields for Chlorine Formation in the Solar Photolysis of Acidic Chloride Solutions Containing Hexachloroiridate (IV) // *Solar Energy*. - 1993. - 51(5). - P. 409-414.
- ¹⁸³ Fukuzumi, S., Kochi, J.K. Charge-Transfer Photochemistry in the Cleavage of Alkylmetals by Hexachloroiridate(IV). ESR Studies of Paramagnetic Intermediates. // *Inorg. Chem.* - 1980. - 19(10). - P. 3022-3026.
- ¹⁸⁴ Fadnis, A.G., Kemp, T.J. Photo-oxidation of Alcohols by Hexachlorometalate(IV) Ions (M = Pt, Pd, or Ir): Spin Trapping and Matrix Isolation Electron Spin Resonance Studies // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 1989. - № 7. - P. 1237-1240.
- ¹⁸⁵ Алимарин, И.П., Хвостова, В.П., Кадырова, Г.И. Поведение и состояние соединений осмия (VIII), (VI) и (IV) в водных растворах, используемых в аналитической химии (обзор) // *Журн. Аналит. Химии*. - 1975. - 30(10). - С. 2007-2019.
- ¹⁸⁶ Johannesen, R.B., Candela, G.A. Magnetic Susceptibilities and Dilution Effects in Low Spin d^4 Complexes. Osmium (IV) // *Inorg. Chem.* - 1963. - 2(1). - P. 67-72.
- ¹⁸⁷ Miano, R.R., Garner, C.S. Kinetics of Aquation of Hexachloroosmate(IV) and Chloride Anation of Aquapentachloroosmate(IV) Anions // *Inorg. Chem.* - 1965. - 4(3). - P. 337-342.
- ¹⁸⁸ Blasius, E., Preetz, W.Z. Gemischtligandkomplexe. III. Hochspannungs-Ionophoretische Trennung Gemischter Halogeno-Komplexe des Re(IV), Os(IV), Ir(IV) und Pt(IV) // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* - 1965. - 335 (1-2). - S. 16-35.
- ¹⁸⁹ Broszkiewich, R.K. Redox Reactions of $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ and OsCl_6^{2-} . A Pulse Radiolysis Study // *Radiat. Phys. Chem.* - 1977. - 10(3). - P. 303-307.
- ¹⁹⁰ Dwyer, F.P., Hogarth, J.W. The Chemistry of Osmium. VIII. A Note on the Preparation of Hexachloroosmate IV // *Proc Roy. Soc. N. S. Wales*. - 1950. - 84(2). - P. 194-195.
- ¹⁹¹ Jezowska-Trzebiatowska, B., Hanuza, J., Wojciechowski, W. The Structure of the Osmium(IV) Diamagnetic Complex $(\text{NH}_4)_4[\text{Os}_2\text{OCl}_{10}]\text{H}_2\text{O}$ and its Hydrolysis Products // *J. Inorg. Nucl. Chem.* - 1966. - 28(11). - P. 2701-2707.
- ¹⁹² Хвостова, В.П., Кадырова, Г.И., Алимарин, П.П. Исследование состояния осмия(IV) в солянокислых растворах // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* - 1977. - №11. - С. 2418-2422.
- ¹⁹³ Kochi, J.K., Bemis, A. Carbonium Ions from Alkyl Radicals by Electron Transfer // *J. Am. Chem. Soc.* - 1968. - 90(15). - P. 4038-4051.
- ¹⁹⁴ Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М., Киселева, О.Б. Природа промежуточного продукта фотолиза хлорида меди(II). // *Хим. Высок. Энерг.* - 1978. - 12(1). - С.87-88.
- ¹⁹⁵ Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М. Бессеребряный фотографический процесс в системе поливиниловый спирт - галогенид переходного металла // *Журн. Науч. Прикл. Фотогр. Кинем.* - 1980. - 25(2). - С. 90-95.
- ¹⁹⁶ Freiberg, M., Meyerstein, D.J. An Intermediate with Copper Carbon Bond Formed by the Reaction of Copper Ions with $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ Radicals in Aqueous Solution // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1977. - № 4. - P. 127-128.
- ¹⁹⁷ Buxton, G.V., Green, J.C. Reaction of Simple α - and β -Hydroxyalkyl Radicals with Cu^{2+} and Cu^+ Ions in Aqueous Solution // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* - 1978. - 74(3). - P. 697-714.
- ¹⁹⁸ Freiberg, M., Meyerstein, D.J. Reactions of Aliphatic Free Radicals with Copper Cations in Aqueous Solution. Part 2. Reactions with Cuprous Ions. A Pulse Radiolytic Study. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* - 1980. - 76(9). - P. 1825-1837.
- ¹⁹⁹ Freiberg, M., Mulac, W.A., Schmidt, K.H., Meyerstein, D.J. Reactions of Aliphatic Free Radicals with Copper Cations in Aqueous Solution. Part 3. Reactions with Cuprous Ions. A Pulse Radiolytic Study // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* - 1980. - 76(9). - P. 1838-1848.
- ²⁰⁰ Buitenhuis, R., Bakker, C.N.M., Stock, F.R., Lovrier, P.W.F. Pulse Radiolytic Study of $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ in Aqueous Solutions in the Presence of Alcohols // *Radiat. Phys. Chem.* - 1980. - 16(1). - P. 5-11.

- ²⁰¹ Kirschenbaum, L.J., Meyerstein, D. Oxidation, Reduction and Copper-Carbon Bond Formation in the Reactions of Copper(II) Tetraglycine with Pulse Radiolytically Generated Free Radicals // *Inorg. Chem.* - 1980. - 19(5). - P. 1373-1379.
- ²⁰² Mulac, W.A., Meyerstein, D. Properties of Copper(II) Hydride Formed in the Reaction of Aquacopper(I) Ions with Hydrogen Atoms. F Pulse Radiolytic Study // *Inorg. Chem.* - 1982. - 21(5). - P. 1782-1784.
- ²⁰³ Ferraudi, G. Photochemical Generation of Metastable Methyl-Copper Complexes. Oxidation-Reduction of Methyl Radicals by Copper Complexes // *Inorg. Chem.* - 1978. - 17(19). - P. 2506-2508.
- ²⁰⁴ Kelm, M., Lilie, J., Henglein, A. Pulse Radiolytic Investigation of the Reduction of Cadmium(II) Ions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* - 1975. - 71(5). - P. 1132-1142.
- ²⁰⁵ Buxton, G.V., Sellwiers, R.M. Pulse Radiolytic Study of Monovalent Cadmium, Cobalt, Nickel and Zinc in Aqueous Solution. Part I. Formation and Decay of Monovalent Ions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* - 1975. - 71(3). - P. 558-567.
- ²⁰⁶ Freiberg, M., Meyerstein, D. Reaction of Hydrogen Atoms and Aliphatic Radicals with Monovalent Cadmium and Nickel Ions as a Source of Hydrogen Yield in Some Radiation Chemical Systems // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* - 1977. - 73(4). - P. 622-631.
- ²⁰⁷ Buxton, G.V., Sellwiers, R.M., McCracken, D.R. Pulse Radiolytic Study of Monovalent Cadmium, Cobalt, Nickel and Zinc in Aqueous Solution. Part II. Reactions of the Monovalent Ions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* - 1976. - 72(6). - P. 1464-1467.
- ²⁰⁸ Kelm, M., Lilie, J., Henglein, A., Janata, E. Pulse Radiolytic Study of Ni^+ . Nickel-carbon Bond Formation // *J. Phys. Chem.* - 1974. - 78(9). - P. 882-887.
- ²⁰⁹ Abdrashitov, E.F., Tikhomirov, L.A. Radiolysis of Solution of Nickel Chloride in Methyl Alcohol at 77 K // *Radiat. Phys. Chem.* - 1977. - 10(1). - P. 49-54.
- ²¹⁰ Cohen, H., Meyerstein, D. Chromium-Carbon Bonds in Aqueous Chromium(II). A pulse Radiolytic Study // *Inorg. Chem.* - 1974. - 13(10). P. 2434-2443.
- ²¹¹ Schmidt, W., Swinehart, J.H., Taube, H. Oxidation of Aqueous Chromium(II). Part II. Chromium-Carbon Bond // *J. Am. Chem. Soc.* - 1973. - 93(5). - P. 1117-1123.
- ²¹² Ryan, D.A., Espenson, J.H. Photochemical Generation of the Acid-labile (α -Hydroxyethyl) pentaquochromium(III) // *Inorg. Chem.* - 1982. - 21(2). - P. 527-530.
- ²¹³ Eachus, R.S., Symons, M.S.R. Unstable Intermediates. Part LXXII. Electron Spin Resonance Spectral Evidence for the Existence of the AgH^+ and Ag_2H^{2+} Radical Cations // *J. Chem. Soc. A.* - 1970. № 8. - P. 1336-1340.
- ²¹⁴ Прибуш, А.Г., Брусенцова, С.П., Шубин, В.Н., Долин, П.И. Механизм взаимодействия α -оксипропиловых радикалов с ионами двухвалентного железа // *Хим. Высок. Энерг.* - 1975. - 9(3). - С. 235-237.
- ²¹⁵ Nenadovic, M.T., Micic, O.I., Muk, A.A. Pulse Radiolytic Studies of Iron(I) in Aqueous Solutions // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* - 1980. - №4. - P. 856-859.
- ²¹⁶ Brackman, W., van de Craats, F., Smith, P.J. The Interaction of Transition Metal Ions and Hydroxymethyl Radicals During the Radiolysis of Methanol // *Rec. Trav. Chim.* - 1964. - 83(11). - P. 1253-1264.
- ²¹⁷ Booth, R.J., Starkie, H.C., Symons, M.C.R. Unstable Intermediates. Part CI. Electron Spin Resonance Spectra of the Cations HgH^{2+} , HgOH^{2+} , HgOEt^{2+} and Hg_2^{3+} or Hg_2^+ // *J. Chem. Soc. A.* - 1970. - №20. - P. 3198-3201.
- ²¹⁸ Kochi, J.K. *Free Radicals Redox Reactions with Metal Ions*. In: Kochi, J.K. (Ed.) *Free Radicals V. 1, Ch. I* // 1973/ - New York: Wiley. - P. 626-627.
- ²¹⁹ Kochi, J.K., Davis, D.D. Reduction of Organic Halides by Chromium(II). Mechanism of the Formation of Benzylchromium Ion // *J. Am. Chem. Soc.* - 1964. - 86(23). - P. 5265-5271.
- ²²⁰ Coombes, R.G., Johnson, M.D., Winterton, N. α -Bonded Organotransition Metal Ion. Part I. The Formation of Air-stable Pentaquopyridiomethylchromium(II) Ions // *J. Chem. Soc.* - 1965. - №12. - P. 7029-7035.
