

На правах рукописи

МИХЕЙЛИС Александр Викторович

ФОТОХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ
НИКЕЛЯ(II) С ДИТИОФОСФИНАТНЫМИ И
КСАНТОГЕНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

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

**Научный
руководитель**

Плюснин Виктор Федорович

доктор химических наук, профессор, зав. лаб. фотохимии
ИХКГ СО РАН

**Официальные
оппоненты**

Козлова Екатерина Александровна

доктор химических наук, профессор РАН, в.н.с. Отдела гетерогенного катализа, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», г. Новосибирск

Лукова Галина Викторовна

доктор химических наук, в.н.с. Лаборатории органической и супрамолекулярной химии, Отдел нанофотоники, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральным исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

**Ведущая
организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

Защита диссертации состоится “28” июня 2023 года в 15 - 00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан “ ___ ” _____ 2023 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Сегодня известно большое количество комплексов ионов переходных металлов с уникальными магнитными, электрическими, каталитическими, фотохимическими и люминесцентными свойствами. Благодаря этому многие из этих соединений нашли применение в различных отраслях науки и техники: в химии и химической технологии, медицине, биологии, сельском хозяйстве. Особое внимание в последнее время уделяется исследованию фотохимических и фотофизических свойств координационных соединений, в том числе и с ионами переходных металлов. Систематическое изучение фотохимии данных комплексов началось примерно со второй половины XX века и в настоящее время эта область продолжает активно развиваться. Отражением огромных успехов, достигнутых здесь за последние несколько десятилетий, являются широко признанные труды В. Бальзани, Я. Сикоры, Д. Раундхилла и др. Эти работы стали основополагающими для современных исследователей и до сих пор не теряют своей актуальности. В совокупности с передовым опытом изучения фотохимии координационных соединений данные исследования показывают, что особое внимание при установлении механизмов фотопроцессов должно уделяться определению природы возбужденных состояний молекул, первичных интермедиатов, а также реакций с их участием.

Спектр координационных соединений переходных металлов, входящих в круг интересов фотохимиков, в настоящее время весьма велик. К примеру, одним из широко изучаемых классов на сегодняшний момент являются комплексы металлов с дитиолатными лигандами (например, дитиокарбаматными, ксантогенатными, дитиофосфинатными). В большей степени интерес к координационным соединениям данного типа определяется широтой области практического применения их фотохимических и фотофизических свойств. Например, было показано, что дитиолатные комплексы могут выступать в качестве компонентов для создания оптических и фотохромных материалов, фотоэлементов и OLED устройств, выполнять роль фотостабилизаторов и протекторов излучения в полимерах. Также считается, что данные соединения являются перспективными для создания на их основе различных фотокатализаторов и сенсibilизаторов. Тем не менее, несмотря на большое количество работ по фотохимии дитиолатных комплексов, механизмы фотореакций с их участием остаются не до конца изученными. Большинство исследований фотохимических процессов проведено лишь с использованием стационарного фотолиза или ЭПР, что не позволяет достоверно установить

природу промежуточных частиц и каналы их исчезновения. Использование современных времяразрешенных методов исследования (например, фемтосекундной спектроскопии, лазерного импульсного фотолиза) способно решить эту проблему. Таким образом, на текущий момент весьма актуальным является исследование первичных быстропротекающих фотопроцессов с участием дитиолатных комплексов. По этой причине данное диссертационное исследование призвано затронуть некоторые проблемные области в фотохимии этих соединений. Конкретно, в работе рассматриваются вопросы, касающиеся механизмов реакций фототрансформации дитиолатных комплексов в галогенированных растворителях, а также обратимого присоединения к данным соединениям серосодержащих радикалов.

Касательно первого вопроса известно, что ключевым моментом в фотохимии дитиолатных комплексов в галогенуглеводородах является перенос электрона с возбужденного комплекса на молекулы растворителя. Здесь нужно сказать, что интерес к фотоиндуцированным процессам с переносом заряда в последнее время все более нарастает и связан прежде всего с активным поиском эффективных фотокатализаторов и сенсбилизаторов. Так, например, в литературе существует целый ряд работ по исследованию эффективности фотокаталитического разложения воды при участии дитиолатных комплексов. Также считается, что фотоактивность этих соединений может быть использована и в других процессах, как например, для восстановления диоксида углерода или синтеза новых координационных соединений. В этой связи исследование механизмов протекания фотопроцессов с переносом заряда для дитиолатных комплексов является актуальной задачей.

Второй рассматриваемый в диссертации вопрос, касающийся обратимой координации серосодержащих радикалов к дитиолатным комплексам, интересен прежде всего наблюдаемыми в этих реакциях фотохромными эффектами. Получение новых фотохромных систем и исследование механизмов их превращения также является актуальной задачей современной фотохимии. Область применения фотохромов на сегодняшний момент достаточно обширна, начиная красителей и сенсоров, вплоть до наноматериалов с фотопереключаемыми свойствами.

Степень разработанности темы исследования

Изучению фотохимии дитиолатных комплексов переходных металлов в присутствии галогенуглеводородов в литературе уделено достаточно много внимания. Среди первых работ в этой области стоит отметить исследования фотохимии дитиолатных комплексов железа и рутения Г. Мизлером и Л. Пиньоле, а также Д. Зинком. Результаты этих работ стали фундаментальной основой для дальнейших исследований в данной области. Так, например, в последующее время изучением

фотохимии дитиолатов меди активно занималась болгарская группа исследователей под руководством Б. Желязковой [1,2].

Однако вследствие того, что большинство работ по изучению фотохимии дитиолатных комплексов в галогенуглеводородах до недавнего времени выполнялись с применением лишь стационарных методов, механизмы протекания фотопроцессов для большинства соединений достоверно не установлены. К примеру, в литературе существует несколько версий предполагаемого механизма фотолиза дитиокарбаматных координационных соединений железа(III). В фотохимии комплексов меди долгое время предполагалось, что образование дисульфидов в качестве конечных продуктов фотолиза происходит при рекомбинации дитиолатных радикалов, образующихся в результате их выброса из координационной сферы возбужденного комплекса в объем растворителя.

