

Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИХКГ СО РАН)

Михейлис Александр Викторович

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы
(диссертации)
«Фотохимия и фотофизика комплексов ионов переходных и редкоземельных
металлов с азот- и серосодержащими лигандами»

Направление подготовки:
04.06.01 Химические науки
Направленность (специальность):
1.4.4 Физическая химия

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор
Плюснин В.Ф.

Новосибирск 2022

Актуальность темы исследования

Координационная химия переходных и редкоземельных металлов постоянно привлекает внимание исследователей со всего мира. Популярность этой области связана с особым многообразием мира координационных соединений, спектр физико-химических свойств которых весьма разнообразен. Известны соединения с магнитными, электрическими, каталитическими, фотохимическими, люминесцентными свойствами. Благодаря этому комплексы переходных и редкоземельных металлов находят широкое применение в химии и химической технологии, физике, медицине, биологии. Они выступают в качестве прекурсоров при производстве полупроводниковых материалов и пленок [1,2], служат стабилизаторами наночастиц и квантовых точек [3,4], являются компонентами для создания оптических [5,6] и фотохромных материалов [7,8], фотоэлементов и OLED устройств [9–11], играют роль фотостабилизаторов и протекторов излучения в полимерах [12,13].

Исследование фотохимических и фотофизических свойств координационных соединений и процессов с их участием является целым направлением в современной науке. Так, например, широко изучается фотохимия комплексов переходных металлов с серосодержащими лигандами (например, дитиокарбаматными, ксантогенатными, дитиофосфинатными). Считается, что данные соединения являются весьма перспективными для создания на их основе различных фотокатализаторов [14], фотохромных систем [15,16], сенсбилизаторов для фотодинамической терапии [17] и др. Однако, несмотря на большое число работ по фотохимии координационных соединений переходных металлов данного типа, механизмы фотопроцессов с их участием остаются мало изученными. Большинство исследований фотохимических процессов проведено в основном методами стационарного фотолиза или ЭПР, что не позволяет достоверно установить первичные процессы и природу промежуточных частиц. Использование современных времяразрешенных методов исследования (например, фемтосекундной спектроскопии, лазерного импульсного фотолиза) способно решить эту проблему. Таким образом, на данный момент весьма актуальным

является исследование быстрых первичных фотопроцессов с участием дитиолатных комплексов переходных металлов.

Основное внимание исследователей в области фотохимии и фотофизики комплексов редкоземельных металлов приковано к их люминесцентным свойствам. Преимуществом этих соединений является их способность излучать свет в определенном узком спектральном диапазоне (в том числе в видимой области) с относительно длинными временами затухания и высокими квантовыми выходами. Люминесцентные характеристики комплексов зависят как от природы иона редкоземельного металла, так и от природы лиганда. Хорошо известно, что среди редкоземельных элементов наибольшей интенсивностью люминесценции обладают комплексы европия (III) и тербия (III) за счет менее выраженной безызлучательной дезактивации ионов. С другой стороны, люминесцентные характеристики определяются эффективностью поглощения света лигандами и последующего переноса энергии на металл из их триплетного состояния. В качестве таких лигандов-«антенн» в последнее время часто используются различные азотсодержащие соединения (имидазол, пиримидин, 1,10-фенантролин) и их производные [18–21]. При этом важной задачей становится синтез и подбор таких лигандов, которые обеспечивают максимальную конверсию поглощаемой световой энергии в люминесцентное излучение. В этой связи для построения стратегий синтеза данных координационных соединений наиболее ценная информация о механизме перераспределения поглощенной световой энергии может быть получена при исследовании фотофизических процессов.

Цель и задачи работы

Цель работы заключалась в определении механизмов фотохимических и фотофизических процессов, протекающих при участии комплексов ионов переходных и редкоземельных металлов с азот- и серосодержащими лигандами. В ходе работы были поставлены следующие задачи:

1. Определение быстрых процессов, кинетических и спектральных характеристик интермедиатов в фотохимии комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CCl_4 .

2. Определение механизма фотохромных превращений для системы $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 + (\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CH_3CN .
3. Определение фотофизических процессов для координационных соединений ионов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ с новыми хиральными фенантролин-ментольными лигандами.

Степень разработанности темы исследования

Одним из широко исследуемых явлений в фотохимии дитиолатных комплексов переходных металлов являются процессы фотоиндуцированного переноса электронов [22–26]. Для этих целей удобными модельными системами являются растворы дитиолатных комплексов в галогенуглеводородах, обладающих хорошими акцепторными свойствами. Хорошо известно, что первичным процессом при фотовозбуждении комплекса является перенос электрона с лиганда на центральный ион металла, а затем на молекулу растворителя. Однако по поводу механизма дальнейшей фототрансформации этих соединений нет единого мнения. Долгое время считалось, в результате переноса электрона происходит выброс из координационной сферы комплекса дитиолатных радикалов, которые затем рекомбинируют с образованием соответствующих дисульфидов [23,27,28]. Недавние исследования с привлечением методов времяразрешенной спектроскопии позволили решить эту проблему [29–31]. Как оказалось, ключевым моментом в фотохимии дитиолатных координационных соединений является образование радикальных комплексов. Процессы исчезновения этих короткоживущих промежуточных частиц весьма разнообразны, зависят от типа комплекса и часто сопряжены с возникновением более сложных интермедиатов. Дальнейшие исследования этих соединений могут способствовать установлению истинных механизмов и закономерностей протекания фото процессов.

Другим относительно новым направлением в фотохимии дитиолатных координационных соединений является исследование обратимой координации к этим комплексам различных серосодержащих радикалов. Большой интерес к данной области связан с возможностью разработки на принципах обратимой координации новых молекулярных систем с фотохромными свойствами.

Примерами таких уже известных и хорошо изученных систем являются $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2 + (\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ [7], $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2 + (\text{SC}_{10}\text{F}_7)_2$ [32], $\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{NC}_3\text{H}_3)_2 + (\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ [8]. Показано, что в присутствии дитиолатных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ S-радикалы, генерируемые при фотодиссоциации дисульфидов, могут внедряться в координационную сферу комплекса, образуя неустойчивые промежуточные частицы (радикальные комплексы), интенсивно поглощающие в видимой области спектра. В дальнейшем эти интермедиаты претерпевают различные трансформации и для каждой пары «дитиолатный комплекс $\text{Ni}(\text{II})$ – дисульфид» механизмы релаксации фотохромной системы, как показывают эксперименты, отличаются. В этой связи для поиска закономерностей в механизмах релаксации существенный интерес вызывает дальнейшее исследование подобных фотохромных систем.

Среди координационных соединений лантаноидов на данный момент известно множество комплексов с ахиральными лигандами. Однако последнее время немало внимания уделяется и синтезу оптически активных комплексов. Интерес к соединениям такого типа связан прежде всего с их структурными, оптическими и магнитными свойствами. Например, были получены хиральные комплексы Ln , которые проявляют люминесценцию с круговой поляризацией [33] или сочетают оптическую активность и нелинейно-оптические эффекты [34]. Отмечается, что ароматические лиганды в большей степени усиливают люминесцентные свойства комплексов. В частности, известно, что 1,10-фенантролин (Phen), имеющий три ароматических цикла, является одним из лучших сенсбилизаторов. Так, комплекс $[\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{NO}_3)_3]$ проявляет красную твердофазную люминесценцию, а квантовый выход люминесценции этого соединения, растворенного в CH_3CN , равен 21% [35,36]. Интересно, что в некоторых случаях введение заместителей в фенантролиновый лиганд улучшает фотофизические свойства этих координационных соединений. В настоящий момент перед исследователями в этой области основной задачей является поиск таких хиральных комплексов лантанидов с лигандами на основе производных 1,10-фенантролина, которые обладают лучшими фотофизическими характеристиками.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования являются комплексы переходных и редкоземельных металлов, а также молекулярные системы на их основе: ксантогенатный $(\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2)$ комплекс никеля (II); фотохромная система, включающая в себя комплекс $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и диксантогендисульфид $(\text{S}_2\text{COEt})_2$; координационные соединения ионов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ с фенантролин-ментоловыми лигандами. Предмет исследования – фотохимические и фотофизические свойства соединений и промежуточных частиц, а также процессы, индуцированные при воздействии на них света.

Научная новизна

1. Определены процессы фотоиндуцированной трансформации комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CCl_4 , природа, кинетические и спектральные характеристики возникающих интермедиатов.
2. Исследован механизм фотохромных превращений новой системы $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 + (\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CH_3CN во временном диапазоне от поглощения светового кванта и образования первичных интермедиатов до возвращения фотохромной системы в исходное состояние.
3. Исследованы фотофизические свойства координационных соединений ионов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ с новыми фенантролин-ментольными лигандами.

Методология и методы исследования

При исследовании механизмов фотохимических и фотофизических процессов молекулярных систем и координационных соединений широко использовались методы лазерного импульсного фотолиза, стационарного фотолиза в растворах и замороженных матрицах (77 К), люминесцентной спектроскопии, тонкослойной хроматографии. Данные методы, а также их комбинирование в сочетании с варьированием условий эксперимента позволило установить механизмы наблюдаемых процессов. Численное моделирование фотохимических процессов выполнено в программе SPARK (автор: к.ф.-м.н. Ю.В. Иванов, ИХКГ СО РАН), алгоритм которой основан на решении системы дифференциальных кинетических уравнений реакций методом Рунге-Кутты 4-го порядка при заданных

известных параметрах (концентрации, коэффициенты экстинкции, константы скорости). Данное программное обеспечение позволяет моделировать зависимости изменения промежуточного поглощения от времени и сравнивать их с экспериментальными кинетическими кривыми, определять константы скорости элементарных стадий реакций и оптические характеристики участвующих в них промежуточных частиц.

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследование первичных фотопроцессов с участием дитиолатных координационных соединений дает значительный фундаментальный вклад в исследование фотохимии этих соединений, а также представляет большой практический интерес. Наблюдаемые в фотохимических процессах интермедиаты – радикальные комплексы и формируемые ими более сложные промежуточные частицы – могут быть обнаружены во многих других химических, фотохимических, каталитических, биологических процессах. Так, в рамках данной работы методами стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза исследована фотохимия комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CCl_4 . Показано, что важную роль в процессах трансформации $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ играет процесс переноса электрона с возбужденного комплекса на молекулу акцептор, что приводит к образованию первичного интермедиата – радикального комплекса с внедренным в координационную сферу атомом хлора. В последующих процессах эти интермедиаты генерируют димерные частицы, исчезновение которых обуславливает возникновение конечных продуктов.

Исследованы быстрые процессы для новой фотохромной системы на основе ксантогенатного дисульфида и ксантогената никеля (II). Принцип действия фотохромной системы заключается в обратимом присоединении серосодержащих радикалов, генерируемых светом из дисульфида, к плоскому дитиолатному комплексу с образованием S-координированных радикальных комплексов. С практической точки зрения получение новых фотохромов и исследование их свойств является актуальной задачей.

Для координационных соединений Eu(III) и Tb(III) с новыми фенантролин-ментольными лигандами определены фотофизические процессы и их спектральные характеристики. Комплексы обладают высокими квантовыми выходами флуоресценции, оптимальным спектральным диапазоном излучения и хорошей фотостабильностью. Таким образом, данные координационные соединения являются хорошими кандидатами для создания на их основе различных светоизлучающих устройств и материалов.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность выводов и результатов, представленных в работе, обусловлена системным подходом к исследованиям с привлечением широкой методологической базы, основывается на фактических наблюдениях и экспериментальных данных, продемонстрированных в таблицах и графических материалах научного доклада, а также подтверждается результатами численных экспериментов.

По теме работы опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, еще одна статья находится в печати. Материалы, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (Томск, Россия, 2021), XVIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, Россия, 2021), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Туапсе, Россия, 2021), Всероссийской школе молодых ученых "Научные школы большой химической физики" (Черноголовка, Россия, 2021), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (Томск, Россия, 2022).

Положения, выносимые на защиту

1. Установление механизма фототрансформации $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CCl_4 .

2. Установление механизма фотохимических превращений новой фотохромной системы $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 + (\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CH_3CN .
3. Установление фотофизических свойств координационных соединений ионов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ с новыми фенантролин-ментольными лигандами.

Соответствие специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Научный доклад соответствует п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и п. 6 «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах» паспорта специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Глава 1. Фотохимия комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CCl_4 .

Как известно, многие дитиолатные координационные соединения переходных металлов проявляют фотохимическую активность в присутствии акцепторов электрона. Например, в качестве такового акцептора могут выступать многие галогенсодержащие растворители, такие как хлороформ, хлорбензол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод. В данном разделе работы представлены результаты исследования фотохимии комплекса ксантогената никеля (II) ($\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 = \text{Ni}(\text{xan})_2$) в CCl_4 .

Молекула $\text{Ni}(\text{xan})_2$ имеет плоский координационный узел NiS_4 , длина связи Ni-S составляет 2.216 Å [37,38]. Электронный спектр поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 , содержит интенсивные полосы поглощения с максимумами 253, 318, 387, 421, 484 нм и коэффициентами экстинкции 21870, 28500, 1140, 2860, 1700 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно [39–41]. Полосы на 387, 421 и 484 нм относятся к процессам переноса заряда с лиганда на металл (LMCT) [41]. Помимо этого, интенсивные полосы с максимумами на 253 и 318 нм также могут скрывать внутри и межлигандные переходы с переносом заряда. Слабая полоса поглощения на 643 нм ($50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) относится к запрещенным d-d-переходам.