- ²²¹ Kochi, J.K., Mocadlo, P.E. Facile Reduction of Alkyl Halides with Chromium(II) Complexes. Alkylchromium Species as Intermediates // *J. Am. Chem. Soc.* - 1966. - 88(17). - P. 4094-4096.
- ²²² Kochi, J.K., Powers, J.W. The Mechanism of Reduction of Alkyl Halides by Chromium(II) Complexes. Alkylchromium Species as Intermediates // *J. Am. Chem. Soc.* - 1970. - 92(1). - P. 137-146.

- ²²³ Gallivan, J.B., Hamill, W.H. Evidence for Dissociative Electron Attachment in γ -Irradiated Hydrocarbon Glasses // *Trans. Faraday Soc.* - 1965. – 61(7). – P. 1960-1967.
- ²²⁴ Кучмий, С.Я., Сердюкова, Т.И., Крюков, А.И. Фотолиз соединений молибдена(VI) в спиртовых матрицах // *Теор. Экспер. Хим.* - 1982. – 18(5). – С. 578-583.
- ²²⁵ Фенг Ву, Наншенг Денг, Глебов, Е.М., Поздняков, И.П., Гривин, В.П., Плюсин, В.Ф., Бажин, Н.М. Кинетика и механизм фотолиза комплекса железа(III) с винной кислотой // *Изв. АН Сер. Хим.* - 2007. - №5. - С. 866-869.
- ²²⁶ Pozdnyakov, I.P., Kel, O.V., Plyusnin, V.F., Grivin, V.P., Bazhin, N.M. New Insight into Photochemistry of Ferrioxalate. // *J. Phys. Chem. A.* - 2008. – 112(36). - P. 8316-8322.
- ²²⁷ Поздняков, И.П., Глебов, Е.М., Плюсин, В.Ф., Гривин, В.П., Бундуки, Е., Горячева, Н.В., Гладкий, В., Дука, Г.Г. Фотохимия комплекса Fe(III) с глиоксалевого кислоты в водном растворе // *Хим. Высок. Энерг.* - 2009. – 43(5). - С. 461-464.
- ²²⁸ Glebov, E.M., Pozdnyakov, I.P., Grivin, V.P., Plyusnin, V.F., Zhang, X., Wu, F., Deng, N. Intermediates in Photochemistry of Fe(III) Complexes with Carboxylic Acids in Aqueous Solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* - 2011. – 10(3). - P. 425-430.
- ²²⁹ Чанг, С., Гонг, Я., Ву, Ф., Денг, Н., Поздняков, И.П., Глебов, Е.М., Гривин, В.П., Плюсин, В.Ф., Бажин, Н.М. Фотохимия комплекса железа(III) с пировиноградной кислотой в водных растворах // *Изв. АН Сер. Хим.* - 2009. - № 9. - С. 1771-1779.
- ²³⁰ Поздняков, И.П., Фенг Ву, Мельников, А.А., Гривин, В.П., Бажин, Н.М., Чекалин, С.В. Плюсин, В.Ф. Фотохимия комплекса железа(III) с молочной кислотой // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2013. - № 7. - С. 1579-1585.
- ²³¹ Zuo, Y., Jones, R.D. Photochemistry of Natural Dissolved Organic Matter in Lake and Wetland Waters – Production of Carbon Monoxide // *Wat. Res.* - 1997. – 31(4). - P. 850-885.
- ²³² Miles, C.J., Brezonik, P.L. Oxygen Consumption in Humic-Colored Waters by a Photochemical Ferrous-Ferric Catalytic Cycle // *Environ. Sci. Technol.* - 1981. – 15(9). - P. 1089-1095.
- ²³³ Sima, J., Mikanova, J. Photochemistry of Iron(III) Complexes // *Coord. Chem. Rev.* - 1997. – 160(1). - P. 161-189.
- ²³⁴ Feng, W., Nansheng, D. Photochemistry of Hydrolytic Iron(III) Species and Photoinduced Degradation of Organic Compounds. A Minireview // *Chemosphere.* - 2000. – 41(8). - P. 1137-1142.
- ²³⁵ Zuo, Y., Hoigne, J. Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III)-Oxalato Complexes // *Environ. Sci. Technol.* - 1992. – 26(5). - P. 1014-1022.
- ²³⁶ Faust, B.S., Zepp, R.G. Photochemistry of Aqueous Iron(III)-Polycarboxylate Complexes: Roles in the Chemistry of Atmospheric and Surface Waters // *Environ. Sci. Technol.* - 1993. – 27(12). P. 2517-2522.
- ²³⁷ Brand, N., Mailhot, G., Sarakha, M., Bolte, M. Primary Mechanism in the Degradation of 4-Octylphenol Photoinduced by Fe(III) in Water-Acetonitrile Solution // *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* - 2000. – 135(2-3). - P. 221-228.
- ²³⁸ Nadochenko, V., Kiwi, J. Dynamics of Light-Induced Excited State Quenching of Ferrioxalate Complexes by Peroxides. Fast Kinetics Events and Interaction with Toxic Pollutants // *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* - 1996. – 99(2-3). - P. 145-153.
- ²³⁹ Solar, S., Solar, W., Getoff, N., Holcman, J., Sehested, K. Reactivity of OH and O⁻ with Aqueous Methyl Viologen Studied by Pulse Radiolysis // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1985. – 81(4). – P. 1101-1112.
- ²⁴⁰ Togashi, D.M., Costa, S.M.B. Excited State Quenching Kinetics of Zinc Meso-tetrakis (N-methylpyridinium-4-yl) porphyrin by methyl viologen in AOT Reverse Micelles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. - № 4. – P. 1141-1150.
- ²⁴¹ Cannizzo, A. Ultrafast UV Spectroscopy: from a Local to a Global View of Dynamical Processes in Macromolecules // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2012. - 14(32). – P. 11205-11223.
- ²⁴² Chergui, M. Ultrafast Photophysics and Photochemistry of Iron Hexacyanides in Solution: Infrared to X-Ray Spectroscopic Studies // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – 372. – P. 52-65.
- ²⁴³ Damrauer, N.H., Cerullo, G., Yeh, A., Boussie, T.R., Shank, C.V., McCusker, J.K. Femtosecond Dynamics of Excited-State Evolution in [Ru(bpy)₃]²⁺ // *Science.* – 1997. – 275(5296). – P. 54-57.

- ²⁴⁴ Consani, C., Premont-Schwarz, M., ElNahhas, A., Bressler, C., van Mourik, F., Cannizzo, A., Chergui, M. Vibrational Coherences and Relaxation in the High-Spin State of Aqueous $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ // *Angew. Chem. Int. Edit.* – 2009. – 48(39). – P. 7184-7187.
- ²⁴⁵ Mokhtari, A., Chesnoy, J., Laubereau, A. Femtosecond Time- and Frequency-Resolved Fluorescence Spectroscopy of a Dye Molecule // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – 155(6). – P. 593-598.
- ²⁴⁶ Vengris, M., van der Horst, M.A., Zgrablic, G., van Stokkum, I.H.M., Haacke, S., Chergui, M., Hellingwerf, K.J., van Grondelle, R., Larsen, D.S. Contrasting the Excited-State Dynamics of the Photoactive Yellow Protein Chromophore: Protein versus Solvent Environments // *Biophys. J.* – 2004. – 87(3). – P. 1848-1857.
- ²⁴⁷ Zgrablic, G., Voitchovsky, K., Kindermann, M., Haacke, S., Chergui, M. Ultrafast Excited State Dynamics of the Protonated Schiff Base of All-trans Retinal in Solvents // *Biophys. J.* – 2005. – 88(4). – P. 2779-2788.
- ²⁴⁸ Hamm, P., Lim, M., Hochstrasser, R.M. Vibrational Energy Relaxation of the Cyanide Ion in Water // *J. Chem. Phys.* – 1997. – 107(24). – P. 10523-10531.
- ²⁴⁹ Hamm, P., Lim, M., Hochstrasser, R.M. Structure of the Amide I Band of Peptides Measured by Femtosecond Nonlinear-Infrared Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – 102(31). – P. 6123-6138.
- ²⁵⁰ Hamm, P., Lim, M., DeGrado, W.F., Hochstrasser, R.M. The Two-Dimensional IR Nonlinear Spectroscopy of a Cyclic Penta-Peptide in Relation to Its Three-Dimensional Structure // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 1999. – 95(5). – P. 2036-2041.
- ²⁵¹ Chergui, M. Ultrafast Molecular Photophysics in the Deep-Ultraviolet // *J. Chem. Phys.* – 2019, 150(7). – P. 070901(1-15).
- ²⁵² Auböck, G., Consani, C., Monni, R., Cannizzo, A., van Mourik, F., Chergui, M. Femtosecond Pump/Supercontinuum-Probe Setup with 20 kHz Repetition Rate // *Rev. Sci. Instrum.* – 2012. – 83(9). – P. 093105(1-5).
- ²⁵³ Auböck, G., Consani, C., van Mourik, F., Chergui, M. Ultrabroadband Femtosecond Two-Dimensional Ultraviolet Transient Absorption // *Opt. Lett.* – 2012. – 37(12). – P. 2337 – 2339.
- ²⁵⁴ Auböck, G., Chergui, M. Sub-50-fs Photoinduced Spin Crossover in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ // *Nat. Chem.* – 2015. – 7(8). – P. 629-633.
- ²⁵⁵ Baldini, E., Palmieri, T., Pomarico, E., Auböck, G., Chergui, M. Clocking the Ultrafast Electron Cooling in Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles // *ACS Photonics* / - 2018. – 5(4). – P. 1241-1249.
- ²⁵⁶ Winter, B., Faubel, M. Photoemission from Liquid Aqueous Solutions // *Chem. Rev.* – 2006. – 106(4). – P. 1176-1211.
- ²⁵⁷ Link, O., Vohringer-Martinez, E., Lugovoj, E., Liu, Y., Siefermann, K., Faubel, M., Grubmüller, H., Gerber, R.B., Millerd, Y., Abel, B. Ultrafast Phase Transitions in Metastable Water Near Liquid Interfaces // *Faraday Discuss.* – 2009. – 141. – P. 67-79.
- ²⁵⁸ Link, O., Lugovoj, E., Siefermann, K., Liu, Y., Faubel, M., Abel, B. Ultrafast Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis Near Liquid Water Interfaces: Concepts and Applications // *Appl. Phys. A.* – 2009. – 96(1). – P. 117-135.
- ²⁵⁹ Li, X.F., Huillier, A.L., Ferray, M., Lompre, L.A., Mainfray, G. Multiple-Harmonic Generation in Rare Gases at High Laser Intensity // *Phys. Rev. A.* – 1989. – 39(11) – P. 5751-5761.
