

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Новосибирск - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

**Официальные  
оппоненты**

**Иванов Анатолий Иванович**

доктор физико-математических наук, профессор  
профессор кафедры теоретической физики и волновых  
процессов Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
Волгоградский государственный университет, г. Волгоград

**Левин Петр Петрович**

доктор химических наук  
ведущий научный сотрудник Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт биохимической физики  
им. Н.М. Эммануэля Российской академии наук, г. Москва

**Лобанов Антон Валерьевич**

доктор химических наук  
профессор кафедры общей химии Федерального  
государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования Московский педагогический  
государственный университет, г. Москва

**Ведущая  
организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт «Международный томографический центр»  
Сибирского отделения Российской академии наук, г.  
Новосибирск

Защита диссертации состоится «4» марта 2020 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 003.14.02 в Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте <http://www.kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

кандидат химических наук



И.П. Поздняков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Фотохимия 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 фотохимических реакций координационных соединений началось в 40-50<sup>е</sup> 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 фотолиза [2] (Нобелевская премия по химии 1967 г.), который позволил получать информацию о спектральных и кинетических параметрах короткоживущих активных частиц (интермедиатов) 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° 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. Карассити [3].

Современный этап в фотохимии характеризуется развитием фемтохимии, связанной прежде всего с именем А. Зеваила [4] (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 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 интермедиатов и измерение констант скорости реакций с их участием.

Возможность полного экспериментального описания привела к тому, что фотофизика и фотохимия некоторых типов комплексов, имеющих, по мнению исследователей, особое значение, изучена максимально подробно. Так, литература по фотохимии полипиридинных комплексов рутения насчитывает тысячи наименований [5].

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 поверку они часто оказываются неверными или, во всяком случае, сильно упрощенными. Логическая цепочка «от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов» реализована лишь для небольшого количества соединений.

Данная работа, посвященная фотофизике и фотохимии галогенидных комплексов платиновых металлов, является продолжением исследований фотохимии координационных соединений, проводимых в лаборатории фотохимии ИХКГ им. В.В. Воеводского СО РАН под руководством В.Ф. Плюснина [6].

До 70<sup>х</sup> 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 соображений [3]. 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 диоксид титана. Фотокаталитическая активность  $\text{TiO}_2$  может быть значительно улучшена путем легирования поверхности платиновыми металлами. Это позволяет сдвинуть спектр поглощения  $\text{TiO}_2$  в видимую

спектральную область, способствуя эффективному использованию солнечного света. В частности, способность комплексов Pt(IV) к фотовосстановлению до металлической платины [7] позволяет проводить легирование фотохимически.

(2). Способность комплексов платиновой группы к фотовосстановлению используется для синтеза наночастиц благородных металлов. Фотохимический способ может оказаться полезным в создании наноструктур для материалов будущего, например, наночастиц платины, привитых на оксид графена [8].

(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 фундаментальная фотохимия целевых комплексов (среди которых встречаются комплексы платины, рутения и иридия достаточно простого строения) изучена слабо [9]. Понимание фундаментальной фотохимии представляется критически важным для успешного применения комплексов платиновых металлов в фотохимиотерапии.

### **Цели 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:

$\text{PtBr}_6^{2-}$  в воде и простых спиртах;

$\text{PtCl}_6^{2-}$  в воде, ацетонитриле и хлороформе;

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

$\text{IrCl}_6^{2-}$  в воде, простых спиртах и ацетонитриле;

$\text{OsCl}_6^{2-}$  в воде и метаноле;

разнолигандные комплексы Pt(IV) - *гран*- $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]^{2-}$ , *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 имевшихся в мировой литературе 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.

### **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. Федуновым.

Импульсные установки, использованные в работе, созданы В.П. Гривиным и В.Ф. Плюсиным (лазерный импульсный фотолиз, ИХКГ

им. В.В. Воеводского СО РАН), Н.В. Ткаченко и Х. Лемметяйненом (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. Плюсина, И.П. Позднякова, С.Г. Матвеевой, М.В. Рогозиной и Р.Г. Федунова.

Вклад в работу В.Ф. Плюсина как учителя и мотиватора не оценим.

### **Публикации и апробация работы**

По теме работы опубликован обзор, 26 статей в рецензируемых журналах, 2 главы в коллективных монографиях и 3 статьи в сборниках трудов конференций.

Материалы диссертации докладывались на ряде российских и международных конференций, в том числе:

VI International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes” (Novosibirsk, Russia, 2002); XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Кишинев, Молдова, 2005); XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Одесса, Украина, 2007); 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); 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); 21<sup>st</sup> International

Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (Krakow, Poland, 2015); XIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, Россия, 2016); XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии комплексов платиновых металлов (Екатеринбург, Россия, 2016); 22<sup>nd</sup> International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (Oxford, United Kingdom, 2017); XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, Россия, 2017); XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, Россия, 2017); 43<sup>rd</sup> International Conference on Coordination Chemistry (Sendai, Japan, 2018); International Conference on Ultrafast Optical Science (Moscow, Russia, 2018).

### **Объем и структура работы**

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.

### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Первая глава** представляет собой историко-мотивационное введение. В ней обозначено место работы в потоке исследования фотофизики и фотохимии координационных соединений, отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту.

**Вторая глава** представляет собой литературный обзор по фотофизике и фотохимии комплексов платиновых металлов.

Пункты 2.1 – 2.4 являются введением в обзор; в них приведена краткая информация об основных типах фотохимических реакций координационных соединений, которые проиллюстрированы на примерах галогенидных комплексов железа и меди.

Пункты 2.5 – 2.8 содержат полное описание литературы по строению, спектроскопии, химических свойствам, радиационной химии и фотохимии целевых соединений данной работы – комплексах  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PtBr}_6^{2-}$ ,  $\text{IrCl}_6^{2-}$ ,  $\text{IrCl}_3^{2-}$  и  $\text{OsCl}_6^{2-}$ .

В пункте 2.9 представлена информация о специфических интермедиатах фотохимических реакций – радикальных комплексах.