Экспериментально определено, что комплекс $\text{Ni}(\text{xan})_2$ не проявляет фотоактивность в растворах ацетонитрила, спиртов или бензола и начинает исчезать при облучении светом только в присутствии CCl_4 . На рисунке 1 представлен оптический спектр поглощения $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 и его изменение при облучении раствора светом ртутной лампы (выделенная линия спектра

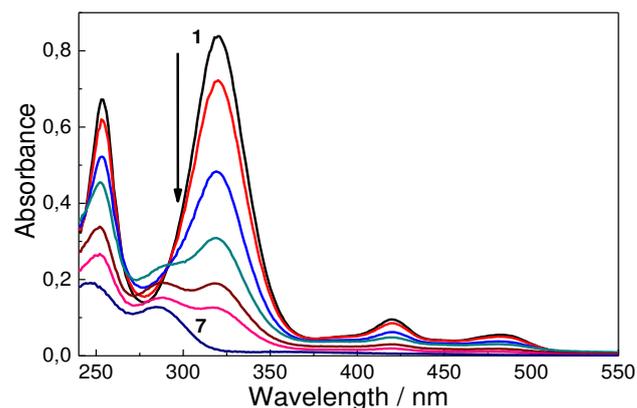


Рисунок 1. Изменения оптического спектра поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($1,47 \times 10^{-3}$ М) в CCl_4 при стационарном фотолизе (облучение ртутной лампой (365 нм)). 1–7: спектры после 0, 15, 60, 200, 400, 500, 900 мин. облучения соответственно

излучения $\lambda=365$ нм). На начальном этапе фотолиза наблюдается исчезновение интенсивных полос поглощения комплекса с возникновением изобестических точек на 244, 265 и 293 нм. При продолжительном облучении растворов в спектре остаётся только характерное поглощение в области <350 нм, которое отвечает образованию ксантогендисульфида ($(\text{S}_2\text{COEt})_2 = (\text{xan})_2$). Образование $(\text{xan})_2$ также подтверждено методом тонкослойной хроматографии. Другим продуктом является хлорид никеля (II), выпадающий в виде серо-желтого кристаллического осадка при фотолизе концентрированных растворов $\text{Ni}(\text{xan})_2$ (~ 1.5 мМ) в CCl_4 .

Предполагается, что ключевым моментом в фотохимических процессах с участием дитиолатных координационных соединений в галогенуглеводородах является перенос электрона с молекулы комплекса в возбужденном состоянии на акцептор. Ранее было показано [40], что время релаксации возбужденного состояния $\text{Ni}(\text{xan})_2$ составляет примерно 7 пс. Учитывая, что доставка акцептора является диффузионно-контролируемым процессом, можно оценить эффективное расстояние переноса электрона в несколько ангстрем, а при больших дистанциях между комплексом и акцептором эффективность данного процесса должна уменьшаться. Для проверки данной гипотезы определена зависимость квантового выхода исчезновения $\text{Ni}(\text{xan})_2$ при фотолизе от концентрации CCl_4 в смеси растворителей $\text{CCl}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ (рисунок 2). Данная зависимость хорошо

аппроксимируется уравнением (1), полученное в рамках модели «черной сферы» Перрена для процессов переноса электрона по обменному механизму:

$$\varphi(C) = \varphi_{\infty} (1 - e^{-\Omega C}) \quad (1)$$

где C – концентрация CCl_4 , φ_{∞} – квантовый выход при бесконечно большой концентрации акцептора, $\Omega = \frac{4}{3}\pi R^3 N_0$ – объем «черной сферы» внутри которой происходит перенос электрона, R – радиус «черной сферы», N_0 – число Авогадро.

Рассчитанное в соответствии с уравнением (1) значение $R = 4.95 \text{ \AA}$ указывает на то, что перенос электрона может осуществляться, только если молекула CCl_4 находится в непосредственной близости от возбужденного комплекса. Известно, что радиус CCl_4 около 3.57 \AA (длина связи C-Cl – 1.77 \AA , и радиус атома хлора – 1.8 \AA) [42]. Согласно расчетам, на расстояние между атомом хлора и ионом Ni(II) приходится менее 1.4 \AA . Из этого следует, что наиболее вероятным является нахождение акцептора над плоским узлом NiS_4 комплекса в его первой координационной сфере.

Квантовый выход фотолиза растворов Ni(xan)_2 также зависит от длины волны возбуждающего света (рисунок 2). При $\lambda = 400 \text{ нм}$ квантовый выход практически равен нулю, в то время как при смещении длины волны возбуждающего излучения в УФ область, начиная с $\lambda < 300 \text{ нм}$, наблюдается его значительное увеличение. Рост квантового выхода в данном диапазоне может быть связан с наличием скрытых в этой области спектра комплекса полос переноса заряда на растворитель (CTTS) и внутрилигандных переходов (LL*) [43]. Эти переходы обеспечивают появление

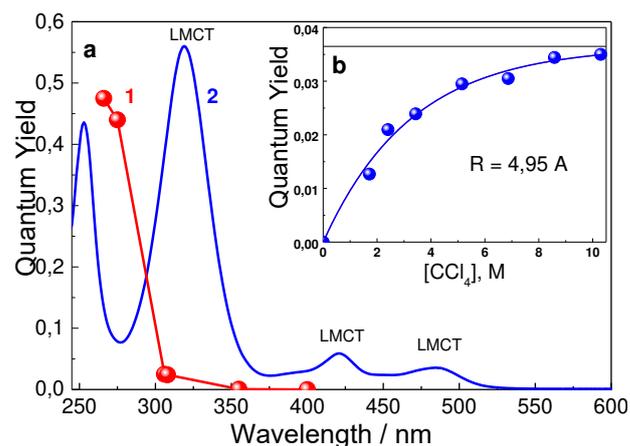


Рисунок 2. Зависимость квантового выхода фотолиза Ni(xan)_2 от длины волны облучения (а) и от концентрации CCl_4 в ацетонитриле (б). (а) 1: квантовый выход. 2: спектр комплекса Ni(xan)_2 в CCl_4 . (б) Сплошная линия - аппроксимация экспериментальных данных по модифицированной формуле Перрена с радиусом «черной» сферы $R = 4.95 \text{ \AA}$.

электрона на периферийных разрыхляющих орбиталях, где молекулы комплекса и CCl_4 могут контактировать друг с другом.

Ценная информация о спектральных характеристиках первичных промежуточных частиц может быть получена при помощи метода стационарного фотолиза в замороженных матрицах. На рисунке

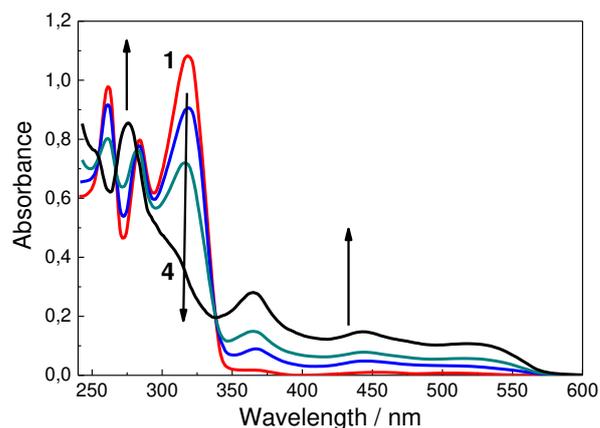
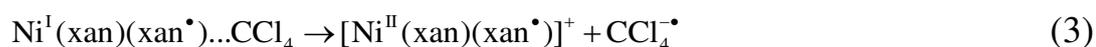


Рисунок 3. Лазерный импульсный фотолиз $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($1.24 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $l=3 \text{ мм}$) в замороженной (77K) матрице $\text{CCl}_4:\text{CH}_3\text{OH}$ 1:4. Спектры 1-4 после 0, 25, 75, 125 импульсов лазера XeCl (308 нм) соответственно.

3 представлено изменение спектра поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ (замороженная при 77 K матрица $\text{CCl}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ (соотношение 1:4)) при его облучении импульсами XeCl -лазера (308 нм). Видно, что в результате фотолиза интенсивность полос поглощения комплекса в УФ области спектра, соответствующих переносу заряда с лиганда на металл (LMCT), уменьшается. Если переход в возбужденное состояние с переносом электрона с лиганда на металл сопровождается разрывом одной из связей Ni-S, обратный процесс релаксации будет затруднен. В результате формируется первичный интермедиат - комплекс, в котором один из лигандов координирован только одним атомом серы:



Как было показано выше, молекулы CCl_4 , обладая хорошими акцепторными свойствами, активно участвуют в фотохимических процессах. Поскольку наиболее устойчивым для никеля является состояние со степенью окисления +2, можно предположить, что следующим процессом является перенос электрона на молекулу CCl_4 , расположенную во второй координационной сфере.



Известно [44,45], что образующийся в результате этого процесса анион-радикал CCl_4^\bullet является нестабильной частицей, распадающейся в течение нескольких пикосекунд на хлорид-анион и радикал CCl_3^\bullet . Возникающие в

непосредственной близости друг от друга и зажатые в клетке неполярного растворителя при температуре 77 К противоположно заряженные частицы Cl^- и $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{xan})(\text{xan}^\bullet)]^+$ притягиваются, образуя интермедиат третьего поколения:



Исчезновение CCl_3^\bullet в свою очередь связано с рекомбинацией радикалов, либо обусловлено реакцией их взаимодействия с растворенным кислородом [46]. Внедрение Cl^- в координационную сферу частицы $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{xan})(\text{xan}^\bullet)]^+$ и сопровождающееся этим искажение ее симметрии, объясняет изменение спектра поглощения с возникновением широкой полосы в видимой области (рисунок 3). При размораживании матрицы наблюдаемое в видимом спектральном диапазоне поглощение радикала $\text{ClNi}^{\text{II}}(\text{xan})(\text{xan}^\bullet)$ быстро исчезает. Дальнейшие процессы, связанные с эволюцией этой частицы исследованы методом лазерного импульсного фотолиза.

На рисунке 4 показано изменение спектра промежуточного поглощения при наносекундном лазерном импульсном фотолизе растворов $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 . Установлено, что сразу после короткого импульса света (XeCl лазер, 308 нм, 5 нс) в спектре возникает широкая полоса поглощения в диапазоне 350-700 нм, идентичная спектру радикального комплекса $\text{ClNi}^{\text{II}}(\text{xan})(\text{xan}^\bullet)$, полученному при фотолизе в замороженной матрице. В литературе по фотохимии дитиолатных

комплексов переходных металлов ранее сообщалось [23,27,28], что образующийся в результате переноса электрона радикальный комплекс с координированным Cl^- диссоциирует, выталкивая серосодержащий радикал в объем растворителя. Ксантогенатный радикал, возникающий при лазерном импульсном фотолизе

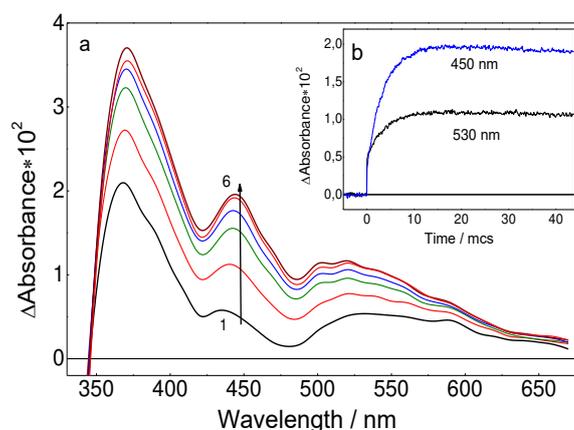
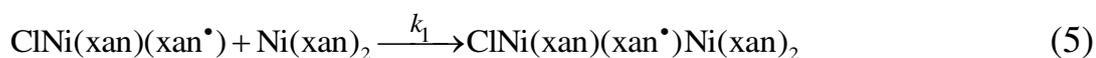


Рисунок 4. Оптические спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные методом импульсного наносекундного лазерного фотолиза $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 (XeCl-лазер 308 нм, $l = 1$ см). Спектры 1 – 6 через 0, 1,6, 3,9, 6,3, 13,3, 43,7 мкс после лазерного импульса соответственно. На вставке показана кинетика изменения поглощения при 440 и 530 нм.

дисульфида $(\text{xan})_2$, имеет широкую полосу поглощения с максимумом на 640 нм [47]. В наших экспериментах по лазерному импульсному фотолизу $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 мы не наблюдаем появления свободного (xan^\bullet) . Это может свидетельствовать о том, что радикал остается в координационной сфере иона никеля, и возникающий сразу после импульса лазера спектр отвечает поглощению $\text{ClNi}^{\text{II}}(\text{xan})(\text{xan}^\bullet)$,

Интересно отметить, что в течение следующих 10 мкс наблюдается увеличение интенсивности поглощения, возникшего в спектре после засветки лазером, практически во всем регистрируемом диапазоне. Кинетические кривые этого процесса представлены во вставке на рисунке 4. Установлено, что наблюдаемая константа скорости реакции не зависит от интенсивности импульса лазера и увеличивается при росте концентрации исходного комплекса (рисунок 5а). Такое поведение наблюдаемой константы указывает на то, что радикальный комплекс $\text{ClNi}^{\text{II}}(\text{xan})(\text{xan}^\bullet)$ исчезает в бимолекулярной реакции с исходным комплексом по кинетическому закону псевдопервого порядка реакции. Продуктом этой реакции, предположительно, является димер:



Константа скорости для данного процесса определяется соотношением:

$$k_{obs} = k_1 C_0 \quad (6)$$

где C_0 – концентрация исходного комплекса, k_1 – бимолекулярная константа скорости взаимодействия первичного интермедиата с комплексом $\text{Ni}(\text{xan})_2$. На

рисунке 5b показана зависимость k_{obs} от концентрации исходного комплекса, из которой определена величина $k_1 = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Для расчета коэффициентов экстинкции наблюдаемых

промежуточных частиц проведен эксперимент по импульсному фотолизу

растворов $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в микрокювете, где удастся облучить одним импульсом света лазера весь объем раствора. Путем последовательной регистрации сначала величины ΔD_0^{440} изменения промежуточного поглощения, возникающего сразу после лазерного импульса, а затем величины ΔD^{320} изменения оптической плотности этого же раствора в максимуме полосы поглощения $\text{Ni}(\text{xan})_2$, эквивалентное количеству исчезнувшего комплекса, определено значение ε_A^{440} в соответствии с выражением:

$$\varepsilon_A^{440} = \varepsilon^{320} \frac{\Delta D_0^{440}}{\Delta D^{320}} \quad (7)$$

где ε^{320} – коэффициент экстинкции комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ на длине волны $\lambda = 320 \text{ nm}$. Выбор длины волны регистрации на 440 нм для измерения ΔD_0^{440} обусловлен малым коэффициентом экстинкции $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в этой спектральной области. В таблице 1 приведены рассчитанные коэффициенты экстинкции для наблюдаемых интермедиатов, а также значения констант скоростей реакций с их участием.