Развитие времязрешенных методов оптической спектроскопии и их использование в более поздние периоды позволило детальнее исследовать фотохимию дитиолатных координационных соединений в галогенуглеводородах. Как оказалось, реальная картина наблюдаемых фотопроцессов в значительной степени отличается от представлений, существовавших до недавнего времени в литературе. Например, механизм фотолиза комплексов меди, предполагаемый вышеупомянутыми болгарскими коллегами, был полностью опровергнут в работе [3]. Было показано, что в первичных процессах с фотоиндуцированным переносом электрона зарождаются интермедиаты – радикальные комплексы, ранее еще не наблюдавшиеся в фотохимии этих соединений. Процессы исчезновения таких короткоживущих промежуточных частиц весьма разнообразны, зависят от множества факторов и зачастую сопряжены с возникновением более сложных интермедиатов. Таким образом, фотохимия дитиолатных координационных соединений оказалась существенно богаче и одновременно сложнее, чем предполагалось ранее.

Другим относительно новым направлением в фотохимии дитиолатных координационных соединений является исследование обратимой координации к этим комплексам различных серосодержащих радикалов. Большой интерес к этой области связан с возможностью разработки на данном принципе новых молекулярных систем, обладающих фотопереключаемыми свойствами. Идея создания таких молекулярных систем возникла при сопоставлении обнаруженных в литературе некоторых фактов о физико-химических особенностях дитиолатных координационных соединений. Например, хорошо известно, что данные комплексы способны обратимо присоединять различные азотсодержащие гетероциклические молекулы, такие как пиридин или фенантролин. Образующиеся в результате этих реакций аддукты являются

нестабильными и распадаются на исходные соединения при небольшом нагреве. Также отмечено, что процессы образования-распада аддуктов зачастую сопровождаются изменением спектральных свойств системы. На основании этих наблюдений было предположено, что таким же образом дитиолатные комплексы могут вести себя и в присутствии органических радикальных частиц, которые можно легко генерировать фотохимическим способом. Если органические радикалы будут исчезать в процессе рекомбинации в исходное соединение, а обратимая координация к комплексам окажется конкурентна с ней, такая молекулярная система также будет обладать фотохромными свойствами. Некоторые предпосылки о справедливости гипотезы обратимой координации радикалов уже были в литературе. Например, Ш. Кимура и А. Сугимори сообщали [4,5], что комплексы переходных металлов достаточно эффективно стабилизируют некоторые кислород- и сероцентрированные радикалы.

Впервые эффект фотохромизма, в основе механизма которого лежат процессы обратимой координации свободных радикальных частиц к дитиолатным комплексам, был продемонстрирован для системы, содержащей дитиокарбамат никеля(II) и тиурамдисульфид ($\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2 + (\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$) [6]. Показано, что S-радикалы, генерируемые при фотодиссоциации дисульфида, могут обратимо внедряться в координационную сферу молекул дитиолатных комплексов Ni(II) с образованием короткоживущих промежуточных частиц (радикальных комплексов), интенсивно поглощающих свет в видимой области. С течением времени эти интермедиаты за счет диссоциации трансформируются в исходные соединения, что приводит к возврату системы в исходное состояние. В последующие периоды времени было опубликовано еще несколько работ по исследованию подобных систем типа «дитиолатный комплекс + дисульфид» [7,8]. Интересно, что механизмы наблюдаемых процессов в этих случаях оказались несколько сложнее. Выяснилось, что первичные радикальные комплексы помимо диссоциации на S-радикалы и молекулы исходного комплекса способны вступать и в другие реакции с образованием более сложных частиц. При этом для различных комбинаций «дитиолатный комплекс + дисульфид» механизмы релаксации (возврата в исходное состояние) фотохромной системы оказались отличными друг от друга. В этой связи для поиска закономерностей протекания таких реакций существенный интерес вызывает дальнейшее их исследование.

Цели работы

Целью данной работы является развитие представлений о механизмах фотохимических процессов с участием комплексов ионов переходных металлов с дитиолатными лигандами, а именно о реакциях

фотоиндуцированного переноса электрона в галогенированных растворителях и реакциях обратимого присоединения серосодержащих радикалов. В ходе работы были поставлены следующие задачи:

1. Определение квантовых выходов фотолиза $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ в CCl_4 и идентификация конечных продуктов.
2. Определение природы, оптических и кинетических параметров интермедиатов в фотохимии дитиолатных комплексов в галогенуглеводородах
3. Определение механизмов протекания быстрых фотопроцессов для комплексов $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ в CCl_4 .
4. Определение механизма фотохромных превращений для системы $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 + (\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CH_3CN и процессов, определяющих ее фотодеградацию.

Научная новизна

С использованием многостороннего подхода к исследованию быстропротекающих процессов, наблюдаемых при фотолизе дитиолатных комплексов в галогенированных растворителях, впервые удалось определить механизмы фотоиндуцированных реакций для комплексов $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ в CCl_4 , начиная с момента зарождения первичных интермедиатов до образования конечных продуктов. В работе сообщаются ранее не установленные данные о реакционной способности, оптических и кинетических характеристиках интермедиатов, а также их предполагаемой структуре.

Также в работе обнаружены и впервые продемонстрированы фотохромные свойства растворов, содержащих комплекс $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и диксантогендисульфид $(\text{S}_2\text{COEt})_2$. Методом лазерного импульсного фотолиза подробно изучены механизм протекания фотохимических превращений под действием света, а также обратные темновые процессы для данной системы.

Теоретическая и практическая значимость

Проведенные в диссертации исследования первичных фотопроцессов с участием дитиолатных координационных соединений вносят значительный фундаментальный вклад в исследование фотохимии этих соединений, а также представляют большую практическую значимость. Полученные данные о механизмах протекания фотопроцессов для комплексов $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ в CCl_4 могут быть в дальнейшем использованы для установления общих закономерностей протекания фотохимических реакций с участием дитиолатных комплексов в галогенированных растворителях. Также можно предположить, что интермедиаты, возникающие в результате фототрансформации этих соединений, образуются и в некоторых других процессах (каталитических, химических). Таким образом полученные представления об природе и

реакционной способности промежуточных частиц, наблюдаемых в фотохимии $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ в CCl_4 , могут способствовать пониманию механизмов их протекания, а также открыть новые пути к синтезу других химических соединений.

Значимым практическим результатом диссертационной работы также является обнаружение и исследование свойств новой молекулярной фотохромной системы, представляющей собой растворы комплекса ксантогената никеля $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и диксантогендисульфида $(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в ацетонитриле. Исследование систем с фотопереключаемыми свойствами на сегодняшний момент является одним из бурно развивающихся направлений современной фотохимии. Такие материалы находят широкое применение для создания на их основе новых красителей, сенсоров, преобразователей световой энергии и оптических устройств.