Пункт 2.10 представляет собой обзор по сверхбыстрым процессам в фотохимии координационных соединений. Он содержит:

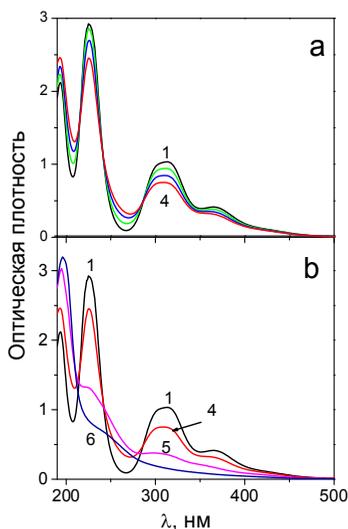
- краткое описание методов сверхбыстрой спектроскопии;
- характеристику особенностей сверхбыстрых процессов для координационных соединений;
- описание сверхбыстрых фотохимических и фотофизических процессов для трех наиболее исследованных в мировой науке систем – комплексов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , где bpy - 2,2'-бипиридин,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , где acac – депротонированный моноанион ацетилацетона, и гексацианидных комплексов железа;
- примеры когерентных процессов в сверхбыстрой спектроскопии;
- информацию о характерных временах сверхбыстрых процессов для комплексов металлов в растворах (интеркомбинационной конверсии, колебательной релаксации и релаксации растворителя, переносе электрона).

В пункте 2.11 кратко описаны перспективные области применения фотохимии комплексов платиновых металлов: полупроводниковый фотокатализ, фотохимический синтез наночастиц платины и фотохимиотерапия.

**Третья глава** посвящена экспериментальным методам. Описаны три основные методики фотохимических исследований: стационарный фотолиз, лазерный импульсный фотолиз (временное разрешение 5 нс) и сверхбыстрая кинетическая спектроскопия (временное разрешение ~ 100 фс), а также охарактеризованы использованные в работе реагенты и их приготовление.

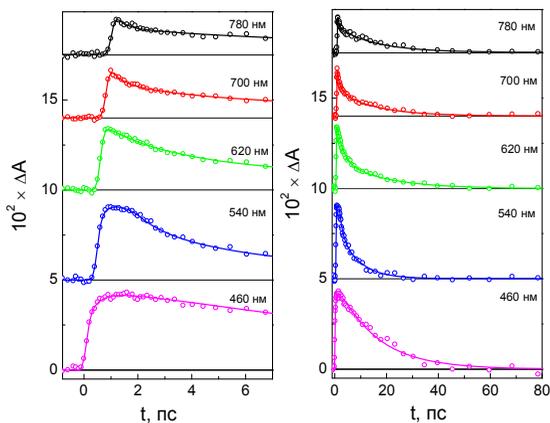
**Четвертая глава** посвящена фотофизике и фотохимии комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$ .

*Водные растворы.* При облучении комплекса в водных растворах происходит последовательная фотоакватация с образованием  $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ ,  $\text{PtBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  и т.д. (Рис. 1). Квантовый выход первой стадии не зависит от длины волны облучения, концентрации комплекса и интенсивности света и равен  $(0.39 \pm 0.05)$  в водном растворе без контроля pH,  $(0.29 \pm 0.05)$  в буфере (pH 6.86) и  $(0.60 \pm 0.06)$  в кислом растворе (1 М  $\text{HClO}_4$ ).



**Рисунок 1.** Стационарный фотолиз (313 нм) комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  ( $5.5 \times 10^{-5}$  М) в водном растворе. 1-6 – 0, 4, 9, 14, 60 и 240 с облучения, соответственно. **а** – начальная стадия фотолиза (0 – 14 с); **б** – продолжительное облучение.

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу 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). Информация о первичных стадиях процесса была получена в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Характерные кинетические кривые представлены на Рис. 2. Все процессы завершаются за время короче 100 пс.

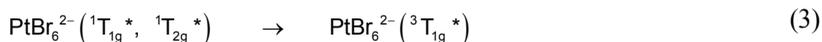
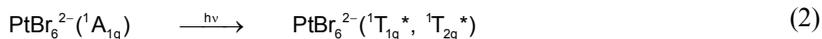


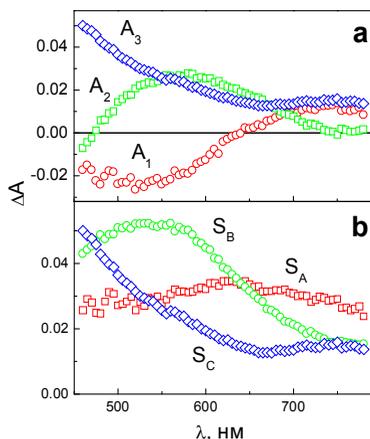
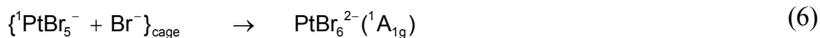
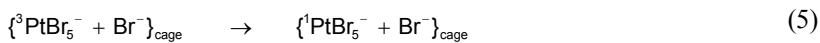
**Рисунок 2.** Фемтосекундный ( $\lambda_{\text{pump}} = 420 \text{ nm}$ ) лазерный фотолиз комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  ( $3.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) в  $\text{H}_2\text{O}$ . Кювета 1 мм. Кинетические кривые изменения промежуточного поглощения на разных длинах волн и в разных временных интервалах. Сплошные линии – результат 3-экспоненциальной глобальной аппроксимации после свертки с аппаратной функцией установки.

Глобальная обработка массива кинетических данных по трехэкспоненциальной модели (Уравнение 1, Рис. 3а; характерные времена процессов составляют  $\tau_1 = 370 \text{ fs}$ ,  $\tau_2 = 2.2 \text{ ps}$  и  $\tau_3 = 15.2 \text{ ps}$ ) в предположении о последовательной трансформации спектра промежуточного поглощения по схеме  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow$  (основное состояние + продукты) позволила извлечь спектры поглощения интермедиатов (Рис. 3б; далее мы будем использовать английскую аббревиатуру SADS – Species Associated Difference Spectra).

$$\Delta D(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3(\lambda)e^{-\frac{t}{\tau_3}} \quad (1)$$

Подробный механизм фотолиза комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в области d-d полос в водных растворах представлен уравнениями (2 – 7):



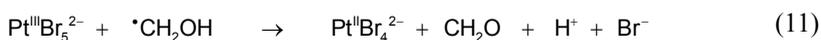
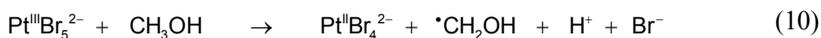


**Рисунок 3.** **a** – спектры амплитуд  $A_1(\lambda)$  (1),  $A_2(\lambda)$  (2) и  $A_3(\lambda)$  (3), соответствующих временам 0.37, 2.2 и 15.2 пс (уравнение 1). Анализ данных Рис. 2. **b** – дифференциальные спектры последовательно возникающих интермедиатов (SADS).