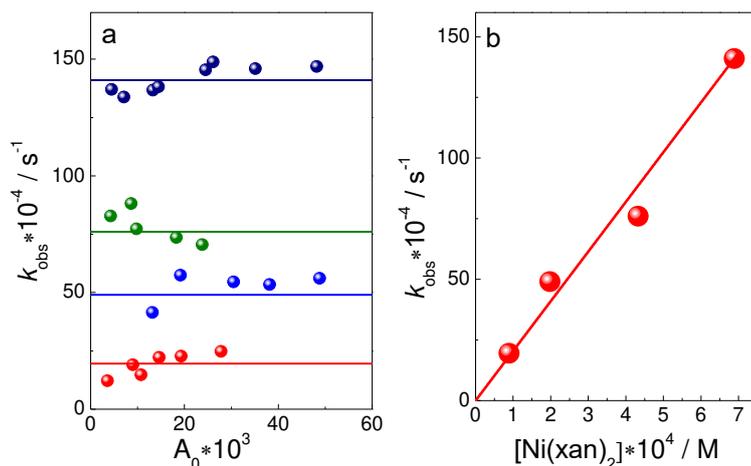


Рисунок 5. Зависимость наблюдаемых констант k_{obs} от исходной амплитуды сигнала (а), и от концентрации $\text{Ni}(\text{xan})_2$ (б) на длине волны 440 нм. а) 1–4 – соответствуют комплексным концентрациям $8.9, 19.8, 43.3, 68.9 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Таблица 1 Кинетические и спектральные характеристики некоторых интермедиатов и частиц, образующихся при фотолизе $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 .

Интермедиат	$\lambda/\text{нм}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$k_{\text{rec}} \times 10^9 / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_1 \times 10^9 / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2k_2 \times 10^7 / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Растворитель
$\text{Ni}(\text{xan})_2$	440	1400				CCl_4
xan^* [47]	640	1000 ± 80	7.3 ± 0.7			CH_3CN
$\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)$	440	9800 ± 200		2.0 ± 0.1		CCl_4
$\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)[\text{Ni}(\text{xan})_2]$	440	33600 ± 700			1.46 ± 0.05	CCl_4
$(\text{xan})_2$	241	17500				CH_3CN

Фотохимические процессы трансформации комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ завершаются в миллисекундном временном диапазоне и связаны с исчезновением димера $\text{ClNi}^{\text{II}}(\text{xan})(\text{xan}^*)\text{Ni}(\text{xan})_2$ (рисунок 6). Поскольку при засветке импульсом лазера образца возможна частичная трансформация световой энергии в тепловую. Для устранения возникающих в результате конвективных потоков, искажающих кинетику при измерениях на длинных временах, в этих экспериментах использовалась ультратонкая кювета $l = 0,049$ см. Малый объем кюветы позволяет полностью облучить весь образец, а за счет ее малой толщины поверхностное натяжение препятствует возникновению конвективных потоков.

Кинетика исчезновения димера является реакцией второго порядка (рисунок 6а). Наблюдаемая константа скорости k_{obs} для данного процесса линейно зависит от начальной амплитуды сигнала ΔA_0 (рисунок 6с) и не зависит от концентрации исходного комплекса. Константа скорости бимолекулярной реакции в данном случае определяется выражением:

$$k_{\text{obs}} = 2k_2 \frac{\Delta A_0}{\varepsilon_{\text{dimer}}^{440} l} \quad (8)$$

где $\varepsilon_{\text{dimer}}^{440}$ – коэффициент поглощения $\text{ClNi}^{\text{II}}(\text{xan})(\text{xan}^*)\text{Ni}(\text{xan})_2$ на 440 нм, $l = 0,049$ см – длина оптического пути, $2k_2$ – бимолекулярная константа скорости реакции. Из данной зависимости определено, что константа скорости исчезновения димера равна $2k_2 = (1.46 \pm 0.05) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

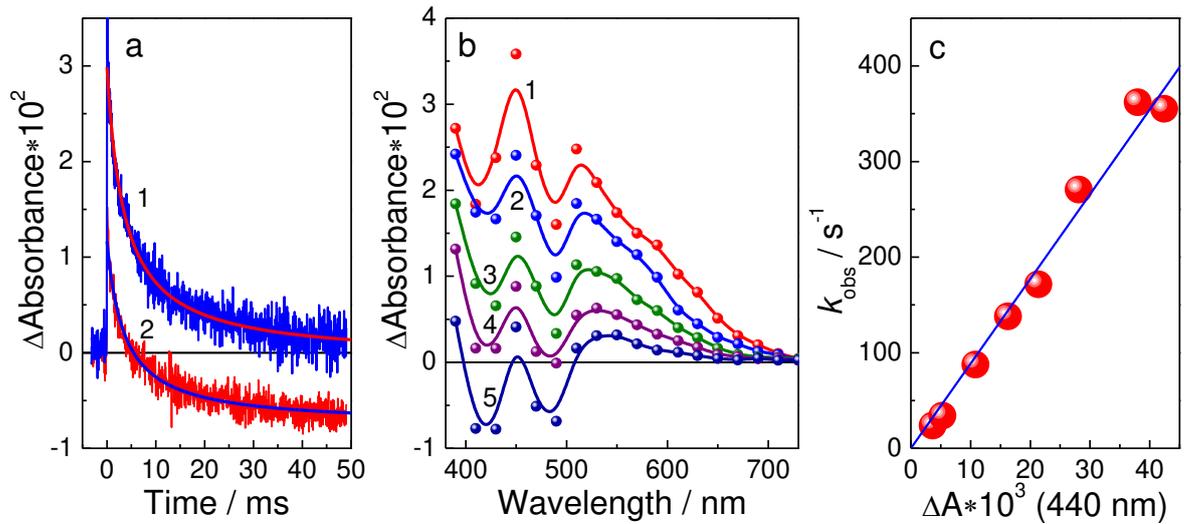
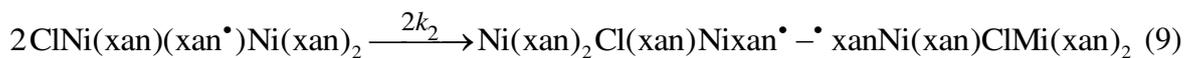
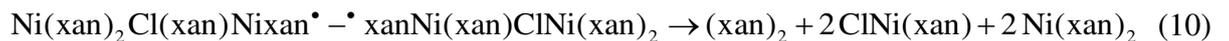


Рисунок 6. Лазерный импульсный фотолиз (266 нм) комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$ М) в CCl_4 в ультратонкой кювете (0,049 см). **а)** Кинетика исчезновения димера ($\lambda_{\text{рег}} = 450$ (1) и 490 (2) нм) в реакции второго порядка в миллисекундном временном диапазоне. **б)** Спектр промежуточного поглощения через 0,051, 0,512, 3,02, 5,5 и 40 мс после лазерного импульса. **в)** Зависимость наблюдаемой константы скорости (k_{obs}) от начального поглощения при 440 нм.

Как видно из рисунка 6, ко времени 40 мс в спектре практически отсутствует поглощение димерной частицы и наблюдается только характерные полосы просветления за счет исчезновения исходного комплекса. Поскольку конечными продуктами фотолиза являются $(\text{xan})_2$ и хлорид никеля (II), то завершающая стадия может определяться процессом рекомбинации двух димеров:



Можно предположить, что при столкновении двух димерных частиц они сшиваются свободными атомами серы находящихся в их координационной сфере радикалов (xan^\bullet) . В свою очередь образующийся тетрамер распадается на конечные продукты.



Если выполняется условие $k_{10} \gg 2k_2C_D$ (C_D – концентрация димера), то исчезновение поглощения димера будет определяться реакцией второго порядка (9). При концентрации димера $C_D \sim 10^{-5}$ М после лазерного импульса константа

скорости ограничивается $k_{10} \gg 10^2 s^{-1}$. Таким образом, время жизни тетрамера должно быть меньше 1 мс.

Так как в качестве конечного продукта выпадает осадок нерастворимого в CCl_4 хлорида никеля (II), комплекс $ClNi^{II}(xan)$ медленно исчезает в реакции диспропорционирования:



Таким образом, механизм фотохимических процессов комплекса $Ni(xan)_2$ в CCl_4 можно представить в виде схемы, приведенной на рисунке 7. Здесь последовательно показаны процесс образования первичного радикального комплекса, который затем превращается в димер. На последней стадии происходит столкновение двух димерных частиц, распад которых обуславливает образование конечных продуктов фотолиза – $NiCl_2$ и дисульфида $(xan)_2$.

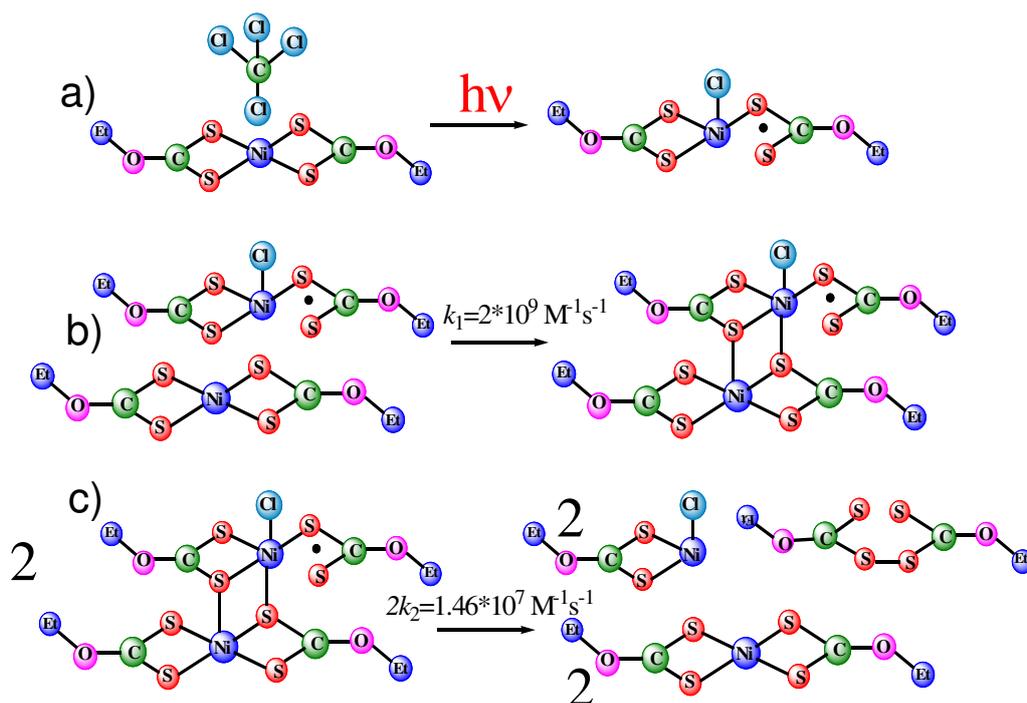


Рисунок 7. Схема фотохимических превращений комплекса $Ni(xan)_2$ в CCl_4 . **а)** – процесс переноса электрона от возбужденного комплекса $Ni(xan)_2$ к CCl_4 и образования первично-радикального комплекса; **б)** – образование димера; **в)** – исчезновение димера в реакции второго порядка, в которой радикалы рекомбинируют с образованием $(xan)_2$ -дисульфида.

Глава 2. Фотохромные процессы с участием комплекса ксантогената никеля (II) и ксантогендисульфида в CH_3CN .

Известно, что многие дитиолатные комплексы переходных металлов обратимо присоединяют различные экстралиганды, такие как пиридин, 1.10-

фенантролин и другие [48–50]. Такая способность может быть использована для создания новых неорганических фотохромных систем при условии, если экстралиганд заменить на какую-либо малоактивную частицу, генерируемую действием света. Для этих целей удобными объектами являются органические дисульфиды. Под действием УФ-света эти молекулы диссоциируют на два S-радикала, и за короткое время исчезают в реакции рекомбинации, вновь образуя дисульфид. Ранее такая возможность уже была продемонстрирована для некоторых систем, например, для растворов, содержащих дитиокарбамат никеля (II) и тиурамдисульфид ($\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2 + (\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$) [7]. Показано, что S-радикалы с высокой константой скорости координируют к молекулам $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$, образуя короткоживущие (время жизни порядка 8 нс) промежуточные частицы – радикальные комплексы, имеющие широкую полосу поглощения в видимой области спектра. Процесс релаксации фотохромной системы связан с обратным выходом S-радикалов из координационной сферы иона Ni(II) и их рекомбинацией до тиурамдисульфида. В данном разделе работы представлены результаты исследования процессов релаксации новой фотохромной системы, содержащей ксантогенатный комплекс никеля (II) ($\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 = \text{Ni}(\text{xan})_2$) и ксантогендисульфид ($(\text{S}_2\text{COEt})_2 = (\text{xan})_2$) в ацетонитриле.

Как уже упоминалось в главе 1, комплекс $\text{Ni}(\text{xan})_2$ не проявляет фотохимической активности в CH_3CN , что является важным качеством при создании устойчивой фотохромной системы. Спектр поглощения комплекса в ацетонитриле (рисунок 8) представлен несколькими полосами с максимумами на 218, 252, 316, 413 и 476 нм ($\epsilon = 1.52 \cdot 10^4$, $2.79 \cdot 10^4$, $2.66 \cdot 10^4$, $2.5 \cdot 10^3$ и $1.4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно).

