

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Нитрат аммония церия (CAN) и платины $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ являются важным фотолитическим источником радикалов NO_3^\bullet в водных растворах азотной кислоты и в ацетонитриле. В данной работе было проведено исследование первичных фотохимических процессов для CAN и $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ в ацетонитриле с помощью сверхбыстрой ТА-спектроскопии и квантово-химических расчетов. Фотовозбуждение CAN сопровождается сверхбыстрой (< 100 фс) интеркомбинационной конверсией; колебательно охлажденное триплетное состояние распадается на пентакоординированный интермедиат Ce(III) и радикал NO_3^\bullet с характерным временем около 40 пс. Квантово-химические (QM) расчеты удовлетворительно описывают УФ-видимый спектр триплетного состояния. Важной особенностью фотохимии CAN в CH_3CN является частичная стабилизация радикального комплекса (RC) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5 \dots \text{NO}_3^\bullet]$, время жизни которого составляет около 2 мкс. Возможность стабилизации RC подтверждается расчетами QM. Для комплекса $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ было обнаружено, что первичным фотохимическим процессом является внутрисферный перенос электрона с последующим выходом радикала NO_3^\bullet в объем раствора. Реакция протекает через диссоциативное триплетное возбужденное состояние LMCT исходного комплекса. На основании экспериментальных данных и квантово-химических расчетов предложен механизм сверхбыстрых фотофизических и фотохимических процессов для обоих комплексов.

2. Тема работы

Фотофизика и фотохимия комплексов нитрата аммония церия CAN и платины $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ в ацетонитриле: сверхбыстрая зондовая спектроскопия и квантово-химическое понимание.

3. Состав коллектива

1. Гривин Вячеслав Павлович, Институт химической кинетики и горения СО РАН, старший научный сотрудник, к.ф.-м.н., grivin@kinetics.nsc.ru, руководитель/консультант
2. Глебов Евгений Михайлович, Институт химической кинетики и горения СО РАН, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., glebov@kinetics.nsc.ru; Новосибирский государственный университет, исполнитель/консультант
3. Поздняков Иван Павлович, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирский государственный университет, исполнитель/консультант
4. Федунов Роман Геннадиевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирский государственный университет, исполнитель
5. Михайлис Александр Викторович, Институт химической кинетики и горения СО РАН, младший научный сотрудник, mikheyli@kinetics.nsc.ru; Новосибирский государственный университет, исполнитель/консультант

4. Информация о грантах

РНФ 23-13-00226, "Двухфотонная (two color, two laser) фотохимия активных промежуточных частиц, возникающих в первичных фотопроцессах для координационных соединений", ИХКиГ СО РАН, (2023 - 2025 г.), руководитель – Гривин Вячеслав Павлович

5. Постановка задачи

5.1. Постановка задачи

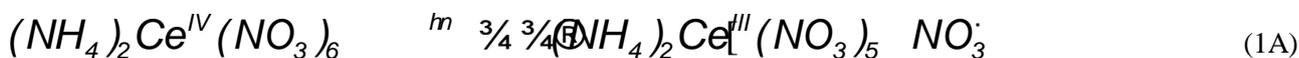
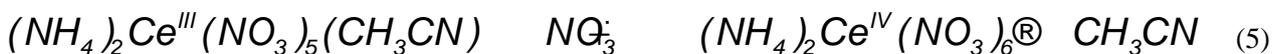
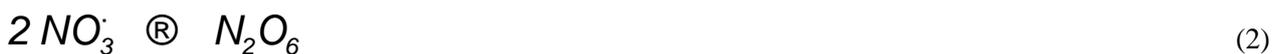
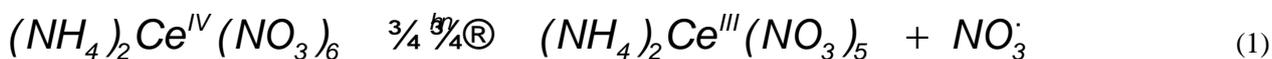
В данной работе проводилось исследование первичных фотохимических процессов для CAN и $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ в ацетонитриле с помощью как стационарного, так и лазерного импульсного фотолиза, а также сверхбыстрой зондовой спектроскопии. Целью работы было выяснить механизм сверхбыстрых фотохимических превращений, выявить вероятные интермедиаты и конечные продукты. Теоретическая часть работы состояла в проведении квантово-химических расчетов спектров поглощения CAN и $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ в ацетонитриле, а также их продуктов и промежуточных соединений при помощи пакетов программ Gaussian 16 и ORCA 5.0.4. Использовался апробированный в литературе метод, который показал хорошее согласие рассчитанных электронных спектров с результатами экспериментов по стационарному поглощению исследуемых комплексов. В данной работе моделировались вероятные интермедиаты и выполнялось сравнение их электронных спектров с результатами нестационарного флэш-фотолиза. Также были проведены расчеты нестационарных спектров поглощения и выполнено их сравнение с результатами сверхбыстрой зондовой ТА спектроскопии (спектроскопии переходного поглощения).

5.2. Современное состояние проблемы

Нитрат аммония церия $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ (CAN) — известный одноэлектронный окислитель [1-3]. Электронная конфигурация Ce^{4+} — $[\text{Xe}]4f^0$; вакантная f-оболочка определяет повышенную устойчивость катиона. Восстановительный потенциал Ce^{4+} довольно высок (+1,61 эВ по сравнению с NHE [1]), что делает комплексы Ce(IV) хорошими окислителями.

Интерес к фотохимии CAN обусловлен его восстановительной фотодиссоциацией с выделением радикала $\text{NO}_3\cdot$ (реакция 1) как в водных [4-10], так и в ацетонитрильных [9-19] растворах. Отсутствие других реакций делает CAN удобным фотолитическим источником нитратных радикалов. Обычно константы скорости реакций $\text{NO}_3\cdot$ с различными органическими молекулами измеряют в условиях реакций псевдопервого порядка, не требующих детального знания механизма фотолиза.

Недавно были проведены исследования фотохимии CAN в ацетонитриле с помощью наносекундного лазерного импульсного фотолиза [20]. Вкратце, механизм реакции представлен реакциями (1-5). Квантовый выход фотолиза оказался достаточно высоким (0,6 и 0,4 при возбуждении на 308 и 355 нм соответственно). Для количественного описания экспериментальных данных была предложена частичная стабилизация радикального комплекса (RC) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5 \dots \text{NO}_3\cdot]$, который является свободным радикалом, стабилизированным (в течение нескольких микросекунд) в первой координационной сфере Ce(III), (уравнение 1A). Время жизни RC, определяемое реакциями (6, 7), составляет около 2 нс [20].





Данная работа посвящена изучению ранних процессы в фотофизике и фотохимии CAN с помощью спектроскопии сверхбыстрого переходного поглощения (ТА). Основной целью было выяснение механизма образования радикалов NO_3^\bullet .

Не менее важным является исследование сверхбыстрой фотофизики и фотохимии металлокомплексов платины. Особенности фотохимических процессов в простых комплексах платиновых металлов привлекают интерес исследователей как в плане их применения в фотоактивируемой химиотерапии (РАСТ) [21–23], фотохимическом синтезе металлических наночастиц [24–26] и фотокатализе [27–29], так и в плане изучения фундаментальных молекулярных свойств и спектроскопии [30–33]. Одной из таких особенностей являются сверхбыстрые фотофизические и фотохимические реакции, обусловленные поглощением квантов света с образованием труднодетектируемых интермедиатов, которые часто требуют подтверждения квантово-химическими расчетами. Так, квантово-химические расчеты были использованы для изучения первичных светоиндуцированных процессов для ряда гексагалогенидных комплексов металлов платиновой группы [34–46]. Фотохимия платиновых комплексов разнообразна и чувствительна к растворителям из-за сочетания сверхбыстрых процессов перераспределения заряда, фотовосстановления и фотосольватации [38, 47, 48]. Сосуществование трех валентных состояний гексагалогенидных комплексов платины (2, 3, 4), одно из которых (трехвалентное) нестабильно, может приводить к цепным фотопревращениям, как в случае комплекса $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ в воде [37, 49–51], ацетонитриле [39, 52] и хлороформе [53–55] и для диазидных комплексов Pt(IV) [56, 57]. В этих случаях носителями цепи могут быть различные интермедиаты Pt(III).

Среди простых комплексов платиновых металлов можно найти такие, сверхбыстрые фотопроцессы которых не были полностью раскрыты. Интересным примером является $Pt^{IV}(NO_3)_6^{2-}$, который по своей структуре похож на комплекс нитрата аммония церия (CAN). Платиновый комплекс $Pt^{IV}(NO_3)_6^{2-}$ может служить потенциальным фотохимическим источником радикала NO_3^\bullet через реакцию (8), в дополнение к хорошо известному комплексу $Ce^{IV}(NO_3)_6^{2-}$ (обычно фотолиз соли $(NH_4)_2Ce^{IV}(NO_3)_6$ проводится в кислых водных и ацетонитрильных растворах [9, 12, 14, 16–19]). Кроме того, комплекс $Pt^{IV}(NO_3)_6^{2-}$ использовался для фотохимического приготовления катализатора Pt/TiO₂ [58].



Целью текущего исследования является расширение результатов работы [59] на сверхбыструю (фемто- и пикосекундную) временную область с помощью спектроскопии переходного поглощения (ТА), а также теоретическое изучение как сверхбыстрых, так и более медленных (происходящих в нано- и микросекундных временных областях) фотофизических и фотохимических процессов.

1. Nair, V., & Deepthi, A. (2007). Cerium(IV) Ammonium Nitrate A versatile single-electron oxidant. *Chemical Reviews*, 107, 1862–1891. <https://doi.org/10.1021/cr068408n>
2. So, Y.-M., & Leung, W.-H. (2017). Recent advances in the coordination chemistry of cerium(IV) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 340, 172–197. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.009>
3. Zhao, R., & Shi, L. (2018). A renaissance of ligand-to-metal charge transfer by cerium photocatalysis. *Organic Chemistry Frontiers*, 5, 3018–3021. <https://doi.org/10.1039/C8QO00893K>
4. Martin, T. W., Henshall, A., & Gross, R. C. (1963). Spectroscopic and chemical evidence for the NO_3^\bullet free radical in solution at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 113–114. <https://doi.org/10.1021/ja00884a027>

- Martin, T. W., & Glass, R. W. (1970). Competitive electron transfer. Activity-defined formation constants of cerium(III) nitrate complexes based on reaction with the nitrate free radical. *Journal of the American Chemical Society*, 92, 5075–5083. <https://doi.org/10.1021/ja00720a013>
- Glass, R. W., & Martin, T. W. (1970). Flash generation and decay kinetics of the nitrate radical in aqueous nitric acid solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 92, 5084–5093. <https://doi.org/10.1021/ja00720a014>
- Katsumura, Y., Jiang, P. Y., Nagaishi, R., Oishi, T., & Ishigure, K. (1991). Pulse radiolysis study of aqueous nitric acid solutions: Formation mechanism, yield, and reactivity of NO_3^\bullet radical. *Journal of Physical Chemistry*, 95, 4435–4439. <https://doi.org/10.1021/j100164a050>
- Venkatachalapathy, B., & Ramamurthy, P. (1996). Reactions of nitrate radical with amino acids in acidic aqueous medium: A flash photolysis investigation. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 93, 1–5. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04146-X](https://doi.org/10.1016/1010-6030(95)04146-X)
- Alfassi, Z. B., Padmaja, S., Neta, P., & Huie, R. J. (1993). Rate constants for reactions of nitrate (NO_3^\bullet) radicals with organic compounds in water and acetonitrile. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 3780–3782. <https://doi.org/10.1021/j100117a025>
- Mezyk, S. P., Cullen, T. D., Rickman, K. A., & Mincher, B. J. (2017). The reactivity of the nitrate radical (NO_3^\bullet) in aqueous and organic solutions: The reactivity of the nitrate radical in aqueous and organic solutions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 49, 635–642. <https://doi.org/10.1002/kin.21103>
- Bacocchi, E., Del Giacco, T., Murgia, S. M., & Sebastiani, G. V. (1987). Rate and mechanism for the reaction of the nitrate radical with aromatic and alkylaromatic compounds in acetonitrile. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. <https://doi.org/10.1039/c39870001246>
- Akiho, S., Ito, O., & Iino, M. (1989). Flash photolysis study for reactions of NO_3^\bullet with sulfur compounds in acetonitrile solution. *International Journal of Chemical Kinetics*, 21, 667–676. <https://doi.org/10.1002/kin.550210806>
- Ito, O., Akiho, S., & Iino, M. (1989). Kinetic study for reactions of nitrate radical (NO_3^\bullet) with substituted toluenes in acetonitrile solution. *Journal of Organic Chemistry*, 54, 2436–2440. <https://doi.org/10.1021/jo00271a038>
- Del Giacco, T., Bacocchi, E., & Steenken, S. (1993). One-electron oxidation of alkylbenzenes in acetonitrile by photochemically produced nitrate radical: Evidence for an inner-sphere mechanism. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 5451–5456. <https://doi.org/10.1021/j100123a003>
- Grossi, L. (1996). Detection of radical intermediates in the photo-oxidation of alkanols by ceric ammonium nitrate-CAN. An EPR study. *Research on Chemical Intermediates*, 22, 315–324. <https://doi.org/10.1163/156856796X00025>
- Alexander, A. J. (2004). Reaction kinetics of nitrate radicals with terpenes in solution studied by cavity ring-down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 393, 138–142. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.027>
- Nathanael, J. G., Hancock, A. N., & Wille, U. (2016). Reaction of amino acids, di- and tripeptides with the environmental oxidant NO_3^\bullet : A laser flash photolysis and computational study. *Chemistry - An Asian Journal*, 11, 3188–3195. <https://doi.org/10.1002/asia.201600994>
- Nathanael, J. G., Gamon, L. F., Cordes, M., Rablen, P. R., Bally, T., Fromm, K. F., Giese, B., & Wille, U. (2018). Amide neighbouring group effects in peptides: phenylalanine as relay amino acid in long-distance electron transfer. *ChemBioChem*, 19, 992–996. <https://doi.org/10.1002/cbic.201800098>
- Nathanael, J. G., Gamon, L. F., Cordes, M., Rablen, P. R., Bally, T., Fromm, K. F., Giese, B., & Wille, U. (2019). Oxidative damage in aliphatic amino acids and di- and tripeptides by the environmental free radical oxidant NO_3^\bullet : The role of the amide bond revealed by kinetic and computational studies. *Journal of Organic Chemistry*, 84, 3405–3418. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b03224>
- Glebov, E. M., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Fedunov, R. G., Pozdnyakov, I. P., Yanshole, V. V., & Vasilchenko, D. B. (2021). Photochemistry of cerium ammonium nitrate (CAN) in acetonitrile. *Journal of*

- Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 418, 113440. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113440>
21. Bednarski, P. J., Mackay, F. S., & Sadler, P. J. (2007). Photoactivatable platinum complexes. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 7, 75–93. <https://doi.org/10.2174/187152007779314053>
 22. Gurruchaga-Pereda, J., Martínez, A., Terenzi, A., & Salassa, L. (2019). Anticancer platinum agents and light. *Inorganica Chimica Acta*, 495, 118981. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.118981>
 23. Brindell, M., Kulis, E., Elmroth, S. K. C., Urbanska, K., & Stochel, G. (2005). Light-induced anticancer activity of [RuCl₂(DMSO)₄] complexes. *Journal of Medicinal Chemistry*, 48, 7298–7304. <https://doi.org/10.1021/jm0502992>
 24. Cameron, R. E., & Bocarsly, A. B. (1985). Photoactivated oxidation by alcohols by oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, 107, 6116–6117. <https://doi.org/10.1021/ja00307a054>
 25. Sakamoto, M., Fujitsuka, M., & Majima, T. (2009). Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 10, 33–56. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2008.11.002>
 26. Tjoa, V., Chua, J., Pramana, S. S., Wei, J., Mhaisalkar, S. G., & Mathews, N. (2012). Facile photochemical synthesis of graphene-Pt nanoparticle composite for counter electrode in dye sensitized solar cell. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 3447–3452. <https://doi.org/10.1021/am300437g>
 27. Kish, H., & Macyk, W. (2002). Visible-light photocatalysis by modified titania. *ChemPhysChem*, 3, 399–400.
 28. Mahlamvan, F., & Kriek, R. J. (2014). 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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148–149, 387–393. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.011>
 29. Harris, C., & Kamat, P. V. (2010). Photocatalytic events of CdSe quantum dots in confined media electrodic behavior of coupled platinum nanoparticles. *ACS Nano*, 4, 7321–7330. <https://doi.org/10.1021/nn102564x>
 30. Cramer, C. J., & Thrular, D. G. (2009). Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 11, 10757. <https://doi.org/10.1039/B907148B>
 31. Neese, F. (2009). Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 526. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.014>
 32. Sameera, W. M. C., & Maseras, F. (2012). Transition metal catalysis by density functional theory and density functional theory/molecular mechanics. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.*, 2, 375–385. <https://doi.org/10.1002/wcms.1092>
 33. Daniel, C. (2014). Photochemistry and photophysics of transition metal complexes: Quantum chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 282–283, 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.05.023>
 34. Rensing, C., Ehrler, O. T., Yang, J.-P., Unterreiner, A.-N., & Kappes, M. M. (2009). Photodissociation dynamics of IrBr₆²⁻ dianions by time-resolved photoelectron spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 130, 234306. <https://doi.org/10.1063/1.3148377>
 35. 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. Ph. D. Thesis. 2010, Bowling Green State University.
 36. Zheldakov, I. L., Ryazantsev, M. N., & Tarnovsky, A. N. (2011). Wavepacket motion via a conical intersection in the photochemistry of aqueous transition-metal dianions. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 1540–1545. <https://doi.org/10.1021/jz200239b>
 37. Glebov, E. M., Kolomeets, A. V., Pozdnyakov, I. P., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Tkachenko, N. V., & Lemmetyinen, H. (2013). Chain processes in the photochemistry of Pt(IV) halide complexes in aqueous solutions. *Russian Chemical Bulletin*, 62, 1540–1548. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0221-z>

38. Glebov, E. M., Pozdnyakov, I. P., Plyusnin, V. F., & Khmelinskii, I. (2015). Primary reactions in photochemistry of hexahalide complexes of platinum group metals: a minireview. *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 24, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.05.003>
39. Matveeva, S. G., Pozdnyakov, I. P., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Mereshchenko, A. S., Melnikov, A. A., Chekalin, S. V., & Glebov, E. M. (2016). Primary photochemical processes for PtCl_6^{2-} complex in acetonitrile solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 325, 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.03.027>
40. 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. (2017). Primary photophysical and photochemical processes for OsCl_6^{2-} complex in aqueous solutions. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 16, 220–227. <https://doi.org/10.1039/C6PP00382F>
41. Rogozina, M. V., Yudanov, V. V., Fedunov, R. G., Pozdnyakov, I. P., Melnikov, A. A., Chekalin, S. V., & Glebov, E. M. (2018). Short-lived intermediates in photochemistry of OsCl_6^{2-} complex in aqueous solutions. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 17, 18–26. <https://doi.org/10.1039/c7pp00299h>
42. Rogozina, M. V., Matveeva, S. G., Glebov, E. M., & Fedunov, R.G. (2019). Quantum chemistry of OsCl_6^{2-} photoaquation products and the reaction scheme. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18, 1122–1129. <https://doi.org/10.1039/c8pp00553b>
43. Matveev, S. M., Budkina, D. S., Zheldakov, I. L., Phelan, M. R., Hicks, Ch. M., & Tarnovsky, A. N. (2019). Femtosecond dynamics of metal-centered and ligand-to-metal charge-transfer (t_{2g}-based) electronic excited states in various solvents: A comprehensive study of IrBr_6^{2-} . *The Journal of Chemical Physics*, 150, 054302. <https://doi.org/10.1063/1.5079754>
44. Gomez, S., Heindl, M., Szabadi, A., & Gonzalez, L. (2019). From surface hopping to quantum dynamics and back. Finding essential electronic and nuclear degrees of freedom and optimal surface hopping parameters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123, 8321–8332. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b06103>
45. Glebov, E. M., Matveeva, S. G., Pozdnyakov, I. P., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Vasilchenko, D. B., Romanova, T. E., Melnikov, A. A., Chekalin, S. V., & Fedunov, R. G. (2020). Photochemistry of hexachloroosmate(IV) in ethanol. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 19, 1569–1579. <https://doi.org/10.1039/D0PP00244E>
46. Budkina, D. S., Gameda, F. T., Matveev, S. M., & Tarnovsky, A.N. (2020). Ultrafast dynamics in LMCT and intraconfigurational excited states in hexahaloiridates(IV), models for heavy transition metal complexes and building blocks of quantum correlated materials. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 22, 17351–17364. <https://doi.org/10.1039/d0cp00438c>
47. Glebov, E. M., & Plyusnin, V. F. (2021). On the cause of solvent effect in $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$ photochemistry. *High Energy Chemistry*, 55, 203–211. <https://doi.org/10.31857/S0023119321030037>
48. Glebov, E. M. (2022). Femtochemistry methods for studying the photophysics and photochemistry of halide complexes of platinum metals. *Russian Chemical Bulletin*, 71, 858–877. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3486-2>
49. Wright, R. C., & Laurence, G. S. (1972). Production of platinum(III) by flash photolysis of PtCl_6^{2-} . *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. <https://doi.org/10.1039/C39720000132>
50. Balashev, K. P., Vasilyev, V. V., Zimnyakov, A. M., & Shagisultanova, G. A. (1984). Kinetics of chain photoaquation with the participation of Pt(III) complexes. *Koord. Khim. (Russian Journal of Coordination Chemistry)*, 10, 976–980. (in Russian).
51. Balashev, K. P., Blinov, I. I., & Shagisultanova, G. A. (1987). Acid-base properties of platinum(III) chloride complexes. *Zh. Neorg. Khim. (Russian Journal of Inorganic Chemistry)*, 32, 2470–2474. (in Russian).

52. Balashev, K. P., Blinov, I. I., & Shagisultanova, G. A. (1987). Kinetics and mechanism of PtCl_6^{2-} ion photosubstitution in acetonitrile. *Kinet. Katal.* (Russian Journal of Kinetics and Catalysis), 28, 801–804. (in Russian).
53. Monreal, O., Esmaliand, T., & Hoggard, P. E. (1997). A kinetic study of the photoreduction of hexachloroplatinate(IV) in chloroform. *Inorganica Chimica Acta*, 265, 279–281. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(97\)05712-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(97)05712-5)
54. Hoggard, P. E., & Vogler, A. (2003). The photooxidation of tetrachloroplatinate(II) in chloroform. *Inorganica Chimica Acta*, 348, 229–232. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(03\)00004-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00004-5)
55. Matveeva, S. G., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Vasilchenko, D.B., & Glebov, E. M. (2018). Mechanism of chain photochemical reaction of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ in chloroform. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 359, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.038>
56. Shushakov, A. A., Pozdnyakov, I. P., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Vasilchenko, D. B., Zadesenets, A. V., Melnikov, A. A., Chekalin, S. V., & Glebov, E. M. (2017). Primary photochemical processes for Pt(IV) diazido complexes prospective in photodynamic therapy of tumors. *Dalton Transactions*, 46, 9440–9450. <https://doi.org/10.1039/C7DT01529A>
57. Zhdankin, G. I., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Tkachenko, P. A., Vasilchenko, D. B., & Glebov, E. M. (2023). Chain photosolvation of trans, trans, trans- $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{py})_2(\text{N}_3)_2(\text{OH})_2]$ complex prospective as light-activated antitumor agent. *Mendeleev Communications*, 33, 61–63. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.01.019>
58. Vasilchenko, D., Topchiyan, P., Tsygankova, A., Asanova, T., Kolesov, B., Bukhtiyarov, A., Kurenkova, A., & Kozlova, E. (2020). Photoinduced deposition of platinum from $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ for a low Pt-loading Pt/TiO₂ hydrogen photogeneration catalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 48631–48641. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14361>
59. Grivin, V. P., Matveeva, S. G., Fedunov, R. G., Yanshole, V. V., Vasilchenko, D. B., & Glebov, E. M. (2024). Photochemistry of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ in acetonitrile. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 23, 747–755. <https://doi.org/10.1007/s43630-024-00550-5>

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Квантово-химические расчеты комплекса CAN выполнены с использованием пакета программ Gaussian 16 [1]. Оптимизированные структуры CAN и его возможных промежуточных продуктов и фотопродуктов были изучены с помощью теории функционала плотности DFT с использованием гибридного метода wB97X-D3 [2] с базисным набором def2-TZVP. Энергии переходов были рассчитаны для оптимизированных геометрий основного состояния высокосимметричных (T_h), а также низкосимметричных (D_2) CAN с использованием зависящей от времени теории функционала плотности (TD-DFT) [3]. Для идентификации промежуточных продуктов, энергии переходов были рассчитаны для оптимизированных геометрий CAN с отщепленной группой NO_3^\bullet . Для всех расчетов использовался CPCM [4] с растворителем ацетонитрилом. Сетка DFT, критерий сходимости для оптимизации геометрии были установлены по умолчанию. Расчеты гессииана не выявили отрицательных частот.