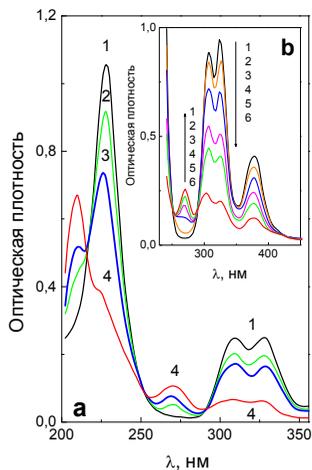
Мы полагаем, что в течение первого характерного времени (380 фс) после возбуждения возбужденный ион претерпевает целый ряд изменений, происходящих в клетке растворителя: внутреннюю конверсию, электронный переход в низколежащее диссоциативное возбужденное состояние  $^3\text{T}_{1g}$ , потерю лиганда и релаксацию (через коническое сечение  $\text{C}_{4v}$ ) 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  $\{^1\text{PtBr}_5^- + \text{Br}^-\}_{\text{cage}}$  в исходный комплекс  $\text{PtBr}_6^{2-}$  и акватированный комплекс  $\text{PtBr}_5(\text{H}_2\text{O})^-$ , являющийся конечным продуктом реакции. Интерпретация подтверждена квантово-химическими расчетами

Тарновского с соавт. [10] (наши работы и работы группы Тарновского по фотохимии  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в воде развивались параллельно). Таким образом, фотоакватация комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  протекает по механизму гетеролитического разрыва связи металл-лиганд.

*Спиртовые растворы.* При облучении комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в жидких растворах метанола протекают параллельные реакции многоступенчатой фотосольватации с образованием  $\text{PtBr}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$  (на первой стадии) и фотовосстановления Pt(IV) до Pt(II). Конечным продуктом фотовосстановления является комплекс  $\text{PtBr}_4^{2-}$ . Механизм фотолиза  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в спиртовых растворах включает реакции (2 – 6), как в случае водных растворов, и реакции (8 – 11), написанные для случая метанола. Фотовосстановление Pt(IV) до Pt(III) происходит в результате переноса электрона с молекулы растворителя на катион платины ионной пары  $\{\text{PtBr}_5^- + \text{Br}^-\}_{\text{cage}}$ . Нестабильный катион Pt(III) в свою очередь тоже переносит электрон с молекулы растворителя. В результате переноса электрона возникают гидроксильные радикалы. Реакции фотосольватации и фотовосстановления при комнатной температуре заканчиваются за время  $\sim 300$  пс.

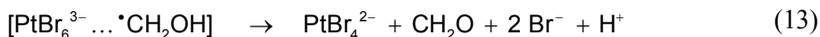
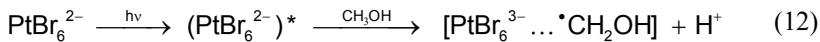


*Замороженная метанольная матрица (77 K).* При фотолизе  $\text{PtBr}_6^{2-}$  при температуре жидкого азота перенос электрона становится единственным возможным процессом. Его проявлением является формирование в УФ-спектре полос поглощения с максимумами на 209 и 270 нм (Рис. 4), принадлежащих комплексу Pt(II) –  $\text{PtBr}_4^{2-}$ . Синхронно в спектре ЭПР возникают сигналы  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{HCO}\cdot$  (продукта фотолиза гидроксиметильного радикала), причем суммарная концентрация радикалов составляет не более 10% от числа исчезнувших комплексов  $\text{PtBr}_6^{2-}$ .

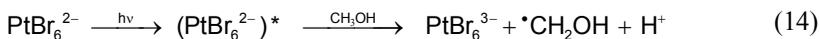


**Рисунок 4.** Изменение оптического спектра при фотолизе комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в замороженной (77 К) метанольной матрице. Толщина кюветы 50  $\mu\text{м}$ , облучение импульсами ХеСl лазера (308 нм, 10 Гц). **а** –  $[\text{PtBr}_6^{2-}] = 2.2 \times 10^{-3}$  М, кривые 1-4 соответствуют 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.

Мы полагаем, что первичным фотохимическим процессом в матрице является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом исходный комплекс с образованием промежуточного радикального комплекса  $[\text{PtBr}_6^{3-} \dots \cdot\text{CH}_2\text{OH}]$  (реакция 12). Перенос второго электрона в радикальном комплексе (реакция 13) приводит к образованию конечных продуктов реакции.

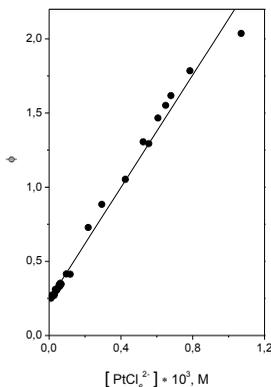


Радикалы, стабилизирующиеся в матрице (~10% от количества исчезнувших комплексов  $\text{PtBr}_6^{2-}$ ), могут появиться при переносе электрона с молекул метанола, находящихся во второй (напротив бромид-иона) или третьей координационных сферах. В этом случае радикал не контактирует с ионом платины, не имеет подвижности и не способен образовать радикальный комплекс (Уравнение 14).



В пятой главе рассмотрены фотофизика и фотохимия комплекса  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . Несмотря на то, что комплексы  $\text{PtBr}_6^{2-}$  и  $\text{PtCl}_6^{2-}$  являются изоэлектронными, их фотохимические свойства различны.

*Водные растворы.* Из литературы было известно [11, 12], что фотоакватация комплекса  $\text{PtCl}_6^{2-}$  является следствием комбинации прямого и цепного путей реакции. Подтверждением цепного характера фотоакватации является линейная зависимость квантового выхода от концентрации исходного комплекса (Рис. 5).