Методология и методы исследования

Методологическая база диссертационного исследования выстроена исходя из идеи комплексного подхода к исследованию быстрых фотохимических процессов, протекающих с участием дитиолатных координационных соединений. Для определения природы начальных и конечных продуктов фотохимических реакций использованы методы оптической спектроскопии и тонкослойной жидкостной хроматографии. Исследование природы промежуточных частиц и определение констант скоростей реакций с их участием проведены при помощи лазерного импульсного фотолиза с регистрацией в широком временном диапазоне в сочетании с методами численного моделирования кинетических процессов. Дополнительно, обнаружение и идентификация первичных интермедиатов при фотолизе в замороженных матрицах ($T = 77 \text{ K}$) выполнено при помощи оптической спектроскопии. В совокупности, использованные методы и подходы позволяют достоверно определять механизмы протекания фотоиндуцированных процессов.

Положения, выносимые на защиту

1. Наблюдаемые зависимости квантовых выходов фотопревращения комплексов $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ от концентрации CCl_4 и длины волны возбуждающего излучения как средство доказательства механизма инициирования химических реакций процессом переноса электрона с фотовозбужденных молекул комплексов на акцептор CCl_4
2. Природа и оптические параметры интермедиатов, формирующихся в быстрых фотопроцессах с участием вышеперечисленных дитиолатных комплексов никеля(II) в CCl_4
3. Механизмы фототрансформации комплексов $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CCl_4 на основе анализа кинетических характеристик реакций и конечных продуктов фотолиза

4. Механизм фотохимических превращений новой фотохромной системы $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 + (\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CH_3CN и процессы, определяющие ее фотодеградацию.

Достоверность работы

Достоверность результатов и выводов обусловлена многосторонним подходом к проведенным исследованиям с использованием современного научного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных данных, непротиворечивостью уже имеющимся экспериментальным данным, а также согласием с квантово-химическими расчетами и численным моделированием. Достоверность положений, результатов и выводов данной работы подтверждают факты публикации в международных высокорейтинговых журналах с независимым рецензированием и неоднократной их апробации на конференциях различного уровня.

Апробация работы

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» (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» (Томск, Россия, 2022), X International Voevodsky Conference (Novosibirsk, Russia, 2022).

Личный вклад соискателя

Автором осуществлен поиск, систематизация и анализ литературных данных по тематике диссертации. Планирование, постановка экспериментов по стационарному и лазерному импульсному фотолизу, а также обработка и интерпретация полученных данных выполнены соискателем или при его непосредственном участии. Квантово-химические расчеты геометрии и оптических спектров выполнены А.И. Соловьевым и к.ф.-м.н. А.А. Шубиным, обработка и интерпретация результатов осуществлена при участии автора.

Структура и объём диссертации

Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 9 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, приложения и списка использованной литературы, включающего в себя 185 источников.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, теории скоростей химических реакций и экспериментальные методы исследования структуры и динамики химических превращений, в том числе в межзвездной среде» и п. 5 «...лазерно-индуцированная химия и фемтохимия; молекулярная спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения, химия одиночных молекул и кластеров; экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики» паспорта специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» для химической отрасли науки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описываются актуальность и разработанность темы исследования, формулируются цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, а также приводятся сведения о степени достоверности результатов исследований, апробации результатов и личном вкладе автора.

Первая глава посвящена литературному обзору и состоит из трех параграфов. В параграфе 1.1 рассмотрены строение и оптическая спектроскопия координационных соединений некоторых ионов металлов с дитиофосфинатными и ксантогенатными лигандами. Параграф 1.2 затрагивает фотохимические свойства дитиолатных координационных соединений ионов переходных металлов в галогенированных растворителях. Здесь подробно рассмотрены механизмы фото процессов для различных комплексов, предполагаемые в литературе, а также природа интермедиатов и их оптические и кинетические параметры. В параграфе 1.3 представлена основная информация о структуре, спектроскопии и реакционной способности аддуктов дитиолатных комплексов с азот-, кислород- и серосодержащими частицами. В частности, здесь обсуждаются свойства дитиолатных координационных соединений с гетероциклическими молекулами в качестве лигандов, а также радикальных комплексов, возникающих при обратимой координации органических радикалов. Кроме того, в параграфе представлены некоторые сведения об известных на данный момент фотохромных системах, работающих на принципе обратимого присоединения серосодержащих радикалов, и механизмах их фототрансформации.

Вторая глава посвящена подробному описанию используемых в работе экспериментальных методов. Описаны методы стационарного фотолиза в жидких растворах и замороженных при температуре 77 К

матрицах. Представлена подробная информация по источникам возбуждающего излучения и оптическим кюветам, используемым в стационарных и импульсных экспериментах. Описано устройство и принцип работы установки наносекундного лазерного импульсного фотолиза, используемой для регистрации возникающих в фотоиндуцированных реакциях короткоживущих интермедиатов и процессов их исчезновения. Также в данном разделе приведена информация, касающаяся используемых реактивов, техники приготовления растворов и некоторых особенностей в методиках проведения фотохимических экспериментов.

Полученный экспериментальный материал и обсуждение результатов представлены в главах с третьей по пятую.

В третьей главе представлены данные по фотохимии дитиофосфинатного комплекса никеля(II) $(\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2 = \text{Ni}(\text{dtpi})_2$, структура комплекса показана на рис. 1а) в растворах CCl_4 .

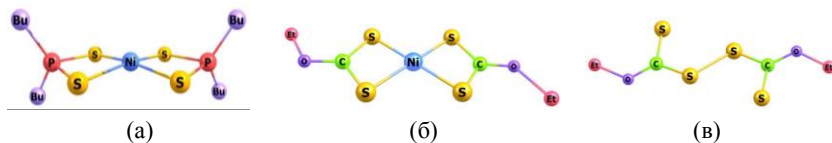


Рисунок 1 – Структуры дитиофосфината никеля(II) (а), ксантогената никеля(II) (б) и диксантогендисульфида (в)

Комплекс $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ не проявляет фотохимической активности в ацетонитриле, спиртах или бензоле, и начинает исчезать только в присутствии галогензамещенных углеводородов (например, CCl_4), являющихся хорошими акцепторами электрона. На рисунке 2 показано изменение оптического спектра поглощения при стационарном фотолизе $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ в ацетонитриле с добавлением небольшого количества тетрахлорметана (0.2 М). Спектр образующегося продукта фотолиза отнесен к поглощению дитиофосфинат-дисульфида $((\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2 \equiv (\text{dtpi})_2)$. Кроме того, замечено, что облучение концентрированных растворов $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ ($C \sim 10^{-3}$ М) в тетрахлорметане приводит к постепенному выпадению золотисто-серого осадка. Как было установлено, его формирование связано с образованием второго продукта фотолиза – хлорида никеля(II), не растворимого в CCl_4 .