Квантово-химические расчеты комплексов $^{1,3}\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ (как в синглетном основном состоянии, так и в синглетном и триплетном возбужденных состояниях) и $^{2,4}\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ проводились с использованием программного пакета ORCA 5.0.4 [5]. Мы рассматривали электронный спектр комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ в качестве эталона для ряда часто используемых функционалов BP86 [6], B3LYP [7, 8], CAM-B3LYP [9] и wB97X-D3 [10]. Эти функционалы использовались совместно с базисным набором DEF2-TZVP [11]. Теоретический подход к расчетам электронных спектров поглощения в ORCA описан в [12]. В обзоре [13] описаны общие методические подходы к расчету стационарных спектров УФ-ВИД комплексов переходных металлов, которые обычно включают учет спин-орбитального взаимодействия, влияния окружения и возможных возбужденных состояний с

переносом заряда на больших расстояниях. Мы также считаем, что не менее важна необходимость учета пост-Хартри-Фоковских поправок. Обычно САМ-В3LYP (включая дальние поправки) дает хорошие результаты для электронных спектров в случае комплексов платиновых металлов, но часто расчетные электронные энергии оказываются завышенными [14], их необходимо корректировать для сравнения с экспериментальными спектрами поглощения. Поэтому мы выбрали функционал B2PLYP (включая пост-Хартри-Фоковские поправки) с уровнем дисперсии D3, который демонстрирует хорошее воспроизведение спектра поглощения NO_3^\bullet в CH_3CN [15] (линия 623 нм — результат, полученный с помощью ORCA 4.2.1), он также использовался совместно с базисным набором DEF2-SVP/C [16]. Оптимизация геометрических структур следовала неограниченному процессу DFT в состояниях дублета, триплета и квартета и ограниченному процессу DFT в основном состоянии синглета. Сетка DFT была настроена «автоматически». Критерий сходимости для оптимизации геометрии был установлен на VERYTIGHT, а критерий сходимости для волновой функции был установлен на VERYTIGHTSCF. Флаг RIJ-COSX [17] был включен. Опция RI-SOMF(1X) была включена для учета интегралов спин-орбитальной связи.

Были выполнены одноточечные вычисления TD-DFT для получения энергий вертикальных электронных переходов. LR-CPCM [18] был включен во все расчеты для учета неявной модели растворителя ацетонитрила. В расчетах не применялись ограничения симметрии. Не было никаких отрицательных частот во всех стационарных состояниях комплексов ${}^1\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ и ${}^{2,4}\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$, за исключением нестационарного состояния промежуточного соединения $[\text{}^2\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}\dots\text{NO}_3^\bullet]$, образованного из нестабильного ${}^3\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$.

Программное обеспечение ChemCraft (<https://www.chemcraftprog.com>) использовалось для визуализации расчетов.

1. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T.A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J. C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B., Fox, D.J., 2019. Gaussian 16, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
2. Becke, A., 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
3. Gross, E.K.U., Dobson, J.F., Petersilka, M., 1996. Density functional theory of time-dependent phenomena. *Top. Curr. Chem.* 181, 81–172. <https://doi.org/10.1007/BFb0016643>.
4. Barone, V., Cossi, M., 1998. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem. A* 102, 1995–2001. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>.
5. Neese, F. (2018). Software update: The ORCA program system, version 4.0. *WIREs Rev. Comput. Mol. Sci.*, 8, e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
6. Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 33, 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
7. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38, 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>

8. Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 37, 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
9. Yanai, T., Tew, D. P., & Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
10. Lin, Y.-S., Li, G.-D., Mao, S.-P., & Chai, J.-D. (2013). Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9, 263–272. <https://doi.org/10.1021/ct300715s>
11. Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 7, 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
12. Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U., & Riplinger, Ch. (2020). The ORCA quantum chemistry program package. *The Journal of Chemical Physics*, 152, 224108. <https://doi.org/10.1063/5.0004608>
13. Daniel, C. (2014). Photochemistry and photophysics of transition metal complexes: Quantum chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 282–283, 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.05.023>
14. Skouteris, D., Palazzetti, F., & Barone, V. (2015). Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11, 3281–3289. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00257>
15. Glebov, E. M., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Fedunov, R. G., Pozdnyakov, I. P., Yanshole, V. V., & Vasilchenko, D. B. (2021). Photochemistry of cerium ammonium nitrate (CAN) in acetonitrile. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 418, 113440. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113440>
16. Hellweg, A., Hattig, C., Hofener, S., & Klopper, W. (2007). TD-DFT benchmark on inorganic Pt(II) and Ir(III) complexes. *Theoretical Chemistry Accounts*, 117, 587–597. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00257>
17. Neese, F., Wennmohs, F., Hansen, A., & Becker, U. (2009). Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree-Fock exchange. *The Journal of Physical Chemistry*, 356, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.036>
18. Tomasi, J., Mennucci, B., & Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105, 2999–3094. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>

5.4. Полученные результаты

5.4.1. Результаты квантовохимических расчетов для CAN

Твердокристаллический CAN состоит из гексанитроцератных анионов и катионов аммония. Нитратолиганды хелатируют катион церия (IV) бидентантным образом; приближительная симметрия комплекса — T_h [1]. В растворе ацетонитрила, согласно квантово-химическим расчетам, возможны две геометрические структуры: высокосимметричная T_h (рис. A1a) и низкосимметричная D_2 (рис. A2a). Для более наглядного представления мы выделили плоскости симметрично расположенных групп атомов соответствующими цветами (рис. A1b, A2b). Полные энергии обеих систем различаются незначительно: $E_0 = -58715,06$ (эВ) для CAN (T_h) против $E_0 = -58714,96$ (эВ) для CAN (D_2). Таким образом, можно сделать вывод, что в растворе находятся в равновесии два конформера CAN. Маллиkenовские заряды указаны на атомах на рис. A1a и A2a.

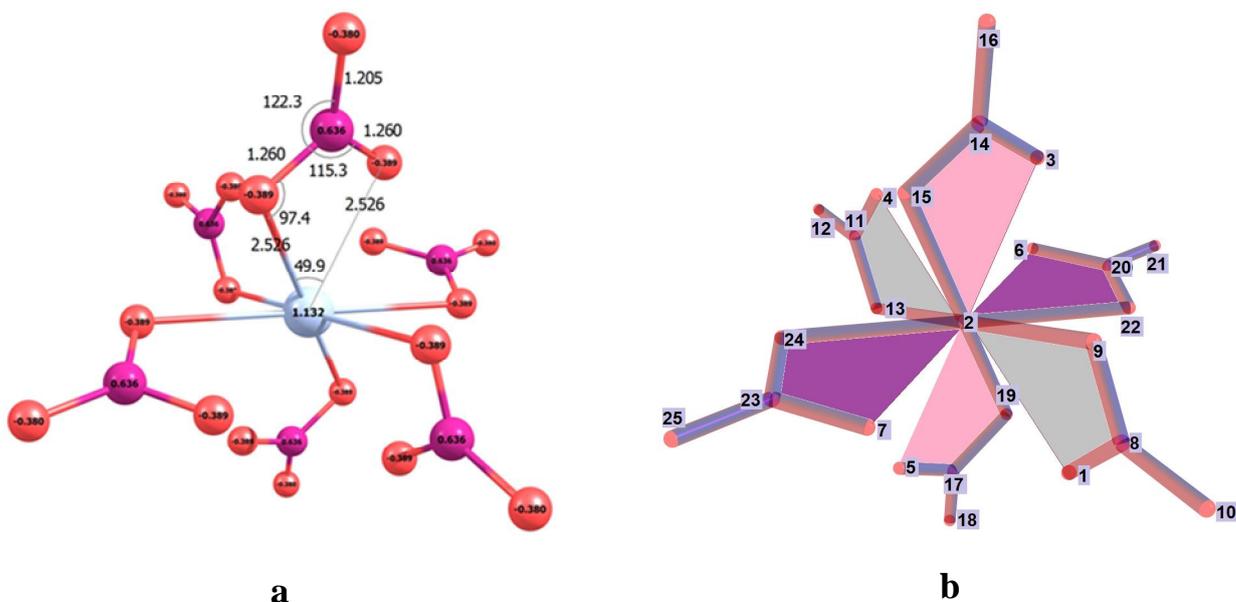


Рис. А1. Геометрическая и электронная структура комплекса ${}^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ с симметрией T_h . **а)** – представление в виде шариков и палочек. Цвета атомов: Се – серебряный, О – красный, N – пурпурный. Длины связей указаны в ангстремах, углы связей – в градусах. На атомах указаны заряды Малликена. Полная энергия, $E_0 = -58715,06$ эВ. Свободная энергия Гиббса, $G_0 = -58713,92$ эВ. **б)** – геометрические структуры с цветными плоскостями и пронумерованными атомами. Цвета аксиальных плоскостей для комплекса симметрии T_h : вертикальная плоскость yz – розовый, вертикальная плоскость xz – серый, горизонтальная (экваториальная) плоскость xu – пурпурный, где оси x, y, z заданы векторами между следующими атомами соответственно: 2 - 25, 2 - 10, 2 - 16.

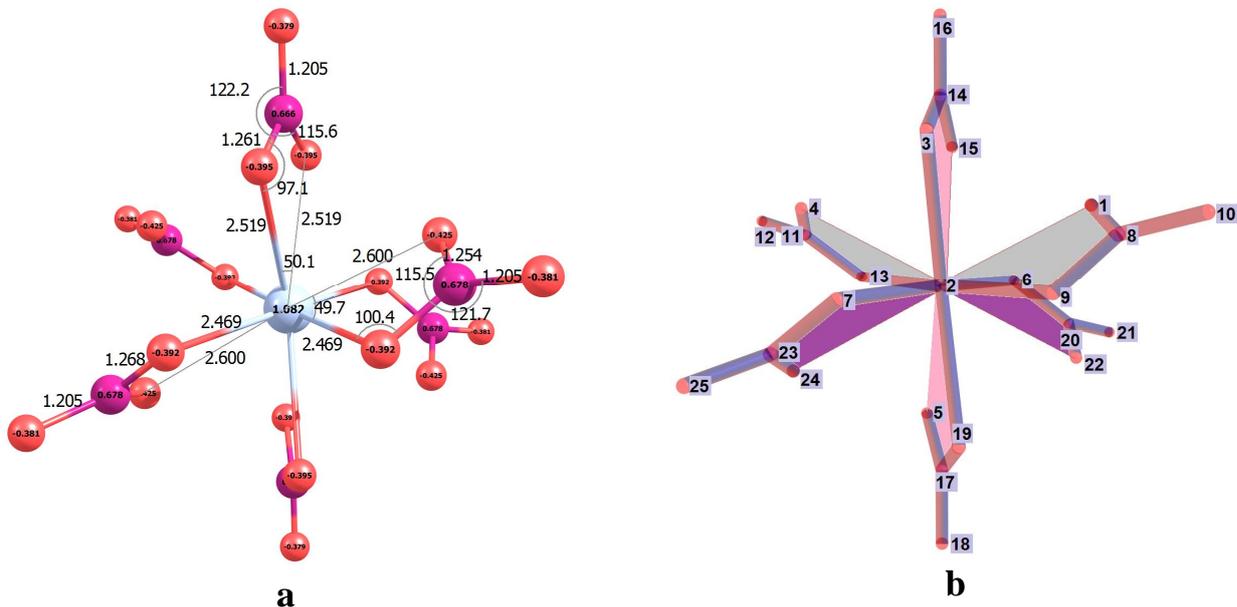


Рис. А2. Геометрическая и электронная структура комплекса ${}^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ с симметрией D_2 . **а)** – представление в виде шариков и палочек. Цвета атомов: Се – серебряный, О – красный, N – пурпурный. Длины связей указаны в ангстремах, углы связей – в градусах. На атомах указаны заряды Малликена. Полная энергия, $E_0 = -58714,96$ эВ. Свободная энергия Гиббса, $G_0 = -58713,84$ эВ. **б)** – геометрические структуры с цветными плоскостями и пронумерованными атомами. Цвета аксиальных плоскостей для комплекса симметрии D_2 : вертикальная плоскость yz – розовый, вертикальная плоскость xz – серый, горизонтальная (экваториальная) плоскость xu – пурпурный, где оси x, y, z заданы векторами между следующими атомами соответственно: 2 - 25, 2 - 10, 2 - 16.

Электронная конфигурация $Ce^{4+} - [Xe]4f^0$; вакантная f-оболочка определяет повышенную устойчивость этого катиона. Спектр CAN в УФ-видимой области представлен на рис. А3. Интенсивные (молярные коэффициенты поглощения $\epsilon = 7770$ и $47400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) полосы с максимумами при 330 и 198 нм относятся к переходам LMCT с наивысшей заполненной МО, локализованной в основном на лигандах, на пустую 4f-оболочку $Ce(IV)$, аналогично случаю комплекса $Ce^{IV}Cl_6^{2-}$ [2].

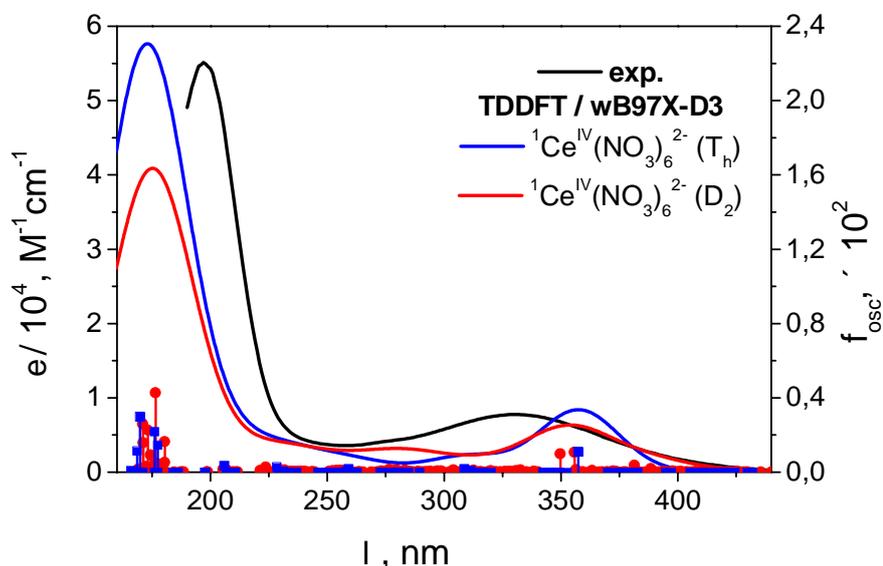


Рис. А3. УФ-спектр CAN в CH_3CN . Эксперимент и квантово-химические расчеты.

