

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Плюснин Виктор Федорович

НОВОСИБИРСК - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1. Строение и оптическая спектроскопия дитиолатных комплексов переходных металлов.....	13
1.1.1. Координационные соединения переходных металлов с ксантогенатными лигандами	13
1.1.2. Координационные соединения переходных металлов с дитиофосфинатными лигандами	19
1.1.3. Выводы по параграфу	25
1.2. Фотохимия и спектроскопия дитиолатных комплексов переходных металлов в галогенуглеводородах.....	26
1.2.1. Фотохимия дитиолатных комплексов Fe(III).....	26
1.2.2. Фотохимия дитиолатных комплексов Ru(III)	30
1.2.3. Фотохимия дитиокарбаматного комплекса Mo(VI).....	31
1.2.4. Фотохимия дитиолатных комплексов Cu(II).....	34
1.2.5. Фотохимия дитиокарбаматного комплекса Ni(II).....	37
1.2.6. Выводы по параграфу	39
1.3. Аддукты дитиолатных комплексов металлов, образующихся в результате обратимой координации азот-, кислород- и серосодержащих частиц	40
1.3.1. Строение и спектроскопия аддуктов дитиолатных комплексов с N-основаниями Льюиса.....	40
1.3.2. Комплексы ионов металлов с феноксильными радикалами.....	42
1.3.3. Комплексы ионов металлов с тиильными радикалами.....	44
1.3.4. Комплексы ионов металлов с дитиолатными радикалами	47
1.3.5. Выводы по параграфу	49
1.4. Общие выводы по разделу	49
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	51
2.1. Стационарные методы исследования	51
2.2. Установка лазерного импульсного фотолиза.....	52
2.3. Исследование фотохимических процессов в секундном временном диапазоне	55
2.4. Реактивы и техника приготовления растворов	56
ГЛАВА 3. ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА Ni(S ₂ P(i-Bu) ₂) ₂ В CCl ₄	57

3.1. Стационарный фотолиз	57
3.2. Первичные процессы при наносекундном лазерном импульсном фотолизе.....	61
3.3. Исчезновение димера $\text{ClNi}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^*)[\text{Ni}(\text{dtpi})_2]$	66
3.4. Заключение	70
ГЛАВА 4. ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ В CCl_4	71
4.1. Стационарный фотолиз	71
4.2. Первичные процессы при наносекундном лазерном импульсном фотолизе.....	75
4.3. Исчезновение димера $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)[\text{Ni}(\text{xan})_2]$	77
4.4. Заключение	81
ГЛАВА 5. ФОТОХРОМНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКС $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ И ДИСУЛЬФИД $(\text{S}_2\text{COEt})_2$	83
5.1. Обоснование выбора системы для исследования и ее физико-химические свойства	83
5.2. Первичные процессы в растворах $(\text{xan})_2$ и $\text{Ni}(\text{xan})_2$ при действии лазерного излучения.....	85
5.3. Процессы исчезновения радикального комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$	89
5.4. Исчезновение димера и завершение фотохромного цикла.....	92
5.5. Дегградация фотохромной системы, содержащей $\text{Ni}(\text{xan})_2$ и $(\text{xan})_2$	95
5.6. Заключение	97
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	99
ПРИЛОЖЕНИЕ	100
БЛАГОДАРНОСТИ	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

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 [1–4], Я. Сикоры [5], Д. Раундхилла [6] 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 [7,8] данные исследования показывают, что особое внимание при установлении механизмов фото процессов 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 шириной области практического применения их фотохимических и фотофизических свойств. Например, было показано, что дитиолатные комплексы могут выступать в качестве компонентов для создания оптических [9,10] и фотохромных материалов [11,12], фотоэлементов и OLED устройств [13], выполнять роль фотостабилизаторов и протекторов излучения в полимерах [14,15]. Также считается, что данные соединения являются перспективными для создания на их основе различных фотокатализаторов и сенсibilизаторов. Тем не менее, несмотря на большое число работ по фотохимии дитиолатных комплексов, механизмы фотореакций с их участием остаются мало 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 фото процессов 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 [16–20] 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 [21] или синтеза новых координационных соединений [22]. В этой связи исследование механизмов протекания фото процессов 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 от красителей и сенсоров, вплоть до наноматериалов с фотопереключаемыми свойствами.