Ксантогендисульфид $(\text{хан})_2$ в данной работе использован в качестве источника S-радикалов. Структура этих молекул представляет собой две почти планарные группы R-O-C(S)S, связанных дисульфидным мостиком. Длина связи S-S составляет 2.05 Å, C-S – 1.729 Å [51]. В спектре поглощения дисульфида (рисунок 8)

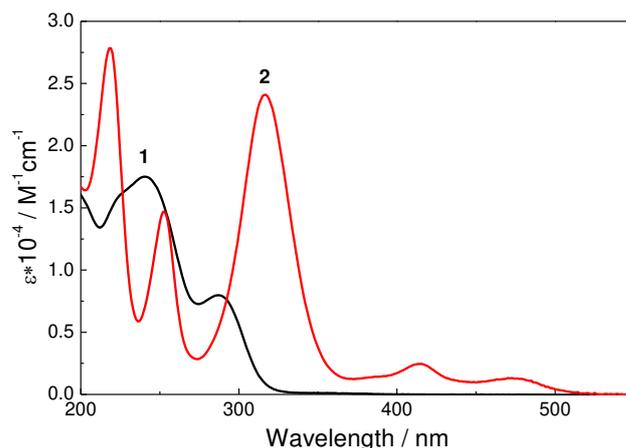


Рисунок 8. Оптические спектры поглощения дисульфида $(\text{хан})_2$ (1) и комплекса $\text{Ni}(\text{хан})_2$ (2) в ацетонитриле.

наблюдаются четыре полосы поглощения с максимумами на 206, 241, 288 и 354 нм ($\epsilon = 18000, 19100, 7690$ и $80 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно) [52]. В литературе этим полосам присваиваются соответственно переходы $n - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$.

Продемонстрировано (рисунок 9), что раствор, содержащий дисульфид $(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и комплекс $\text{Ni}(\text{хан})_2$, является фотохромной системой. После лазерного импульса (266 нм) появляется поглощение в ближней УФ и видимой областях, которое затухает за несколько десятков секунд, и система возвращается в исходное состояние. Процесс может быть повторен без существенной

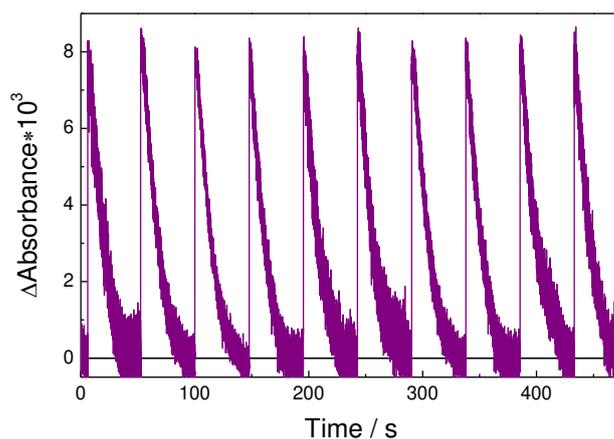


Рисунок 9. Изменение поглощения при 370 нм при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) растворов дисульфида $(\text{хан})_2$ ($7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) и комплекса $\text{Ni}(\text{хан})_2$ ($3,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) в ацетонитриле (кювета 1 см). Энергия лазерного импульса 1 мДж.

деградации системы при низкой энергии лазерного импульса. Далее будет рассмотрен механизм реакций, приводящих к этим фотохромным превращениям.

На рисунке 10а показано изменение спектра промежуточного поглощения после импульса лазера ($\lambda = 266 \text{ нм}$). Сразу после импульса лазера в видимой области спектра возникает широкая полоса с максимумом на 640 нм, соответствующая $(\text{хан})^*$ радикалу. В течение следующих 20 мкс спектр

промежуточного поглощения трансформируется с возникновением новой полосы с максимумами на 370 и 450 нм и изобестической точкой на 560 нм. На рисунке 10б показана кинетика образования новой абсорбции. Наблюдаемая константа скорости (k_{obs}) этого процесса линейно возрастает с увеличением концентрации комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ (рисунок 11). Новый спектр и кинетика его образования

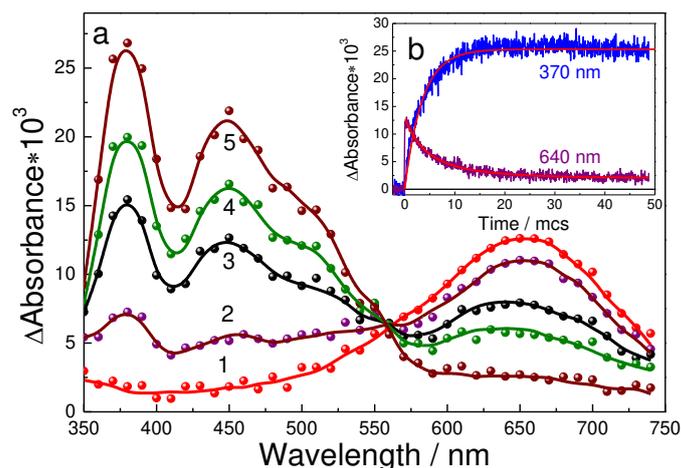
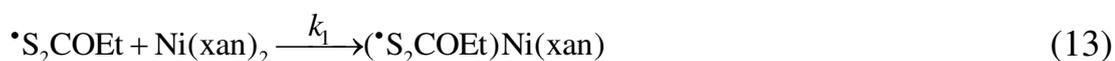


Рисунок 10. Спектры (а) и кинетика (б) промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) дисульфида $(\text{xan})_2$ ($4 \cdot 10^{-5}$ М) и комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($1.8 \cdot 10^{-5}$ М) в ацетонитриле (кювета 1 см). а – спектры поглощения 1–5 через 0, 0,8, 2,2, 6 и 22 мкс после лазерного импульса соответственно; б – кинетика на 370 и 640 нм.

свидетельствуют о том, что координация радикала $\cdot\text{S}_2\text{COEt}$ комплексом $\text{Ni}(\text{xan})_2$ (реакция (13)) успешно конкурирует с радикальной рекомбинацией (реакция (14)), имеющей константу скорости $2k_2 = 7.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [47]:



Таким образом, фотодиссоциация дисульфида $(\text{xan})_2$ в присутствии комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ приводит к быстрому образованию радикального комплекса $(\cdot\text{xan})\text{Ni}(\text{xan})_2$. Зависимость k_{obs} от концентрации комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ позволяет определить константу скорости координации, которая равна $k_1 = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Коэффициент экстинкции радикального комплекса может быть определен из отношения оптической плотности радикального комплекса ΔA_∞ к моменту окончания реакции его формирования к оптической плотности ΔD_0 ксантогенатного радикала, возникающей сразу после импульса лазера. На рисунке

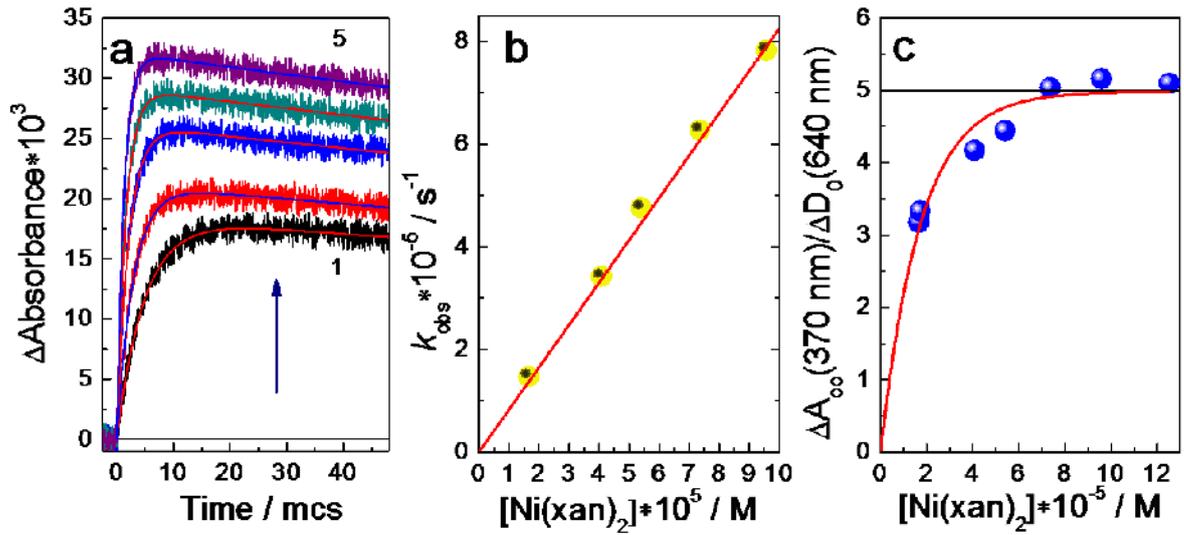


Рисунок 11. Зависимость кинетики промежуточного поглощения ($\lambda_{\text{avg}} = 370 \text{ nm}$) (а) и наблюдаемой константы скорости k_{obs} . а – 1-5 концентрация $\text{Ni}(\text{xan})_2$ составляет 1,7, 4,1, 5,4, 7,4 и $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ соответственно, $C((\text{xan})_2) = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. (b) при лазерном импульсном фотолизе (266 nm) растворов $\text{Ni}(\text{xan})_2 + (\text{xan})_2$ в CH_3CN от концентрации $\text{Ni}(\text{xan})_2$. (c) Определение коэффициента поглощения $(\text{xan})\text{Ni}(\text{xan})_2$ при 370 nm в ацетонитриле.

Из представлена зависимость $\Delta A_{\infty} / \Delta D_0$ от начальной концентрации комплекса, определяемая уравнением:

$$\frac{A_{\infty}}{D_0} = \frac{\varepsilon_{\text{NIR}} - \varepsilon_{\text{Ni}}}{\varepsilon_{\text{R}}} \cdot \frac{2k_2C_0}{k_1R_0} \ln \left(1 + \frac{k_1R_0}{2k_2C_0} \right) = \frac{\varepsilon_{\text{NIR}} - \varepsilon_{\text{Ni}}}{\varepsilon_{\text{R}}} \cdot \alpha C_0 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha C_0} \right), \quad (15)$$

где $\varepsilon_{\text{NIR}}, \varepsilon_{\text{Ni}}, \varepsilon_{\text{R}}$ являются коэффициентами экстинкции радикального комплекса, $\text{Ni}(\text{xan})_2$ и $(\text{xan})^*$ соответственно; C_0 и R_0 – начальные концентрации $\text{Ni}(\text{xan})_2$ и $(\text{xan})^*$. При $C_0 \rightarrow \infty$ значение $\Delta A_{\infty} / \Delta D_0$ определяет величину коэффициента экстинкции радикального комплекса. Путем аппроксимации экспериментальных данных уравнением (15) найдено значение ε_{NIR} , равное $5000 \pm 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Спектральные параметры радикала (xan) , комплекса радикалов $(\text{xan})\text{Ni}(\text{xan})_2$ и последующих промежуточных частиц приведены в таблице 2.

Таблица 2. Спектральные параметры исходного дисульфида $(\text{xan})_2$, комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ и интермедиатов, образующихся при фотолизе системы $\text{Ni}(\text{xan})_2$ и $(\text{xan})_2$ в CH_3CN .

Частица	$\lambda / \text{нм}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
$(\text{xan})_2$	241	17500
$\text{Ni}(\text{xan})_2$	316	26000
$\cdot\text{S}_2\text{COEt}$	640	1000±80 [47]
$(\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_2$	370	5000±200
$(\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_4\text{Ni}(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$	370	10000±400
$(\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_2\text{Ni}(\text{xan})_2$	370	5000±200

Поглощение радикального комплекса $(\cdot\text{xan})\text{Ni}(\text{xan})_2$ начинает исчезать в миллисекундном временном диапазоне. На рисунке 12а показано изменение поглощения при 370 нм во временном интервале 20 мкс - 20 мс. Видно, что в течение этого времени происходит некоторое снижение концентрации $(\cdot\text{xan})\text{Ni}(\text{xan})_2$. Это можно было бы связать с обратным распадом радикального комплекса на $\text{Ni}(\text{xan})_2$ и $(\cdot\text{xan})$, однако в таком случае промежуточное поглощение в спектре полностью бы исчезло за короткое время 20 мс. Таким образом, наряду с возможным частичным распадом, радикальный комплекс $(\cdot\text{xan})\text{Ni}(\text{xan})_2$ превращается в новую долгоживущую частицу, спектр которой не отличается от спектра первичного радикального комплекса.

Совпадение спектров поглощения $(\cdot\text{xan})\text{Ni}(\text{xan})_2$ и нового интермедиата можно объяснить образованием димера – объединения двух радикальных комплексов, соединяющихся друг с другом посредством связи Ni-S между ионом металла одной частицы и атомом серы ксантогенатного лиганда другой частицы. В этом случае радикалы расположены на

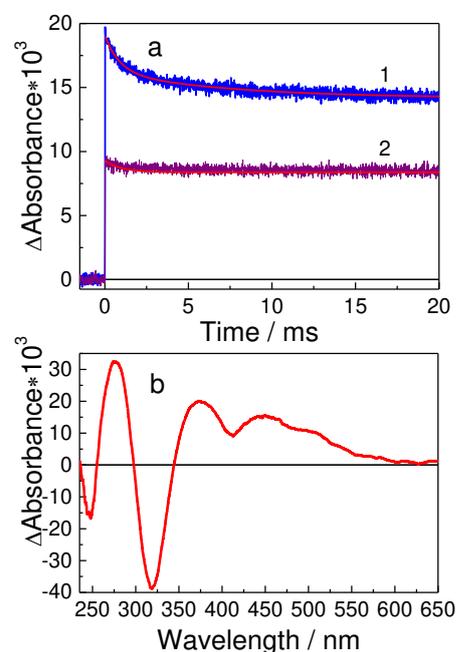
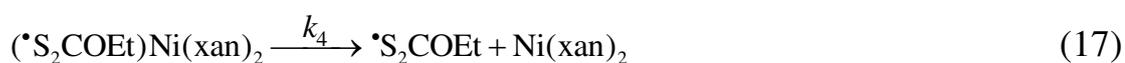


Рисунок 12. Кинетика при 370 нм (а) и спектр при 20 мс (б) промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) дисульфида $(\text{xan})_2$ ($7.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) и $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($2.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). а – 1, 2 – энергия лазерного импульса 8.32 и 1.13 мДж соответственно.