- ²⁶⁰ Ojeda, J., Arrell, C.A., Grilj, J., Frassetto, F., Mewes, L., Zhang, H., van Mourik, F., Poletto, L., Chergui, M. Harmonium: A Pulse Preserving Source of Monochromatic Extreme Ultraviolet (30–110 eV) Eadiation for Ultrafast Photoelectron Spectroscopy of Liquids // *Struct. Dynamics.* – 2016. – 3(2). – P. 023602(1-11).
- ²⁶¹ Arrell, Ch.A., Ojeda, J., Longetti, L., Crepaldi, A., Roth, S., Gatti, G., Clarke, A., van Mourik, F., Drabbels, M., Grioni, M., Chergui, M. Harmonium: An Ultrafast Vacuum Ultraviolet Facility // *Chimia.* – 2017. – 71(5). P. 268-272.
- ²⁶² Anderson, T., Tomov, I.V., Rentzepis, P.M. A High-Repetition-Rate, Picosecond Hard X-Ray System, and Its Application to Time-Resolved X-Ray-Diffraction // *J. Chem. Phys.* – 1993. – 99(2). – P. 869–875.
- ²⁶³ Chergui, M., Collet, E. Photoinduced Structural Dynamics of Molecular Systems Mapped by Time-Resolved X-ray Methods // *Chem. Rev.* – 2017. – 117(16). –P. 11025–11065.
- ²⁶⁴ Chergui, M. Time-Resolved X-Ray Spectroscopies of Chemical Systems: New Perspectives // *Struct. Dynamics.* – 2016. – 3(3). – P. 031001(1-12).

- ²⁶⁵ Elsaesser, T., Woerner, M. Photoinduced Structural Dynamics of Polar Solids Studied by Femtosecond X-ray Diffraction // *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* – 2010. - 66(2). – P. 168–178.
- ²⁶⁶ Schoenlein, R.W., Chattopadhyay, S., Chong, H.H.W., Glover, T.E., Heimann, P.A., Shank, C.V., Zholents, A.A., Zolotorev, M.S. Generation of Femtosecond Pulses of Synchrotron Radiation // *Science*. – 2000. - 287(5461). – P. 2237–2240.
- ²⁶⁷ Bostedt, C., Boutet, S., Fritz, D.M., Huang, Z., Lee, H.J., Lemke, H.T., Robert, A., Schlotter, W.F., Turner, J.J., Williams, G.J. Linac Coherent Light Source: The First Five Years // *Rev. Mod. Phys.* – 2016. - 88(1). – P. 015007(1-59).
- ²⁶⁸ Vlcek Jr., A. The Life and Times of Excited States of Organometallic and Coordination Compounds // *Coord. Chem. Rev.* - 2000. - 200-202. – P. 933-977.
- ²⁶⁹ McCusker, J.K. Femtosecond Absorption Spectroscopy of Transition Metal Charge-Transfer Complexes // *Acc. Chem. Res.* - 2003 - 36(12). – P. 876-887.
- ²⁷⁰ Forster, L.S. Intersystem Crossing in Transition Metal Complexes // *Coord. Chem. Rev.* - 2006. - 250(15-16). – P. 2023-2033.
- ²⁷¹ Juban, E.A., Smeigh, A.L., Monat, J.E., McCusker, J.K. Ultrafast Dynamics of Ligand-Field Excited States // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. - 250(13-14). P. 1783-1791.
- ²⁷² Archer, S., Weinstein, J.A. Charge-Separated Excited States in Platinum(II) Chromophores: Photophysics, Formation, Stabilization and Utilization in Solar Energy Conversion // *Coord. Chem. Rev.* – 2012. - 256(21-22). – P. 2530-2561.
- ²⁷³ Lomont, J.P., Nguyen, S.C., Harris, C.B. Ultrafast Infrared Studies of the Role of Spin States in Organometallic Reaction Dynamics // *Acc. Chem. Res.* – 2014. - 47(5). P. 1634-1642.
- ²⁷⁴ Chergui, M. On the Interplay between Charge, Spin and Structural Dynamics in Transition Metal Complexes // *Dalton Trans.* - 2012. - 41(42). – P. 13022-13029.
- ²⁷⁵ Chergui, M. Ultrafast Photophysics of Transition Metal Complexes // *Acc. Chem. Res.* – 2015. - 48(3). P. 801-808.
- ²⁷⁶ F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelevsky, Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence // *Coord. Chem. Rev.* – 1988. - 84. – P. 85-277.
- ²⁷⁷ Balzani, V., Juris, A. Photochemistry and Photophysics of Ru(II)-Polypyridine Complexes in the Bologna Group. From Early Studies to Recent Developments // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. -211. – P. 97-115.
- ²⁷⁸ Campagna, S., Puntoriero, F., Nastasi, F., Bergamini, G., Balzani, V. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium. P. 117-214. In: Balzani, V., Campagna, S. (Eds.). *Topics in Current Chemistry, V. 280. Photochemistry and Photochemistry of Coordination Compounds I* // 2009. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. - 327 p.
- ²⁷⁹ Rillema, D.P., Jones, D.S., Levy, H.A. Structure of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Hexafluorophosphate, [Ru(bipy)₃][PF₆]₂; X-Ray Crystallographic Determination // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1979. - № 19. – P. 849-851.
- ²⁸⁰ Orgel, L.E. Double Bonding in Chelated Metal Complexes // *J. Chem. Soc.* – 1961. – P. 3683-3686.
- ²⁸¹ Kalyanasundaram, K. Photophysics, Photochemistry and Solar Energy Conversion with Tris-(bipyridyl)ruthenium(II) and Its Analogues // *Coord. Chem. Rev.* – 1982. - 46(1). P. 159-244.
- ²⁸² Klassen, D.M., Crosby, G.A. Spectroscopic Studies of Ruthenium(II) Complexes. Assignment of the Luminescence // *J. Chem. Phys.* – 1968. - 48(4). – P. 1853-1858.
- ²⁸³ Creutz, C., Chou, M., Netzel, T.L., Okumura, M., Sutin, N. Lifetimes, Spectra, and Quenching of the Excited States of Polypyridine Complexes of Iron(II), Ruthenium(II), and Osmium(II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. - 102(4). – P. 1309-1319.
- ²⁸⁴ Brauenstein, C.H., Baker, A.D., Streckas, T.C., Gafney, H.D. Spectroscopic and Electrochemical Properties of the Dimer Tetrakis(2,2'-bipyridine)(μ-2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine)diruthenium(II) and its Monomeric Analog // *Inorg Chem.* – 1984. – 23(7). –P. 857-864.
- ²⁸⁵ Demas, J.N., Crosby, G.A. Quantum Efficiencies on Transition Metal Complexes. II. Charge-Transfer Luminescence // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. - 93(12). – P. 2841-2847.
- ²⁸⁶ Harrigan, R.W., Crosby, G.A. Symmetry Assignments of the Lowest CT Excited States of Ruthenium (II) Complexes via a Proposed Electronic Coupling Model // *J. Phys. Chem.* – 1973. - 59(7). – P. 3468-3476.

- ²⁸⁷ Hager, G.D., Crosby, G.A. Charge-Transfer Excited States of Ruthenium(II) Complexes. I. Quantum Yield and Decay Measurements // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. - 97(24). P. 7031-7037.
- ²⁸⁸ Hager, G.D., Watts, R.J., Crosby, G.A. Charge-Transfer Excited States of Ruthenium(II) Complexes. II. Relation of Level Parameters to Molecular Structure // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. - 97(24). – P. 7037-7042.
- ²⁸⁹ Chen, Y., Meyer, T.J. Medium Effects on Charge Transfer in Metal Complexes // *Chem. Rev.* – 1998. - 98(4). – P. 1439-1478
- ²⁹⁰ Laurence, G.S., Balzani, V. Reduction by the Triplet Charge-Transfer State of Tris(bipyridyl)ruthenium(II). Photochemical Reaction Between Tris(bipyridyl) ruthenium(II) and Thallium(III) // *Inorg. Chem.* – 1974. - 13(12). – P. 2976-2982.
- ²⁹¹ Gafney, H.D., Adamson, A.W. Excited State $\text{Ru}(\text{bipyridine})_3^{2+}$ as an Electron-Transfer Reductant // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – 94(23). – P. 8238-8239.
- ²⁹² Demas, J.N., Adamson, A.W. (Tris (2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Sensitized Reactions of Some Oxalato Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. - 95(16). – P. 5159-5168.
- ²⁹³ Bock, C.R., Meyer, T.J., Whitten, D.G. Electron Transfer Quenching of the Luminescent Excited State of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II). Flash Photolysis Relaxation Technique for Measuring the Rates of Very Rapid Electron Transfer Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. - 96(14). – P. 4710-4712.
- ²⁹⁴ Navon, G., Sutin, N. Mechanism of the Quenching of the Phosphorescence of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) by Some Cobalt(III) and Ruthenium(III) Complexes // *Inorg. Chem.* – 1974. - 13(9). –P. 2159-2164.
- ²⁹⁵ Sabbatini, N., Scandola, M.A., Carassiti, V. Role of the Excited States in the Photoreaction of the Hexacyanochromate(III) ion. Sensitization Study // *J. Phys. Chem.* – 1973. - 77(10). –P. 1307-1311.
- ²⁹⁶ Fujita, I., Kobayashi, H. Electronic Excitation Energy Transfer between Complex Ions // *J. Chem. Phys.* – 1970. 52(9). – P. 4904-4906.
- ²⁹⁷ Bolletta, F., Maestri, M., Moggi, L., Balzani, V. Bimolecular Electron Transfer Reactions of Electronically Excited States of Coordination Compounds // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1975. - № 22. - P. 901-902.
- ²⁹⁸ Creutz, C., Sutin, N. Electron-Transfer Reactions of Excited States: Direct Evidence for Reduction of the Charge-Transfer Excited State of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. - 98(20). - P. 6384-6385.
- ²⁹⁹ Creutz, C. Mechanism of the Quenching of the Emission of Substituted Polypyridineruthenium(II) Complexes by Europium(II) // *Inorg. Chem.* – 1978. - 17(4). – P. 1046-1051.
- ³⁰⁰ Bhasikuttan, A.C., Suzuki, M., Nakashima, S., Okada, T. Ultrafast Fluorescence Detection in Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complex in Solution: Relaxation Dynamics Involving Higher Excited States // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. - 124(28). – P. 8398-8405.
- ³⁰¹ Cannizzo, A., van Mourik, F., Gawelda, W., Zgrablic, G., Bressler, Ch., Chergui, M. Broadband Femtosecond Fluorescence Spectroscopy of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. - 45(19). - P. 3174-3176.
- ³⁰² Browne, W.R., Coates, C.G., Brady, C., Matousek, P., Towrie, M., Botchway, S.W., Parker, A.W., Vos, J.G., McGarvey, J.J. Isotope Effects on the Picosecond Time-Resolved Emission Spectroscopy of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium (II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003.- 125(7). – P. 1706-1707.