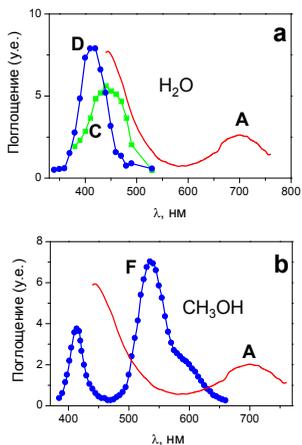


**Рисунок 5.** Зависимость квантового выхода фотоакватации  $\text{PtCl}_6^{2-}$  от концентрации комплекса. Начальное значение pH 6.8. Облучение на длине волны 254 нм, плотность мощности поглощенного излучения  $1.4 \times 10^{-7}$  Эйнштейн/л $\times$ с. Экспериментальные точки и линейная аппроксимация.

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу были обнаружены спектры промежуточного поглощения, приписанного комплексам Pt(III). Интерпретация основана на квантово-химических расчетах ЭСП возможных интермедиатов, проведенных группой Гурсо [13]. В экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии был зарегистрирован интермедиат с временем жизни около 200 пс, имеющий две полосы поглощения (максимумы на 445 и 710 нм) – далее Интермедиат А. Он также возникает при фотовозбуждении  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в простых спиртах и ацетонитриле.

Спектры всех интермедиатов Pt(III) представлены на Рис. 6а. Интермедиат А наблюдается в пикосекундном временном диапазоне.

Интерmediаты С и D – наблюдаются во временном диапазоне от микросекунд до десятков миллисекунд; они обеспечивают развитие цепного процесса. Интерmediат В спектрально не зарегистрирован; он необходим для согласования кинетических данных в разных временных диапазонах.



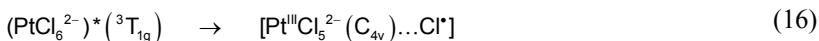
**Рисунок 6.** Спектры промежуточного поглощения, возникающие при фотолизе комплекса  $PtCl_6^{2-}$  в воде (а) и метаноле (б). Интерmediат А наблюдается в экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Интерmediаты С и D представляют собой комплексы Pt(III), последовательно возникающие при фотолизе водных растворов. Интерmediат F – комплекс Pt(III), полученный при лазерном импульсном фотолизе (308 нм) [15].

Интерпретация наблюдаемых процессов основана на том, что Интерmediат А является первичной Адамсоновской радикальной парой. Такие интерmediаты были предложены Адамсоном [14] на заре развития фотохимии координационных соединений (они представляют собой пару ион – радикал, однако термин является традиционным).

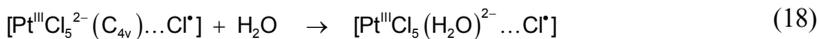
Схема первичных стадий процесса представлена уравнениями (15-22). Возможное развитие цепного процесса с участием интерmediатов С и D описывается уравнениями (23-29).

*Первичные процессы в фотофизике и фотохимии  $PtCl_6^{2-}$  в воде*

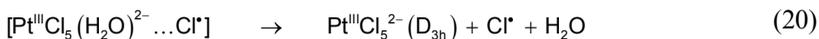
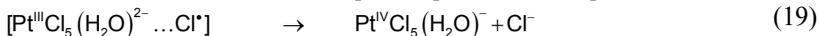




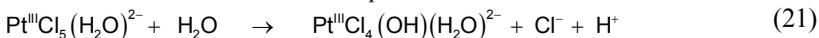
Интермедиат А (первичная радикальная пара)



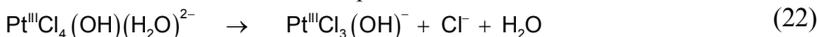
Вторичная радикальная пара



Интермедиат В



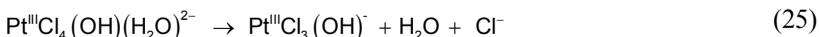
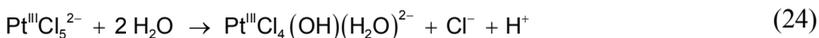
Интермедиат С



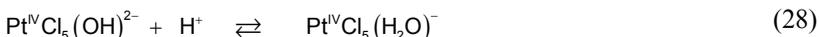
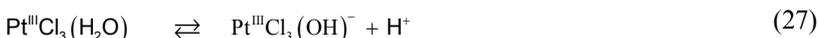
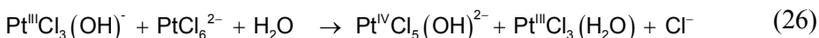
Интермедиат D

*Цепная фотоакватация PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>*

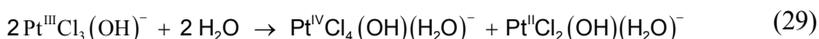
*Инициирование цепи*



*Развитие цепи*



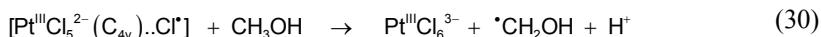
*Обрыв цепи*



*Спиртовые растворы.* При облучении PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> в простых спиртах протекают конкурирующие нецепные процессы фотосольватации и двухэлектронного фотовосстановления. Фотовосстановление является результатом переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс (подробно исследованного в работах В.Ф. Плюснина с сотр. [15]). Набор интермедиатов Pt(III) отличен от случая водных растворов. Он включает «невидимый» Интермедиат Е –

комплекс  $PtCl_6^{3-}$ , и Интермедиат F – комплекс  $PtCl_5^{2-}$  ( $C_{4v}$ ), имеющий характерный двухполосный спектр поглощения с максимумами на 410 и 530 нм (Рис. 6b). Полная схема фотолиза на примере метанола представлена уравнениями (15, 16, 30-36).

*Фотохимия  $PtCl_6^{2-}$  в метаноле*



Интермедиат А

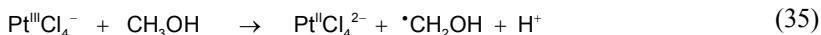
Интермедиат Е



Интермедиат F (фотохимическое образование)



Интермедиат F (термическое образование)



*Ацетонитрил.* В этом растворителе комплекс  $PtCl_6^{2-}$  подвергается цепной реакции фотосольватации с образованием  $PtCl_5(CH_3CN)^-$ . Фотосольватация 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. 7. 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.