противоположных сторонах димера и изолированы друг от друга. Образование димеров является достаточно распространенным явлением в координационной химии дитиолатных комплексов Ni(II). Например, для дитиокарбаматных и ксантогенатных комплексов известны димеры $(dtc)Ni(S_2C_2(CF_3)_2)_2Ni(dtc)$ и $(xan)Ni(S_2C_2(CF_3)_2)_2Ni(xan)$ [53]. Таким образом процессы исчезновения $(^*xan)Ni(xan)_2$, протекающие в миллисекундном временном диапазоне, можно описать двумя конкурирующими реакциями:



Некоторая часть свободных радикалов $(^*xan)$, образующихся в ходе распада радикального комплекса (реакция (17)), может вновь встретиться с молекулой $Ni(xan)_2$ и войти в координационную сферу Ni(II). На рисунке 12а видно, что при малой интенсивности лазерного импульса и малых концентрациях как радикала *S_2COEt , так и комплексного радикала $(^*xan)Ni(xan)_2$ быстрый участок кинетики в области 20 мкс - 20 мс исчезает. Это указывает на преобладание повторной координации, связанной с уменьшением вероятности рекомбинации радикалов $(^*xan)$ в условиях их низкой концентрации. Таким образом, к 20 мс первичный радикальный комплекс исчезает и в спектре наблюдается только поглощение долгоживущего димера.

Завершение фотохромного цикла наблюдается только спустя 300 с момента засветки импульсом лазера. Спектр, а также кинетика изменения промежуточного поглощения, протекающие в секундном временном диапазоне представлены на рисунке 13 и 14. Интересно отметить, что и в этом временном промежутке спектр по форме и положению максимумов оставался таким же, каким он был при 20 мкс для радикального комплекса $(^*xan)Ni(xan)_2$. Наблюдаемая константа скорости исчезновения поглощения не зависит от концентрации исходного комплекса, что указывает на исчезновение димера в реакции первого порядка. Такую долговременную кинетику можно объяснить выходом радикала $(^*xan)$ из координационной сферы и последующей обратной координацией.



В реакции (18) радикал $\cdot\text{S}_2\text{COEt}$ выходит из координационной сферы димера, после чего также отщепляется и молекула исходного комплекса (реакция (19)). Последняя стадия объясняет возврат фотохромной системы в исходное состояние: первичный радикальный комплекс, образующийся в реакции (19) может либо повторно включаться в цикл, либо распадется, как уже обсуждалось в реакции (17), после чего возможна рекомбинация радикалов ($\cdot\text{xan}$) до дисульфида.

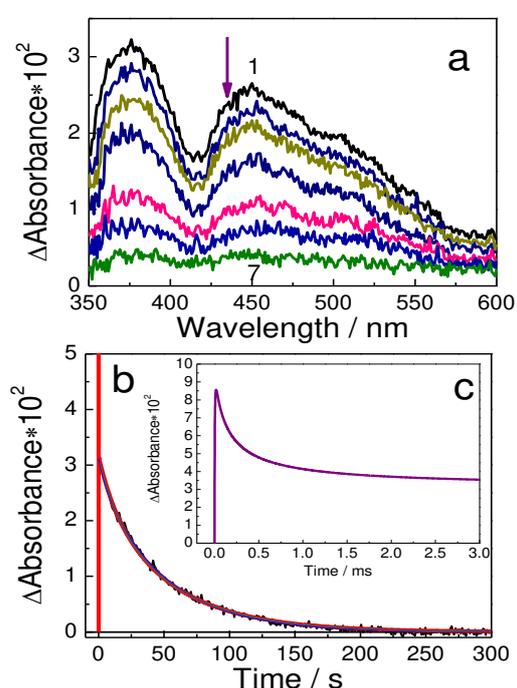


Рисунок 13. Спектры (а) и кинетика (b) промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) раствора дисульфида $(\text{xan})_2$ ($5,8 \cdot 10^{-5}$ М) и комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($4,1 \cdot 10^{-5}$ М) в ацетонитриле (кювета 1 см). а – спектры поглощения 1–7 через 1, 4, 6, 13, 44, 51 и 100 с после лазерного импульса соответственно; б – кинетика при 370 нм. После импульса лазера раствор объемом 1 см³ быстро перемешивали и регистрировали первый спектр через 1 с; (с) – расчет кинетики на интервале времени мс.

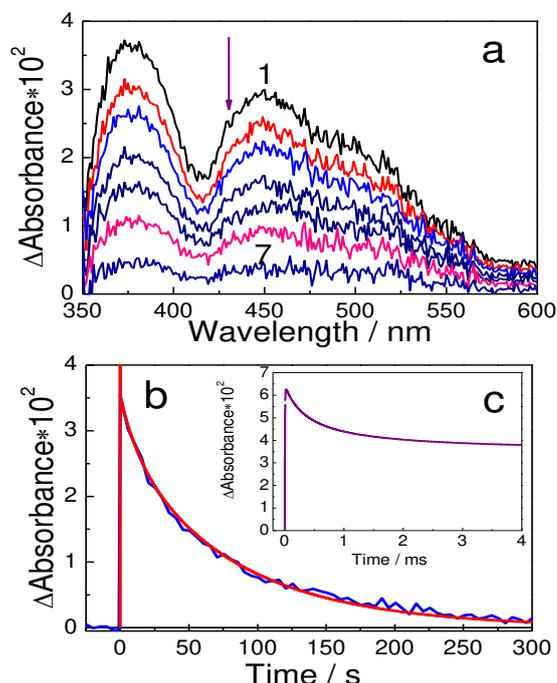


Рисунок 14. Спектры (а) и кинетика (b) нестационарного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) раствора дисульфида $(\text{xan})_2$ ($5,4 \cdot 10^{-3}$ М) и комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($5,8 \cdot 10^{-3}$ М) в ацетонитриле (кювета 0,01 см). а – спектры поглощения 1–7 через 0,002, 6, 16, 31, 41, 86 и 151 с после лазерного импульса соответственно; б – кинетика при 370 нм. Используется ультратонкая кювета толщиной 0,01 см, чтобы избежать конвективных потоков, которые могут исказить кинетику.

Для подтверждения механизма фотохимических процессов (в соответствии с реакциями (12-14, 16-19)), выполнено моделирование кинетических кривых с использованием модифицированной для этих целей программы SPARK. Программа SPARK позволяет рассчитывать кинетику химических процессов путем решения системы дифференциальных кинетических уравнений методом Рунге-

Кутты 4-го порядка. В нашем случае для расчета кинетики длительностью несколько сотен секунд программа была усовершенствована так, что при шаге расчета менее 1 мкс решение системы дифференциальных уравнений с количеством итераций $\sim 10^9$ шагов производилось в течение нескольких минут. Результаты этих расчетов представлены сплошными линиями на кинетических кривых на всех рисунках в данном разделе работы. Рассчитанные в результате моделирования кинетические и оптические характеристики частиц представлены в таблице 3.

Таблица 3. Кинетические параметры реакций переходных частиц в фотохромной системе, содержащей дисульфид $(\text{xan})_2$ и комплекс $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в ацетонитриле.

$\cdot\text{S}_2\text{COEt} + \text{Ni}(\text{xan})_2 \xrightarrow{k_1} (\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})$	$k_1 = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$2 \cdot\text{S}_2\text{COEt} \xrightarrow{2k_2} (\text{xan})_2$	$2k_2 = 7.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [47]
$2 (\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_2 \xrightarrow{2k_3} (\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_4 \text{Ni}(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$	$k_3 = 9 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$(\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_2 \xrightarrow{k_4} \cdot\text{S}_2\text{COEt} + \text{Ni}(\text{xan})_2$	$k_4 = 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
$(\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_4 \text{Ni}(\cdot\text{S}_2\text{COEt}) \xrightarrow{k_5} (\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_2 \text{Ni}(\text{xan})_2 + (\cdot\text{S}_2\text{COEt})$	$k_5 = 0.1 \text{ s}^{-1}$
$(\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_2 \text{Ni}(\text{xan})_2 \xrightarrow{k_6} (\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_2 + \text{Ni}(\text{xan})_2$	$k_6 = 0.028 \text{ s}^{-1}$

Поскольку одной из важных характеристик фотохромных систем является сохранение своих свойств без значительной деградации, дополнительно исследована устойчивость системы $\text{Ni}(\text{хан})_2 + (\text{хан})_2$. Установлено, что для растворов $(\text{хан})_2$ и $\text{Ni}(\text{хан})_2$ деградация определяется дополнительным процессом, конкурирующим с фотохромным

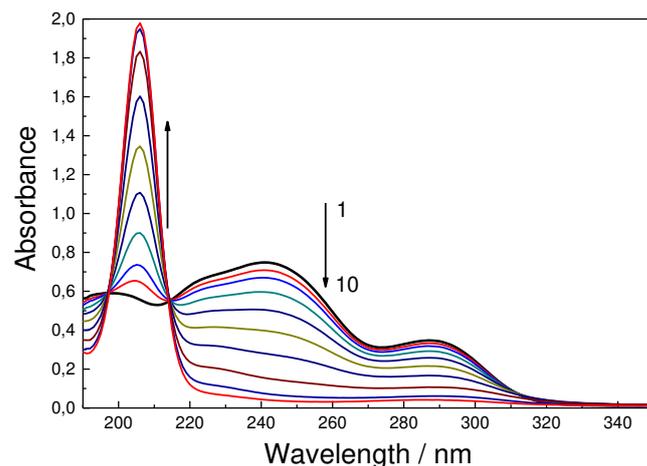


Рисунок 15. Изменение спектра поглощения $(\text{хан})_2$ при стационарном фотолизе (266 нм) ($4.3 \cdot 10^{-5}$ М) в ацетонитриле. 1-10 – спектры поглощения после 0, 10, 20, 40, 70, 110, 170, 300, 500 и 900 импульсов лазера с энергией 5,7 мДж. Объем раствора 2 мл.

превращением этой системы. На рисунке 15 показано изменение спектра поглощения при стационарном фотолизе диксантогендисульфида в CH_3CN импульсами лазера (266 нм). Видно, что полосы поглощения дисульфида $(\text{хан})_2$ исчезают одновременно с появлением новой интенсивной полосы с максимумом при 206 нм, отвечающей образованию CS_2 . Диксантогендисульфид является устойчивым в растворе ацетонитрила, и возникновение сероуглерода можно связать только с фотохимическим процессом. Поскольку при длительном облучении растворов дисульфида малоинтенсивным светом не зарегистрировано возникновение CS_2 и его существенное образование наблюдается только при достаточно высокой интенсивности импульса лазера ($E_p \sim 10$ мДж), можно предположить о наличии двухквантовых процессов – образования $(^*\text{хан})$ и последующей его фотодиссоциации. Однако можно отметить, что при малых интенсивностях возбуждающего света и малых степенях превращения дисульфида в радикал эта фотохромная система может быть достаточно стабильной и выдерживать значительное число циклов.

Глава 3. Фотофизика комплексов ионов $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ с новыми фенантролин-ментольными лигандами.

Интерес к координационным соединениям Eu^{3+} и Tb^{3+} , проявляющим люминесцентные свойства, в последние годы только нарастает. Доказательством

этого является целый ряд публикаций, посвященных синтезу и изучению фотофизических свойств этих комплексов [18,19,54–56]. При этом одними из наиболее часто используемых типичных лигандов является 1,10-фенантролин (Phen) и его производные [18,19,54,55]. В данном разделе работы представлены

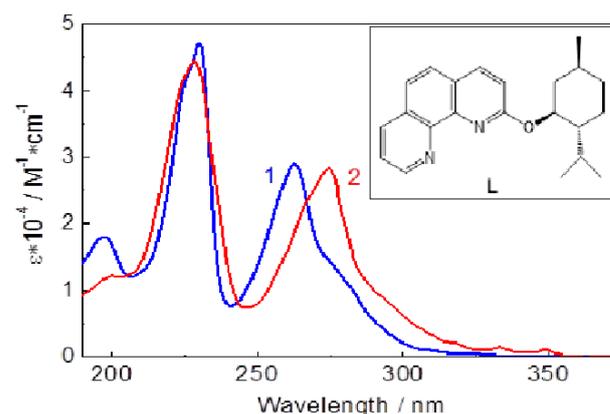


Рисунок 16. Оптические спектры поглощения Phen (1) и лиганда L (2) в CH_3CN . Во вставке – структура лиганда L.

результаты исследования фотофизических процессов для таких координационных соединений – комплексов $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$ и $\text{TbL}_2(\text{NO}_3)_3$ (где L – новый синтезированный лиганд на основе производных 1,10-фенантролина и ментола, его структура представлена на рисунке 16 во вставке) в CH_3CN .

Спектры поглощения свободного L-лиганда и молекулы Phen в ацетонитриле представлены на рисунке 16. Оба спектра очень похожи, однако наличие ментолового фрагмента в L-лиганде приводит к небольшому батохромному сдвигу (10 нм) длинноволновой полосы поглощения по сравнению с 1,10-фенантролином. На рис. 17а представлены спектры возбуждения и люминесценции L и Phen в ацетонитриле. Для лиганда L в спектре люминесценции наблюдается колебательная структура с максимумами при 354, 371, 391 и 412 нм. Спектры возбуждения близки к спектрам поглощения, а спектр люминесценции L смещен в красную область на те же 10 нм относительно Phen. Из кинетических кривых (рисунок 17б) следует, что времена затухания флуоресценции L-лиганда и Phen равны 2.54 и 0.51 нс соответственно. Квантовый выход флуоресценции для 1,10-фенантролина составляет $\phi_f = 0.0087$ [54], в то время как для свободного лиганда L его значение на порядок больше ($\phi_f = 0.059$).