- ³⁰³ Tavernelli, I., Curchod, B.F.E., Rothlisberger, U. Nonadiabatic Molecular Dynamics with Solvent Effects: A LR-TDDFT QM/MM Study of Ruthenium(II) Tris(bipyridine) in Water // *Chem. Phys.* – 2011. - 391. – P. 101-109.
- ³⁰⁴ Damrauer, N.H., McCusker, J.K. Ultrafast Dynamics in the Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited-State Evolution of $[\text{Ru}(4,4'\text{-diphenyl-2,2'-bipyridine})_3]^{2+}$ // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. - 103(42). –P. 8440-8446.
- ³⁰⁵ Endicott, J.F., Ramasami, T., Tamilarasan, R., Lessard, R.B., Ryu, C.K., Brubaker, G.R. Structure and Reactivity of the Metal-Centered Transition Metal Excited States // *Coord. Chem. Rev.* – 1987. – 77. – P. 1-87.
- ³⁰⁶ Forster, L.S. The Photophysics of Chromium(III) Complexes // *Chem. Rev.* – 1990. - 90(2). – P. 331-353.
- ³⁰⁷ A.D. Kirk, Photochemistry and Photophysics of Chromium(III) Complexes // *Chem. Rev.* – 1999. - 9 (6). – P. 1607-1640.
- ³⁰⁸ Juban, E.A., McCusker, J.K. Ultrafast Dynamics of ^2E State Formation in $\text{Cr}(\text{acac})_3$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. - 127(18). –P. 6857-6865.
- ³⁰⁹ Atanasov, M., Shonherr, T. The Role of Pi-bonding for Trigonal Level Splittings in Chelate Complexes. 3. The Lowest Electronic States in Tris(acetylacetonato)chromium // *Inorg. Chem.* – 1990 - 29(22). P. 4545-4550.

- ³¹⁰ Zinato, E., Riccieri, P., Sheridan, P.S. Photochemical and Thermal Reactions of Tris(acetylacetonato)chromium(III) in Water-ethanol Solution // *Inorg. Chem.* – 1979. - 18(3). P. 720-724.
- ³¹¹ Linck, N.J., Berens, S.J., Magde, D., Linck, R.G. Doublet Excited States in Chromium(III)-Amine Complexes: Does Back Intersystem Crossing Determine Their Lifetimes? // *J. Phys. Chem.* - 1983. - 87(10). – P. 1733-1737.
- ³¹² Alexander, J.J., Gray, H.B. Electronic Structures of Hexacyanometalate Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. - 90(16). – P. 4260-4271.
- ³¹³ Naiman, C.S. Interpretation of the Absorption Spectra of $K_3Fe(CN)_6$ // *J. Chem. Phys.* – 1961 - 35(1). – P. 323-328.
- ³¹⁴ Gray, H.B., Beach, N.A. The Electronic Structures of Octahedral Metal Complexes. I. Metal Hexacarbonyls and Hexacyanides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. - 85(19). – P. 2922-2927.
- ³¹⁵ Shirom, M., Stein, G. Excited State Chemistry of the Ferrocyanide Ion in Aqueous Solution. I. Formation of the Hydrated Electron // *J. Chem. Phys.* – 1971. - 55(7). – P. 3372-3378.
- ³¹⁶ Shirom, M., Stein, G. Excited State Chemistry of the Ferrocyanide Ion in Aqueous Solution. II. Photoaquation // *J. Chem. Phys.* – 1971. - 55(7). – P. 3378-3382.
- ³¹⁷ Fuller, M., Lebrocq, K., Leslie, E., Wilson, I. The Photolysis of Aqueous-Solutions of Potassium Hexacyanoferrate(III) // *Aust. J. Chem.* – 1986. - 39(9). – P. 1411-1419.
- ³¹⁸ Symons, M.C.R., West, D.X., Wilkinson, J.G. Low-Temperature Studies of Photolyses of Transition-Metal Complexes. Ferricyanide Ion // *J. Phys. Chem.* – 1974. - 78(13). – P. 1335–1336.
- ³¹⁹ Helbing, J., Bonacina, L., Pietri R., Bredenbeck, J., Hamm, P., van Mourik, F., Chaussard, F., Gonzalez-Gonzalez, A., Chergui, M., Ramos-Alvarez, C., Ruiz, C., Lopez-Garrigaz, J. Time-Resolved Visible and Infrared Study of the Cyano Complexes of Myoglobin and of Hemoglobin I from *Lucina pectinata* // *Biophys. J.* – 2004. - 87(9). – P. 18881-1891.
- ³²⁰ Greetham, G.M., Burgos, P., Cao, Q., Clark, I.P., Codd, P.S., Farrow, R.C., George, M.W., Kogimtzis, M., Matousek, P., Parker, A.W., Pollard, M.R., Robinson, D.A., Xin, Z.-J., Towrie, M. Ultra: A Unique Instrument for Time-Resolved Spectroscopy // *Appl. Spec.* – 2010. - 64(12) – P. 1311–1319.
- ³²¹ Greetham, G.M., Donaldson, P.M., Nation, C., Burgos, P., Sazanovich, I.V., Clark, I.P., Shaw, D.J., Parker, A.W., Towrie, M. A 100 kHz Time-Resolved Multiple-Probe Femtosecond to Second Infrared Absorption Spectrometer. *Appl. Spec.* - 2016. - 70(4). P. 645–653.
- ³²² Chergui, M. Picosecond and Femtosecond X-Ray Absorption Spectroscopy of Molecular Systems // *Acta Crystallogr. A.* – 2010. - 66(2). – P. 229 – 239.
- ³²³ Milne, C.J., Penfold, T.J., Chergui, M. Recent Experimental and Theoretical Developments in Time-Resolved X-Ray Spectroscopies // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. - 277-278. – P. 44-68.
- ³²⁴ Reinhard, M., Auböck, G., Besley, N.A., Clark, I.P., Greetham, G.M., Hanson-Heine, M.W.D., Horvath, R., Murphy, T.S., Penfold, T.J., Towrie, M., George, M.W., Chergui, M. Photoaquation Mechanism of Hexacyanoferrate(II) Ions: Ultrafast 2D UV and Transient Visible and IR Spectroscopies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017 - 139(21). – P. 7335-7347.
- ³²⁵ Ojeda, Ch.A., Arrell, L. Longetti, M. Chergui, J. Helbing, Charge-Transfer and Impulsive Electronic-to-Vibrational Energy Conversion in Ferricyanide: Ultrafast Photoelectron and Transient Infrared Studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. - 19(26). – P. 17052-17062.
- ³²⁶ Wang, Q., Schoenlein, R.W., Peteanu, L.A., Mathies, R.A., Shank, C.V. Vibrationally Coherent Photochemistry in the Femtosecond Primary Event of Vision // *Science.* – 1994. - 266(5184). – P. 422-424.
- ³²⁷ Pugliano, N., Gnanakaran, S., Hochtrasser, R.M. The Dynamics of Photodissociation Reactions in Solutions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1996. - 102(1). - P. 21-28.
- ³²⁸ Palfrey, L., Heinz, T.F. Coherent Interactions in Pump-Probe Absorption Measurements: the Effect of Phase Gratings // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* – 1985. - 2(4). P. 674–679.
- ³²⁹ Patterson, L.K., Rzed S.J. Quenching of Aromatic Hydrocarbon Fluorescence by Cesium Chloride // *Chem. Phys. Lett.* – 1975. - 31(2). - P. 254-256.
- ³³⁰ van der Veen, R.M., Cannizzo, A., van Mourik, F., Vlcek, A., Chergui, M. Vibrational Relaxation and Intersystem Crossing of Binuclear Metal Complexes in Solution // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - 133(2). – P. 305-315.

- ³³¹ Abbott, L.C., Arnold, C.J., Ye, T.-Q., Gordon, K.C., Perutz, R.N., Hester, R.E., Moore, J.N. Ultrafast Time-Resolved UV-Visible and Infrared Absorption Spectroscopy of Binuclear Rhenium(I) Polypyridyl Complexes in Solution // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. - 102(8). – P. 1252-1260.
- ³³² Hill, J.R., Ziegler, Ch.J., Suslick, K.S., Dlott, D.D. Tuning the Vibrational Relaxation of CO Bound to Heme and Metalloporphyrin Complexes // *J. Phys. Chem.* - 1996, - 100(46). – P. 18023-18032.
- ³³³ Lian, T., Bromberg, S.E., Asplund, M.C., Yang, H., Harris, C.B. Femtosecond Infrared Studies of the Dissociation and Dynamics of Transition Metal Carbonyls in Solution // *J. Phys. Chem.* – 1996. - 100(29). – P. 11994-12001.
- ³³⁴ McCusker, J.K., Walda, K.N., Dunn, R.C., Simon, J.D., Magde, D., Hendrickson, D.N. Subpicosecond $^5T_2$ Intersystem Crossing of Low-Spin Polypyridyl Ferrous Complexes // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. - 115(1). – P. 298-307.
- ³³⁵ Dougherty, T.P., Tandy Grubbs, W., Heilweil, E.J. Photochemistry of $Rh(CO)_2$ (acetylacetonate) and Related Metal Dicarboxyls Studied by Ultrafast Infrared Spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 1994. - 98(38). – P. 9396-9399.
- ³³⁶ Rosenthal, S.J., Xie, X., Du, M., Fleming, G.R. Femtosecond Solvation Dynamics in Acetonitrile: Observation of the Inertial Contribution to the Solvent Response // *J. Phys. Chem.* – 1991. - 95(6). – P. 4715-4718.
- ³³⁷ Ellingson, R.J., Asbury, J.B., Ferrere, S., Ghosh, H.N., Sprague, J.R., Lian, T., Nozik, A.J. Dynamics of Electron Injection in Nanocrystalline Titanium Dioxide Films Sensitized with $[Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)_2(NCS)_2]$ by Infrared Transient Absorption // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. - 102(34). – P. 6455-6458.
- ³³⁸ Ghosh, H.N., Asbury, J.B., Weng, Y., Lian, T. Interfacial Electron Transfer between $Fe(II)(CN)_6^{4-}$ and TiO_2 Nanoparticles: Direct Electron Injection and Nonexponential Recombination // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. - 102(50). – P. 10208-10215.
- ³³⁹ Balzani, V., Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry* // 1991. - Ellis Horwood, Chichester. - 427 p.
- ³⁴⁰ Allen, G.C., Al-Mobarak, R., El-Sharkawy, G.A.M., Warren, K.D. The Electronic Spectra of the Hexahalo Anions of Osmium(IV) and Iridium(IV) // *Inorg. Chem.* – 1972. - 11(4) – P. 787-796.