Рассчитанные спектры для обеих структур показывают хорошее согласие с экспериментальными данными (рис. А3). Низкосимметричная структура D_2 характеризуется более широкой полосой (250 - 400 нм), что обусловлено большим числом спектральных линий с силами осциллятора, отличными от нуля. Высокосимметричная структура T_h характеризуется очень большим числом линий с нулевой интенсивностью. Для обеспечения покрытия всего спектрального диапазона, а также воспроизведения двух спектральных максимумов потребовалось учесть до 500 переходов, полученных в расчетах TDDFT. Рассчитанные максимумы несколько смещены относительно экспериментальных (± 20 нм), что говорит об удовлетворительном согласии двух результатов и применимости выбранного метода для исследования спектральных параметров возбужденных состояний и короткоживущих интермедиатов, возникающих при фотовозбуждении CAN.

Обсудим результаты квантово-химических расчетов возможных возбужденных состояний CAN, которые могут помочь объяснить наблюдаемые данные результатов сверхбыстрой спектроскопии переходного поглощения ТА. Примем во внимание, что рассчитанные спектры обеих конформаций CAN (соответствующих симметриям T_h и D_2) смещены в красную сторону примерно на 20 нм относительно экспериментального спектра (рис. А3).

Низкоэнергетический максимум поглощения в экспериментальном спектре CAN находится при 331 нм. Согласно расчетам высокосимметричного T_h -конформера, синглет-синглетные переходы, имеющие силу осциллятора, отличную от нуля, появляются, начиная с 57-го состояния. Это три вырожденных состояния 57-59 с длиной волны 378 нм и силой осциллятора 0,0014. Расчетный спектральный максимум в области 357 нм соответствует трем вырожденным состояниям 81-83 с силой осциллятора 0,11.

Рассчитанная энергия низшего триплетного возбужденного состояния с симметрией T_h имеет нулевую силу осциллятора и составляет 2,6 эВ (476 нм). Переход между синглетным и триплетным состояниями, которые не возбуждаются колебательно, запрещен. Однако интеркомбинационная конверсия между колебательно горячими синглетными и триплетными состояниями возможна и часто является сверхбыстрой (менее 100 фс); перемещение ядер в этом временном диапазоне пренебрежимо мало. Вот почему спектры, соответствующие колебательно горячим триплетным состояниям, можно рассчитать, используя геометрию основного состояния синглета. На рис. А4 показан расчетный спектр комплекса с симметрией D_2 , а также спектр ТА на 2пс. Видно, что спектр покрывает широкую область (200 - 1500 нм); в нем имеется множество интенсивных переходов, охватывающих окно наблюдения ТА (400 - 750 нм). Разность полных энергий триплетного ($E_0(T_1) = -58712,17$ эВ) и синглетного ($E_0(S_0) = -58714,96$ эВ) состояний, рассчитанных для комплекса с симметрией D_2 , близка к энергии запрещенного перехода $S_0 \rightarrow T_1$. Это убеждает нас в правильности выбранного подхода к анализу спектров ТА в колебательно-горячих триплетных состояниях.

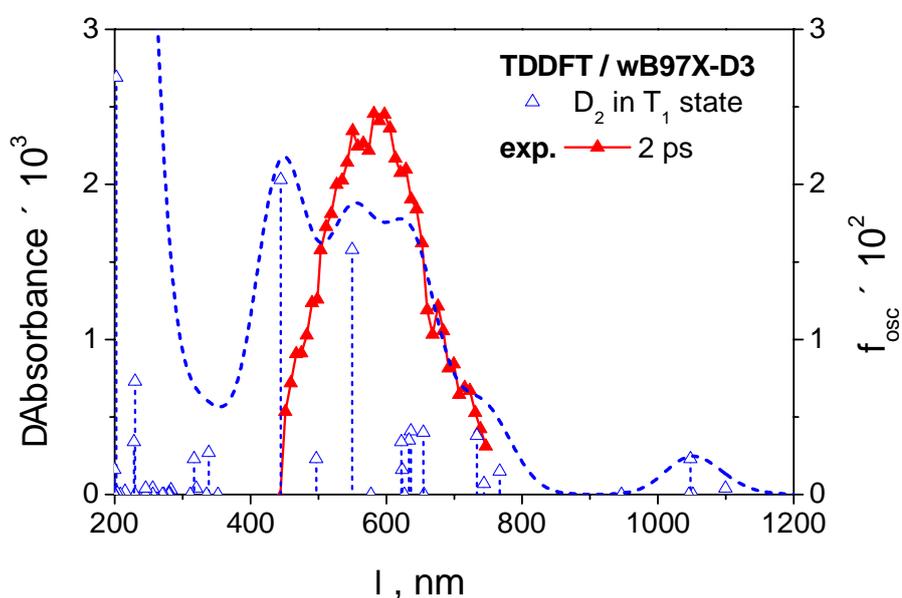


Рис. А4. Рассчитанный спектр комплекса ${}^3\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$, соответствующий геометрии комплекса ${}^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ с симметрией D_2 (полые синие треугольники) и экспериментальный спектр ТА при 2 пс (заполненные красные треугольники). Пунктирная синяя кривая представляет собой гауссову огибающую рассчитанного спектра.

Рассчитать спектр для комплекса с симметрией T_h не удалось из-за численных проблем со сходимостью триплетной волновой функции к высокосимметричной геометрии основного состояния (критерий сходимости не был достигнут). Поэтому для продолжения изучения комплексов в триплетных состояниях мы внесли небольшие искажения в структуру комплекса. Для этого было следующее. Были внесены небольшие изменения в планарную структуру одной из групп NO_3^- как для T_h , так и для D_2 -комплексов, что позволило нарушить их симметрию. В результате легко достигается сходимость волновой функции для триплетных состояний обоих комплексов. На рис. А5а и А5б показаны равновесные структуры комплексов в триплетном состоянии, которые были получены из исходных симметричных структур T_h и D_2 соответственно (после небольших искажений NO_3^-). Оба комплекса имеют устойчивые минимумы с энергиями $E_0(T_h) = -58711.68$ эВ и $E_0(D_2) = -58711.61$ эВ. Анализ зарядов и спиновых плотностей атомов (5, 17, 18, 19) показывает, что одиночная искаженная NO_3^- -группа близка по своему строению к триплетному NO_3^- -аниону, который присоединен к атому

церия одним из атомов кислорода (в нашем случае это O5, см. нумерацию на рис. A1b, A2b). Отметим, что расчетные спектры в этом случае смещены в синюю сторону по сравнению с экспериментальными как для $^1\text{NO}_3^-$ -аниона [3, 4], так и для радикала NO_3^\bullet [5].

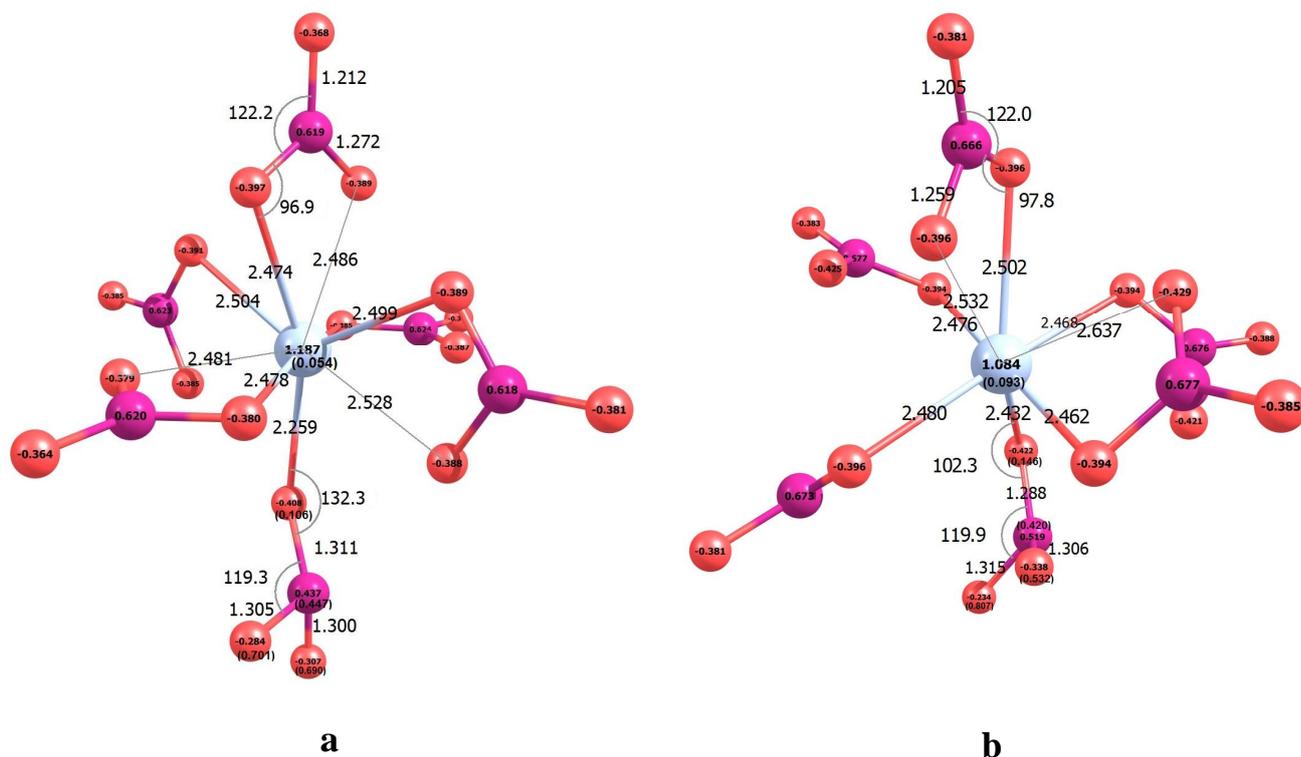


Рис. A5. Геометрическая и электронная структура комплекса $^3\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ с искаженной группой NO_3^- сформированная на основе комплекса $^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ с симметрией T_h (а) и D_2 (б). Цвета атомов: Ce – серебряный, O – красный, N – пурпурный. Длины связей указаны в ангстремах, углы связей – в градусах. Заряды Малликена указаны на атомах. Значения в скобках – спиновые плотности. Полные энергии, $E_0(T_h) = -58711,68$ эВ и $E_0(D_2) = -58711,61$ эВ. Свободные энергии Гиббса, $G_0(T_h) = -58710,69$ эВ и $G_0(D_2) = -58710,65$ эВ.

Для оценки стабильности радикального комплекса RC были рассчитаны структуры и энергии пентакоординированных интермедиатов $^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_5^-$, полученных из $^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ путем удаления группы NO_3 . Пентакоординированный интермедиат, полученный из исходного T_h -конформера, имеет симметрию C_{2v} ; его структура изменяется незначительно. Углы, соответствующие повороту относительно выбранных осей x , y , z , почти не изменяются, в то время как углы между двумя противоположными полуплоскостями изменяются на 5 - 10 градусов. Пентакоординированный интермедиат, полученный из исходного D_2 -конформера, имеет симметрию C_2 . Его структура изменяется гораздо сильнее; углы между полуплоскостями различаются на 15 - 30 градусов. Причем низкосимметричный интермедиат C_2 имеет более низкую энергию $E_0(C_2) = -51081,76$ эВ по сравнению с более высокосимметричным интермедиатом C_{2v} с энергией $E_0(C_{2v}) = -51081,63$ эВ. Суммируя энергии интермедиатов с энергией $^3\text{NO}_3$ ($E_0 = -7629,26$ эВ), получаем $E_{\text{sum}}(C_{2v}) = -58710,89$ эВ и $E_{\text{sum}}(C_2) = -58711,02$ эВ. Очевидно, что энергии комплексов в триплетном состоянии с NO_3^- , присоединенным к атому церия, ниже сумм энергий изолированных интермедиатов и аниона $^3\text{NO}_3$ на $\sim 0,6$ эВ. Таким образом, квантово-химические расчеты показывают, что возможна стабилизация анионного комплекса $(\text{NH}_4)_2[{}^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_5 \dots {}^3\text{NO}_3^-]$.

Поскольку основным продуктом фотолиза является радикал NO_3^\bullet , была проверена возможность окислительного отщепления искаженной группы NO_3^- . Для этого длина связи Ce-O5 в структурах комплексов $(\text{NH}_4)_2[{}^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_5 \dots {}^3\text{NO}_3^-]$ была немного увеличена (на 0,2 Å). Другими словами, в

равновесные структуры триплетных комплексов было внесено возмущение около 0,1 эВ. Полученные геометрические структуры были использованы в качестве отправной точки для оптимизации геометрии. После оптимизации конфигурации комплексов существенно изменились. Уже на пятой оптимизационной итерации волновая функция системы изменилась на новую конфигурацию, соответствующую радикальному комплексу $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-} \dots \text{}^2\text{NO}_3\bullet]$. Образование RC приводит к существенному снижению общей энергии системы. Оптимизированные равновесные структуры показаны на рис. А6а и А6б. Сравнивая с исходным комплексом (рис. А1а, А2а), можно увидеть, что расстояние между центральным анионом и одним из атомов кислорода увеличено примерно на 1,5 Å. Энергии RC значительно ниже энергий исходных триплетных анионных комплексов $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_5 \dots \text{}^3\text{NO}_3^-]$. Конечные энергии RC с более высокой и более низкой симметрией следующие: $E_0(\text{C}_{2v}) = -58713,97$ эВ и $E_0(\text{C}_2) = -58713,89$ эВ соответственно. Выигрыш в энергии составляет около 2 эВ.