Степень разработанности темы

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 [22–25], а также Д. Зинком [26,27]. 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 [28–33].

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 [33,34].

Развитие времяразрешенных 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 работах [35,36]. 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 [37,38]. 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 окажется конкурентна с ней, такая молекулярная система будет обладать фотохромными свойствами. Некоторые предпосылки о справедливости гипотезы обратимой координации радикалов уже были в литературе. Например, Ш. Кимура и А. Сугимори сообщали [39,40], 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 $(\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2 + (\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2)$ [11]. 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» [12,41]. 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 и задачи работы

Целью данной работы является развитие представлений о механизмах фотохимических процессов с участием комплексов ионов переходных металлов с дитиолатными лигандами, а именно реакций, обусловленных фотоиндуцированным переносом электрона в галогенированных растворителях, и реакций 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 работы

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 структуры.

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 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.

Степень достоверности

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).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в международных высокорейтинговых рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, а также 8 тезисов научных конференций.

Статьи:

1. Solovyev A.I., **Mikheylys A.V.**, Plyusnin V.F., et al. Photochemistry of dithiophosphate Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ complex in CCl₄. Transient species and TD-DFT calculations // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019. V. 381, 111857.
2. **Mikheylys 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. V. 435. 114260.
3. **Mikheylys 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, V. 429. 113899

Тезисы конференций:

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 CCl₄ // 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 Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ Complex in CCl₄ // Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes: Proceedings of the 10th International Voevodsky Conference. (Novosibirsk, 5–9 Sep. 2022). — 2022. — p.41.

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.

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.

Структура и объем работы

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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Диссертация посвящена исследованию механизмов протекания фотохимических процессов с участием дитиолатных комплексов никеля(II), а также спектроскопии и кинетики возникающих в данных реакциях промежуточных частиц. В связи с этим литературный обзор освещает следующие актуальные и важные для рассмотрения фото процессов моменты:

- 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. Также здесь рассмотрены механизмы фото процессов для различных комплексов, предполагаемые в литературе
- 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.

1.1. Строение и оптическая спектроскопия дитиолатных комплексов переходных металлов

1.1.1. Координационные соединения переходных металлов с ксантогенатными лигандами

В 1822 году Уильям Цейзе впервые синтезировал О-алкиловый эфир дитиокарбоновой кислоты в реакции между CS_2 , КОН и спиртом [42]. Полученное соединение вступало в реакцию с солями некоторых тяжелых металлов (в частности, Cu(I)), образуя малорастворимые в воде комплексы желтого цвета. По этой причине О-эфиры дитиокарбоновой кислоты, а также

их соли в дальнейшем получили общее название ксантогенаты (от греч. «xanthos» – золотистый).

На сегодняшний момент химиками-неорганиками синтезировано множество координационных соединений ксантогенатных лигандов как с ионами металлов (например, Au [43], Ag [44], Cr [45], Mo [46], V [47], In [45,48], Fe [49], Co [45,50], Ni [51,52], Cd [53–55], Pt [56], Pd [57], Bi [58,59], Ga [48], Zn [60], Hg [61]), так с некоторыми полуметаллами и неметаллами (Te [62], Ge [63], Sb [59], As [59], P [59]). Ксантогенатные комплексы отличаются разнообразием встречающихся форм молекулярной и надмолекулярной структуры. Координация ксантогенат-анионов с ионами металла, как правило, происходит бидентатно, однако известны случаи их моно- и тридентатного присоединения [54,55,63]. В свою очередь, при полидентатном присоединении возможно образование моноядерных хелатных комплексов, либо более сложных структур (димеров, тетрамеров, линейных или разветвленных полимерных цепочек, в которых лиганды выступают в роли связующих мостиковых групп между металлоцентрами) [9,43,44,60,61].

Структура сложных координационных соединений во многом предопределена природой ксантогенатного лиганда. В частности, влияние стерических особенностей лиганда на строение координационных соединений четко прослеживается у комплексов ксантогената цинка(II) с общей формулой $[Zn(S_2COR)_2]_n$. Показано [60], что $[Zn(S_2COEt)_2]_n$ в кристаллическом состоянии представляет собой двумерную сеть металлоцентров связанных между собой мостиковыми лигандами. В это же время, при замене в лиганде этильной группировки на более объемную изопропильную комплекс приобретает кольцевую структуру из четырех металлоцентров (тетрамер) [60]. Помимо природы лиганда, формирование полиядерных координационных соединений иногда также обусловлено свойствами ионов комплексообразователя. Например, в некоторых случаях ионы золота, серебра, вольфрама образуют между собой дополнительные связи метал-метал, что также способствует возникновению кластерных соединений [43,44,46].