*Хлороформ.* Из экспериментов по стационарному и лазерному импульсному фотолизу соли  $(n-Bu_4N)_2[PtCl_6]$  в хлороформе следует, что основным процессом является цепная фотосольватация, протекающая по механизму, аналогичному случаю водных растворов. В рамках этого механизма фотовосстановление  $Pt(IV)$  до  $Pt(II)$  является результатом реакции обрыва цепи - диспропорционирования

интермедиатов Pt(III). Отношение квантовых выходов фотосольватации и фотовосстановления зависит от условий эксперимента (концентрации исходного соединения, длины волны и интенсивности возбуждающего света, концентрации растворенного кислорода). Механизм с участием радикалов  $\cdot\text{CCl}_3$ , предлагавшийся в литературе [16], не в состоянии описать экспериментальные данные для аэробных растворов, но может обеспечить дополнительный (параллельный основному) канал фотолиза.

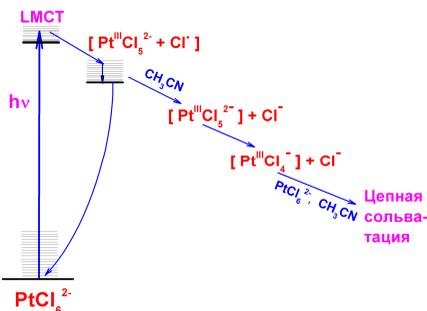


Рисунок 7. Упрощенная схема фотосольватации комплекса  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$  в ацетонитриле.

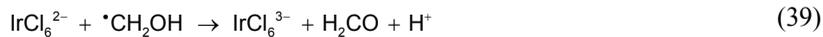
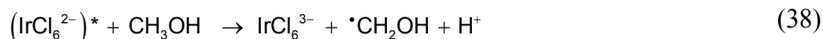
Резюмируя данные по фотохимии комплексов  $\text{PtBr}_6^{2-}$  и  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , можно констатировать, что различие их свойств обусловлено разной природой первичных продуктов фотолиза. Для бромидного комплекса таковым является ионная пара  $\{^3\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_5^- + \text{Br}^-\}_{\text{cage}}$ , 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  $[\text{Pt}^{\text{III}}\text{Cl}_5^{2-}(\text{C}_{4\nu}) \dots \text{Cl}^\bullet]$ . Образование короткоживущего интермедиата А является отправной точкой процессов последовательного образования более долгоживущих комплексов Pt(III).

**Шестая глава** посвящена фотофизике и фотохимии псевдогалогенидного комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в водных и этанольных растворах. При облучении комплекса  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  в воде и этаноле единственным фотохимическим процессом является фотосольватация

с образованием комплексов  $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{H}_2\text{O})^-$  или  $\text{Pt}(\text{SCN})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$ . Полное время протекания всех процессов составляет около 10 пикосекунд, механизм фотолиза не включает окислительно-восстановительных процессов. Фотохимическое поведение гексатиоцианата Pt(IV) в водных растворах близко к случаю гексабромидного комплекса. В присутствии больших концентраций свободных роданид-ионов существенную роль играет реакция переноса электрона с внешнесферного иона  $\text{SCN}^-$  на возбужденный светом комплекс. В этаноле фотосольватация также является единственным процессом (в отличие от случая  $\text{PtBr}_6^{2-}$ , где наблюдаются параллельные процессы фотосольватации и фотовосстановления).

В **седьмой главе** описаны фотофизика и фотохимия комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$ .

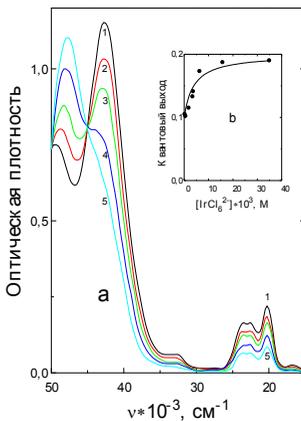
*Спиртовые растворы.* Природа фотопроцессов для спиртовых растворов  $\text{IrCl}_6^{2-}$  зависит от длины волны облучения (примерная структура молекулярных орбиталей представлена на Рис.8). Полосы переноса заряда в видимой области спектра (кривая 1 на Рис. 9а) нефотоактивны. Облучение в метаноле в области d-d полос ближнего УФ-диапазона приводит к фотовосстановлению с образованием комплекса  $\text{IrCl}_6^{3-}$  (Рис. 9а). Образование  $\text{IrCl}_6^{3-}$  со 100% выходом позволяет предположить, что первичным актом фотолиза является перенос электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс. Механизм фотолиза представлен уравнениями (37-40).



Первичным фотопродуктом, помимо комплекса  $\text{IrCl}_6^{3-}$ , является радикал растворителя ( $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  в случае метанола), который может реагировать с кислородом (реакция 40) или с исходным комплексом  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (реакция 39). Конкуренция между этими реакциями приводит к



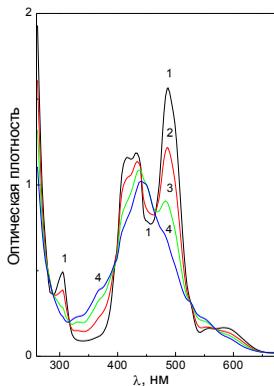
комплекс  $[\text{IrCl}_6^{3-} \cdots \text{CH}_2\text{OH}]$ , имеющий проявления в УФ- и ЭПР-спектрах. Фотолиз  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в других спиртах протекает аналогично.



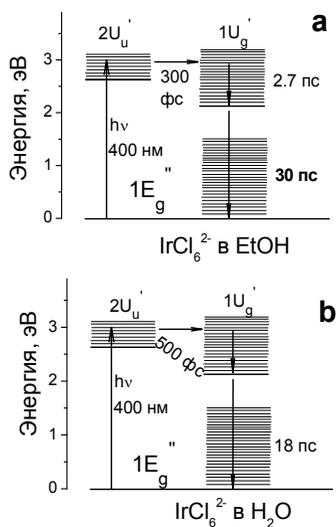
**Рисунок 9.** Фотолиз  $\text{IrCl}_6^{2-}$  (308 нм, ХеСІ лазер) в метаноле при 300 К. **а** изменение оптического спектра (толщина кюветы 0.086 см, концентрация  $\text{IrCl}_6^{2-}$   $5.4 \times 10^{-4}$  М, естественное содержание кислорода, энергия лазерного импульса 17.5 мДж): кривые 1-5 соответствуют 0, 35, 70, 160, и 260 лазерным импульсам. **б** - зависимость квантового выхода исчезновения  $\text{IrCl}_6^{2-}$  от его концентрации: сплошная линия - расчет по уравнению (41) с параметрами  $\varphi_0 = 0.1$ ,  $k_{39} = 3.25 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ ,  $k_{40} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ .

Возбуждение комплекса в области коротковолновой полосы переноса заряда (кривая 1 на Рис. 9) приводит к частичному изменению механизма фотолиза. При возбуждении на длине волны 248 нм перенос электрона частично сопровождается диссоциацией возбужденного светом комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  с выходом атома хлора из координационной сферы в объем растворителя. При этом образуется другой комплекс трехвалентного иридия -  $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^{2-}$ . Доля этого канала составляет около 20%.

*Ацетонитрил.* В этом растворителе единственным фотопроцессом для  $\text{IrCl}_6^{2-}$  является фотосольватация с образованием комплекса  $\text{IrCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})^-$ . Это противоречит имеющимся литературным данным [17], однако согласуется с фотохимическими свойствами других комплексов в этом растворителе.



**Рисунок 10.** Изменение ЭСП водного раствора комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  при фотолизе. Облучение светом ХеСІ лазера (308 нм). Температура 295 К; толщина кюветы 0.1 см; начальная концентрация  $4 \times 10^{-3}$  М. Кривые 1-4 соответствуют 0, 60, 360, 960 с облучения.



**Рисунок 11.** Схематическое представление процессов, происходящих после 60 фс лазерного возбуждения (400 нм)  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в этаноле (а) и воде (б).

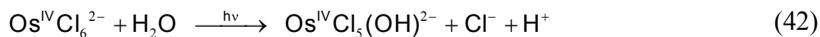
*Водные растворы.* При облучении  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в водных растворах протекает фотокватация (Рис. 10) с зависящим от длины волны, но

всегда низким (несколько процентов) квантовым выходом; продуктом является комплекс  $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  (кривая 4 на Рис. 10). Время образования продукта короче 5 нс.

*Первичные фотофизические процессы.* Информация о первичных фотофизических процессах для  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в воде и простых спиртах была получена методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии. При облучении в области нефотоактивных d-d полос видимого диапазона (красная стрела на Рис. 8) наблюдались только релаксационные процессы; их схема с характерными временами приведена на Рис. 11. При возбуждении фотоактивных полос ближнегоУФ-диапазона (синие стрелы на Рис. 8) мы тоже смогли зарегистрировать только релаксационные процессы.

**Восьмая глава** посвящена фотофизике и фотохимии комплекса  $\text{OsCl}_6^{2-}$ .

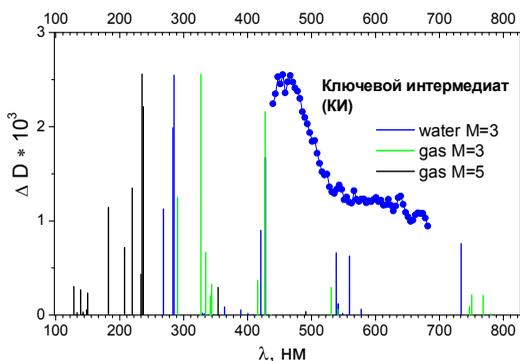
*Водные растворы.* Облучение  $\text{OsCl}_6^{2-}$  в воде приводит к фотоакватации с образованием гидроксокомплекса  $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{OH})^{2-}$  (уравнение 42). Квантовый выход мал (0.5 – 3%) и зависит от длины волны возбуждения.



В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу было зарегистрировано только мгновенное изменение оптической плотности в полосах поглощения  $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ , что свидетельствует о гетеролитическом разрыве связи Os—Cl. Информация о механизме фотоакватации была получена методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии. Все процессы заканчиваются за времена короче 100 пс. Был зарегистрирован ключевой интермедиат (КИ) с характерным временем жизни 23 пс, SADS которого представлен на Рис. 12.

Для выяснения природы КИ были проведены квантово-химические расчеты ЭСП возможных интермедиатов. Оптимизация геометрии основного состояния комплексов в газовой фазе проводилась методом Хартри-Фока (RHF, ROHF, UHF). Использовались базисные наборы SBKJIC, Def2-TZVP, IMCP-NR1 и IMCP-SR1. Расчеты проводились с помощью двух пакетов программ: GAMESS-US для базисных наборов

Def2-TZVP, IMCP-NR1 и IMCP-SR1 и FireFly (версия 8.1.1) для базисного набора SBKJCS. Влияние растворителя учитывалось в рамках поляризационной континуальной модели. 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 расчетах с использованием пакета FireFly ЭСП рассчитывались в рамках ХМСВДПТ - Extended Multi-Configuration Quasi-Degenerate Perturbation Theory (расширенная многоконфигурационная квази-вырожденная теория возмущений). Адекватность примененных методов была подтверждена согласием расчетного и экспериментального спектров для исходного комплекса -  $\text{OsCl}_6^{2-}$ .



**Рисунок 12.** Синие точки – дифференциальный спектр поглощения (SADS) ключевого интермедиата (КИ), возникающего в эксперименте по сверхбыстрой кинетической спектроскопии (400 нм, 60 фс)  $\text{OsCl}_6^{2-}$  в водном растворе. Вертикальные линии над нижней шкалой обозначают положения возможных переходов из нижних триплетного квинтетного и состояний комплекса  $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5$  по результатам квантово-химических расчетов (Firefly).

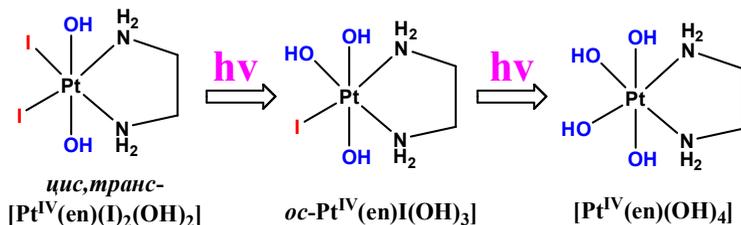
Согласно расчетам (Рис. 12, вертикальные линии) КИ представляет собой комплекс  $\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_5^-$ , находящийся в триплетном либо квинтетном состоянии. Таким образом, фотохимия  $\text{OsCl}_6^{2-}$  в водных растворах подобна случаю комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$ .