Хорошо известно, что протонирование 1,10-фенантролина и его производных также приводит к батохромным сдвигам в оптических спектрах

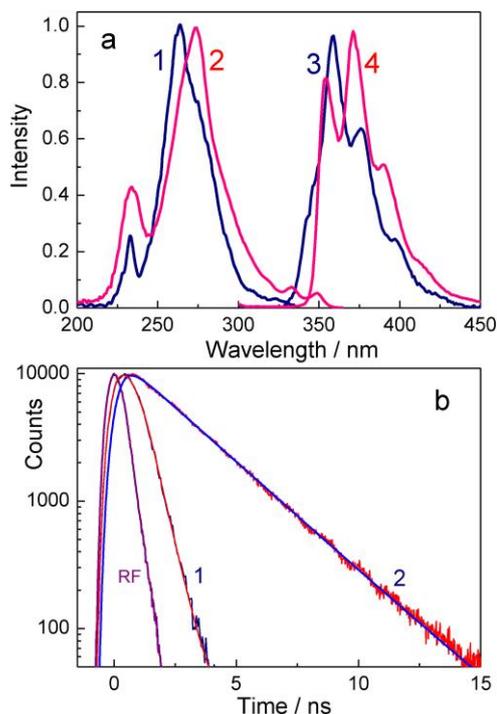


Рисунок 17. (а) Спектры возбуждения (1, 2) и люминесценции (3, 4) Phen (1, 3) и лиганда L (2, 4) в CH_3CN . Возбуждение на 300 нм и эмиссия на 365 нм. (б) Кинетика люминесценции Phen (1) и лиганда L (2). Возбуждение на 300 нм.

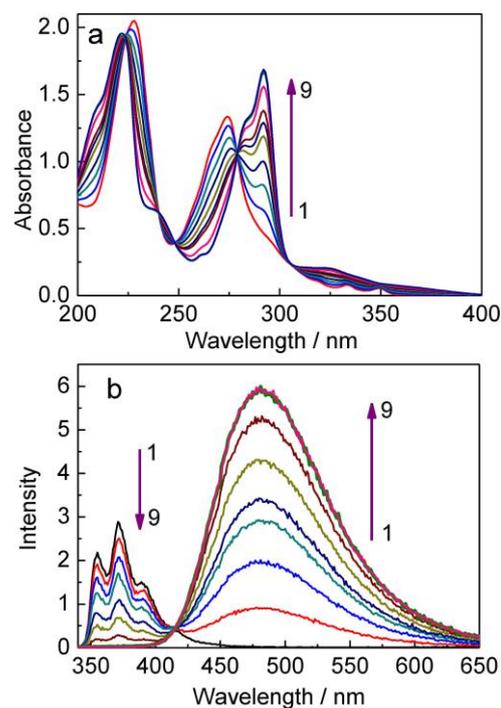


Рисунок 18. Изменение спектров поглощения (а) и люминесценции (б) лиганда L ($4.78 \cdot 10^{-5}$ M) в ацетонитриле при добавлении H_2SO_4 . 1–9 - $[\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot 10^5 = 0, 0.79, 1.58, 2.37, 3.95, 5.53, 6.32, 7.11, 7.9$ M.

поглощения [57,58]. На рисунке 18а показано изменение спектра поглощения лиганда L при постепенном добавлении H_2SO_4 в ацетонитриле. Интенсивная полоса поглощения с максимумом на 274 нм L-лиганда за счет протонирования смещается до 292 нм, а ее коэффициент поглощения увеличивается до $35700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (рисунок 18а). В спектре люминесценции протонированной формы LH^+ наблюдается новая широкая полоса люминесценции с максимумом на 482 нм (рисунок 18б), при этом квантовый выход и время жизни люминесценции увеличиваются до 0.34 и 38 нс соответственно (таблица 4).

Таблица 4. Экспериментальные фотофизические параметры для 1,10-фенантролина (Phen), свободного лиганда L и его протонированной формы LH⁺ в ацетонитриле.

Параметр	Phen	L	LH ⁺
λ_{\max} (abs) нм	263	274	292
λ_{\max} (fl) нм	359	371	480
$\varphi(\text{fl})$	0.0087	0.059	0.336
$\tau(\text{fl})$ / нс	0,51	2,54	38
λ_{\max} (Т-Т) / нм ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	420 (5900)	460 (7800)	430 (7100)
$\varphi(\text{T})$	0.76	0.092	0.029
$k_1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$	3.8	7.4	5.4
$2k_2 \times 10^9 / \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	7.7	6.8	7.0
$k_r \times 10^{-7} / \text{c}^{-1}$	1.7	2.32	0.88
$k_{nr} \times 10^{-7} / \text{c}^{-1}$	45	34.0	1.67
$k_{ISC} \times 10^{-7} / \text{c}^{-1}$	149	3.62	0.076

Для полноты схемы фотофизических процессов лиганда L необходимо рассмотреть появление триплетного состояния за счет интеркомбинационной конверсии. На рисунке 19 показаны спектры триплет-триплетного (Т-Т) поглощения Phen, свободного лиганда L, протонированной формы LH⁺ и координированного лиганда L в комплексе GdL₂(NO₃)₃ в CH₃CN. Спектр Т-Т поглощения комплекса GdL₂(NO₃)₃ показывает, что координированный лиганд L имеет параметры триплетного состояния, близкие к параметрам свободного лиганда L. Ион Gd³⁺ удобен для этой демонстрации, поскольку его низшее возбужденное состояние ⁶P_{7/2} лежит слишком высоко (32000 см⁻¹) для переноса энергии с триплетного уровня лиганда.

Спектр поглощения Т-Т Phen взят из работы. [59]. Спектр поглощения Т-Т свободного L-лиганда смещен в красную область на 30 нм относительно Phen и значительно уширен. Для обеих молекул исчезает поглощение Т-Т в реакции первого (константа скорости k_1) и второго ($2k_2$) порядка триплет-триплетной аннигиляции. В этих условиях наблюдаемая константа скорости (k_{obs}) спада Т-Т поглощения должна быть линейной функцией концентрации молекул в триплетном состоянии (ΔC) и их поглощения (ΔA) на длине волны регистрации:

$$k_{obs} = k_1 + 2k_2\Delta C = k_1 + 2k_2(\Delta A / \epsilon l) \quad (20)$$

Коэффициент экстинкции Т-Т полосы поглощения лиганда L и Phen, а также квантовый выход этого триплетного состояния был определен в экспериментах по переносу энергии из триплетных состояний L и Phen в триплетное состояние антрацена [59]. Этот процесс возможен благодаря низкой энергии триплетного состояния антрацена по сравнению с триплетным состоянием фенантролина [60,61]. Коэффициент поглощения антрацена Т-Т поглощения при 420 нм $\epsilon = 45500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [62] и его квантовый выход – $\phi_T = 0,58$ [63] позволяют получить для Phen – $\epsilon(420 \text{ нм}) = 5900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и $\phi_T = 0,76$ [59], а для лиганда L – $\epsilon(460 \text{ нм}) = 7800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ и $\phi_T = 0,092$ в ацетонитриле. Таким образом, это позволяет определить, что константы скорости триплет-триплетной аннигиляции ($2k_2$) близки к диффузионному пределу (таблица 4).

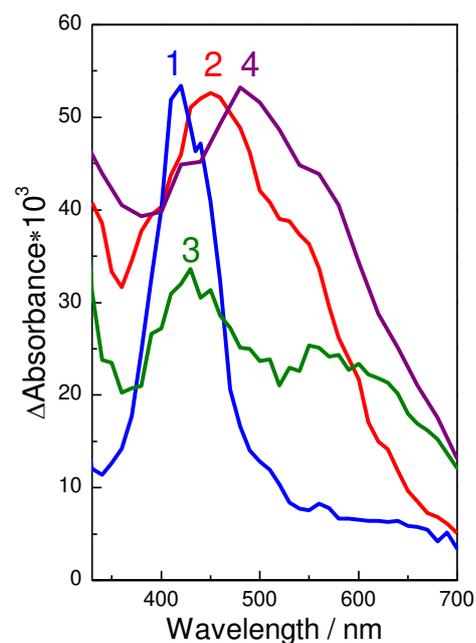


Рисунок 19. Спектр триплет-триплетного поглощения Phen (1), лиганда L (2), протонированной формы LH⁺ (3) и

Если к раствору свободного L-лиганда в ацетонитриле постепенно добавлять соль $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, можно наблюдать за тем, как трансформируется спектр поглощения (рисунок 20а). В спектре люминесценции при этом формируется новая широкая полоса с максимумом на 482 нм и одновременно уменьшается интенсивность люминесценции свободного L-лиганда (рисунок 20б). Время затухания этой новой полосы составляет 38 нс, как и у протонированной формы LH^+ . Линии красной люминесценции Eu^{3+} в этом случае практически отсутствуют.

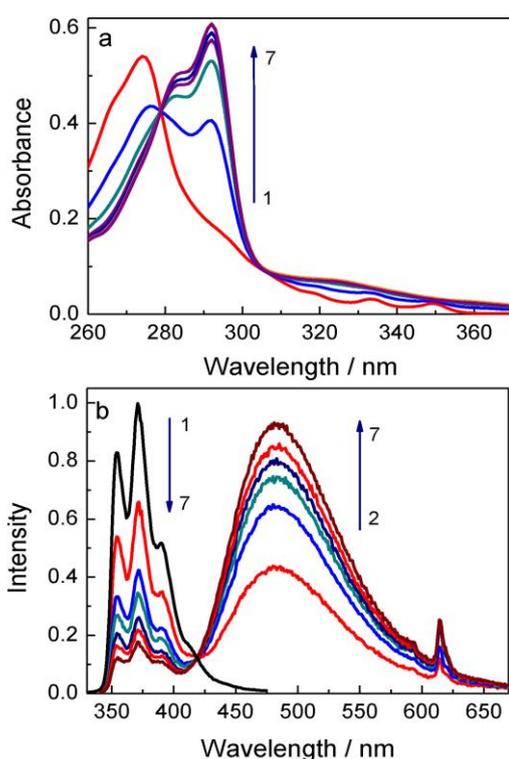


Рисунок 20. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) лиганда L ($1.92 \cdot 10^{-5}$ М) при различных концентрациях $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в CH_3CN . 1–7 - $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}] = 0, 0.44, 0.88, 1.76, 2.66, 3.54, 5.31 \times 10^{-5}$ М соответственно. Возбуждение люминесценции на 266 нм.

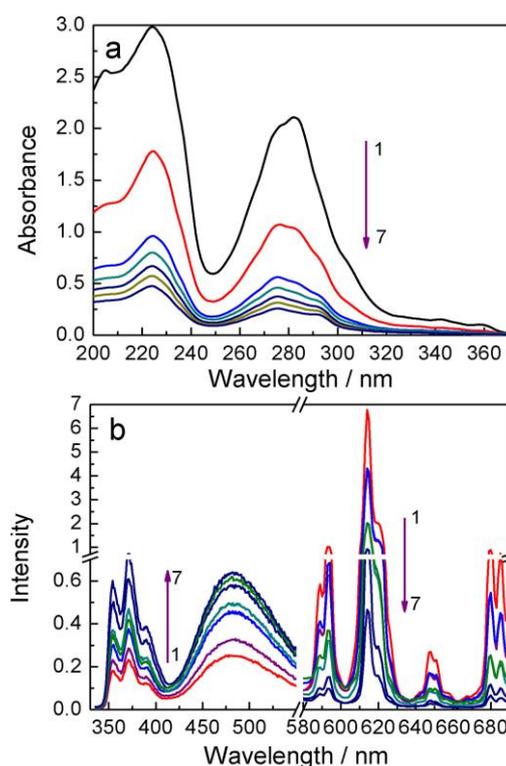


Рисунок 21. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) комплекса $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$ в CH_3CN при различных концентрациях. 1–7 - $[\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3] \times 10^5 = 8.4, 4.2, 2.10, 1.68, 1.24, 1.06, 0.79$ М соответственно. Возбуждение люминесценции на 266 нм.

Таким образом, эти данные показывают, что добавление комплекса $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ дает тот же эффект, что и протонирование лиганда L. В таком апротонном растворителе, как ацетонитрил, появление протонов может быть связано только с гидролизом воды в координационной сфере иона Eu^{3+} . Образование гидроксокомплексов $\text{Eu}(\text{OH})_n^{3-n}$ ранее изучалось в воде в присутствии 0,1 М NaClO_4 [64] или NaNO_3 [65]. Показано, что ион $\text{Eu}(\text{III})$ существует в гидратной форме до $\text{pH} \leq 5$, выше этого значения возрастает гидролиз иона $\text{Eu}(\text{III})$. В диапазоне pH от 5

до 10 сосуществуют формы $\text{Eu}(\text{OH})_2^{2+}$ и $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$. Нахождение гидратированного иона $\text{Eu}(\text{III})$ в среде апротонного полярного растворителя может привести к его гидролизу и последующему протонированию лиганда. Протонированная форма LH^+ , вероятно, не может координировать к ионам Eu^{3+} . Об этом свидетельствует отсутствие характерной для Eu^{3+} полосы люминесценции с максимумом на 615 нм. Иначе выглядит спектр поглощения и люминесценции в случае, когда растворяется твердый порошок комплекса $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$ высокой концентрации ($\geq 10^{-4}$ М) (рисунок 21). Видно, что спектр поглощения

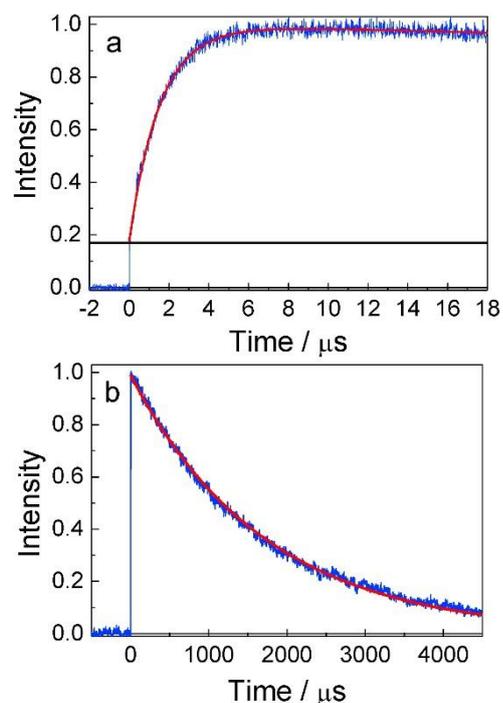


Рисунок 22. Кинетика возникновения (а) и затухание (б) люминесценции комплекса $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$ при 615 нм в CH_3CN . Возбуждение на 266 нм.

