

ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА IrCl_6^{2-}

¹Глебов Е.М., ¹Поздняков И.П., ¹Гривин В.П., ¹Плюснин В.Ф., ²Ткаченко Н.В.

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, 630090, ул. Институтская, 3. E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

²Факультет химии и биоинженерии, Технологический Университет Тампере, п/я 541,
33101, Тампере, Финляндия

Практический интерес к фотохимии комплексов иридия обусловлен двумя проблемами. Первая проблема – производство водорода. Система $\text{IrCl}_6^{3-}/\text{IrCl}_6^{2-} + \text{HCl}$ рассматривается в качестве одной из перспективных для получения водорода и хлора под действием солнечного света [1]. Вторая проблема – фотодинамическая терапия (ФДТ) злокачественных опухолей. Продукты фотолиза комплексов иридия обладают существенной противоопухолевой и антимулагенной активностью [2]. Для решения указанных проблем необходимо точное знание механизмов фотолиза комплексов иридия, начиная с самых простых, к которым относятся гексагалогенидные комплексы Ir(IV) .

Целью данной работы является изучение первичных фотофизических и фотохимических процессов для комплекса IrCl_6^{2-} в водных и спиртовых растворах. Применение быстрых импульсных методов регистрации короткоживущих промежуточных продуктов - наносекундного лазерного импульсного фотолиза и фемтосекундной кинетической спектроскопии - в сочетании с традиционными стационарными методами фотолиза в жидких растворах и замороженных матрицах позволяет получить полную информацию о механизмах фотохимических реакций.

Показано, что единственным фотохимическим процессом для водных растворов IrCl_6^{2-} является фотоакватация с образованием на первой стадии комплекса $\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$. Квантовый выход фотолиза зависит от длины волны возбуждающего света. Фотоакватация происходит по механизму гетеролитического разрыва связи металл-лиганд. В присутствии в растворе свободных галоид-ионов фотоакватация сопровождается фотовосстановлением по механизму внешнесферному переносу электрона с галоид-иона на возбужденный светом комплекс.

При облучении спиртовых растворов IrCl_6^{2-} происходит фотовосстановление Ir(IV) до Ir(III) по механизму переноса электрона с молекулы растворителя на возбужденный светом комплекс. Промежуточными продуктами являются гидроксиалкильные радикалы, реакции которых определяют состав конечных продуктов. Радикалы зарегистрированы методом ЭПР при фотолизе IrCl_6^{2-} в низкотемпературных матрицах.

Методом сверхбыстрой кинетической спектроскопии (временное разрешение 150-200 фс, возбуждение в области 400 - 420 нм, что соответствует нефотоактивным LMCT полосам в видимой области спектра) исследованы первичные фотофизические процессы для водных и спиртовых растворов IrCl_6^{2-} . Измерены константы скоростей электронных переходов, колебательной релаксации и внутренней конверсии.

Полученная информация о механизме фотолиза IrCl_6^{2-} позволяет моделировать сложные фотохимические процессы, относящиеся к производству водорода и ФДТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00268-а).

[1] *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. Vol. 18(9). P. 713–718.

[2] *Gale G.R., Walker Jr. E.M., Smith A.B., Stone A.E.* Antitumor and antimutagenic properties of the photochemical reaction product of ammonium hexachloroiridate(III) // *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 1971. Vol. 136(2). P. 1197–1202.