- ³⁴¹ Rensing, C., Ehrler, O.T., Yang, J.-P., Unterreiner, A.-N., Kappes, M.M. Photodissociation Dynamics of $IrBr_6^{2-}$ Dianions by Time-Resolved photoelectron Spectroscopy // *J. Chem. Phys.* – 2009. - 130(23). – P. 234306 (1-8).
- ³⁴² Clark, R.J.H., Turtle, P.C. Complex in Aqueous Solutions in the Presence of the Bromide Anions Effects. Resonance Raman Spectroscopy of $[IrCl_6^{2-}]$, $[IrBr_6^{2-}]$, $[OsBr_6^{2-}]$ Ions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. – 1978. - 74. – P. 2063-2076.
- ³⁴³ Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. - 1972. - 238. – P. 37–38.
- ³⁴⁴ Nakata, K., Fujishima, A. TiO_2 Photocatalysis: Design and Applications // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2012. - 13(3). – P. 169–189.
- ³⁴⁵ Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2000. - 1(1). – P. 1–21.
- ³⁴⁶ Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. TiO_2 Photocatalysts and Diamond Electrodes // *Electrochim. Acta*. – 2000. - 45(28). - P. 4683–4690.
- ³⁴⁷ Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. TiO_2 Photocatalysis: a Historical Overview and Future Prospects // *Jpn. J. Appl. Phys. 1*. – 2005. - 44(12). P. 8269–8285.
- ³⁴⁸ Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A. TiO_2 Photocatalysis and Related Surface Phenomena. // *Surf. Sci. Rep.* – 2008. - 63(12). – P. 515–582.
- ³⁴⁹ Kudo, A., Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. - 38(1). – P. 253–278.
- ³⁵⁰ Ryu, A. Recent Progress on Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting under Visible Light Irradiation // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2010. -11(4). P. 179–209.
- ³⁵¹ Maeda, K. Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Particles: History and Recent Developments // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2011. - 12(4). P. 237–268.
- ³⁵² Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // *Chem. Rev.* – 1995. - 95(1). P. 69–96.
- ³⁵³ Fujishima, A., Zhang, X. Titanium Dioxide Photocatalysis: Present Situation and Future Approaches // *C. R. Chim.* 2006. - 9(5-6). P. 750–760.

- ³⁵⁴ Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A. Heterogeneous Photocatalysis: from Water Photolysis to Applications in Environmental Cleanup // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2007. – 32(14). – P. 2664–2672.
- ³⁵⁵ Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T. Light-Induced Amphiphilic Surfaces. – *Nature*. – 1997. – 388. – P. 431–432.
- ³⁵⁶ Kish, H., Macyk, W. Visible-Light Photocatalysts by Modified Titania // *ChemPhysChem*. – 2002. – 3(5). – P. 399–400.
- ³⁵⁷ Zang, L., Macyk, W., Lange, C., Mayer, W.F., Antonius, C., Meissner, D., Kish, H. Visible-Light Detoxification and Charge Generation by Transition Metal Chloride Modified Titania // *Chem. Eur. J.* – 2000. – 6(2). P. 379–384.
- ³⁵⁸ Li, X.Z., Li, F.B. The Enhancement of Photodegradation Efficiency Using Pt–TiO₂ Catalyst // *Chemosphere*. – 2002. – 48(10). – P. 1103–1111.
- ³⁵⁹ Kish, H. Chapter 9. Visible Light Photocatalysis by Metal Halide Complexes Containing Titania as a Semiconductor Ligand // *Adv. Inorg. Chem.* – 2011. – 63. – P. 371–393.
- ³⁶⁰ Mahlamvana, F., Kriek, R.J. Photocatalytic Reduction of Platinum(II and IV) from Their Chloro Complexes in a Titanium Dioxide Suspension in the Absence of an Organic Sacrificial Reducing Agent // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2014. – 148–149. P. 387–393.
- ³⁶¹ Li, Q., Chen, Zh., Zheng, X., Jin, Zh. Study of Photoreduction of PtCl₆²⁻ on CdS // *J. Phys. Chem.* – 1992. – 96(14). – P. 5959–5962.
- ³⁶² Jin, Zh., Chen, Zh., Li, Q., Xi, Ch., Zheng, X. On the Conditions and Mechanism of PtO₂ Formation in the Photoinduced Conversion of H₂PtCl₆ // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1994. – 81(3). – P. 177–182.
- ³⁶³ Harris, C., Kamat, P.V. Photocatalytic Events of CdSe Quantum Dots in Confined Media. Electrode Behavior of Coupled Platinum Nanoparticles // *ACS Nano*. – 2010. – 4(12). – P. 7321–7330.
- ³⁶⁴ Sakamoto, M., Fujitsuka, M., Majima, T. Light as a Construction Tool of Metal Nanoparticles: Synthesis and Mechanism // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2009. – 10(1). – P. 33–56.
- ³⁶⁵ Vogler, A., Hlavatsh, J., Photochemical Four-Electron Redox Reaction of Hexaazidoplatinate(IV) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1983. – 22(3). – P. 154–155.
- ³⁶⁶ Duff, D.G., Edwards, P.P., Johnson, B.F.G. Formation of a Polymer-Protected Platinum Sol: A New Understanding of the Parameters Controlling Morphology // *J. Phys. Chem. C*. – 1995. – 99(43). P. 15934–15944.
- ³⁶⁷ Harada, M., Kamigaito, Y. Nucleation and Aggregative Growth Process of Platinum Nanoparticles Studied by in Situ Quick XAFS Spectroscopy // *Langmuir*. – 2012. – 28(5). – P. 2415–2428.
- ³⁶⁸ Einaga, H., Harada, M. Photochemical Preparation of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-Stabilized Platinum Colloids and Their Deposition on Titanium Dioxide // *Langmuir*. – 2005. – 21(6). – P. 2578–2584.
- ³⁶⁹ Rosenberg, B., Vancamp, L., Trosko, J.E., Mansour, V.H. Platinum Compounds: a New Class of Potent Antitumor Agents // *Nature*. – 1969. – 222. – P. 385–386.
- ³⁷⁰ Hill, J.M., Speer, R.J. Organo-Platinum Complexes as Antitumor Agents // *Anticancer Res.* – 1982. – 2(2). – P. 173–186.
- ³⁷¹ Eastman, A., Schulte, N., Sheibani, N., Sorenson, C.M. *Mechanism of resistance to platinum drugs* In: Nicolini, M. (Ed.). Platinum and Other Metal Coordination Compounds in Cancer Chemotherapy // 1988. – Martinus Nijhoff, Boston, MA. – P. 178–196.
- ³⁷² Jansen, B.A., Brower, J., Reedijk, J. Glutathione Induces Cellular Resistance Against Cationic Dinuclear Platinum Anticancer Drugs // *J. Inorg Biochem.* – 2002. – 89(3–4). – P. 197–202.
- ³⁷³ Brown, S.B., Brown, E.A., Walker, I. The Present and Future Role of Photodynamic Therapy in Cancer Treatment // *Lancet Oncol.* – 2004. – 5(8). – P. 497–508.
- ³⁷⁴ Harris, A.L. Hypoxia – a Key Regulatory Factor in Cancer Growth // *Nat. Rev. Cancer*. – 2002. – 2. – P. 38–47.
- ³⁷⁵ Pracharova, J., Zerzankova, L., Stepankova, J., Novakova, O., Farrer, N.J., Sadler, P.J., Brabec, V., Kasparkova, J. Interactions of DNA with a New Platinum(IV) Azide Dipyridine Complex Activated by UVA and Visible Light: Relationship to Toxicity in Tumor Cells // *Chem. Res. Toxicol.* – 2012. – 25(2). – P. 1099–1111.
- ³⁷⁶ Kratochwil, N.A., Bednarski, P.J., Mrozek, H., Vogler, A., Nagle, J.K. Photolysis of an Iodoplatinum(IV) Diamine Complex to Cytotoxic Species by Visible Light // *Anticancer Drug Des.* – 1996. – 11(2). – P. 155–171.
- ³⁷⁷ Kratochwil, N.A., Zabek, M., Range, K.-J., Bednarski, P.J. Synthesis and X-ray Crystal Structure of *trans,cis*-[Pt(OAc)₂I₂(en)]: A Novel Type of Cisplatin Analog That Can Be Photolyzed by Visible Light to DNA-Binding and Cytotoxic Species *in Vitro* // *J. Med. Chem.* – 1996. – 39(13). P. 2499–2507.

- ³⁷⁸ Kratochwil, N.A., Parkinson, J.A., Bednarski, P.J., Sadler, P.J. Nucleotide Platination Induced by Visible Light // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 1999. - 38(10). - P. 1460-1463.
- ³⁷⁹ Kratochwil, N.A., Guo, Z., del Socorro Murdoch, P., Parkinson, J.A., Bednarski, P.J., Sadler, P.J. Electron-Transfer-Driven Trans-Ligand Labilization: A Novel Activation Mechanism for Pt(IV) Anticancer Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* - 1998. - 120(32). - P. 8253-8254.
- ³⁸⁰ Muller, P., Schroder, B., Parkinson, J.A., Kratochwil, N.A., Coxall, R.A., Parkin, A., Parsons, S., Sadler, P.J. Nucleotide Cross-Linking Induced by Photoreactions of Platinum(IV)-Azide Complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2003 - 42(3). - P. 335-339.
- ³⁸¹ Mackay, F.S., Woods, J.A., Moseley, H., Fergusson, J., Dawson, A., Parsons, S., Sadler, P.J. A Photoactivated *trans*-Diammine Platinum Complex as Cytotoxic as Cisplatin // *Chem. Eur. J.* - 2006. - 12(11). - P. 3155-3161.
- ³⁸² Farrer, N.J., Woods, J.A., Salassa, L., Zhao, Y., Robinson, K.S., Clarkson, G., Mackay, F.S., Sadler, P.J. A Potent *Trans*-Diimine Platinum Anticancer Complex Photoactivated by Visible Light // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2010. - 49(47). - P. 8905-8908.
- ³⁸³ Westendorf, A.F., Bodtke, A., Bednarski, P.J. Studies on the Photoactivation of Two Cytotoxic *trans,trans,trans*-Diazododiaminodihydroxo-Pt(IV) Complexes // *Dalton Trans.* - 2011. - 40(19). - P. 5342-5351.
- ³⁸⁴ Zhao, Y., Woods, J.A., Farrer, N.J., Robinson, K.S., Pracharova, J., Kasparkova, J., Novakova, O., Li, H., Salassa, L., Pizarro, A.M., Clarkson, G.J., Song, L., Brabec, V., Sadler, P.J. Diazido Mixed-Amine Platinum (IV) Anticancer Complexes Activatable by Visible-Light Form Novel DNA Adducts // *Chem. Eur. J.* - 2013. - 19(29). - P. 9578-9591.