отличается от спектров свободного L-лиганда и его протонированной LH^+ -формы. Однако наличие полос люминесценции форм L и LH^+ даже при высоких концентрациях $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$ свидетельствует о частичной диссоциации комплекса. Снижение концентрации $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$ приводит к увеличению степени диссоциации, уменьшению интенсивности линий люминесценции Eu^{3+} и увеличению интенсивности полос люминесценции свободных форм L и LH^+ . На основании полученных данных удалось рассчитать квантовый выход люминесценции комплекса $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$ ($\varphi_f = 0,19$), а также ее время затухания - 1715 мкс (615 нм) (рисунок 22). Можно заметить, что $\sim 17\%$ люминесценции комплекса $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$ появляется во время лазерного импульса (начальный этап кинетики) и $\sim 83\%$ в процессе со временем 1,47 мкс. Такая микросекундная кинетика появления красной люминесценции может быть объяснена двумя механизмами. Во-первых, это медленный перенос энергии из триплетного состояния координированного L-лиганда в менее излучающее состояние ${}^5\text{D}_0$ (17500 см^{-1}) иона Eu^{3+} . Вторым объяснением является быстрый перенос энергии из триплетного состояния L-лиганда на уровень ${}^5\text{D}_1$ (19200 см^{-1}) с последующим медленным переходом ${}^5\text{D}_1 \rightarrow$

5D_0 . В этом случае начальные 17% быстрого появления люминесценции ионов Eu^{3+} могут быть связаны с быстрым переносом энергии из триплетного состояния лиганда на уровень 5D_0 .

При помощи лазерного импульсного фотолиза (возбуждение на длине волны 355 нм) определен механизм передачи энергии из триплетного состояния. В случае первого механизма можно наблюдать медленную микросекундную кинетику затухания Т-Т поглощения координированного L-лиганда со

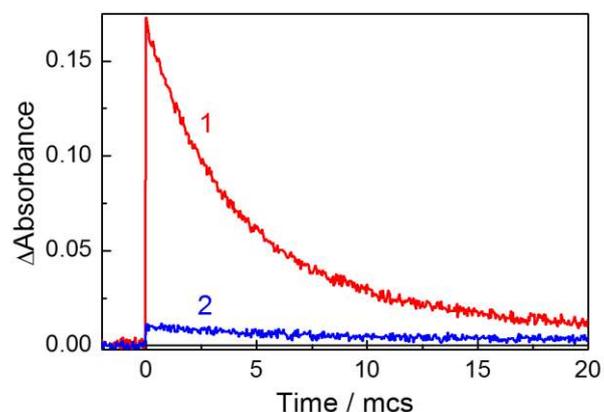


Рисунок 23. Кинетика Т-Т поглощения на 460 нм свободного лиганда L (1) и комплекса $EuL_2(NO_3)_3$ (2).

временем, близким к времени появления люминесценции Eu^{3+} . Если приготовить раствор с высокой концентрации комплекса $EuL_2(NO_3)_3$, диссоциация будет практически подавлена и большая часть возбуждающего излучения лазера поглотится координированным лигандом. На рисунок 23 показаны амплитуды и кинетика спада Т-Т поглощения на 460 нм свободного лиганда L и координированного лиганда L в комплексе $EuL_2(NO_3)_3$. Поглощение Т-Т для комплекса $EuL_2(NO_3)_3$ в 40 раз меньше и принадлежит, скорее всего, свободному лиганду L, концентрация которого остается низкой из-за слабой диссоциации комплекса. Таким образом, для координированных L-лигандов в комплексе $EuL_2(NO_3)_3$ Т-Т-поглощение в микросекундной области времени отсутствует. Эти эксперименты показывают, что передача энергии из триплетного состояния лиганда L происходит быстро в состояния 5D_1 (83%) и 5D_0 (17%) иона Eu^{3+} . Кинетика подъема красной люминесценции (рисунок 22б) в этом случае обусловлена последующим переходом $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$ ($\tau \sim 1,47$ мкс).

На рисунке 24 показано изменение спектров поглощения (а) и испускания (б) свободного лиганда L в ацетонитриле при добавлении к раствору комплекса $Tb(NO_3)_3 \times 6H_2O$. Как и в случае $Eu(NO_3)_3 \times 6H_2O$ (рисунок 21), появление $Tb(NO_3)_3 \times 6H_2O$ в растворе приводит к образованию протонированной формы LH^+ ,

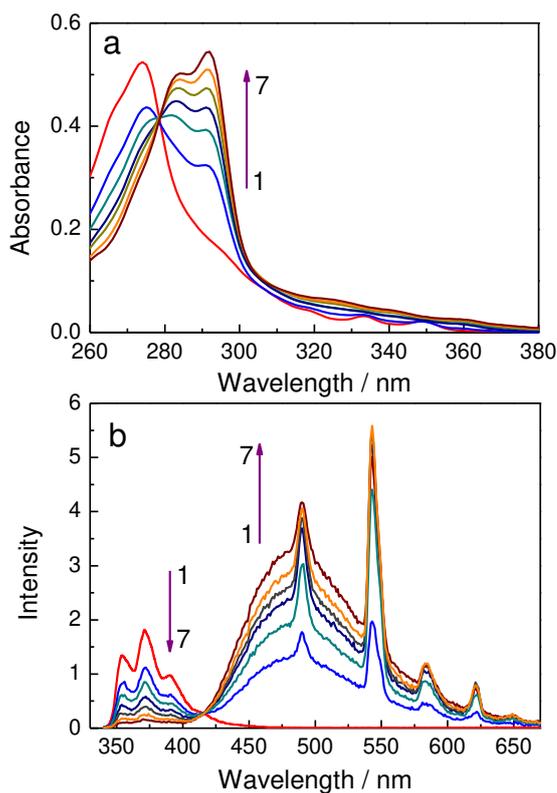


Рисунок 24. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) свободного лиганда L ($1,86 \cdot 10^{-5}$ M) при различной концентрации $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в ацетонитриле; 1-7 - концентрация $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ составляет 0, 0,84, 1,69, 2,53, 3,37, 5,06, $6,57 \times 10^{-5}$ M соответственно. Возбуждение люминесценции при 279 нм.

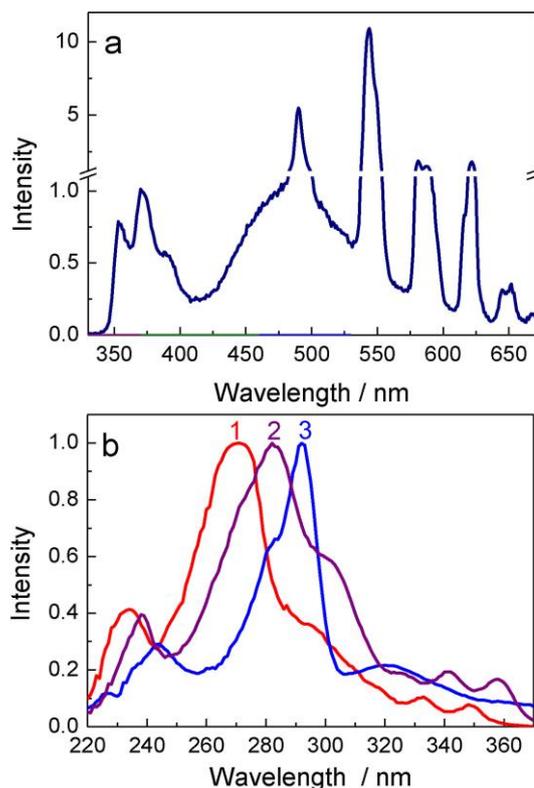


Рисунок 25. Спектры люминесценции (а) и возбуждения (б) $TbL_2(NO_3)_3$ ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M) в ацетонитриле ($l = 1$ мм). Вследствие частичной диссоциации в растворе присутствует протонированная форма LH^+ и комплекс $TbL_2(NO_3)_3$. (б) – 1–3 – спектры возбуждения при регистрации эмиссии при 372 нм(L), 470 нм (LH^+) и 544 нм ($TbL_2(NO_3)_3$) соответственно.

имеющей широкую полосу излучения с максимумом при 482 нм. Время затухания этой полосы, как и в случае системы $Eu(NO_3)_3 \times 6H_2O$, составляет 38,2 нс. Появление линий испускания (490, 544, 583, 622 нм) иона Tb^{3+} указывает на образование небольшого количества комплекса $TbL_2(NO_3)_3$.

Однако, если растворить твердый порошок комплекса $TbL_2(NO_3)_3$ и создать в 1 мм кювете высокую концентрацию ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M), интенсивность эмиссионных линий комплекса $TbL_2(NO_3)_3$ возрастает на порядок относительно интенсивности полос люминесценции формы LH^+ и L-лиганда (рисунок 25а). Это указывает на схожесть в характере поведения комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} при растворении: в зависимости от условий одновременно с самим комплексом в растворе могут присутствовать также L и LH^+ формы лиганда. Наличие этих частиц подтверждается спектрами возбуждения, которые представлены на рисунке 25б. Все спектры

возбуждения различны и соответствуют спектрам поглощения этих частиц. Время затухания люминесценции комплекса $TbL_2(NO_3)_3$ составляет 162 мкс. Согласно литературным данным для различных комплексов тербия(III) варьируется в пределах 0.1–1.5 мс [66–68].

Выводы и практические результаты подготовленной НКР

1. При помощи оптической спектроскопии и лазерного импульсного фотолиза установлен механизм фотохимических превращений ксантогенатного комплекса $Ni(xan)_2$ в CCl_4 . Продемонстрировано, что первичным фотохимическим процессом является перенос электрона от возбужденного комплекса к молекуле CCl_4 , что приводит к формированию первичного интермедиата $ClNi(xan)(xan^{\bullet})$, наблюдаемого в первый момент при наносекундном лазерном импульсном фотолизе. Эта частица исчезает за несколько микросекунд в реакции с исходным комплексом $Ni(xan)_2$ с образованием димера. Рекомбинация димеров приводит к формированию конечных продуктов – ксантогендисульфида $(xan)_2$ и хлорида никеля (II).
2. Установлен механизм фотоиндуцированных превращений новой фотохромной системы $Ni(xan)_2 + (xan)_2$ в CH_3CN и ее фотодеградации. Начало фотохромного процесса определяется диссоциацией дисульфида на радикалы $(^{\bullet}xan)$, которые при координации к комплексу никеля (II) образуют интермедиаты $(^{\bullet}xan)Ni(xan)_2$. Радикальный комплекс участвует в двух конкурирующих процессах: диссоциации с выходом радикала $(^{\bullet}xan)$ из координационной сферы иона $Ni(II)$, либо в бимолекулярной реакции с образованием димера $(^{\bullet}xan)Ni(xan)_2Ni(xan)_2(^{\bullet}xan)$. Окончание процесса релаксации фотохромной системы определяется медленным распадом димера и рекомбинацией радикалов $(^{\bullet}xan)$ обратно в дисульфид, когда они находятся в свободном состоянии вне координационной сферы ионов никеля.
3. Определены фотофизические свойства нового фенантролин-ментольного лиганда L , его протонированной формы LH^+ , а также комплексов $EuL_2(NO_3)_3$ и $TbL_2(NO_3)_3$ в растворе ацетонитрила. Показано, что комплекс $EuL_2(NO_3)_3$ в растворе существует при высокой концентрации и обладает характерной полосой люминесценции ($\lambda = 615$ нм). При уменьшении концентрации $EuL_2(NO_3)_3$ комплекс

диссоциирует и в спектрах поглощения и люминесценции появляются полосы свободного лиганда L и протонированной формы LH^+ . Аналогичное поведение демонстрируют комплексы тербия(III).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Mikheylyis A.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P. Spectroscopy and kinetics of intermediates in photochemistry of xanthate Ni(II) complex in CCl₄ // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – на стадии публикации.
2. Mikheylyis A.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P. Processes in photochromic system containing xanthate (S₂COEt)₂ disulfide and xanthate Ni(S₂COEt)₂ complex // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2022. – 113899.
3. Plyusnin V.F., Mikheylyis A.V., Kupryakov A.S., Shubin A.A., Grivin V.P., Bryleva J.A., Larionov S.V. Photophysical processes for phenanthroline-menthol ligand and its Eu (III) and Tb (III) complexes in solution // Journal of Luminescence. – 2019. – 214. – 116548.

Список цитируемой литературы

1. Al-Shakban M. et al. The synthesis and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films from melt reactions using xanthate precursors // J. Mater. Sci. Springer US, 2017. Vol. 52, № 21. P. 12761–12771.
2. Buchmaier C. et al. Nickel sulfide thin films and nanocrystals synthesized from nickel xanthate precursors // J. Mater. Sci. 2017. Vol. 52, № 18. P. 10898–10914.
3. Vickers M.S. et al. Dithiocarbamate ligand stabilised gold nanoparticles // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16, № 2. P. 209–215.
4. Chen W. et al. Dithiocarbamate-protected ruthenium nanoparticles : Synthesis , spectroscopy , electrochemistry and STM studies // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 53. P. 1150–1156.
5. Zelmon D.E. et al. Investigation of transition metal-xanthate complexes for nonlinear optical applications // Mater. Res. Soc. Symp. - Proc. 1998. Vol. 519. P. 395–400.
6. Kariper I.A., Özpozan T. Optical and electrical properties of nickel xanthate thin films // Bull. Mater. Sci. 2014. Vol. 37, № 3. P. 553–561.
7. Ivanov Y. V et al. Photochromic transformations in solutions of thiuram disulfide and dithiocarbamate Ni (II) complex in acetonitrile // J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier, 1998. Vol. 119, № 1. P. 33–38.
8. Vorobyev D.Y. et al. Photochromic transformations in solutions of 8, 8' -diquinolyl disulfide and di (mercaptoquinolinato) nickel (II). 2005. Vol. 54, № 10. P. 2364–2373.
9. Regulacio M.D. et al. Luminescence of Ln(III) dithiocarbamate complexes (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) // Inorg. Chem. 2008. Vol. 47, № 5. P. 1512–1523.
10. Utochnikova V. V. Lanthanide complexes as OLED emitters // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. Elsevier, 2021. Vol. 59. P. 1–91.
11. Ahmed Z., Iftikhar K. Efficient layers of emitting ternary lanthanide complexes for fabricating red, green, and yellow OLEDs // Inorg. Chem. ACS Publications, 2015. Vol. 54, № 23. P. 11209–11225.
12. Scott G. Developments in the photo-oxidation and photo-stabilisation of polymers // Polym. Degrad. Stab. 1985. Vol. 10, № 2. P. 97–125.
13. Rabek J.F. Photostabilization of Polymers: Principles and Application. Springer Science & Business Media, 2012.