Строение более простых моноядерных комплексов также зависит от природы ксантогенатного лиганда и иона комплексообразователя, что в свою очередь определяет физико-химические (в т.ч. спектральные) свойства координационных соединений. Их структура может быть классифицирована по количеству присоединяемых лигандов, которое определяется координационным числом (КЧ) иона металла, и их пространственному положению относительно комплексообразователя. Для моноядерных хелатных бис- и трис-ксантогенатных комплексов $M(S_2COR)_n$ наиболее часто встречающимися являются октаэдрическая, плоско-квадратная, бипирамидальная и тетраэдрическая конфигурации координационного узла.

Октаэдрическое координационное окружение характерно для трехвалентных ионов Co [50], Fe [49], In [45,48], Cr [45], Ga [48] с координационным числом 6. Длина связи M-S в молекулах комплексов металлов этого ряда зависит от природы комплексообразователя, а также обусловлена небольшими искажениями симметрии молекул. Так, в комплексах $\text{Co}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ и $\text{Fe}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ все связи металл-сера практически эквивалентны и равны 2.28 [50] и 2.31 [49] Å соответственно. Напротив, для $\text{In}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ и $\text{Ga}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ наблюдается отклонение геометрии от идеальной за счет различий в длинах связи между ионом металла и атомам серы одного лиганда. В случае комплекса индия эти расстояния равны 2.57 и 2.62 Å [48]. Как в твердом состоянии, так и в растворе, молекулы комплексов находятся в дискретном состоянии и не образуют димеров.

Спектральные свойства ксантогенатных комплексов Fe(III), Co(III), Cr(III) рассмотрены в работах [45,64–66]. Для комплекса $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CO}(\text{o-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4))_3$ в спектре поглощения зарегистрированы малоинтенсивные полосы поглощения с максимумами на 529 и 438 нм [65]. Авторы считают, что данные полосы могут быть отнесены к соответствующим электронным переходам ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ и ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, запрещенным по спину. Помимо этого, в спектре также отмечена более интенсивная полоса переноса заряда с максимумом на 357 нм [65].

В спектре комплекса $\text{Co}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ в ацетонитриле (рисунок 1.1) зарегистрированы три d-d полосы поглощения на 679 ($\epsilon = 172 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 589 ($\epsilon = 143 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 491 нм ($\epsilon = 49 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Более интенсивные полосы в УФ-диапазоне с максимумами на 348 ($\epsilon = 704 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 280 ($\epsilon = 1607 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 221 ($\epsilon = 2141 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) отнесены к полосам переноса заряда с лиганда на металл [64]. Похожая структура положения полос поглощения в спектре наблюдалась для комплекса $\text{Co}(\text{S}_2\text{COPh})_3$ в бензоле [66].