- ³⁸⁵ Medici, S., Peana, M., Nurchi, V.M., Lachowicz, J.I., Crisponi, G., Zoroddu, M.A. Nobel Metals in Medicine: Last Advances // *Coord. Chem. Rev.* - 2014. - 284. - P. 329-350.
- ³⁸⁶ Menon, E.L., Perrera, R., Navarro, M., Kuhn, R.J., Morrison, H. Phototoxicity against Tumor Cells and Sindbis Virus by an Octahedral Rhodium Bisbipyridyl Complex and Evidence for the Genome as a Target in Viral Photoinactivation // *Inorg. Chem.* - 2004. - 43(17). P. 5373-5381.
- ³⁸⁷ Anglez-Boza, A.M., Bradley, P.M., Fu, P.K.L., Shatruck, M., Hilfiger, M.G., Dunbar, K.R., Turro, C. Photocytotoxicity of a New Rh2(II,II) Complex: Increase in Cytotoxicity upon Irradiation Similar to That of PDT Agent Hematoporphyrin // *Inorg. Chem.* - 2005. - 44(21). - P. 7262-7264.
- ³⁸⁸ Alessio, E., Mestroni, G., Nardin, G., Attia, W., Calligaris, M., Sava, G., Zorzet, S. *Cis*- and *trans*-Dihalotetrakis(dimethylsulfoxide) Ruthenium(II) Complexes (RuX₂(DMSO)₄; X= Cl, Br): Synthesis, Structure, and Antitumor Activity // *Inorg. Chem.* - 1988. - 27(23). P. 4099-4106.
- ³⁸⁹ Singh, T.N., Turro, C. Photoinitiated DNA Binding by *cis*-[Ru(bpy)₂(NH₃)₂]²⁺ // *Inorg. Chem.* - 2004. - 43(23). P. 7260-7262.
- ³⁹⁰ Brindell, M., Kulis, E., Elmroth, S.K.C., Urbanska, K., Stochel, G. Light-Induced Anticancer Activity of [RuCl₂(DMSO)₄] Complexes // *J. Med. Chem.* - 2005. - 48(23). - P. 7298-7304.
- ³⁹¹ Holder, A.A., Swavey, S., Brewer, K.J. Design Aspects for the Development of Mixed-Metal Supramolecular Complexes Capable of Visible Light Induced Photocleavage of DNA // *Inorg. Chem.* - 2004. - 43(1). - P. 303-308.
- ³⁹² Higgins, S.L.H., Brewer, K.J. Designing Red-Light-Activated Multifunctional Agents for the Photodynamic Therapy // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2012. - 51(46). - P. 11420-1422.
- ³⁹³ Sosnin E., Oppenlander T., Tarasenko V. Applications of Capacitive and Barrier Discharge Excilamps in Photoscience // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* - 2006. - 7(4). - P. 145-163.
- ³⁹⁴ Kurien, K.C. A Modification to the Ferrioxalate Actinometer // *J. Chem. Soc. B.* - 1971. - P. 2081-2082.
- ³⁹⁵ Королев, В.В., Плюснин, В.Ф., Бажин, Н.М. Техника низкотемпературного фотохимического эксперимента // *Журн. Физ. Химии.* - 1975. - 49(9). - С.2440-2444.
- ³⁹⁶ Рябинин, В.Ф., Бажин, Н.М. Способ изготовления плоских кварцевых кювет. // *Зав. Лаб.* - 1972. - № 4. - С. 433-436.
- ³⁹⁷ Grivin, V.P., Plyusnin, V.F., Khmelinski, I.V., Bazhin, N.M., Miteva, M., Bonchev, P.R. Pulse Laser Photolysis of the PtCl₆²⁻-Creatinine System in Methanol // *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* - 1990. - 51(3). - P. 379-389.
- ³⁹⁸ Grivin, V.P., Ivanov, Yu.V., Plyusnin, V.F. Electronic and Computer Design of Nanosecond Laser Flash Photolysis // XVIth IUPAC Symposium on Photochemistry. - Helsinki, Finland, July 21-26, 1996. - Books of Abstr. - P.250-251.

- ³⁹⁹ Niiranen, J., Nieminen, K., Lemmetyinen, H. Photosubstitution of Naphtalene and Phenantrene - Similarities and Differences in Hydroxylation and Cyanation Mechanisms // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1992. - 56(1). - P.43-53.
- ⁴⁰⁰ Pozdnyakov, I.P., Plyusnin, V.F., Grivin, V.P., Vorobyev, D.Yu., Bazhin, N.M., Vauthey, E. Photochemistry of Fe(III) and Sulfosalicylic Acid Aqueous Solutions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2006. 182(1). - P. 75-81.
- ⁴⁰¹ Гривин, В.П., Плюснин, В.Ф. Точечный импульсный источник света // *Журн. Прикл. Спектр.* - 1988. - 48(1). - С. 160-162.
- ⁴⁰² Гривин, В.П. Неперегружающийся широкополосный усилитель с запоминанием и компенсацией постоянной составляющей и многофункциональный программируемый таймер в стандарте КАМАК // *Препринт № 34, ИХКуГ СО АН СССР.* - Новосибирск. - 1989. - 12 с.
- ⁴⁰³ Гривин, В.П. Аналого-цифровой регистратор и цифровой накопитель в стандарте КАМАК // *Препринт № 33, ИХКуГ СО АН СССР.* - Новосибирск. - 1989. - 16 с.
- ⁴⁰⁴ Джонсон, К. Численные методы в химии // 1983. - М.: Мир. - С. 285-304.
- ⁴⁰⁵ Chekalin, S.V. The Unique Femtosecond Spectroscopic Complex as an Instrument for Ultrafast Spectroscopy: Femtochemistry and Nanooptics // *Phys. Usp.* - 2006. - 49(6). - P. 634-641.
- ⁴⁰⁶ Tkachenko, N.V., Rantala, L., Tauber, A.Y., Helaja, J., Hynninen, P.H., Lemmetyinen, H. Photoinduced Electron Transfer in Phytochlorin-[60]Fullerene Dyads // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - 121(40). - P. 9378-9387.
- ⁴⁰⁷ Palfrey, L., Heinz, T.F. Coherent Interactions in Pump-Probe Absorption Measurements: the Effect of Phase Gratings // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* - 1985. -2(4). - P. 674-679.
- ⁴⁰⁸ Sloth, E.N., Garner, C.S. Exchange of Radioiridium between Hexachloroiridate(III) and Hexachloroiridate(IV) // *J. Am. Chem. Soc.* - 1955. - 77(6). - P. 1440-1444.
- ⁴⁰⁹ Creaser, C.S., Creighton, J.A. A Simplified Synthesis of Hexamethylplatinate(IV) Ion // *J. Organomet. Chem.* - 1978. - 157(2). - P. 243-245.
- ⁴¹⁰ Черняев, И.И. (Ред.), *Справочник "Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы"* // 1964. - Москва, Наука. - 339 с.
- ⁴¹¹ Бабаева, А.В., Ушакова, Н.И. Изомерия ацидокомплексных соединений платины // *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов.* - 1952. - № 27. - С. 164-174.
- ⁴¹² Черняев, И.И., Геннинг, Л.Ю. О нитросоединениях платины. Статья XIII. Реакция нитрования // *Известия Института по изучению платины и других благородных металлов* - 1933. - № 11. - С. 45-54.
- ⁴¹³ Plyusnin, V.F., Kuznetsova, E.P., Bogdanchikov, G.A., Grivin, V.P., Kirichenko, V.N., Larionov, S.V. Dithiocarbamate Radicals in Laser Photolysis of Thiuram Disulphide and Dithiocarbamate Anion: Calculation of Optical Spectra // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1992. - 68(3). - P.299-308.
- ⁴¹⁴ Noyes, R.M. *Progress in Reaction Kinetics, Vol. 1* // 1961. - Pergamon, New York. - Chapter 5.
- ⁴¹⁵ Ito, H., Fujita, J., Saito, K. Absorption Spectra and Circular Dichroisms of Metal Complexes. I. Platinum(II)-, Palladium(II)- and Gold(III)-Complexes Containing Optically Active Diamines // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 1967. - 40(11). -P. 2584-2591.
- ⁴¹⁶ Mason, W.R. Gray, H.B. Electronic Structures of Square-Planar Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* - 1968. - 90(21). - P. 5721-5729.
- ⁴¹⁷ Cercek, B., Ebert, M., Keene, J.P., Swallow, A.J. Pulse Radiolysis of Potassium Bromide Solutions // *Science.* - 1964. - 145(3635). - P. 919-920.
- ⁴¹⁸ Плюснин, В.Ф. Фотохромные превращения ион-радикала Br_2^- // *Химия Высоких Энергий.* - 1986. - 20(4). - С. 333-338.
- ⁴¹⁹ Sullivan, S.P.J., Koski, W.S. Electron Spin Resonance Study of Irradiated Methanol // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1962. - 84(1), 1-4.
- ⁴²⁰ Milliken, S.B., Johnson, R.H. Ultraviolet Photolysis of X-irradiated Methanol at 77.Degree.K // *J. Phys. Chem.* - 1967. - 71(7). - P. 2116-2123.
- ⁴²¹ Шелимов, Б.Н., Фок, Н.В., Воеводский, В.В. Фотохимическое разложение спиртов при низких температурах. Кинетика разложения метилового спирта. // *Кинетика и Катализ.* - 1963. - 4(4). - С. 539-548.
- ⁴²² Червоненко, В.С., Рогинский, В.А., Пшежецкий, С.Я. Фотохимия свободных радикалов. Радикалы спиртов и простых эфиров // *Химия Высоких Энергий.* - 1970. - 4(5). - С. 450-451.

- ⁴²³ Мельников, М.Я., Смирнов, В.А. *Фотохимия Органических Радикалов* // 1994. - Изд-во МГУ, Москва. - 334 с.
- ⁴²⁴ Dzyuba, S.A., Raitsimring, A.M., Tsvetkov, Yu.D. Investigation of the Paired Radical-Paramagnetic Ion Spatial Distribution Function by the Electron Spin Echo Method // *Theor. Exper. Chem.* - 1978. - 14(2). - P. 150-156.
- ⁴²⁵ Dzyuba, S.A., Raitsimring, A.M., Tsvetkov, Yu.D. The Spatial Scale of the Free-Valence Displacement in Low-Temperature Radical Reactions in Isopropyl Alcohol // *Theor. Exper. Chem.* - 1979. 15(5). - P. 420-424.
- ⁴²⁶ Шагисултанова, Г.А., Карабан, А.А. Радиоллиз хлорида триэтилендиаминаплатины(IV) // *Журн. Физ. Хим.* - 1971. - 45(11). - С. 2918-2919.
- ⁴²⁷ Krigas, T., Rogers, M. ESR Study of Radicals Formed by Irradiation of K₂PtCl₄ Single Crystals // *J. Chem. Phys.* - 1971. - 55(6). - P. 3035-3044.