14. Rao H. et al. Photocatalytic hydrogen evolution from a cobalt/nickel complex with dithiolene ligands under irradiation with visible light // *Catal. Sci. Technol.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 4. P. 2332–2339.
15. Kolomeets A. V., Plyusnin V.F., Grivin V.P. Photochromic processes in solutions of di(mercaptoquinolinato)nickel(II) and perfluoro-2,2'-dinaphthyl disulfide // *High Energy Chem.* 2012. Vol. 46, № 3. P. 194–199.
16. Shibahara T. et al. Photochromism of dinuclear molybdenum complexes with disulfur and ethylene-1, 2-dithiolate ligands // *Chem. Lett.* The Chemical Society of Japan, 1997. Vol. 26, № 5. P. 445–446.
17. Monsour C.G. et al. Singlet Oxygen Generation, Quenching and Reactivity with Metal Thiolates // *Photochem. Photobiol.* Wiley Online Library, 2021. Vol. 97, № 6. P. 1219–1240.
18. Ma D., Li X., Huo R. A high-efficiency white light-emitting lanthanide–organic framework assembled from 4, 4'-oxybis (benzoic acid), 1, 10-phenanthroline and oxalate // *J. Mater. Chem. C.* Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 2, № 43. P. 9073–9076.
19. Kang J.-G. et al. Crystal structures and luminescence properties of [Eu (ODA)·(phen)·4H₂O]⁺, [Tb (ODA)·(phen)· 4H₂O]⁺ and [Tb (ODA) 3] 3-(ODA: oxydiacetate, phen: 1, 10-phenanthroline) // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier, 2005. Vol. 174, № 1. P. 28–37.
20. Gusev A.N. et al. Synthesis, structure and luminescence studies of Eu (III), Tb (III), Sm (III), Dy (III) cationic complexes with acetylacetone and bis (5-(pyridine-2-yl)-1, 2, 4-triazol-3-yl) propane // *Inorganica Chim. Acta.* Elsevier, 2013. Vol. 406. P. 279–284.
21. Kachi-Terajima C. et al. Luminescence tuning of imidazole-based lanthanide (iii) complexes [Ln= Sm, Eu, Gd, Tb, Dy] // *Dalt. Trans.* Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 40, № 10. P. 2249–2256.
22. Stegge J.M., Woessner S.M., Hoggard P.E. The solvent-initiated photochemistry of tris(N,N-diethyldithiocarbamato)iron(III) // *Inorg. Chim. Acta.* 1996. Vol. 250, № 1–2. P. 385.
23. Jeliaskova B.G., Sarova G.C. Charge-transfer photochemistry of the ternary complex (dithiocarbamato , dithiophosphato) copper (II) // *Polyhedron.* 1997. Vol. 16, № 23. P. 3967–3975.
24. Plyusnin V.F., Grivin V.P., Larionov S. V. Photochemistry of Fe (III), Fe (IV), Ru (III), Mo (VI), and Ni (IV) dithiocarbamate complexes // *Coord. Chem. Rev.* Elsevier, 1997. Vol. 159. P. 121–133.
25. Miessler G.L., Zoebisch E., Pignolet L.H. Photochemistry of Dithiocarbamato Complexes. 2. Photolysis of Iron(III) and Iron(IV) Complexes // *Inorg. Chem.* 1978. Vol. 17, № 12. P. 3636–3644.
26. Miessler G.L. et al. Photochemistry of Dithiocarbamato Complexes. 1. Photolysis in Chlorine-Containing Solvents // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15, № 8. P. 1982–1985.
27. Jeliaskova B.G., Yordanov N.D. Charge transfer photochemistry of bis(diethyldithiocarbamato)copper(II) and bis(diisopropyldithiophosphato)copper(II) complexes // *Inorganica Chim. Acta.* 1993. Vol. 203, № 2. P. 201–204.
28. Sarova G.H., Jeliaskova B.G. Effect of solvent and remote ligand substituents on the photochemical behaviour of copper (II) dithiocarbamates and dithiophosphates. 2001. № 3. P. 388–394.
29. Plyusnin V.F. et al. Photochemistry of dithiocarbamate Cu(II) complex in CCl₄ // *J. Phys. Chem. A.* 2011. Vol. 115, № 10. P. 1763–1773.
30. Solovyev A.I. et al. Photochemistry of Dithiocarbamate Cu (S₂CNEt₂)₂ Complex in CHCl₃. Transient Species and TD-DFT Calculations // *J. Phys. Chem. A.* ACS Publications, 2016. Vol. 120, № 40. P. 7873–7880.
31. Solovyev A.I. et al. Photochemistry of dithiophosphinate Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ complex in CCl₄. Transient species and TD-DFT calculations // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier, 2019. Vol. 381, № December 2018. P. 111857.
32. Vorobyev D.Y. et al. Photochromic reactions of reversible coordination of perfluorothionaphthyl radical with flat Ni(II) dithiolate complexes // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2002. Vol. 149,

- № 1–3. P. 101–109.
33. Muller G. et al. First diastereoselective formation of lanthanide triple helical complexes with a terdentate chiral C₂ symmetric ligand // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2002. № 14. P. 1522–1523.
 34. Liu J. et al. Solvent-induced single-crystal-to-single-crystal transformation in multifunctional chiral dysprosium (III) compounds // *Inorg. Chem. ACS Publications*, 2012. Vol. 51, № 16. P. 8649–8651.
 35. Pan Z. et al. Crystal Structure, Spectroscopy and Crystal Field Analysis of Substituted 1,10-Phenanthroline–Europium Complexes // *Eur. J. Inorg. Chem. John Wiley & Sons, Ltd*, 2011. Vol. 2011, № 5. P. 637–646.
 36. Puntus L.N., Zolin V.F. Modeling of Eu³⁺ energy levels in complexes with 1, 10-phenanthroline derivatives // *Russ. J. Coord. Chem. Springer*, 2003. Vol. 29, № 8. P. 574–581.
 37. Trávníček Z., Pastorek R., Marek J. The Structure of Bis (isopropylxanthato) nickel (II) // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun. Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, vvi*, 1994. Vol. 59, № 3. P. 616–619.
 38. Prsyazhnyuk A.I., Bel'sky V.K., Kolchinsky E. V. Crystal and molecular structure of n-buthylxanthatonickel (II) // *Russ. J. Coord. Chem.* 1987. Vol. 13. P. 977–978.
 39. Isci H., Dag O., Mason W.R. Electronic structure and spectra for square complexes containing sulfur-donor ligands: M (dto) 2⁺ (M= platinum (II), palladium (II); dto= 3, 6-dithiaoctane), M (SCN) 4⁻ (M= Pt (II), Pd (II)), and M (Et-Xan) 2 (M= Pt (II), Pd (II), nickel (II); Et-Xan= C₂ // *Inorg. Chem. ACS Publications*, 1993. Vol. 32, № 18. P. 3909–3914.
 40. Plyusnin V.F. et al. Photophysics of bis(ethylxanthato)nickel(II) [Ni(EtOCS₂)₂] complex studied by femtosecond pump-probe spectroscopy // *J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 251. P. 57–62.
 41. Carlin R.L., Losee D.B. Base Adducts of Nickel Dithiophosphate // *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9, № 9. P. 2087–2092.
 42. Weast R.C. Handbook of chemistry and physics. CRC press, 1969. Vol. 50. 154–157 p.
 43. Vogler A., Kunkely H. Photooxidation of 1, 2-dithiolene complexes of nickel, palladium, and platinum in chloroform // *Inorg. Chem.* 1982. № 17. P. 1172–1175.
 44. Klassen N. V., Ross C.K. Pulse radiolysis of alkane/CCl₄ glasses and liquids // *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91, № 13. P. 3668–3672.
 45. Wang C.R. et al. Resonant dissociative electron transfer of the presolvated electron to CCl₄ in liquid: Direct observation and lifetime of the CCl₄^{*}- transition state // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128, № 4. P. 12–16.
 46. Cooper R. et al. The reactions of the halomethyl radicals CCl₃ and CF₃ with oxygen // *Radiat. Phys. Chem.* 1979. Vol. 16. P. 169–174.
 47. Plyusnin V.F. et al. Optical spectroscopy of perfluorothiophenyl, perfluorothionaphthyl, xanthate and dithiophosphinate radicals // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 325, № 1–3. P. 153–162.
 48. Emmenegger F.P. A 1,10-Phenanthroline Adduct Complex of Bis(N,N-diethyldithiocarbamate)nickel(II) // *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28, № 11. P. 2210–2214.
 49. Lei W. et al. Synthesis, crystal structure, and properties of the adduct of bis(O,O'-diisopropyl dithiophosphato)nickel(II) with pyridine [Ni(i-Pr₂dtp)₂(py)₂] // *J. Chem. Crystallogr.* 2004. Vol. 34, № 6. P. 387–391.
 50. Ang L.T. et al. Thermodynamic data for addition of bases to low-spin planar nickel(II) complexes with four sulphur-donor atoms // *Aust. J. Chem.* 1975. Vol. 28, № 5. P. 1005–1010.
 51. Watanabe Yasunap. The crystal structure of diethyldixanthogen // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. International Union of Crystallography*, 1971. Vol. 27, № 3. P. 644–649.
 52. Juncal L.C. et al. Structural, spectroscopic and theoretical studies on dixanthogens: (ROC(S)S)₂, with R = n-propyl and isopropyl // *New J. Chem.* 2014. Vol. 38, № 8. P. 3708–3716.
 53. Hermann A., Wing R.M. Synthesis, stereochemistry, and mechanism of formation of mixed bis (dithiolato) nickel dimers // *Inorg. Chem. ACS Publications*, 1972. Vol. 11, № 6. P. 1415–1420.

54. Cola L. Absorption and luminescence properties of 1, 10-phenanthroline, 2, 9-diphenyl-1, 10-phenanthroline, 2, 9-dianisyl-1, 10-phenanthroline and their protonated forms in dichloromethane solution // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Royal Society of Chemistry*, 1992. Vol. 88, № 4. P. 553–556.
55. Quici S. et al. Highly luminescent Eu³⁺ and Tb³⁺ macrocyclic complexes bearing an appended phenanthroline chromophore // *Inorg. Chem. ACS Publications*, 2002. Vol. 41, № 10. P. 2777–2784.
56. Klink S.I. et al. Synergistic complexation of Eu³⁺ by a polydentate ligand and a bidentate antenna to obtain ternary complexes with high luminescence quantum yields // *J. Phys. Chem. A. ACS Publications*, 2002. Vol. 106, № 15. P. 3681–3689.
57. Listorti A. et al. 1, 10-phenanthrolines with tunable luminescence upon protonation: A spectroscopic and computational study // *J. Phys. Chem. A. ACS Publications*, 2007. Vol. 111, № 32. P. 7707–7718.
58. Henry M.S., Hoffman M.Z. Photophysics and photochemistry of aromatic nitrogen heterocycles. Fluorescence from 2, 2'-bipyridine and 1, 10-phenanthroline // *J. Phys. Chem. ACS Publications*, 1979. Vol. 83, № 5. P. 618–625.
59. Kupryakov A.S. et al. Interligand electron transfer as a reason of very weak red luminescence of Eu ((i-Bu) 2PS2) 3Phen and Eu (C₄H₈NCS₂) 3Phen complexes // *J. Lumin. Elsevier*, 2016. Vol. 176. P. 130–135.
60. West M.A. et al. Absorption and emission spectra and triplet decay of some aromatic and N-heterocyclic compounds in polymethylmethacrylate // *Trans. Faraday Soc. Royal Society of Chemistry*, 1970. Vol. 66. P. 2135–2147.
61. Craig D.P., Ross I.G. The triplet–triplet absorption spectra of some aromatic hydrocarbons and related substances // *J. Chem. Soc. Royal Society of Chemistry*, 1954. P. 1589–1606.
62. Carmichael I., Hug G.L. Spectroscopy and intramolecular photophysics of triplet states // *CRC Handb. Org. Photochem. CRC Press: Boca Raton, FL*, 1989. Vol. 1. P. 369–403.
63. Compton R.H., Grattan K.T. V, Morrow T. Extinction coefficients and quantum yields for triplet—triplet absorption using laser flash photolysis // *J. Photochem. Elsevier*, 1980. Vol. 14, № 1. P. 61–66.
64. Taha M., Khan I., Coutinho J.A.P. Complexation and molecular modeling studies of europium (III)–gallic acid–amino acid complexes // *J. Inorg. Biochem. Elsevier*, 2016. Vol. 157. P. 25–33.
65. Bradbury M.H., Baeyens B. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation // *Geochim. Cosmochim. Acta. Elsevier*, 2002. Vol. 66, № 13. P. 2325–2334.
66. Xu S. et al. Synthesis, structures and luminescence properties of nine lanthanide complexes with triphenylphosphine oxide and phenanthroline // *Polyhedron. Elsevier*, 2015. Vol. 85. P. 69–75.
67. Samanta S.K., Ghorai S.K., Ghosh S. Efficient “antenna effect” in the complex of (+) catechin and Tb (III) lodged inside the nano-cavity of β -cyclodextrin // *J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier*, 2013. Vol. 252. P. 145–151.
68. Zhuravlev K.P. et al. Europium and terbium ortho-, meta-, and para-methoxybenzoates: Structural peculiarities, luminescence, and energy transfer // *J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier*, 2011. Vol. 219, № 1. P. 139–147.