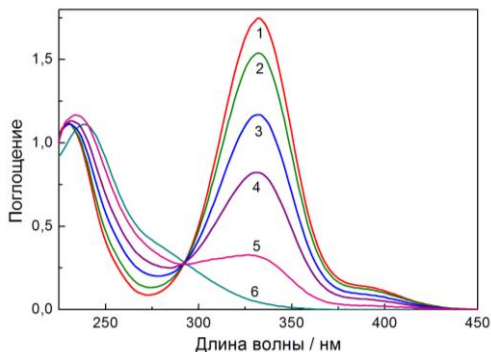


Рисунок 2 – Изменение оптического спектра поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ ($4.2 \cdot 10^{-3}$ М) в $\text{CH}_3\text{CN} + 0.2$ М CCl_4 при стационарном фотолизе в кювете 0.02 см. 1-5 – спектр после 0, 100, 300, 600 и 1200 импульсов эксимерного XeCl -лазера (308 нм), 6 – спектр дисульфида ($\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2$) ($4.2 \cdot 10^{-3}$ М).

Квантовый выход исчезновения $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ зависит как от длины волны возбуждающего излучения, так и от концентрации акцептора (рис. 3). Эти наблюдения позволили сделать предположение о протекании фотохимических процессов в результате фотовозбуждения комплекса с последующим переносом электрона. Поскольку время жизни возбужденного состояния $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ составляет около 3 пс [9], диффузия способна доставить акцептор электрона (в нашем случае молекулу CCl_4) к возбужденному комплексу с расстояния только около 2 Å. В этих условиях для обработки данных по квантовому выходу (рис. 3б) применена модель «черной сферы» Перрена, для которой модифицированная формула имеет вид

$$\varphi(C) = \varphi_\infty (1 - e^{-\Omega C}), \quad \Omega = \frac{4}{3} \pi R^3 N_0,$$

где C – концентрация CCl_4 , φ_∞ – квантовый выход при бесконечно большой концентрации акцептора, Ω – объем черной сферы внутри которой происходит перенос электрона, R – радиус черной сферы, N_0 – число Авогадро. На рис. 3б сплошной линией показан расчет по модифицированной формуле Перрена с $R = 4.4$ Å. Из этих данных следует, что фотохимическое превращение $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ реализуется в том случае, если молекула CCl_4 находится достаточно близко к комплексу, скорее всего в его первой координационной сфере над плоским координационным узлом NiS_4 .

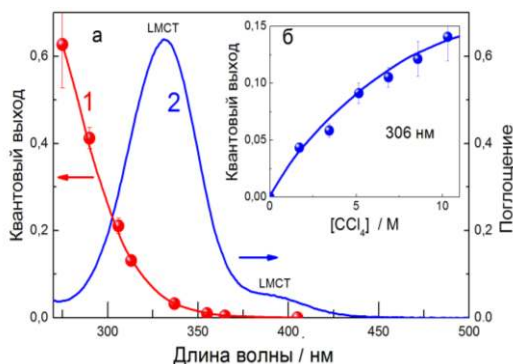
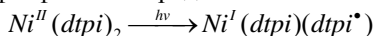
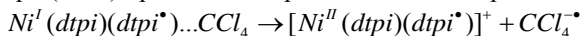


Рисунок 3 – Зависимости квантового выхода фотоллиза $Ni(dtpi)_2$ от длины волны облучения (а) и концентрации CCl_4 в ацетонитриле (б) при облучении на длине волны 306 нм. (а) 1 и 2 – квантовый выход и спектр $Ni(dtpi)_2$ соответственно.

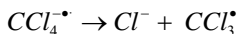
Регистрацию короткоживущих частиц и процессы их трансформации в продукты фотореакции исследованы при помощи наносекундного лазерного импульсного фотоллиза. Сразу после импульса лазера в спектре промежуточного поглощения наблюдается образование первичного интермедиата $Cl_{ax}Ni^{II}(dtpi)(dtpi^{\bullet})$ (рис. 4). На основании предыдущих исследований фотохимии подобных комплексов и имеющихся в литературе данных предположено, что его образование протекает по следующей схеме. В результате поглощения кванта света комплекс $Ni(dtpi)_2$ переходит в возбужденное состояние с формированием интермедиата первого поколения, содержащего координированный дитиофосфинатный радикал.



Быстрый перенос электрона с данной частицы на молекулу акцептора (CCl_4) приводит к образованию анион-радикала $CCl_4^{\bullet-}$



Из данных по радиационной химии и фемтосекундной спектроскопии известно, что анион-радикал $CCl_4^{\bullet-}$ примерно за 6 пс распадается на ион Cl^- и радикал CCl_3^{\bullet} . Заряженные частицы – ион Cl^- и комплекс $[Ni^{II}(dtpi)(dtpi^{\bullet})]^+$ в первый момент времени находятся в клетке неполярного растворителя и формируют наблюдаемую при импульсном фотоллизе частицу $Cl_{ax}Ni^{II}(dtpi)(dtpi^{\bullet})$ с дитиофосфинатным радикалом ($dtpi^{\bullet}$) и ионом хлора в аксиальном положении:



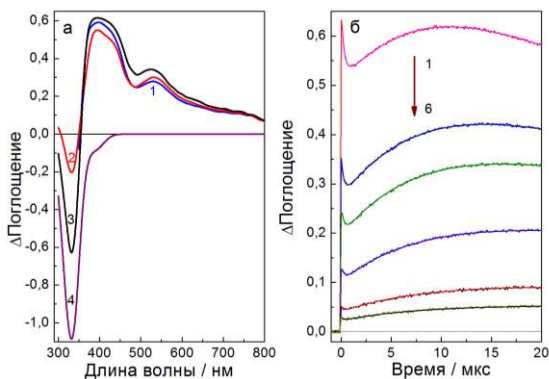
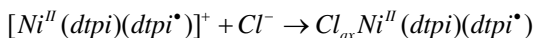
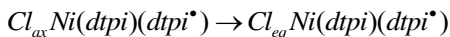


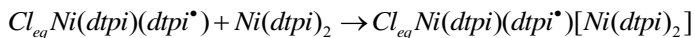
Рисунок 4 – Спектры и кинетики промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (308 нм) растворов $Ni(dtpi)_2$ ($2.8 \cdot 10^{-4}$ М) в CCl_4 , ($l = 1$ см). (а) 1-3 – спектры промежуточного поглощения спустя 0, 0,5, 10 мкс после импульса лазера, 4 – спектр, соответствующий количеству исчезнувшего после лазерного импульса комплекса $Ni(dtpi)_2$. (б) 1-6 – кинетики, зарегистрированные при интенсивности импульса лазера равной 0,6, 1,0, 2,4, 4,6, 7,6, 13 мДж соответственно. Сплошные линии – результат численного моделирования кинетических кривых методом Рунге-Кутты 4-го порядка.