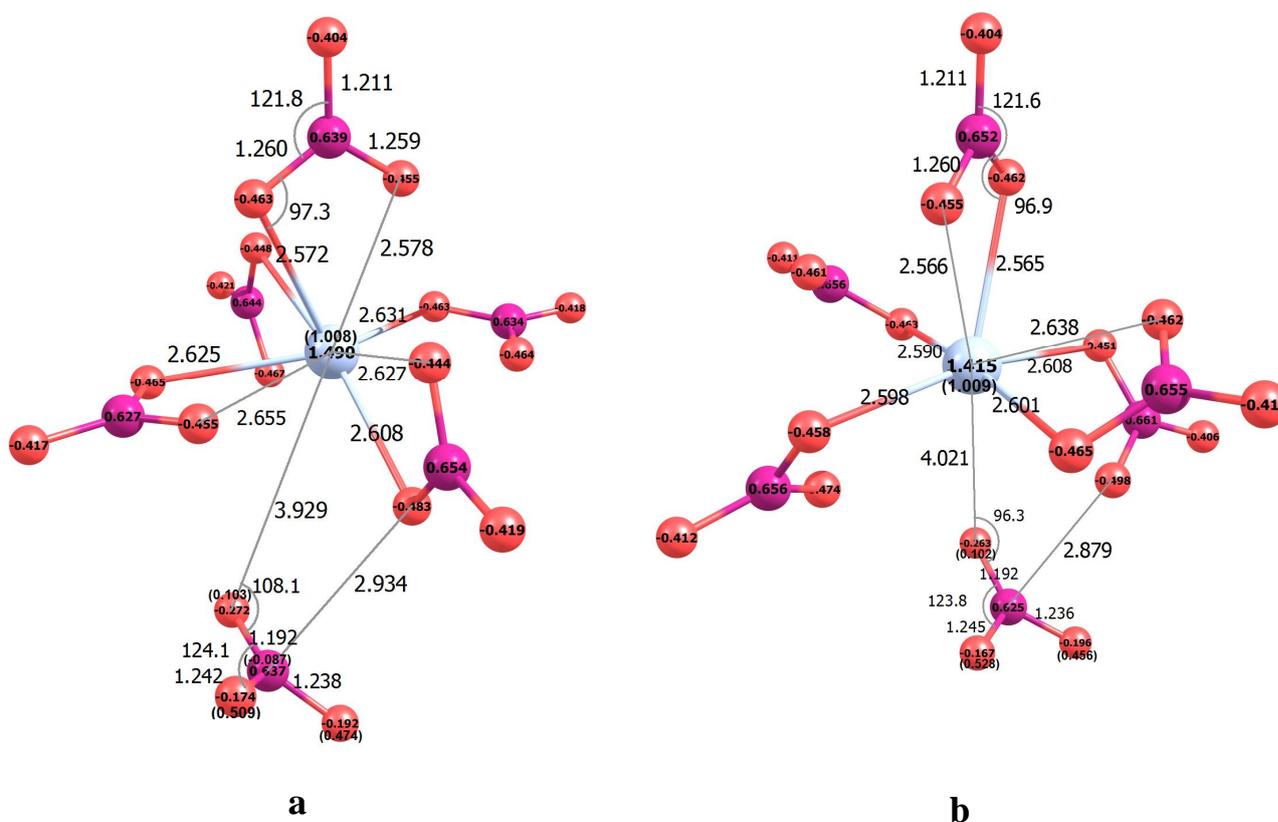


Рис. А6. Геометрическая и электронная структуры радикального комплекса $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-} \dots \text{}^2\text{NO}_3\bullet]$, полученного диссоциацией искаженного комплекса ${}^3\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ с симметриями T_h (а) и D_2 (б). Цвета атомов: Се – серебряный, О – красный, N – пурпурный. Длины связей указаны в ангстремах, углы связей – в градусах. Заряды Малликена указаны на атомах. Значения в скобках – спиновая плотность. Полные энергии, $E_0(T_h) = -58713,97$ эВ и $E_0(D_2) = -58713,89$ эВ. Свободные энергии Гиббса, $G_0(T_h) = -58713,30$ эВ и $G_0(D_2) = -58713,13$ эВ.

При отщеплении радикала $\text{NO}_3\bullet$ образуется пентакоординированный интермедиат ${}^2\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$. Для него рассчитаны структуры изолированных интермедиатов более высокой и более низкой симметрии. Сравнение геометрических и электронных характеристик изолированных интермедиатов и анион-радикалов с фрагментами молекул, включенными в оптимизированные структуры на рис. А6а и А6б, подтверждает образование радикального комплекса RC $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-} \dots \text{}^2\text{NO}_3\bullet]$. Сравнение

сумм энергий изолированных фрагментов молекул с энергией комплекса RC дает энергию стабилизации около 0,15 эВ. На рис. А7 показана энергетическая диаграмма, которая описывает наблюдаемые процессы по фотогенерации NO_3^\bullet радикала из комплекса CAN.

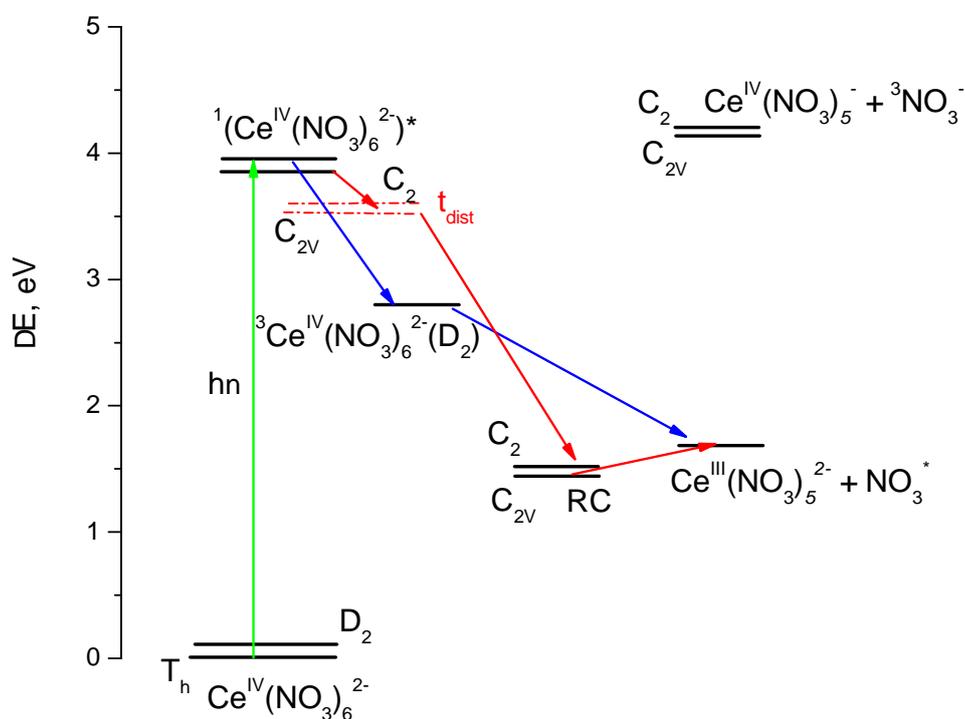


Рис. А7. Предполагаемая энергетическая диаграмма, описывающая процессы, происходящие после фотовозбуждения (320 нм) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ в CH_3CN согласно расчетам. RC – радикальный комплекс. t_{dist} – искаженные триплетные состояния исходного комплекса (см. текст и рис. А5). Синие и красные линии описывают прямой и косвенный (через радикальный комплекс) пути реакции, соответственно. Масштаб оси X произвольный. Противоионы опущены.

Дополнительное подтверждение существования RC $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-} \dots \text{NO}_3^\bullet]$ было получено из расчетов спектров поглощения. На рис. А8 показаны расчетные спектры изолированных интермедиатов $^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_5^-$ и $^2\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ для двух симметрий, а также спектр $^2\text{NO}_3^\bullet$. Расчеты предсказывают интенсивное поглощение пятикоординированного четырехвалентного комплекса $^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_5^-$ в области 400 нм. Очевидно, этот интермедиат, в соответствии с механизмом реакции (уравнения 1-7), не появляется в экспериментах.

Спектр $^2\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ не мог быть экспериментально обнаружен в сверхбыстрых экспериментах переходного поглощения ТА, поскольку его он находится вне диапазона зондирующих длин волн. В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу он также не был обнаружен из-за быстрой сольватации (время жизни, определенное по реакции 4, составило менее 50 нс [6]). Максимум расчетного спектра NO_3^\bullet смещен на 40 нм в синюю область относительно основного максимума экспериментального спектра.

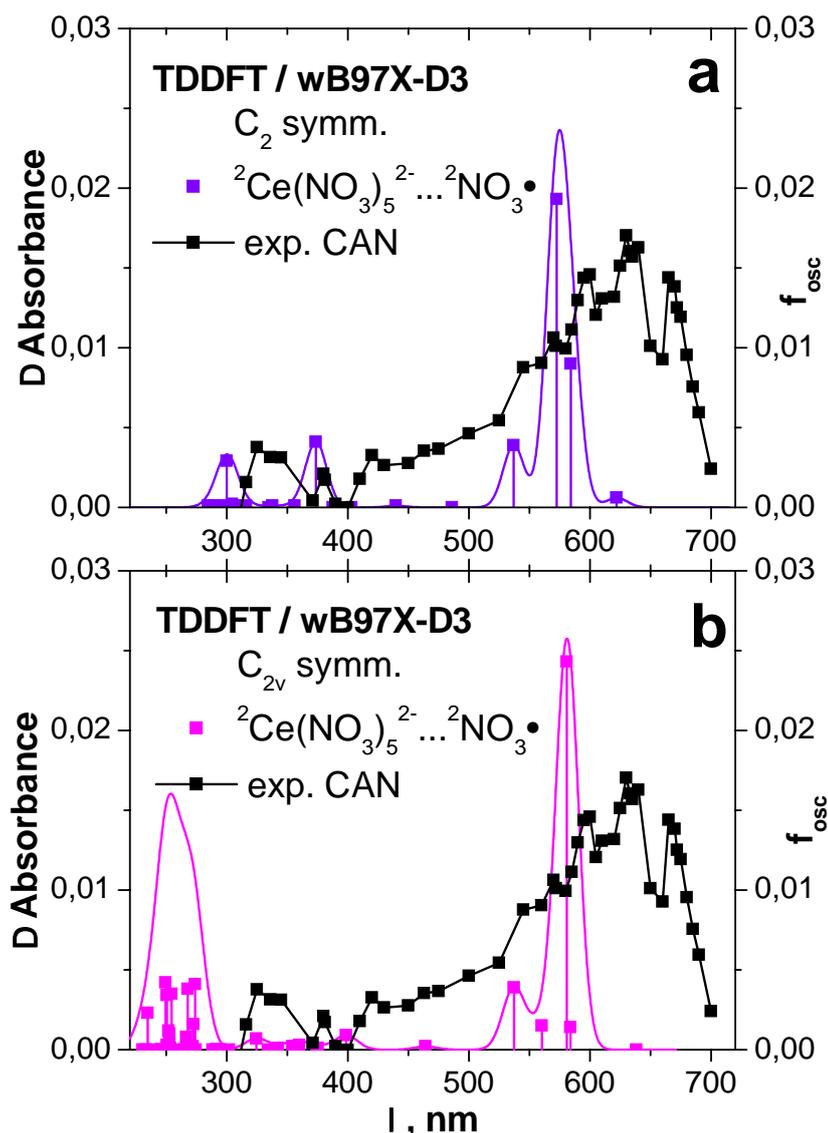


Рис. А8. Рассчитанные спектры комплексов ${}^2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5^{2-} \dots {}^2\text{NO}_3 \bullet$ с симметрией C_2 (а) и C_{2v} (б) (фиолетовые и пурпурные символы с вертикальными линиями). Сплошные кривые представляют собой их гауссовы огибающие. Черные символы с линиями – экспериментальный спектр, полученный методом лазерного импульсного фотолиза (355 нм) CAN, скорректированный отбеливателем, взятый из работы [6].

На рис. А8 показаны расчетные спектры RC для двух симметрий. На рисунке также показан экспериментальный спектр, скорректированный отбеливателем, взятый из [6]. Видно, что согласно расчетам, RC поглощает в диапазонах длин волн 520 – 600; 400; £ 320 нм. В работе [6] подгонка кинетических кривых на длинах волн 630; 390 и 325 нм показала, что должна существовать частица с временем жизни около 2 пс. На основании этого мы выдвинули гипотезу о возможном образовании RC в ходе фотолиза CAN. Теперь мы видим, что квантово-химические расчеты неплохо согласуются с этой гипотезой.