*Метанольные растворы.* В отличие от комплексов  $\text{IrCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$  и  $\text{PtBr}_6^{2-}$  для  $\text{OsCl}_6^{2-}$  в метаноле характерна исключительно

фотосольватация с образованием  $\text{OsCl}_5(\text{CH}_3\text{OH})^-$ , вклад фотовосстановления отсутствует. 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  $\text{Os}(\text{III})$  пероксидным радикалом.

**В девятой главе** рассмотрены фотохимические реакции для двух смешаннолигандных (диiodидных) комплексов  $\text{Pt}(\text{IV})$ . При усложнении состава комплексов количество возможных фотохимических реакций возрастает, делая фотохимию весьма запутанной. Однако именно комплексы со смешанным составом лигандов наиболее перспективны для одного из наиболее важных потенциальных применений комплексов платиновых металлов – фотохимиотерапии, и, следовательно, наиболее интересны в качестве объектов исследования.

Комплекс *цис,транс*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$  (*en* = этилендиамин). Иодидные комплексы  $\text{Pt}(\text{IV})$  рассматривались в качестве перспективного объекта для фотохимиотерапии, однако ввиду термической нестабильности комплекса в присутствии клеточных тиолов целевое использование оказалось неперспективным. В настоящее время их следует рассматривать как модельные смешаннолигандные комплексы.



**Рисунок 13.** Продукты фотозамещения лиганда  $\text{I}^-$  в комплексе *цис,транс*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{OH})_2]$ .



## 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

**PtBr<sub>6</sub><sup>2-</sup>**. Фотохимия этого комплекса довольно проста, в результате работы авторов и группы Гарновского программу можно считать выполненной. Результаты стационарных и импульсных экспериментов хорошо согласуются, механизм подтвержден квантово-химическими расчетами ЭСП ключевого интермедиата (КИ) фотолиза.

**PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>**. 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<sup>е</sup> 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)<sub>6</sub><sup>2-</sup>**. Этот псевдогалогенидный комплекс по фотофизическим и фотохимическим свойствам близок к PtBr<sub>6</sub><sup>2-</sup>, что подтверждается всеми имеющимися в наличии экспериментальными данными. Однако

требуется проведение квантово-химических расчетов ЭСП возможных короткоживущих интермедиатов.

$\text{IrCl}_6^{2-}$ . 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.

$\text{OsCl}_6^{2-}$ . Для водных растворов получено полное описание фотофизики и фотохимии (фотоакватации), подтвержденное квантово-химическими расчетами. Для спиртовых растворов с более сложной фотохимией исследования продолжаются.

## **2. Комплексы платины 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 возбужденных светом координационных соединениях**

Отдельной проблемой, не затронутой в данном исследовании, является теоретическое описание ранних (в пределах одной пикосекунды) фотофизических процессов для координационных соединений. 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  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в воде, ацетонитриле и хлороформе протекает по гомолитическому механизму. Первичным интермедиатом  $\text{Pt(III)}$  предположительно является Адамсоновская радикальная пара. Мономолекулярные и бимолекулярные реакции интермедиатов  $\text{Pt(III)}$  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  $\text{IrCl}_6^{2-}$ ), пятикоординированный интермедиат  $\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_5^-$  (фотовосстановление  $\text{PtBr}_6^{2-}$ ), либо, предположительно, - Адамсоновская радикальная пара (фотовосстановление  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ).

б). Для комплексов  $\text{PtCl}_6^{2-}$  и  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в спиртовых растворах фотосольватация и фотовосстановление являются параллельными нецепными процессами.

## 3. Двухквантовые фотопроцессы

Под действием интенсивного лазерного УФ-облучения комплекс *цис,транс*- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})(\text{I})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  подвергается фотовосстановлению до  $\text{Pt(II)}$ ; первичный процесс фотовосстановления до  $\text{Pt(III)}$  является двухквантовым.

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

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. Zewail, A.H. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond. Vol. I.* - Zewail, A.H. - 1994. - World Scientific. - 604 p.
5. 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.

6. Плюснин, В.Ф. *Первичные процессы и кинетика реакций в фотохимии галогенидных комплексов переходных металлов*. Дисс. докт. хим. наук. - Новосибирск: ИХКиГ. - 1991. - 353 с.
7. Cameron, R.E., Vocarsly, A.B. Photoactivated Oxidation of Alcohols by Oxygen // *J. Am. Chem. Soc.* - 1985. - 107(21). - P. 6116-6117.
8. Тжоа, 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.
9. Bednarski, P.J., Mackay, F.S., Sadler, P.J. Photoactivable Platinum Complexes // *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* - 2007. - 7(1)- P. 75-93.
10. Zheldakov, I.L., Ryazantsev, M.N., Tamovsky, 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.
11. Cox, L.E., Peters, D.G., Wehry, E.L. Photoaquation of Hexachloroplatinate(IV) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* - 1972. - 34(1). - P. 297-305.
12. Wright, R.C., Laurence, G.S. / Production of Platinum(III) by Flash Photolysis of  $\text{PtCl}_6^{2-}$  // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* - 1972. - № 3. - P. 132-133.
13. Goursot, A., Chermette, H. W., Waltz, L., Lillie, J. Theoretical Study by the  $X_\alpha$  Method of Platinum(III) Complex Containing Aquo and Chloro Ligands // *Inorg. Chem.* - 1989. - 28(12). - P. 2241-2247.
14. Adamson, A.W., Sporer, A.H. Photochemistry of Complex Ions. I. Some Photochemical Reactions of Aqueous  $\text{PtBr}_6^{2-}$ ,  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ , and Various Co(III) and Cr(III) Complex Ions // *J. Am. Chem. Soc.* - 1958. - 80(15). - P. 3865-3870.
15. Grivin, V.P. Khmelinski, I.V., Plyusnin, V.F. Primary Photochemical Processes of the  $\text{PtCl}_6^{2-}$  Complex in Alcohols // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1991. - 59(1). - P. 153-161.
16. 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.
17. 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.
18. Jorgensen, C.K. Electron Transfer Spectra of Hexahalide Complexes // *Mol. Phys.* - 1959. - 2(3). P. 309-332.
19. Lopez, J.P., Case, D.A. Relativistic Scattered Wave Calculations of Hexachloro- and Hexabromoiridate(IV) // *J. Chem. Phys.* - 1984. - 81(10). - P. 4554-4563.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ:

### Обзор

1. 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.