Процессы, регистрируемые после образования первичной наблюдаемой частицы $Cl_{ax}Ni^{II}(dtpi)(dtpi^{\bullet})$, показали достаточно сложную картину фотохимических превращений, полностью завершающихся через несколько миллисекунд. Кинетика первичных процессов, протекающих в микросекундном временном диапазоне, содержит три хорошо отличимых участка, соответствующих росту и спаду промежуточного поглощения (рис. 4б). Первый участок наблюдается сразу после импульса лазера и соответствует снижению оптической плотности в течение 300 нс. За это время спектр промежуточного поглощения претерпевает небольшую деформацию, однако положение полос поглощения практически остается на месте. Затем поглощение начинает возрастать в следующие 20 мкс, проходит через максимум, после чего медленно угасает в миллисекундном диапазоне.

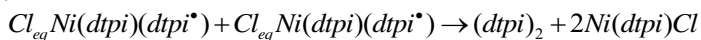
Первый быстрый участок описывается уравнением реакции первого порядка. Квантово-химические расчеты структуры и спектров предполагаемых интермедиатов позволили предположить, что данному процессу может соответствовать внутрисферная перегруппировка радикального комплекса



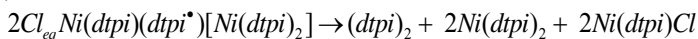
Проведенный анализ зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации комплекса и интенсивности импульса лазера для второго участка кинетической кривой (0.5 – 15 мкс) показал, что исчезновение $Cl_{eq}Ni^{II}(dtpi)(dtpi^{\bullet})$ происходит в двух конкурирующих процессах. Первый процесс определяется реакцией псевдопервого порядка, в которой интермедиаты взаимодействуют с начальным комплексом с образованием димера $Cl_{eq}Ni^{II}(dtpi)(dtpi^{\bullet})[Ni(dtpi)_2]$



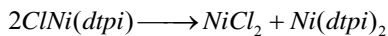
Второй процесс связан с рекомбинацией радикальных комплексов и приводит к продуктам фотолиза – дисульфиду $(dtpi)_2$ и комплексу $Ni(dtpi)Cl$.



Исчезновение димеров (третий участок кинетической кривой) наблюдается в миллисекундном временном диапазоне и связан с процессом рекомбинации находящихся в их координационной сфере радикалов. Продуктами этой реакции также являются дисульфид $(dtpi)_2$ и $Ni(dtpi)Cl$,



В результате медленно протекающего процесса обмена лигандами между молекулами $Ni(dtpi)Cl$ в концентрированных ($[Ni(dtpi)_2] \sim 10^{-3}$ М) облученных УФ светом растворах наблюдается образование серо-желтого осадка хлорида никеля(II).



Четвертая глава посвящена исследованию фотопроцессов, наблюдаемых для комплекса ксантогената никеля(II) $(Ni(S_2COEt)_2 = Ni(xan)_2)$, структура молекулы показана на рис. 1б) в растворах CCl_4 . Растворы $Ni(xan)_2$ при стационарном фотолизе проявляют фотохимические свойства, аналогичные обнаруженным для комплекса $Ni(dtpi)_2$. При стационарном фотолизе $Ni(xan)_2$ в CCl_4 (рис. 5) в качестве конечных продуктов обнаружен диксантогендисульфид $(xan)_2$ и $NiCl_2$. Квантовый выход исчезновения комплекса также зависит от длины волны возбуждающего излучения и концентрации CCl_4 . Расстояние между донором и акцептором ($R = 5.0$ А) для пары $[Ni(xan)_2]^* - CCl_4$ оказалось несколько больше в отличие от случая комплекса $Ni(dtpi)_2$. Такой эффект может быть связан со структурными особенностями молекул комплексов, а также несколько большим временем жизни возбужденного состояния молекул $Ni(xan)_2$ [9].

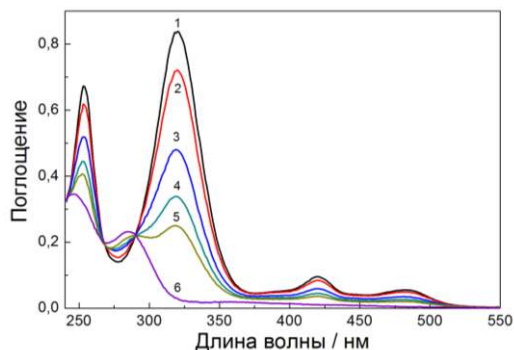
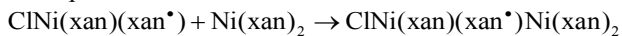


Рисунок 5 – Изменение оптического спектра поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($1.47 \cdot 10^{-3}$ М) в CCl_4 при стационарном фотолизе (Hg-лампа, 365 нм). Толщина кюветы 0.02 см. 1-5 – спектры после 0, 15, 60, 200, 400 мин облучения соответственно; 6 – спектр дисульфида $(\text{xan})_2$ ($1.47 \cdot 10^{-3}$ М).

Первичные быстрые процессы в фотохимии $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 описываются аналогичной схемой, как и для $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$. При наносекундном лазерном импульсном фотолизе сразу после импульса лазера здесь также наблюдается образование радикального комплекса с координированным ионом хлора $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)$ (рис. 6). Наблюдаемая константа скорости исчезновения данного интермедиата (участок кинетической кривой от 0 до 20 мкс) линейно зависит от концентрации исходного $\text{Ni}(\text{xan})_2$ и не зависит от интенсивности импульса лазера, что свидетельствует о наличии только реакции псевдопервого порядка. Предположительно данным процессом может быть образование димера в соответствии со следующим уравнением реакции:



Интересно отметить, что для $\text{Ni}(\text{xan})_2$ не наблюдается конкурирующей реакции рекомбинации радикальных комплексов. Это прежде всего может быть связано константой скорости образования димеров ($k_1 = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), являющейся на порядок больше, чем для аналогичной реакции с $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^*)$. Также в случае $\text{Ni}(\text{xan})_2$ не обнаружен и процесс внутрисферной перегруппировки $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)$. Вполне вероятно, что данная реакция протекает слишком быстро и наносекундного временного разрешения в импульсных экспериментах оказывается недостаточно для ее регистрации.