Выводы. Следует отметить, что образование RC неоднократно предполагалось в фотохимии комплексов Fe(III) [7-9], Cu(II) [10, 11], Ir(IV) [12, 13] и Pt(IV) [14, 13]. Однако обычно факт их образования подтверждался косвенными соображениями. В данной работе возможность частичной

стабилизации РС доказана напрямую с помощью квантово-химических расчетов. Мы полагаем, что этот результат имеет методологическое значение для описания процессов диссоциативного фотовосстановления комплексов переходных металлов в целом.

1. Beineke, T. A., & Delgaudio, J. (1968). Crystal structure of ceric ammonium nitrate. *Inorganic Chemistry*, 7, 715–721. <https://doi.org/10.1021/ic50062a020>
2. Ryan, J. L., & Jorgensen, C. K. (1966). absorption spectra of octahedral lanthanide hexahalides. *Journal of Physical Chemistry*, 70, 2845–2857. <https://doi.org/10.1021/j100881a021>
3. Maria, H. J., McDonald, J. R., & McGlynn, S. P. (1973). Electronic absorption spectrum of nitrate ion and boron trihalides. *Journal of the American Chemical Society*, 95, 1050–1056. <https://doi.org/10.1021/ja00785a010>
4. Yeshno, E., Arnon, Sh., & Dahan, O. (2019). Real-time monitoring of nitrate in soils as a key for optimization of agricultural productivity and prevention of groundwater pollution. *Hydrology and Earth System Sciences*, 23, 3997–4010. <https://doi.org/10.5194/hess-23-3997-2019>
5. Broszkewich, R. K., Kozłowska-Milner, E., & Blum, A. (1981). Oxidation of nitrate(1-) and chloride(1-) by the primary solvent cation. A pulse radiolysis study. *Journal of Physical Chemistry*, 85, 2258–2262. <https://doi.org/10.1021/j150615a024>
6. Glebov, E. M., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Fedunov, R. G., Pozdnyakov, I. P., Yanshole, V. V., & Vasilchenko, D. B. (2021). Photochemistry of cerium ammonium nitrate (CAN) in acetonitrile. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 418, 113440. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113440>
7. Pozdnyakov, I. P., Kel, O. V., Plyusnin, V. F., Grivin, V. P., & Bazhin, N. M. (2008). New insight into photochemistry of ferrioxalate. *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 8316–8322. <https://doi.org/10.1021/jp8040583>
8. Zhang, X., Gong, Y., Wu, F., Deng, N., Pozdnyakov, I. P., Glebov, E. M., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., & Bazhin, N. M. (2009). Photochemistry of the iron(III) complex with pyruvic acid in aqueous solutions. *Russian Chemical Bulletin*, 58, 1828–1836. <https://doi.org/10.1007/s11172-009-0249-2>
9. Glebov, E. M., Pozdnyakov, I. P., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Zhang, X., Wu, F., & Deng, N. (2011). Intermediates in photochemistry of Fe(III) complexes with carboxylic acids in aqueous solutions. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10, 425–430. <https://doi.org/10.1039/c0pp00151a>
10. Gritsan, N. P., Usov, O. M., Shokhirev, N. V., Khmelinskii, I. V., Plyusnin, V. F., & Bazhin, N. M. (1986). ESR, spectroscopic, and quantum-chemical studies on the electronic structures of complexes formed by Cu(I) with radicals. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 22, 27–33. <https://doi.org/10.1007/BF00525301>
11. Glebov, E. M., Plyusnin, V. F., Grivin, V. P., Krupoder, S. A., Liskovskaya, T. I., & Danilovich, V. S. (2000). Photochemistry of copper(II) polyfluorocarboxylates and copper(II) acetate as their hydrocarbon analogues. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 133, 177–183. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00234-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00234-3)
12. Glebov, E. M., Plyusnin, V. F., Vyazovkin, V. L., & Venediktov, A. B. (1997). Photochemistry of the IrCl₂-6 complex in methanol matrices. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 107, 93–99. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00061-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00061-0)

13. Glebov, E. M., Pozdnyakov, I. P., Plyusnin, V. F., & Khmelinskii, I. (2015). Primary reactions in the photochemistry of hexahalide complexes of platinum group metals: A minireview. *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 24, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.05.003>

14. Grivin, V. P., Khmelinski, I. V., & Plyusnin, V. F. (1990). Intermediates in the photoreduction of PtCl₆²⁻ in methanol. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 51, 379–389. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(90\)87072-J](https://doi.org/10.1016/1010-6030(90)87072-J)

5.4.2. Результаты квантовохимических расчетов для Pt(NO₃)₆²⁻

Комплекс (n-Bu₄N)₂[Pt(NO₃)₆] в ацетонитриле имеет полосы поглощения в спектральной области короче 350 нм. Как это типично для гексакоординированных комплексов Pt(IV) [1], электронный спектр поглощения Pt(NO₃)₆²⁻ содержит несколько полос LMCT. Различные квантовохимические методы были опробованы для расчета геометрических параметров Pt(NO₃)₆²⁻ и описания экспериментального спектра поглощения. Рис. В1 показывает геометрическую структуру комплекса Pt(NO₃)₆²⁻. Определенные валентные углы изображены для характеристики фрагментов PtO₆ и NO₃. Будем считать атомы кислорода 6, 7 аксиальными, а атомы 1, 3, 4, 5 – экваториальными. В этих обозначениях аксиальные и экваториальные углы связи O-Pt-O обозначены символами ∠A и ∠B соответственно. Углы связи между атомом кислорода групп NO₂ и i-м кислородом фрагмента PtO₆ обозначены символами ∠ONO(i) или ∠O*NO(i), где «звезда» присвоена кислороду, наиболее удаленному от центрального атома Pt. Видно, что представленная структура не имеет симметрии.

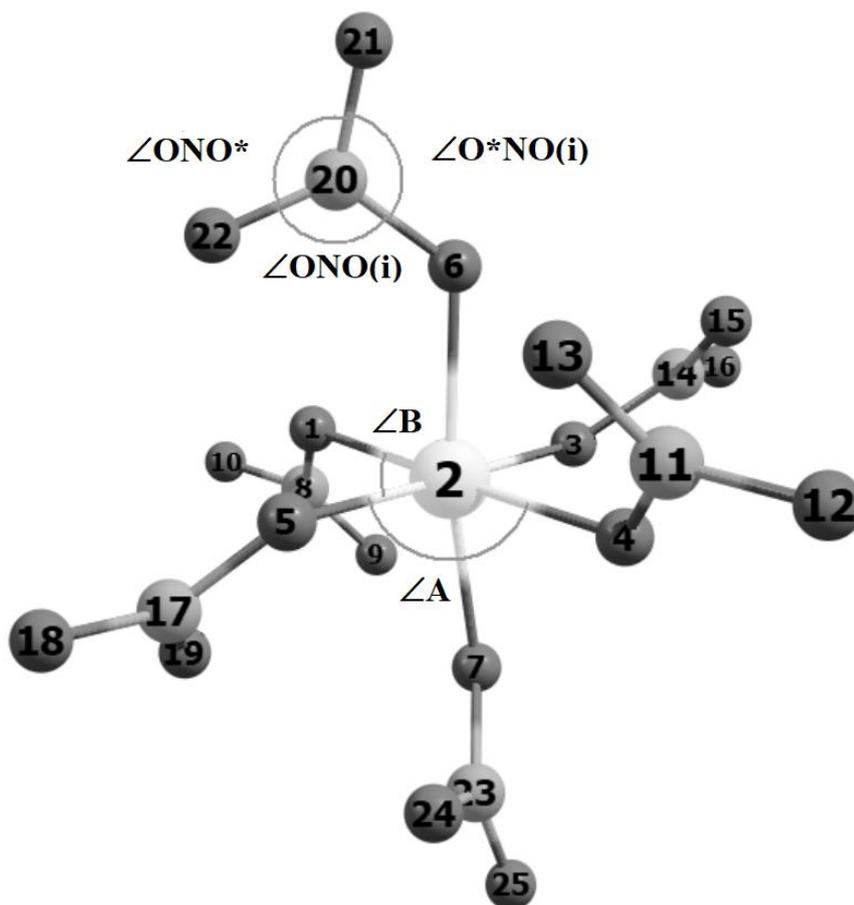


Рис. В1. Геометрическая структура Pt^{IV}(NO₃)₆²⁻ с пронумерованными атомами: Pt(2), N(8, 11, 14, 17, 20, 23) и O (другие числа). Расчеты DEF2-SVP/C(B2PLYP/D3).

Квантово-химические расчеты спектров поглощения в УФ-видимой области проводились с использованием оптимального метода DEF2-SVP/C(B2PLYP/D3) с использованием программного пакета ORCA 5.0.4. При этом, ранее [2] нами были выполнены ряд тестовых расчетов спектральных характеристик радикала NO₃• в пакете программ ORCA 4.2.1, где был выявлен оптимальный метод DEF2-SVP/C(B2PLYP/D3) наилучшим образом воспроизводящий результаты эксперимента. Несмотря на то, что рассчитанные (B2PLYP/D3) полные энергии радикала NO₃•, полученные в ORCA 5.0.4 и ORCA 4.2.1, идентичны ($E_0 = -7612,8$ эВ), их основные спектральные линии различаются: 556 нм (ORCA 5.0.4) против 632 нм (ORCA 4.2.1). Это гораздо ближе к результатам, полученным нами в работе [2] в ORCA 4.2.1 для функционалов MP2-B3LYP (525 нм), MP2-CAM-B3LYP (530 нм) и MP2- ω B97X-D3 (540 нм) с тем же базисным набором. На рис. В2 показаны рассчитанные методом DEF2-SVP/C(B2PLYP/D3) и экспериментальные спектры поглощения платинового комплекса, которые позволяют достаточно хорошо воспроизвести область от 250 до 350 нм, соответствующую переходам LMCT.

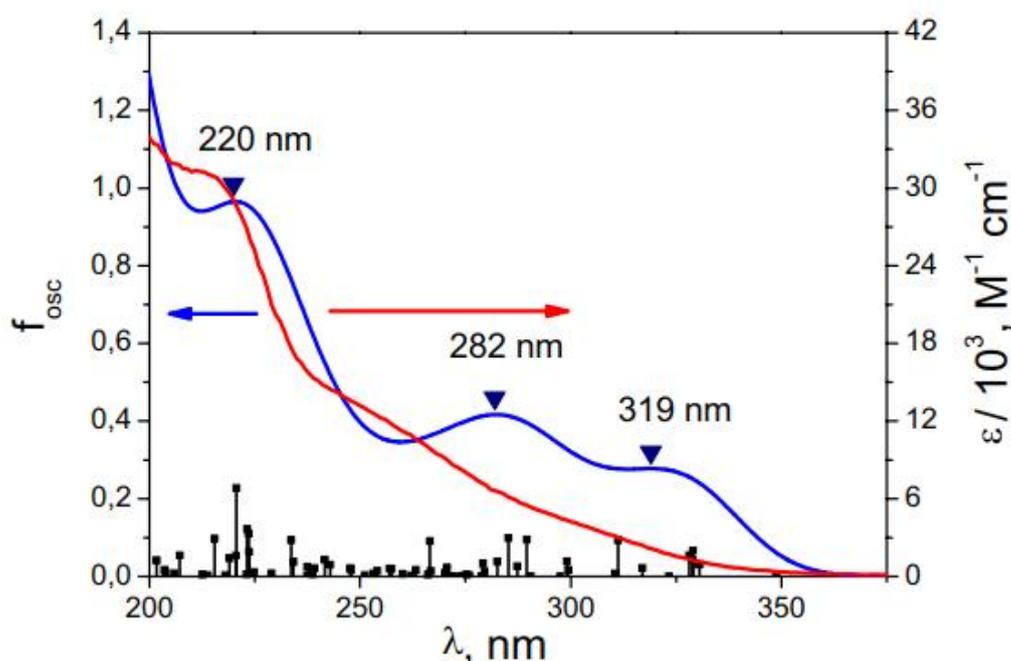


Рис. В1. Экспериментальные (красная линия, правая ось) и рассчитанные (метод DEF2-SVP/C(B2PLYP/D3), синяя линия, левая ось, HWHM = 30 нм) спектры (n-Bu₄N)₂[Pt(NO₃)₆] в CH₃CN.

Далее мы представляем возможные спектры ТА, рассчитанные для нескольких синглетных возбужденных состояний Pt^{IV}(NO₃)₆²⁻, которые обозначены номерами на рис. В3а. Согласно расчетам, синглетные состояния S₁₃, S₁₄, S₁₆ и S₁₇ заселяются при длине волны накачки 320 нм (т. е. в условиях сверхбыстрого эксперимента ТА). Если накачка происходит на длине волны 266 нм (т. е. в условиях эксперимента по лазерному импульсному фотолизу), заселяются состояния S₂₆, S₃₈ и S₄₃. Мы предположили, что если в ранние времена, в условиях сверхбыстрого эксперимента ТА, заселяются состояния S₁₃, S₁₄, S₁₆, S₁₇, то затем, после быстрой внутренней конверсии (вероятно, ее характерное время составляет менее 100 фс, что сопоставимо с шириной возбуждающего лазерного импульса), эти состояния будут дезаселены и за счет каскадных переходов в более низшие электронные состояния заселяется состояние S₁. Расчетный спектр, соответствующий переходам из состояния S₁, показан на рис. В3б. Видно, что основные рассчитанные полосы поглощения лежат в спектральном окне, наблюдаемом в сверхбыстром эксперименте ТА, проводимом по схеме накачка-зондирование.