- ⁴²⁸ Amano, C., Fujiwara, S. ESR of Hot Ions: Low Spin Pt(III) Complex Ions Produced by γ -Irradiation // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 1977. - 50(6). - P. 1437-1440.
- ⁴²⁹ Rury, A.S., Sension, R.J. Broadband Ultrafast Transient Absorption of Iron(III) Tetraphenyl Porphyrine Chloride in the Condensed Phase // *Chem. Phys.* - 2013. - 422. - P. 220-228.
- ⁴³⁰ Neta, P., Huie, R.E., Ross, A.B. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 1988. - 17(3). - P. 1027-1284.
- ⁴³¹ Nataranjan, V., Fessenden, R.W. Flash Photolysis of Transient Radicals. 1. X₂[•] with X = Cl, Br, I and SCN // *J. Phys. Chem.* - 1985. - 89(11). - P. 2330-2335.
- ⁴³² Wu, D., Wong, D., DiBartolo, B. Evolution of Cl₂[•] in Aqueous NaCl Solutions // *J. Photochem.* - 1980. - 14(1). - P. 303-310.
- ⁴³³ Энтелис, С.Г., Тигер, Р.П. *Кинетика реакций в растворах. Количественный учет влияния сред* // 1973. - Химия, Москва, - с. 34.
- ⁴³⁴ Гордон, А., Форд, Р. *Спутник химика*, пер. с англ. // 1976. - Мир, Москва. - с. 130.
- ⁴³⁵ Basolo, F., Pearson, R.G. *Mechanism of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solutions* // 1967. - John Wiley & Sons, New York. - P. 78.
- ⁴³⁶ Reid, P.J., Silva, C., Barbara, P.F., Karki, L., Hupp, J.T. Electronic Coherence, Vibrational Coherence, and Solvent Degrees of Freedom in the Femtosecond Spectroscopy of Mixed-Valence Metal Dimers in H₂O and D₂O // *J. Phys. Chem.* - 1995. - 99(9). - P. 2609-2616.
- ⁴³⁷ Lachish, U., Shafferman, A., Stein, G. Intensity Dependence in Laser Flash Photolysis Experiments: Hydrated Electron Formation from Ferrocyanide Tyrosine, and Tryptophan // *J. Chem. Phys.* - 1976. - 64(10). - P. 4205-4211.
- ⁴³⁸ Yu, X.-Y. Critical Evaluation of Rate Constants and Equilibrium Constants of Hydrogen Peroxide Photolysis in Aqueous Acidic Solutions Containing Chloride Ions // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* - 2004. - 33(3). - P. 747-763.
- ⁴³⁹ Adams, D.J., Barlow, S., Buxton, G.V., Malone, T.M., Salmon, G.A. Evaluation of the Stability Constant of Cl₂[•] in Neutral Aqueous Solution // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* - 1995. - 91(18). - P. 3303-3305.
- ⁴⁴⁰ Richardi, J., Fries, P.H., Krienke, H. The Solvation of Ions in Acetonitrile and Acetone: a Molecular Ornstein-Zernike Study // *J. Chem. Phys.* - 1998. - 108(10). - P. 4079-4089.
- ⁴⁴¹ Grimprud, E.P., Kratochvil, B. Second-order Rate Constants and Ion Association in Aprotic Solvents by High-pressure Conductance // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. - 95(14). P. 4477-4483.
- ⁴⁴² Grimprud, E.P., Kratochvil, B. Second-order Rate Constants and Ion Association in Aprotic Solvents by High-pressure Conductance // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. - 95(14). P. 4477-4483.
- ⁴⁴³ Draganic, I.G., Draganic, Z.D., Markovic, V.M. The Pulse Radiolysis of Aqueous Solutions of Simple RCN Compounds // *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* - 1976. - 8(3). - P. 339-342.
- ⁴⁴⁴ Mosseri, S., Neta, P., Meisel, P. The Mechanism of Cyanide Release in the Radiolysis of Acetonitrile. Formation and Decay of the Cyanomethylperoxyl Radical // *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* - 1990. - 36(6). - P. 683-687.
- ⁴⁴⁵ Wu, J.Q., Beranek, I., Fischer, H. Absolute Rate Constants for the Addition of the Cyanomethyl (CH₂CN) and (Tert-butoxy)carbonylmethyl (CH₂CO₂C(CH₃)₃) Radicals to Alkenes in Solutions // *Helv. Chim. Acta.* - 1995. - 78(1). - P. 194-214.
- ⁴⁴⁶ Foergeteg, S., Berces, T. Laser Flash Photolysis Study of Chlorine Atom/Simple Arene π -Complexes in Carbon Tetrachloride and Acetonitrile // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1993. - 73(3). - P. 187-195

- ⁴⁴⁷ Packer, J.E., Wilson, R.L., Bahnemann, D., Asmus, K.-D. Electron Transfer Reactions of Halogenated Aliphatic Peroxyl Radicals: Measurement of Absolute rate Constants by Pulse Radiolysis // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* - 1980. - P. 296-299.
- ⁴⁴⁸ Packer, J.E., Mahood, J.S., Mora-Arellano, V.O., Slater, T.F., Wilson, R.L., Wolfenden, B.S. Free Radicals and Singlet Oxygen Scavengers: Reaction of a Peroxy Radical with β -Carotene, Diphenylfuran and 1,4-Diazobicyclo (2,2,2)octane // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* - 1981. - 98(4). - P. 901-906.
- ⁴⁴⁹ Packer, J.E., Mahood, J.S., Wilson, R.L., Wolfenden, B.S. Reactions of the Trichloromethyl Peroxy Free Radical (C13CO₂) with Tryptophan, Tryptophanyl-tyrosine and Lysozyme // *Int. J. Radiat. Biol.* - 1981. - 39(2). - P. 135-141.
- ⁴⁵⁰ Monig, J., Bahnemann, D., Asmus, K.-D. One Electron Reduction of CCl₄ in Oxygenated Aqueous Solutions: A CCl₃O₂[•] Free Radical Mediated Formation of Cl⁻ and CO₂ // *Chem.-Biol. Interact.* - 1983. - 47(1). - P. 15-27
- ⁴⁵¹ Shen, X., Lind, J., Eriksen, T.E., Merenyi, G. Reactivity of the Trichloromethylperoxo Radical: Evidence for a First-order Transformation // *J. Phys. Chem.* - 1989. - 93(2). - P. 553-557.
- ⁴⁵² Monroe, B.M. Photochemical Estimation of Oxygen Solubility // *Photochem. Photobiol.* - 1982. - 35(6). - P. 833-835.
- ⁴⁵³ Lesclaux, R., Dognon, A.M., Caralp, F. Photo-oxidation of Halomethanes at Low Temperature: the Decomposition Rate of CCl₃O and CFCl₂O Radicals // *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* - 1987. - 41(1). - P. 1-11.
- ⁴⁵⁴ Sastri, V.S., Langford, C.H. Photochemistry of the Hexathiocyanatoplatinum(IV) Complex // *J. Inorg. Nucl. Chem.* - 1974. - 36(11). - P. 2616-2618.
- ⁴⁵⁵ Sabatini, A., Bertini, I. Infrared Spectra between 100 and 2500 Cm.⁻¹ of Some Complex Metal Cyanates, Thiocyanates, and Selenocyanates // *Inorg. Chem.* - 1965. - 4(7). - P. 959-961.
- ⁴⁵⁶ Baxendale, J.H., Bevan, P.L.T., Stott, D.A. Pulse Radiolysis of Aqueous Thiocyanate and Iodide Solutions // *Trans. Faraday Soc.* - 1968. - 64(9). - P. 2389-2397.
- ⁴⁵⁷ Barnett, J.J., McKee, M.L., Stanbury, D.M. Acidic Aqueous Decomposition of Thiocyanogen // *Inorg. Chem.* - 2004. - 43(16). - P. 5021-5033.
- ⁴⁵⁸ Delbecq, C.J., Schoemaker, D., Yuster, P.H. ESR and Optical Absorption Study of BrCl⁻ and Associated Centers in Doped KCl Crystals. I // *Phys. Rev.* - 1971. - 3B(2). - P. 473-487.
- ⁴⁵⁹ Никольский, Б.П. (ред.). *Справочник химика. Т.3.* // 1965. - Ленинград: Наука. - С. 316-333, 674.
- ⁴⁶⁰ Adams, G.E., Wilson, R.L. Pulse radiolysis studies on the oxidation of organic radicals in aqueous solution // *Trans. Faraday Soc.* - 1969. - 65(11). - P. 2981-2987.
- ⁴⁶¹ Dainton, F.S., Salmon, G.A., Wardman, P. The radiation chemistry of liquid and glassy methanol // *Proc. Roy. Soc. Lond.* - 1969. - A313. - P. 1-30.
- ⁴⁶² Крюков, А.И., Назарова, Л.В., Даин, Б.Я. Спектры и фотохимия спиртовых растворов трехвалентного железа. II. Фотовосстановление солей железа(III) в спиртах. // *Укр. Хим. Журн.* - 1963. - 29(8). - С. 812-819.
- ⁴⁶³ Позняк, А.Л., Аржанков, С.И., Шагисултанова, Г.А. О природе радикалов спиртов и аминов, фотоиндуцированных комплексными ионами железа(III) // *Журн. Неорг. Хим.* - 1972. - 46(3). - С. 773-774.
- ⁴⁶⁴ Зими́на, Г.М., Бах, Н.А. Радикальные продукты радиолиза метанола. Спектры поглощения // *Химия Высоких Энергий.* - 1978. - 12(1). - С. 31-36.
- ⁴⁶⁵ Owen, J., Stevens, K.W.H. Paramagnetic resonance and covalent bond // *Nature (London).* - 1953. - 171(4). - P. 836-841.
- ⁴⁶⁶ Kasai, P.H., Whipple, E.B., Weltner, W. ESR of Cu(NO₃)₂ and CuF₂ molecules oriented in neon and argon matrices at 4° K // *J. Chem. Phys.* - 1966. - 44(7). - P. 2581-2591.
- ⁴⁶⁷ Vugman, N.V., Muniz, R.P.A., Danon, J. ESR studies of electron irradiated K₃Ir(CN)₆ in KCl single crystals. I. Ligand hyperfine structure in Ir^{III}(CN)₅ species // *J. Chem. Phys.* - 1972. - 57(3). - P. 1297-1300.
- ⁴⁶⁸ Абрагам, А., Блини, Б. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Т.1* // 1972. - М.: Мир. - С. 540-543.
- ⁴⁶⁹ Ермолаев, В.К., Молин, Ю.Н., Бубен, Н.Я. Рекомбинация радикалов в твердых органических веществах. I. Исследование методом размораживания // *Кинетика и катализ.* - 1962. - 3(1). С. 58-64.