Исчезновение димеров $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)[\text{Ni}(\text{xan})_2]$ происходит в миллисекундном временном диапазоне. Наблюдаемая константа скорости данного процесса зависит только от интенсивности импульса лазера, что

указывает на наличие реакции второго порядка. Предположительно, такой реакцией может являться рекомбинация димеров:

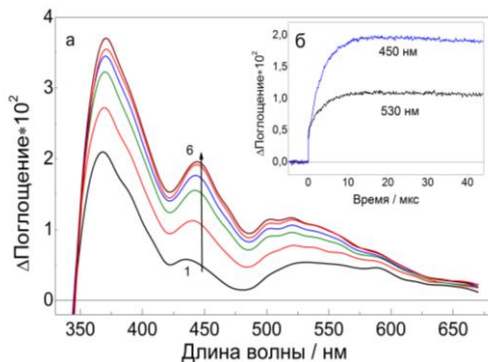
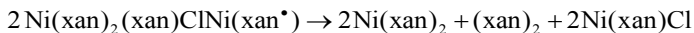


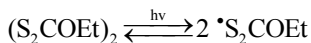
Рисунок 6 – (а) Изменение спектра промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 (XeCl-лазер 308 нм, $l = 1$ см). Спектры 1 – 6 спустя 0, 1.6, 3.9, 6.3, 13.3, 43.7 мкс после лазерного импульса соответственно. **(б)** – кинетика изменения промежуточного поглощения на 450 и 530 нм. Сплошные линии – результат численного моделирования кинетических кривых методом Рунге-Кутты 4-го порядка.



Данный процесс завершает фотохимическую трансформацию комплекса и приводит к образованию конечных продуктов – диксантогендисульфида $(\text{xan})_2$ и комплекса $\text{Ni}(\text{xan})\text{Cl}$.

В пятой главе представлены результаты по исследованию фотохимических свойств системы, представляющей собой растворы комплекса ксантогената никеля(II) $(\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 = \text{Ni}(\text{xan})_2)$ и диксантогендисульфида $((\text{S}_2\text{COEt})_2 = (\text{xan})_2)$, структура молекулы изображена на рис. 1в) в ацетонитриле.

Показано, что облучение световыми импульсами лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 266$ нм) растворов $\text{Ni}(\text{xan})_2 + (\text{xan})_2$ в CH_3CN приводит к краткосрочному обратимому изменению спектра поглощения системы. Лазерный импульсный фотолиз позволил исследовать фотохимические реакции и последующие процессы темновой релаксации (возврата в исходное состояние) для данной фотохромной системы. Установлено, что начало фотохимических превращений определяется фотодиссоциацией дисульфида $(\text{xan})_2$ на два радикала $(^*\text{S}_2\text{COEt})$. При лазерном импульсном фотолизе растворов $(\text{xan})_2$ в CH_3CN в спектре наблюдается широкая полоса поглощения этих частиц в видимой области ($\lambda_{\text{max}} = 640$ нм), которая затем быстро исчезает в результате обратной рекомбинации $(^*\text{S}_2\text{COEt})$ в дисульфид:



В растворах $Ni(xan)_2 + (xan)_2$ в первый момент времени также наблюдается полоса поглощения радикалов ($\cdot S_2COEt$), однако затем этот спектр быстро трансформируется в новый с максимумами на 370 и 450 нм (рис. 7). Наблюдаемая константа скорости данного процесса зависит только от концентрации исходного комплекса, что свидетельствует о наличии реакции псевдопервого порядка. Предполагено, что такому процессу может соответствовать обратимое присоединение к молекулам $Ni(xan)_2$ радикалов ($\cdot S_2COEt$) с образованием радикального комплекса $Ni(xan)_2(\cdot S_2COEt)$.

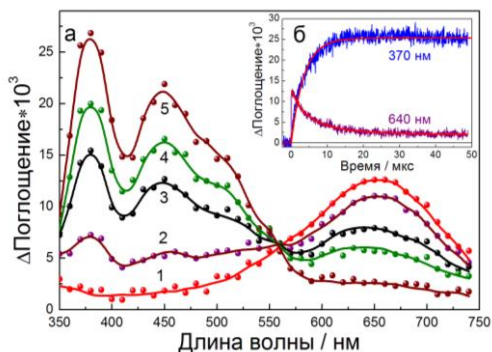
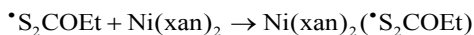
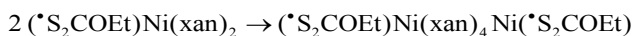
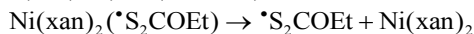


Рисунок 7 – Спектры (а) и кинетики (б) промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе ($\lambda_{ex} = 266$ нм) растворов, содержащих дисульфид $(xan)_2$ ($4 \cdot 10^{-5}$ М) и $Ni(xan)_2$ ($1.8 \cdot 10^{-5}$ М) в CH_3CN . (а) 1-5 – спектр через 0, 0.8, 2.2, 6. 22 мкс после импульса лазера соответственно. (б) – кинетики изменения промежуточного поглощения на 370 и 640 нм. Сплошная линия – результат численного моделирования кинетики методом Рунге-Кутты 4-го порядка.



Исчезновение $Ni(xan)_2(\cdot S_2COEt)$ происходит в миллисекундном временном диапазоне и определяется двумя конкурирующими процессами. Первый представляет собой реакцию диссоциации радикального комплекса с выходом ($\cdot S_2COEt$) из координационной сферы иона $Ni(II)$. Второй процесс обусловлен взаимодействием двух радикальных комплексов с образованием димера $(\cdot S_2COEt)Ni(xan)_4Ni(\cdot S_2COEt)$.