### Статьи в рецензируемых журналах

- Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Sorokin, N.I., Grivin, V.P., Venediktov, A.B., Lemmetyinen, H. Photochemistry of  $\text{IrCl}_6^{2-}$  Complex in Alcohols // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1995. – 90(1). - P. 31-37.
- Gлебов, Е.М., Плюснин, В.Ф., Гривин, В.П., Иванов, Ю.В. Фотохимия комплекса  $\text{OsCl}_6^{2-}$  в воде и метаноле // *Коорд. Хим.* - 1997. – 23(8). - С. 621-626.
- Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Vyazovkin, V.L., Venediktov, A.B. Photochemistry of the  $\text{IrCl}_6^{2-}$  Complex in Methanol Matrices // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 1997. – 107(1-3). - P. 93-99.
- Глебов, Е.М., Плюснин, В.Ф. Фотохимия комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в ацетонитриле // *Коорд. Хим.* – 1998. – 24 (7). - С. 542-547.
- Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Grivin, V.P., Ivanov, Yu.V., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Photoreduction of  $\text{IrCl}_6^{2-}$  Complex in Alcohol Solutions and Its Reaction with Hydroxyalkyl Radicals // *Intern. J. Chem. Kinet* – 1998. – 30(10). - P. 711-720.
- Глебов, Е.М., Плюснин, В.Ф., Вязовкин, В.Л. Фотолиз комплекса  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в замороженной этанольной матрице // *Химия Высоких Энергий.* – 1999. – 33(6). - С. 451-456.
- Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Laser Flash Photolysis of  $\text{IrCl}_6^{2-}$  in Aqueous Solutions // *Chem. Phys.* – 2000. – 257(1). - P. 79-89.
- Глебов, Е.М., Плюснин, В.Ф., Вenediktov, А.Б., Корнев, С.В. Фотолиз комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в замороженной метанольной матрице // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2003. - № 6. - С. 1234-1240.
- Znakovskaya, I.V., Sosedova, Yu.A., Glebov, E.M., Grivin, V.P., Plyusnin, V.F. Intermediates Formed by Laser Flash Photolysis of  $\text{PtCl}_6^{2-}$  Complex in Aqueous Solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* - 2005. - 4(11). - P. 897-902.
- Pozdnyakov, I.P., Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Primary Processes in Photophysics and Photochemistry of  $\text{PtBr}_6^{2-}$  Complex Studied by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* - 2007. 442(1-3). - P. 78-83.
- Глебов, Е.М., Плюснин, В.Ф., Гривин, В.П., Вenediktov, А.Б., Корнев, С.В. Фотохимия комплекса  $\text{PtBr}_6^{2-}$  в водных растворах // *Изв. РАН, Сер. Хим.* - 2007. - № 12. - С. 2277-2283.
- Litke, A.V., Pozdnyakov, I.P., Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Photophysics of  $\text{IrCl}_6^{2-}$  Complex in Aqueous Solutions Studied by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – 477(4-6). - P. 304-308.
- Glebov, E.M., Kolomeets, A.V., Pozdnyakov, I.P., Plyusnin, V.F., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. Ultrafast Pump-Probe Spectroscopy of  $\text{IrCl}_6^{2-}$  Complex in Alcohol Solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* - 2011. – 10(10). - P. 1709-1714.
- 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.

16. Глебов, Е.М., Коломеец, А.В., Поздняков, И.П., Гривин, В.П., Плюснин, В.Ф., Ткаченко, Н.В., Лемметайнен, Х. Цепные процессы в фотохимии галогенидных комплексов платины(IV) в водных растворах // *Изв. РАН, Сер. Хим.* - 2013. - № 7. - С. 1540-1548.
17. 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.
18. Glebov, E.M., Pozdnyakov, I.P., Melnikov, A.A., Chekalin, S.V. Photophysical and Photochemical Processes Followed by 320 nm Femtosecond Laser Excitation of  $\text{IrCl}_6^{2-}$  Complex in Aqueous and Methanol Solutions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2014. - 292(1). - P. 34-41.
19. 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  $\text{PtBr}_6^{2-}$  и  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в воде и метаноле // *Изв. АН, Сер. Хим.* - 2015. - № 8. - С. 1784-1795.
20. Znakovskaya, I.V., Glebov, E.M. Photochemistry of the  $\text{PtCl}_6^{2-}$  Complex in Acidic Aqueous Solutions // *Mendeleev Commun.* - 2016. - 26(1). - P. 35-37.
21. 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  $\text{PtCl}_6^{2-}$  Complex in Acetonitrile Solutions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* - 2016. - 325. - P. 13-21.
22. 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  $\text{OsCl}_6^{2-}$  Complex in Aqueous Solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* - 2017. - 16. - P. 220-227.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. 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  $\text{OsCl}_6^{2-}$  Complex in Aqueous Solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* - 2018. - 17(1). - P. 18-26.
27. 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.

## Главы в коллективных монографиях

28. Плюсин, 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 интермедиаы*, Егоров, М.П., Мельников, М.Я. (Ред.) // 2011. - М.: Изд-во МГУ. - 304 с. - С. 228-271.
29. 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.

## Статьи в сборниках трудов конференций

30. Glebov, E.M., Plyusnin, V.F., Vyazovkin, V.L., Venediktov, A.B. *Photochemistry of IrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> in Methanol Matrix* // *Proceedings of the Second International Conference on Low Temperature Chemistry*. – 1996. - BkMk Press. University of Missouri-Kansas City. - P. 127-128.
31. 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 13<sup>th</sup> International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*. - 1999. - Isle of Lipari, Italy, June 26 – July 1, 1999. - P. 194-195.
32. Знаковская, И.В., Глебов, Е.М. *Промежуточные частицы, возникающие при лазерном импульсном фотолизе комплекса [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в водных растворах* // *Изв. Вузов. Физика* - 2006. – 49(3). - Приложение. - С. 150-151.

## 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 Ткаченко, Хельге Лемметайнену 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 ИХКГ всех времен за помощь в работе и непреходящую творческую атмосферу.

Особая признательность Ольге Юрьевне Глебовой, Марии Евгеньевне Адаманской и Екатерине Евгеньевне Глебовой за заботу и понимание.