Учитывая, что сигнал ТА содержит полосы поглощения, обусловленные переходами на колебательные подуровни электронных термов, можно предположить существенное уширение рассчитанных полос ТА, что мы продемонстрировали изменение HWHM от 30 нм до 120 нм.

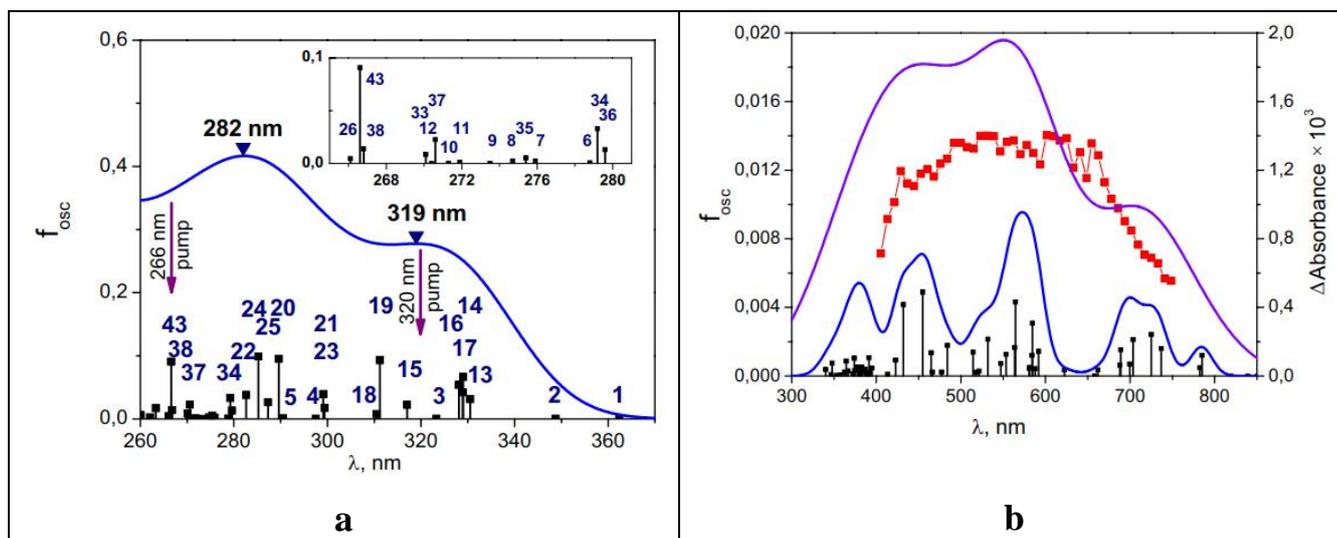


Рис. B3. Рассчитанный спектр поглощения $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ (а) (вертикальные линии), суммы гауссовых огибающих (HWHM = 30 нм) каждой спектральной линии (синие кривые), возбужденные состояния обозначены цифрами. Спектр ТА (b) из синглетного возбужденного состояния S_1 $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ (черные вертикальные линии). Гауссовы огибающие (синяя кривая, HWHM = 30 нм; фиолетовая кривая, HWHM = 120 нм). Расчеты методом DEF2-SVP/(B2PLYP/D3). Результаты сверхбыстрых экспериментов по схеме накачка-зондирование ($\lambda_{\text{pump}} = 320$ нм) с $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ ($6,1 \times 10^{-3}$ М во вращающейся ячейке 1 мм) в CH_3CN , промежуточные спектры поглощения (красные точки) с временной задержкой между импульсами накачка и зондирование, равной 0,1 пс.

Таблица 1. Атомные заряды Малликена для различных синглетных состояний комплекса $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$. Расчеты DEF2-SVP/C(B2PLYP/D3). Нумерация атомов соответствует рис. 1

State	q_{Pt}	$q_{\text{O}1}$ $q_{\text{O}4}$ $q_{\text{O}6}$	$q_{\text{O}3}$ $q_{\text{O}5}$ $q_{\text{O}7}$	$q_{\text{N}8}$ $q_{\text{O}9}$ $q_{\text{O}10}$	$q_{\text{N}11}$ $q_{\text{O}12}$	$q_{\text{O}13}$	$q_{\text{N}14}$ $q_{\text{O}15}$	$q_{\text{O}16}$	$q_{\text{N}17}$ $q_{\text{O}18}$	$q_{\text{O}19}$	$q_{\text{N}20}$ $q_{\text{O}21}$	$q_{\text{O}22}$	$q_{\text{N}23}$ $q_{\text{O}24}$	$q_{\text{O}25}$
S_0	1.269	-0.452 -0.450 -0.449	-0.453 -0.430 -0.440	0.537 -0.302 -0.331	0.544 -0.328 -0.309		0.541 -0.306 -0.329		0.545 -0.328 -0.326		0.540 -0.333 -0.300		0.540 -0.318 -0.331	
S_1	1.289	-0.460 -0.452 -0.452	-0.476 -0.436 -0.439	0.533 -0.295 -0.332	0.541 -0.327 -0.301		0.537 -0.299 -0.331		0.542 -0.327 -0.318		0.540 -0.333 -0.298		0.540 -0.315 -0.330	
S_2	1.302	-0.456 -0.438 -0.461	-0.450 -0.407 -0.516	0.536 -0.298 -0.331	0.543 -0.327 -0.302		0.540 -0.301 -0.328		0.544 -0.324 -0.320		0.535 -0.335 -0.289		0.536 -0.313 -0.338	
S_3	1.331	-0.482 -0.487 -0.514	-0.455 -0.417 -0.405	0.537 -0.296 -0.334	0.543 -0.330 -0.307		0.541 -0.302 -0.329		0.545 -0.326 -0.321		0.538 -0.339 -0.294		0.536 -0.306 -0.324	
S_{13}	0.720	-0.452 -0.459 -0.433	-0.373 -0.402 -0.423	0.533 -0.236 -0.315	0.540 -0.311 -0.237		0.541 -0.231 -0.299		0.544 -0.295 -0.273		0.529 -0.312 -0.267		0.530 -0.304 -0.316	
S_{14}	0.723	-0.372 -0.380 -0.470	-0.439 -0.398 -0.484	0.536 -0.277 -0.294	0.542 -0.297 -0.280		0.537 -0.297 -0.321		0.540 -0.320 -0.307		0.526 -0.278 -0.148		0.528 -0.259 -0.309	
S_{16}	0.707	-0.474 -0.481 -0.442	-0.369 -0.369 -0.416	0.529 -0.238 -0.308	0.537 -0.316 -0.262		0.535 -0.234 -0.276		0.538 -0.271 -0.244		0.535 -0.316 -0.281		0.536 -0.306 -0.317	
S_{17}	0.729	-0.450 -0.432 -0.496	-0.435 -0.408 -0.424	0.530 -0.234 -0.299	0.538 -0.302 -0.285		0.539 -0.262 -0.312		0.541 -0.287 -0.255		0.531 -0.318 -0.278		0.528 -0.192 -0.268	

комплекса с исходной геометрией ${}^3\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ диссоциирует на интермедиат ${}^2\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ и радикал $\text{NO}_3\bullet$. На рис. В4 показано геометрическое и электронное строение этой системы, полная энергия $E_0 = -48940,8$ эВ. Это нестационарная конфигурация, в которой невозможно достичь критерия сходимости и оценить значение свободной энергии Гиббса. Однако полученная структура имеет полную энергию, которая на 0,5 эВ ниже суммы полных энергий как ${}^2\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$, так и $\text{NO}_3\bullet$.

Таким образом, можно сделать вывод, что результаты расчетов возбужденных состояний ${}^1\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными ТА. Рассчитанная структура комплекса ${}^3\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ в триплетном состоянии (рис. В4) позволяет предположить, что спектр такой системы соответствует сумме спектров радикала $\text{NO}_3\bullet$ и комплекса ${}^2\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$. Выход радикала $\text{NO}_3\bullet$ из клетки растворителя в объем приводит лишь к небольшим спектральным изменениям в спектре изолированного комплекса ${}^2\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ и радикала $\text{NO}_3\bullet$, который наблюдается в измерениях импульсного фотолиза [3].

Расчеты геометрии и электронного спектра поглощения изолированного интермедиата $\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ были выполнены для дублетного ($M = 2$) и квартетного ($M = 4$) электронных состояний. Геометрия представлена на рис. В5а (здесь мы ограничились представлением Льюиса молекулярных структур). Расчетный спектр пентакоординированного интермедиата Pt(III) показан на рис. 5Вб. Как дублетные, так и квартетные состояния комплекса демонстрируют поглощение в области 350–450 нм, что характерно для интермедиатов Pt(III), обнаруженных в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу [3]. Дублетное состояние энергетически более выгодно. Таким образом, мы приходим к выводу, что результаты квантово-химических расчетов удовлетворительно согласуются с ранее опубликованными результатами экспериментов по лазерному импульсному фотолизу.

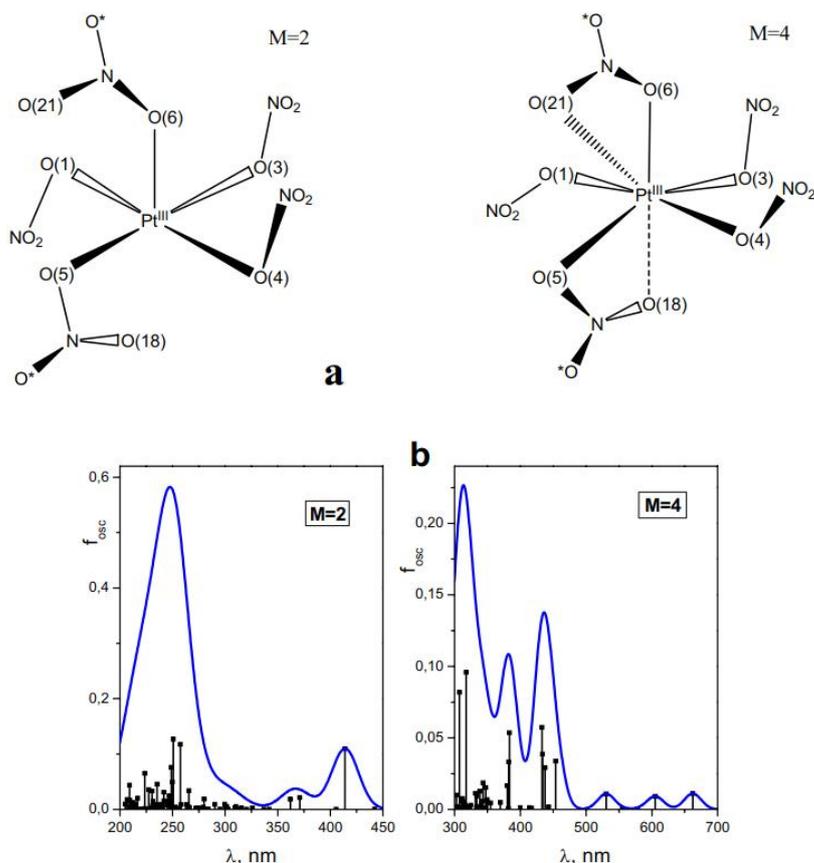


Рис. В5. Результаты квантово-химических расчетов геометрии (а) и электронных спектров поглощения (б) комплексов $\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ в дублетном ($M = 2$) и квартетном ($M = 4$) состояниях (черные вертикальные линии), гауссовы огибающие (синие кривые, HWHM = 30 нм). Расчеты методом DEF2-SVP/(B2PLYP/D3). Полная и свободная энергия Гиббса, $E_0(M=2) = -41327,5$ эВ и $G_0(M=2) = -41326,7$ эВ, $E_0(M=4) = -41325,8$ эВ и $G_0(M = 4) = -41325,0$ эВ.

Интерпретация механизма, проиллюстрированная на рис. В6, следующая. Возбуждение на длине волны 320 нм привело к образованию состояния Франка-Кондона, которое включает многообразие синглетных состояний. Как мы увидели из квантово-химических расчетов, состояния S_{13} , S_{14} , S_{16} и S_{17} могут быть заселены при длине волны накачки 320 нм. Эти состояния характеризуются переносом электрона от периферических атомов кислорода лигандов к катиону платины. Они обозначены на рис. В5 как ${}^1[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_6^{\delta+}]^{2-}$. Возбужденные синглетные состояния являются колебательно горячими. Начальный интермедиат является результатом сверхбыстрых переходов из состояния Франка-Кондона за время лазерного импульса. Процессы, происходящие в области времени <100 фс, могут быть как внутренней конверсией (IC), так и интеркомбинационной конверсией (ISC). Типичные характерные времена внутренней конверсии для комплексов переходных металлов составляют порядка десятков фемтосекунд [4]. Характерные времена ISC для комплексов металлов варьируются от нескольких десятков фемтосекунд до около 1 нс (см. обзоры М. Черги [5, 6] и ссылки там). Поэтому мы относим процессы, происходящие при возбуждении лазерным импульсом как IC, к низшему синглетному возбужденному состоянию S_1 . Мы увидели, что рассчитанные электронные спектры поглощения как из состояний S_{13} – S_{17} , так и из S_1 согласуются с экспериментальным спектром ТА получаемым по схеме накачка-зондирование.