Сохранение формы спектров промежуточного поглощения во временном интервале от 20 мкс до сотен секунд, а также

мономолекулярный характер поведения кинетики с момента образования $(^*S_2COEt)Ni(xan)_4Ni(^*S_2COEt)$ до полного возврата фотохромной системы в исходное состояние (рис. 8) позволили предположить, что два радикала $(^*S_2COEt)$ в димере не связаны друг с другом и, также как в случае радикального комплекса $(^*S_2COEt)Ni(xan)_2$, способны выходить из координационной сферы ионов никеля(II) с постепенным распадом этой промежуточной частицы:

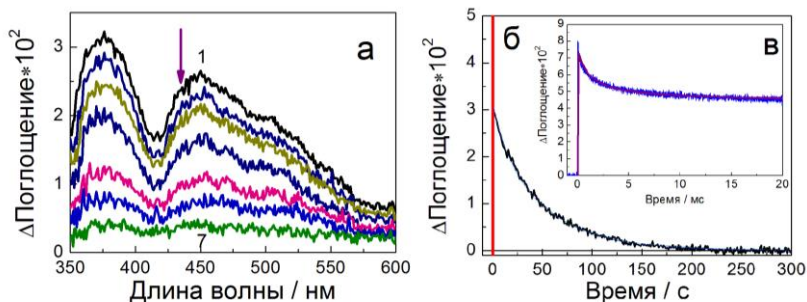
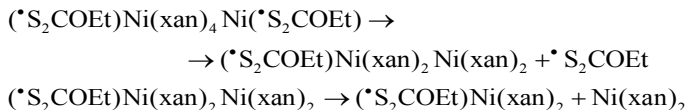


Рисунок 8 – Спектр (а) и кинетика (б) промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) растворов, содержащих $(xan)_2$ ($5.8 \cdot 10^{-5}$ М) и $Ni(xan)_2$ ($4.1 \cdot 10^{-5}$ М) в CH_3CN , кювета 1 см. (а) 1-7 – спектр поглощения через 1, 4, 6, 13, 44, 51 и 100 с после импульса лазера. (б) – кинетика промежуточного поглощения на 370 нм. (в) – та же кинетика с временной разверткой 20 мс. Сплошная кривая - результат численного моделирования кинетики на 370 нм.

Таким образом, завершение фотохромных процессов определяется рекомбинацией постепенно высвобождающихся ксантогенатных радикалов в дисульфид. Графическое представление предполагаемого механизма фотолиза продемонстрировано на рис. 9. Для проверки достоверности данной схемы выполнено численное моделирование кинетики методом Рунге–Кутты 4-го порядка во всем временном диапазоне, начиная с момента образования ксантогенатных радикалов при фотодиссоциации дисульфида и заканчивая полным возвратом фотохромной системы в исходное состояние. Полученные результаты численного моделирования оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Исследование процессов фотодеградации растворов, содержащих $Ni(xan)_2$ и $(xan)_2$, показало, что их устойчивость определяется

фотодиссоциацией основного участника процессов - (S_2COEt) радикала - до молекулы CS_2 . 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 фототрансформации.

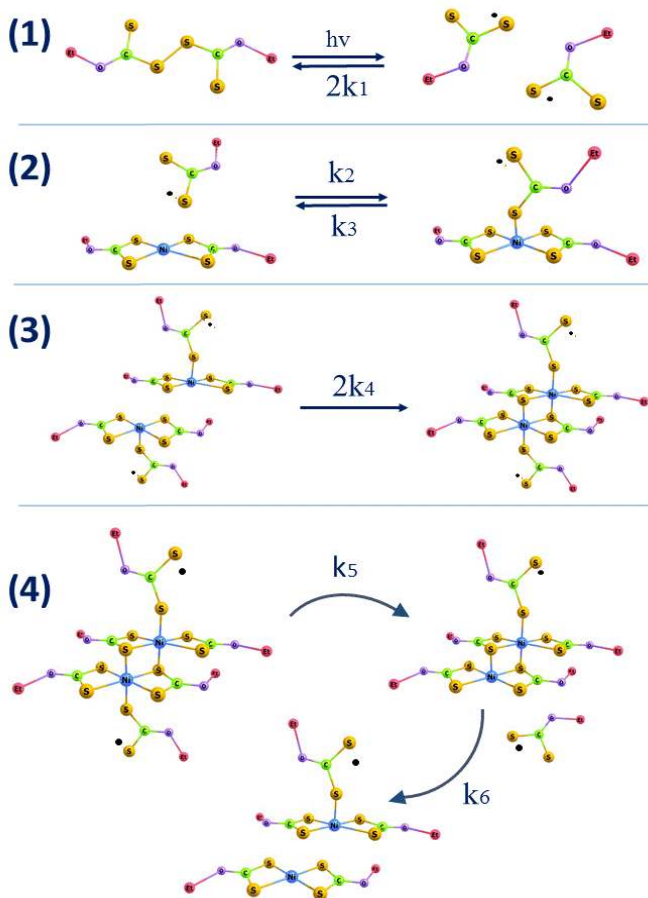


Рисунок 9 – Схема фотохимических процессов, наблюдаемых при лазерном импульсном фотолизе растворов, содержащих комплекс $Ni(S_2COEt)_2$ и дисульфид $(S_2COEt)_2$ в ацетонитриле. (1) – образование ксантогенатных радикалов и обратный процесс их рекомбинации в дисульфид; (2) – обратимая координация ксантогенатных радикалов к $Ni(S_2COEt)_2$; (3) – реакция димеризации радикальных комплексов; (4) – исчезновение димеров в результате медленного процесса диссоциации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что фотохимия дитиолатных комплексов никеля NiL_2 (где L – ксантогенатные (xan) = (S_2COEt) , либо дитиофосфинатные (dtpi) = $(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)$ лиганды) в CCl_4 определяется фотоиндуцированным процессом переноса электрона с молекулы комплекса в возбужденном состоянии на растворитель. Одним из свидетельств этого является наблюдаемая зависимость квантового выхода как от концентрации акцептора (CCl_4), так и от длины волны возбуждающего света.

2. Установлено, что по мере протекания быстрых процессов переноса электрона происходит формирование первичных интермедиатов – радикальных комплексов $\text{ClNi}(\text{L})(\text{L}^{\bullet})$ с координированным ионом хлора. В случае $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ в CCl_4 , наблюдается дополнительный процесс внутрисферного перестроения комплекса, в результате чего ион хлора переходит из аксиального положения в экваториальное.