- ⁴⁷⁰ Зими́на, Г.М. Метанольные растворы этиленгликоля. Импульсный радиолиз // *Хим. Высок. Энерг.* - 1980. - 14(1). - С. 89-90.
- ⁴⁷¹ Johnson, D.W., Salmon, G.A. The yield and extinction coefficient of the solvated electron in methanol: pulse radiolysis of nitrobenzene and tetranitromethane solutions // *Can. J. Chem.* - 1977. - 55(11). - P. 2030-2043.

- ⁴⁷² Западинский, Е.А., Толкачев, В.А.. Оценка реакционного радиуса в реакции окисления радикалов, создаваемых γ -излучением ^{60}Co в стеклообразном метаноле при 77 К // *Хим. Высок. Энерг.* - 1988. – 22(4). - С. 305-310.
- ⁴⁷³ Пикаев, А.К. *Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей* // 1986.- М.: Наука. - С. 350.
- ⁴⁷⁴ Johnson, D.W., Salmon, G.A. Pulse radiolysis of methanol and ethanol. Acidbase behaviour of hydroxymethyl and hydroxyethyl radicals // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* - 1975.- 71(3). - P. 583-591.
- ⁴⁷⁵ Пикаев, А.К., Карташева, Л.И., Виноградова, Н.С., Рыльков, В.В. Импульсный радиолит растворов родаминовых красителей. II. Этанольные растворы родамина 6Ж // *Хим. Выс. Энерг.*- 1981. – 15(4). - С. 312-317.
- ⁴⁷⁶ Livingston, R., Zeldes, H. Paramagnetic resonance study of liquids during photolysis: hydrogen peroxide and alcohols // *J. Chem. Phys.* - 1966. – 44(3). - P. 1245-1259.
- ⁴⁷⁷ Stepanov, A.A., Tkatchenko, V.A., Bol'shakov, B.V., Tolkachev, V.A. The Kinetics of Alkyl Radical Reactions with Aliphatic Alcohol Glasses as Studied by Electron Spin Resonance // *Int. J. Chem. Kinet.* - 1978. – 10(6). - P. 637-648.
- ⁴⁷⁸ Noda, S., Fueki, K., Kuri, Z. ESR and Optical Studies of Acyl Radicals Produced from Acyl Chlorides by Dissociative Electron Attachment in γ -Irradiated Organic Glasses at 77 K // *J. Chem. Phys.* - 1968. – 49(7). - P. 3287-3292.
- ⁴⁷⁹ Ayscough, P.B., Collins, R.G., Kemp, T.J. Electron spin resonance studies of fundamental processes in radiation and photochemistry. II. Photochemical reactions in γ -irradiated nitriles at 77 K. // *J. Phys. Chem.* - 1966.- 70(7). - P. 2220-2223.
- ⁴⁸⁰ Alfassi, Z.B., Mosseri, S., Neta, P. Reactivities of chlorine atoms and peroxy radicals formed in the radiolysis of dichloromethane. // *J. Phys. Chem.*- 1989. – 93(4). - P. 1380-1385.
- ⁴⁸¹ Кондратьев, В.Н. (ред.). *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону* // 1974. - М.: Наука. - С. 30, 85.
- ⁴⁸² Edward Bailey, C. ESR study of the I^0 atom in HIO_3 // *J. Chem. Phys.* - 1973. – 59(4(I)).- P. 1599-1606.
- ⁴⁸³ Bennett, J.E., Mile, B., Ward, B. Electron spin resonance study of chlorine atoms adsorbed on a silica gel surface // *J. Chem. Phys.* - 1968. – 49(19). - P. 5556-5558.
- ⁴⁸⁴ Aditya, S., Willard, J.E. Radical formation by the photolysis of hydrogen iodide at 77° K in alkane, alkane-alkene, and alkene matrices // *J. Am. Chem. Soc.* - 1966. – 88(2) - P. 229-232.
- ⁴⁸⁵ Эткинс, П., Саймонс, М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов // 1970. - М.: Мир. - С. 112.
- ⁴⁸⁶ Wasielewski, M.R. "Distance Dependence of Electron Transfer Reactions", in: Fox, M.A., Canon, M. (Eds.). "Photoinduced Electron Transfer", Part A // 1988. - Elsevier, Amsterdam. - P. 161-206.
- ⁴⁸⁷ Hasegawa, K., Neta, P. Rate Constants and Mechanisms of Reaction of Chloride (Cl_2^-) Radicals // *J. Phys. Chem.* - 1978. - 82(8). – P. 854-857.
- ⁴⁸⁸ Hauser, A., Jeffic, J., Romstedt, H., Hinek, R., Spiering, H. Cooperative Phenomena and Light-Induced Bistability in Iron(II) Spin-Crossover Compounds // *Coord. Chem. Rev.* - 1999, - 190-192. – P. 471-491.
- ⁴⁸⁹ Edington, M.D., Diffey, W.M., Doria, W.J., Ritter, R.E. Beck, W.F. Radiationless Decay from the Ligand-to-Metal Charge-Transfer State in the Blue Copper Protein Plastocyanin // *Chem. Phys. Lett.* - 1997. - 275(1-2). – P. 119-126.
- ⁴⁹⁰ Son, D.H., Kambhampati, P., Kee, T.W., Barbara, P.F. Femtosecond Multicolor Pump-Probe Study of Ultrafast Electron Transfer of $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{NCRu}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – 106(18). – P. 4591-4597.
- ⁴⁹¹ Stratt, R.M., Maroncelli, M. Nonreactive Dynamics in Solution: The Emerging Molecular View of Solvation Dynamics and Vibrational Relaxation // *J. Phys. Chem.* – 1996. – 100(31). – P. 12981-12996.
- ⁴⁹² Perez Lustres, J.L., Kovalenko, S.A., Mosquera, M., Senyushkina, T., Flasche, W., Ernsting, N.P. Ultrafast Solvation of N-Methyl-6-quinolone Probes Local IR Spectrum // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – 44(35). – P. 5635-5639.
- ⁴⁹³ Horng, M.L., Gardecki, J.A., Papazyan, A., Maroncelli, M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited // *J. Phys. Chem.* – 1995. – 99(48). – P. 17311-17337.
- ⁴⁹⁴ Zhong, Q., Baronavski, A.P., Owrutsky, J.C. Reorientation and Vibrational Energy Relaxation of Pseudohalide Ions Confined in Reverse Micelle Water Pools // *J. Chem. Phys.* – 2003. – 119(17). – P. 9171-9177.

- ⁴⁹⁵ Dahl, K., Sando, G.M., Fox, D.M., Sutto, T.E., Owrutsky, J.C. Vibrational Spectroscopy and Dynamics of Small Anions in Ionic Liquid Solutions // *J. Chem. Phys.* – 2005. – 123(8). – P. 084504-11.
- ⁴⁹⁶ Ohta, K., Tominaga, K. Vibrational Population Relaxation of Thiocyanate Ion in Polar Solvents Studied by Ultrafast Infrared Spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – 429(1-3). – P. 136-140.
- ⁴⁹⁷ Broszkiewicz, R.K. Redox Reactions of $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ and OsCl_6^{2-} . A Pulse Radiolysis Study // *Radiat. Phys. Chem.* – 1977. – 10(5-6). – P. 303-307.
- ⁴⁹⁸ Hasenpusch, W., Preetz, W. Photochemischer Ligandenaustausch an Hexahalogenoosmaten(IV) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1977. – 432(1). – P. 107-114.
- ⁴⁹⁹ Lovallo, C.C., Klobukowski, M. Development of New Pseudopotential Methods: Improved Model Core Potentials for the First-row Transition Metals // *J. Comput. Chem.* – 2003. – 24(9). – P. 1009-1015.
- ⁵⁰⁰ Lovallo, C.C., Klobukowski, M. Improved Model Core Potentials for the Second- and Third-Row Transition Metals // *J. Comput. Chem.* – 2004. – 25(9). – P. 1206-1213.
- ⁵⁰¹ Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis M., Montgomery, J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.* – 1993. – 14(11). – P. 1347-1363.
- ⁵⁰² FireFly Project homepage: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- ⁵⁰³ Khan, S.M., Patterson, H.H., Engstrom, H. Multiple State Luminescence for the d^4 OsCl_6^{2-} Impurity Ion in K_2PtCl_6 and Cs_2ZrCl_6 Cubic Crystals // *Mol. Phys.* – 1978. – 35(6). – P. 1623-1636.
- ⁵⁰⁴ Faye, G.H. Determination of Ruthenium and Osmium in Ore and Metallurgical Concentrates and in Osmiridium // *Anal. Chem.* – 1965. 37(6). – P. 696-701.
- ⁵⁰⁵ Ilan, Y., Rabani, J., Henglein, A. Pulse Radiolytic Investigations of Peroxy Radicals Produced from 2-Propanol and Methanol // *J. Phys. Chem.* – 1976. – 80(14). – P. 1558-1562.
- ⁵⁰⁶ Bothe, E., Behrens, G., Schulte-Frohlinde, D. Mechanism of the First Order Decay of 2-Hydroxypropyl-2-peroxyl Radicals and of $\text{O}_2^{\bullet -}$ Formation in Aqueous Solution // *Z. Naturforsch.* – 1977. – 32B(8). – P. 886-889.
- ⁵⁰⁷ Blanchard, W.D., Mason, W.R. / Electronic Spectra of Some Tetragonal Complexes of Rhodium(III), Iridium(III) and Platinum(IV) [I] // *Inorg. Chim. Acta.* – 1978. – 28(). – P. 159-168.
- ⁵⁰⁸ Fisher, W.G., Partridge, W.P., Jr., Dees, C., Wachter, E.A. Simultaneous Two-Photon Activation of Type-I Photodynamic Therapy Agents // *Photochem. Photobiol.* – 1997. – 66(2). – P. 141-155.
- ⁵⁰⁹ Zhou, Q, Zhao, H., Zhao, Y., Fang, Y., Chen, D., Ren, J., Wang, X., Wang, Y., Gu, Y., Wu, F. Effective Two-Photon Excited Photodynamic Therapy of Xenograft Tumors Sensitized by Water-Soluble Bis(arylidene)cycloalkanone Photosensitizers // *J. Med. Chem.* – 2015. – 58(20). – P. 7949-7959.
- ⁵¹⁰ Boreham, E.M., Jones, L., Swinburne, A.N., Blanchard-Desce, M., Hugues, V., Terrun, C., Miomandre, F., Lemerrier, G., Natrajan, L.S. A Cyclometallated Fluorenyl Ir(III) Complex as a Potential Sensitiser for Two-Photon Excited Photodynamic Therapy (2PE-PDT) // *Dalton Trans.* – 2015. – 44(36). – P. 16127-16135.