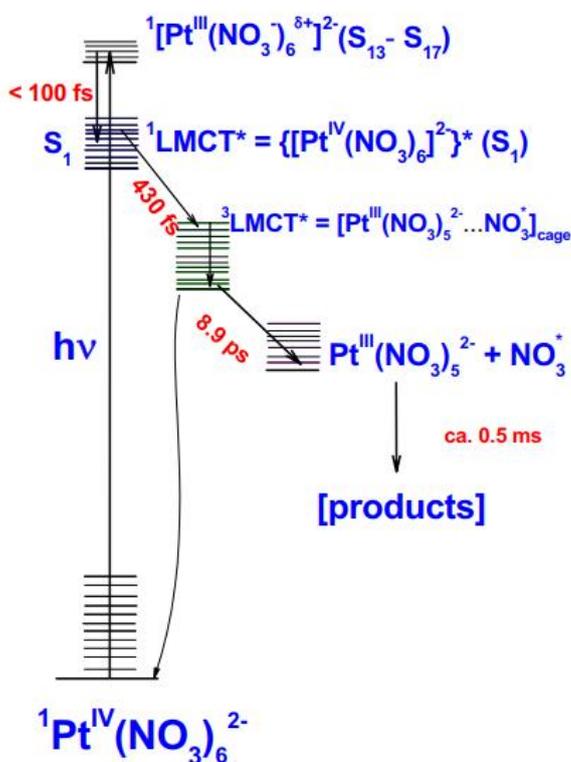
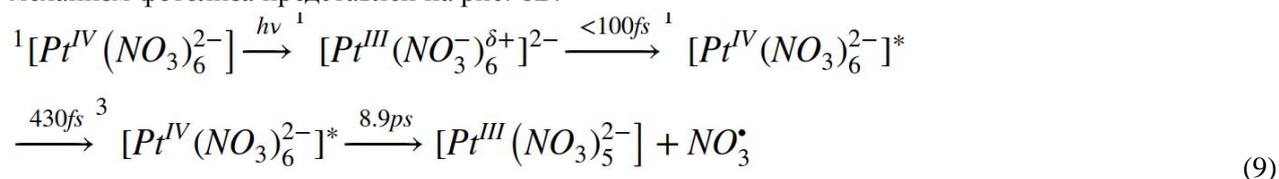


Рис. В6. Упрощенный механизм фотолиза $\text{Pt}(\text{NO}_3)_6$ в CH_3CN на основе реакции Ур. (9).

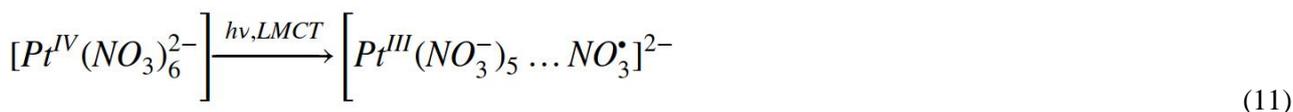
Первый наблюдаемый процесс со временем жизни $\tau_1 = 430$ фс (рис. В6) характеризуется довольно большими спектральными изменениями, которые сложно объяснить такими релаксационными процессами, как сольватация и колебательная релаксация. Вот почему мы интерпретируем этот процесс как электронный переход, а именно ISC. Результирующее низшее электронное возбужденное состояние ${}^3(\text{LMCT})^*$ также является колебательно горячим. Из квантово-химических расчетов мы увидели, что состояние ${}^3(\text{LMCT})^*$ является диссоциативным. Его можно представить как замкнутую радикальную пару $[{}^2\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5 \dots \text{NO}_3^{\bullet}]_{\text{cage}}$ (фактически пара состоит из комплекса платины в лабильном трехвалентном состоянии и свободного радикала; однако такие интермедиаты традиционно называют «радикальными парами» [7].

Второе характерное время $\tau_2 = 8,9$ пс соответствует высвобождению радикала NO_3^\bullet из координационной сферы платины. Следовательно, наблюдаемый экспериментально спектр представляет собой сумму разностных спектров NO_3^\bullet и исходного интермедиата Pt(III), который является комплексом $\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$. Отметим, что релаксационные процессы (колебательное охлаждение и трансляционная релаксация растворителя), характерные времена которых лежат в пикосекундной временной области, не были разрешены, поскольку отношение сигнал/шум было недостаточно высоким. Ранее были оценены времена пребывания в клетке для атомных и полиатомных фрагментов около 5–20 пс [8-10].

После высвобождения радикала NO_3^\bullet в объем растворителя оставшиеся процессы, показанные на рис. 6В, были обнаружены в микросекундной временной области [3]. Поэтому схема процессов, наблюдаемых в сверхбыстрых экспериментах ТА, может быть представлена уравнением (9). Полный механизм фотолиза представлен на рис. 6В.



Следует отметить, что возбужденное состояние Франка-Кондона исходного комплекса Pt(IV) можно рассматривать как вид, состоящий из катиона Pt(III) и лигандов NO_3^- с дополнительным положительным зарядом на периферийных атомах кислорода ${}^1[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_6^{\delta+}]^{2-}$. В принципе, можно попытаться описать фотовозбуждение в полосы поглощения LMCT или MLCT как восстановление/окисление центрального катиона. Можно представить начальное фотовозбуждение либо как образование возбужденного состояния Ур. (10), либо как фотовосстановление Ур. (11). Эти представления, по-видимому, не равнозначны.



Как мы понимаем, вопрос о природе первичного возбужденного (Франка-Кондона) состояния, LMCT или MLCT, является количественным. Уравнение (11) представляет собой радиальный перенос заряда и разделение зарядов. Однако это имеет место только в том случае, когда орбитали, участвующие в переносе электрона, соответствуют модели локализованных орбиталей. Если МО, участвующие в переносе электрона, распределены по молекуле, то вряд ли можно говорить о радиальном переносе электрона. Кроме того, необходимо учитывать, что чистых состояний не существует, они всегда смешаны, даже на 10–20%. В недавнем обзоре по состояниям LMCT в металлоорганических комплексах Г. Лукова привела примеры как локализованных, так и нелокализованных состояний LMCT; представление (11) не используется [11]. Например, нелокализованные возбужденные состояния LMCT были зарегистрированы для титаноцена $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{NCS})_2$. Из сходства между полосами растяжения CN $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{NCS})_2$ в основном состоянии и возбужденном состоянии LMCT был сделан вывод, что нарушение симметрии не происходит при формировании многообразия возбужденных состояний ${}^3\text{LMCT}$ [12]. Этот пример показывает, что в любых частных случаях представление (11) для состояния LMCT может привести к недоразумению.

В нашем конкретном случае оба представления не дают справедливого описания. С одной стороны, возбуждение в состояние Франка-Кондона приводит к достаточному переносу электрона от лигандов к центральному катиону. С другой стороны, перенос электрона не является радиальным. Внутренняя конверсия в низшее возбужденное синглетное состояние почти восстанавливает распределение электронной плотности исходного комплекса; поэтому ее можно рассматривать как обратный перенос электрона.

Выводы. В этой работе мы провели исследование фотофизики и фотохимии $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ в растворах ацетонитрила. Объединяя экспериментальные методы (сверхбыструю ТА-спектроскопию, а также ранее опубликованные [3] результаты стационарного фотолиза вместе с лазерным импульсным фотолизом) и квантово-химические расчеты, мы выдвинули детальный механизм светоиндуцированных процессов от поглощения кванта света до образования конечных продуктов. Было показано, что первичным фотохимическим процессом является внутрисферный перенос электрона с последующим выходом радикала NO_3^\bullet в объем раствора. Образование первичного пентакоординированного промежуточного соединения $\text{Pt}(\text{III}), \text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^-$, происходит за 10 пс посредством диссоциации триплетного возбужденного состояния LMCT исходного комплекса. Содержание продуктов реакции определяется реакциями, протекающими в микро- и миллисекундном временном диапазоне с участием двух интермедиатов $\text{Pt}(\text{III})$ и радикала NO_3^\bullet [3]. Удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных спектральных характеристик короткоживущих интермедиатов позволяет считать предложенный механизм фотолиза хорошо апробированным.

1. Jorgensen, C. K. (1959). Electron transfer spectra of hexahalide complexes. *Molecular Physics*, 2, 309–332. <https://doi.org/10.1080/00268975900100291>
2. Glebov, E. M., Grivin, V. P., Plyusnin, V. F., Fedunov, R. G., Pozdnyakov, I. P., Yanshole, V. V., & Vasilchenko, D. B. (2021). Photochemistry of cerium ammonium nitrate (CAN) in acetonitrile. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 418, 113440. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113440>
3. Grivin, V. P., Matveeva, S. G., Fedunov, R. G., Yanshole, V. V., Vasilchenko, D. B., & Glebov, E. M. (2024). Photochemistry of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{NO}_3)_6]$ in acetonitrile. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 23, 747–755. <https://doi.org/10.1007/s43630-024-00550-5>
4. Vlcek, A., Jr. (2000). The life and times of excited states of organometallic and coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 200–202, 933–977. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00308-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00308-8)
5. Chergui, M. (2015). Ultrafast photophysics of transition metal complexes. *Accounts of Chemical Research*, 48, 801–808. <https://doi.org/10.1021/ar500358q>
6. Chergui, M. (2012). On the interplay between charge, spin and structural dynamics in transition metal complexes. *Dalton Transactions*, 41, 13022–13029. <https://doi.org/10.1039/C2DT30764B>
7. Endicott, J. F., Ferraudi, G. J., & Barber, J. R. (1975). Charge transfer spectroscopy, redox energetics, and photoredox behavior of transition metal ammine complexes Critical comparison of observations with mechanisms and models. *Journal of Physical and Chemistry*, 79, 630–643. <https://doi.org/10.1021/j100573a017>
8. Philpott, M. J., Charalambous, S., & Reid, P. J. (1997). Comparison of chlorine dioxide photochemistry in acetonitrile and water using subpicosecond pump–probe spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 281, 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01164-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01164-0)
9. Thøgersen, J., Thomsen, C. L., Poulsen, J. A., & Keiding, S. R. (1998). Chemical reactions in liquids: Photolysis of OClO in water. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 4186–4191. <https://doi.org/10.1021/jp980310s>
10. Petersen, Ch., Dahl, N. H., Jensen, S. K., Poulsen, J. A., Thøgersen, J., & Keiding, S. R. (2008). Femtosecond photolysis of aqueous formamide. *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 3339–3344. <https://doi.org/10.1021/jp7110764>
11. Loukova, G. V. (2022). Ligand-to-metal charge transfer excited states in organometallic compounds P. 459–492. In D. W. Bahnemann & A. O. T. Patrocínio (Eds.), *Springer handbook on inorganic photochemistry* (p. 1914). Springer.
12. Patrick, E. L., Ray, C. J., Meyer, G. D., Ortiz, T. P., Marshall, J. A., Brozik, J. A., Summers, M. A., & Kenney, J. W. (2003). Non-localized ligand-to-metal charge transfer excited states in $(\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{IV})(\text{NCS})_2$. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 5461–5470. <https://doi.org/10.1021/ja028769u>

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ является значимой частью данной работы. Оно позволило интерпретировать экспериментальные данные и выявить наиболее оптимальные методы для воспроизведения экспериментальных спектров комплексов переходных металлов церия ($\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$) и платины ($\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$), а также их наиболее вероятных интермедиатов, либо в виде триплетных состояний исходных комплексов, либо в виде радикалов. Расчеты позволили выявить механизмы фотодеградации обоих металокомплексов. Использование многопроцессорных суперкомпьютеров и таких программных продуктов как Gaussian 16 или ORCA, с точки зрения расчетов спектров поглощения, является неоспоримым преимуществом, поскольку позволяет проводить вычисления с высокой скоростью и получать во многом достоверные результаты. Осуществление квантово-химических расчетов является важным вкладом ИВЦ НГУ в получение достоверных научных результатов.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Fedunov, R.G., Pozdnyakov, I.P., Mikheylyis, A.V., Melnikov, A.A., Chekalin, S.V. & Glebov, E.M. Primary photophysical and photochemical processes for cerium ammonium nitrate (CAN) in acetonitrile. *Photochem Photobiol Sci* 23, 781–792 (2024). <https://doi.org/10.1007/s43630-024-00554-1>
2. Fedunov, R.G., Grivin, V.P., Pozdnyakov, I.P., Melnikov, A.A., Chekalin, S.V., Vasilchenko, D.B. & Glebov, E.M. Photophysics and photochemistry of (n-Bu4N)2[Pt(NO3)6] in acetonitrile: ultrafast pump-probe spectroscopy and quantum chemical insight. *Photochem Photobiol Sci* 23, 1957–1970 (2024). <https://doi.org/10.1007/s43630-024-00645-z>