3. Показано, что радикальные комплексы $\text{ClNi}(\text{L})(\text{L}^{\bullet})$ исчезают в реакции с исходным комплексом NiL_2 , в результате чего за несколько микросекунд в растворе формируются димеры $\text{ClNi}(\text{L})(\text{L}^{\bullet})\text{NiL}_2$. Исчезновение димеров протекает в миллисекундном временном диапазоне и связано с реакцией их рекомбинации, приводящей к образованию комплекса ClNiL и дисульфида. При высоких концентрациях ClNiL в результате медленно протекающей реакции обмена лигандами возникает нерастворимый в тетрагидрометане хлорид никеля(II).

4. Установлен механизм фотохромных превращений для системы $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 + (\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CH_3CN и процессов, определяющих ее фотодеградацию. Начало фотохромного процесса определяется фотодиссоциацией дисульфида на радикалы ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$), которые при обратимой координации к комплексу никеля(II) образуют радикальный комплекс ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$) $\text{Ni}(\text{xan})_2$. Данные промежуточные частицы исчезают в бимолекулярной реакции друг с другом, формируя димеры ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$) $\text{Ni}(\text{xan})_4\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})$. Завершение фотохромного цикла связано с медленным распадом димеров и рекомбинацией свободных ксантогенатных радикалов обратно в дисульфид. Устойчивость фотохромной системы определяется процессами фотодиссоциации дисульфида, приводящими к распаду ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$) до сероуглерода.

Публикации автора по теме диссертации

1. Solovyev A.I., Mikheyliis A.V., Plyusnin V.F., Shubin A.A., Grivin V.P., Larionov S.V., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. Photochemistry of dithiophosphinate $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ complex in CCl_4 . Transient species and TD-DFT calculations // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2019. – Vol. 381. – 111857

2. **Mikheylyis A.V.**, Grivin V.P., Plyusnin V.F. Spectroscopy and Kinetics of Intermediates in Photochemistry of Xanthate Ni(S₂COEt)₂ Complex in CCl₄ // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2023. – Vol. 435. – 114260.

3. **Mikheylyis A.V.**, Plyusnin V.F., Grivin V.P. Processes in photochromic system containing xanthate (S₂COEt)₂ disulfide and xanthate Ni(S₂COEt)₂ complex // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2022. – Vol. 429. – 113899

Тезисы докладов автора по теме диссертации

1. **Михейлис А.В.**, Плюснин В.Ф. Природа фотохромных превращений в растворах дисульфида (S₂COEt)₂ и комплекса Ni(S₂COEt)₂ // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (г. Томск, 17–20 мая 2021 г.). в 2 томах. Том 1. – Томск. – 2021. – с. 90-91.

2. **Mikheylyis A.V.**, Plyusnin V.F., Grivin V.P., Shubin A.A. Intermediates in photochemistry of solution, containing xanthate disulfide and xanthate Ni(II) complex // Спектроскопия координационных соединений: сб. тез. XVIII Международной конференции (г. Туапсе, Россия, 3-9 октября 2021). – 2021. – с. 536.

3. **Mikheylyis A.V.**, Plyusnin V.F., Grivin V.P., Shubin A.A. Photochemistry of Dithiocarbamate Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ Complex in CCl₄. Transient Species and TD-DFT Calculations // Спектроскопия координационных соединений: сб. тез. XVIII Международной конференции (г. Туапсе, Россия, 3-9 октября 2021). – 2021. – с. 537.

4. **Михейлис А.В.**, Плюснин В.Ф., Гривин В.П. Фотохимические процессы для комплекса Ni(S₂COEt)₂ в CCl₄ // Сборник тезисов Всероссийской школы молодых ученых "Научные школы большой химической физики" (г. Черноголовка, 29 ноября – 3 декабря 2021). – 2021. – с. 107-108.

5. **Михейлис А.В.**, Плюснин В.Ф. Исследование быстрых процессов в фотохимии ксантогенатного комплекса Ni(S₂COEt)₂ в CCl₄. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (г. Томск, 16–19 мая 2022 г.) в 2 томах. Том 1. – Томск. – 2022. – с. 117-118.

6. Плюснин В.Ф., **Михейлис А.В.**, Гривин В.П. Фотохромные системы на основе обратимой координации S-радикалов к дитиолатным комплексам никеля // Спектроскопия координационных соединений: сб. тез. XIX Международной конференции (г. Туапсе, Россия, 19-23 сентября 2022). – 2022. – с. 112.

7. **Mikheylyis A.V.**, Plyusnin V.F., Grivin V.P. Photochemical Processes of Nickel(II) Xanthate Complex in CCl_4 // Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes: Proceedings of the 10th International Voevodsky Conference. (Novosibirsk, 5–9 Sep. 2022). – 2022. – p.35.

8. Plyusnin V.F., **Mikheylyis A.V.**, Grivin V.P. Fast Photophysics Processes and Transient Species in Photochemistry of $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ Complex in CCl_4 // Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes: Proceedings of the 10th International Voevodsky Conference. (Novosibirsk, 5–9 Sep. 2022). – 2022. – p.41.

Цитируемая литература

1. Sarova G.H., Jeliaskova B.G. Effect of solvent and remote ligand substituents on the photochemical behaviour of copper (II) dithiocarbamates and dithiophosphates // *Transit. Met. Chem.* 2001. Vol. 26. P. 388–394.

2. Jeliaskova B.G., Sarova G.C. Charge-transfer photochemistry of the ternary complex (dithiocarbamate, dithiophosphato)copper(II) // *Polyhedron*. 1997. Vol. 16, № 23. P. 3967–3975.

3. Plyusnin V.F. et al. Photochemistry of dithiocarbamate Cu (II) complex in CCl_4 // *J. Phys. Chem. A*. ACS Publications, 2011. Vol. 115, № 10. P. 1763–1773.

4. Sugimori A. Photochemistry of metalladichalcogenolene complexes // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2000. Vol. 1, № 1. P. 33–56.

5. Kimura S. et al. Phenylthiyl radical complexes of gallium(III), iron(III), and cobalt(III) and comparison with their phenoxy analogues // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, № 25. P. 6025–6039.

6. Ivanov Y. V et al. Photochromic transformations in solutions of thiuram disulfide and di-thiocarbamate Ni (II) complex in acetonitrile // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier, 1998. Vol. 119, № 1. P. 33–38.

7. Vorobyev D.Y. et al. Spectroscopy and kinetics of dithiophosphinate radicals coordinated with dithiophosphinate Ni (II) complex // *Chem. Phys.* Elsevier, 2003. Vol. 289, № 2–3. P. 359–369.

8. 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.

9. Plyusnin V.F. et al. Femtosecond spectroscopy of the dithiolate Cu(II) and Ni(II) complexes // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43, № 47. P. 17766–17774.