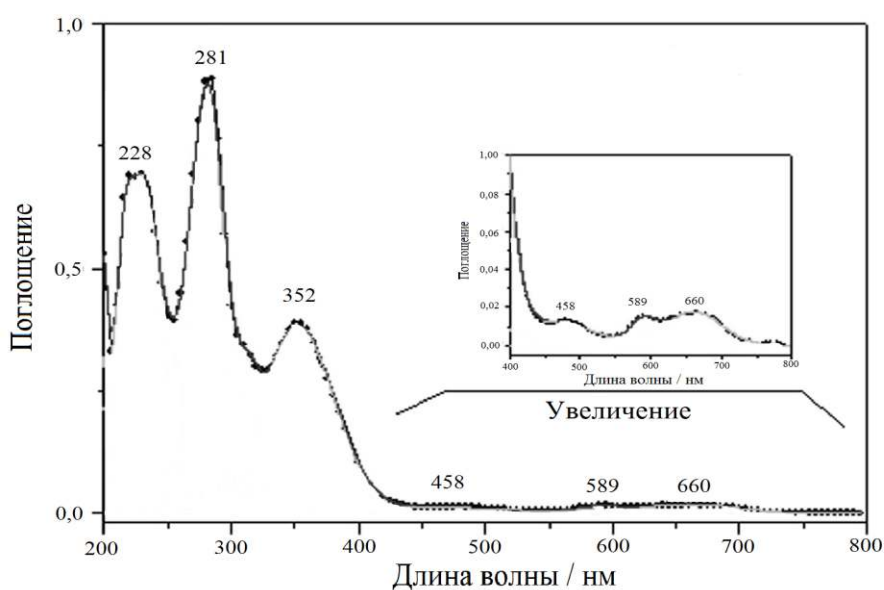


Рисунок 1.1 – Спектр поглощения комплекса $\text{Co}(\text{S}_2\text{COPr})_3$ в CH_3CN [64]

В работе [45] для комплексов $\text{Cr}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ в хлороформе зарегистрированы две низкоинтенсивных полосы в спектре поглощения на 624 нм ($\epsilon = 289 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 492 нм ($\epsilon = 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Основываясь на результатах исследования спектроскопии похожих дитиолатных комплексов [64,65,67], эти полосы можно было бы отнести к d-d электронным переходам.

Ионы Bi^{3+} и Sb^{3+} также способны координировать вокруг себя до трех лигандов S_2COEt , однако геометрия координационного узла данных комплексов значительно искажена и по симметрии становится ближе к пентагонально-бипирамидальной [58,68,69]. Длина связи металл–сера как для $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COEt})_3$, так и для $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ варьируется в широком диапазоне от 2.47 до 3.08 Å [58,68]. В кристаллическом состоянии молекулы комплексов находятся в виде связанных между собой слабыми межмолекулярными связями димеров.

Спектры поглощения комплексов $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ и $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ в циклогексане схожи. В спектре комплекса $\text{Bi}(\text{III})$ содержится пять полос поглощения с максимумами на 229, 260, 285, 330 и 365 нм (с соответствующими коэффициентами экстинкции 62000, 22000, 17000, 7500, 2000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [59]. Для ксантогенатного комплекса $\text{Sb}(\text{III})$ наблюдается четыре полосы на 231, 260, 285 и 365 нм (коэффициенты экстинкции 52000, 26000, 16000, 1000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно) [59]. Возникновение максимумов вблизи 330 и 260 нм авторы объясняют наличием полос с переносом заряда в этих спектральных областях [59].

Молекулы бис-ксантогенатных комплексов ($\text{KЧ} = 4$) чаще всего имеют строение координационного узла близкое к тетраэдрической или плоско-квадратной форме симметрии. Тетраэдрическая форма присуща комплексам ионов $\text{Cd}(\text{II})$ [53], $\text{Zn}(\text{II})$ [60]. Величины длин связей Cd-S и Zn-S в таких соединениях варьируются в диапазоне 2.54-2.59 [53] и 2.31-2.41 [60] Å соответственно. Как обсуждалось выше, ксантогенаты этих ионов металлов по своему строению имеют полимерную природу, либо представлены в виде ассоциатов. По этой причине зачастую данные комплексы являются малорастворимыми.

По аналогии с некоторыми другими дитиолатными координационными соединениями $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ [70,71] можно было бы ожидать, что ксантогенатные комплексы с данными ионами также будут иметь тетраэдрическое строение. Однако ввиду нестабильности этих соединений [72,73], их структура и свойства на данный момент остаются недостаточно хорошо исследованы. Д. Хола и К. Мерфи сообщают [72], что $\text{Fe}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ полностью разлагается даже в вакуумированных запаянных ампулах в течение нескольких дней. Немногочисленные результаты исследования структуры этих комплексов [65,72,73], полученные методами измерения магнитного момента, рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии, показывают, что ксантогенаты двухвалентого железа и марганца по своему строению имеют скорее всего димерную или полимерную природу.

Ионы Ni^{2+} [52], Pt^{2+} [56], Pd^{2+} [57], Te^{2+} [62] с ксантогенатными лигандами формируют комплексы с плоско-квадратным координационным узлом. Все атомы серы в этих соединениях практически равноудалены от иона металла (за исключением соединений теллура), длины связей Ni-S, Pt-S, Pd-S соответственно равны 2.21 [52], 2.32 [56] и 2.33 [57] Å. В комплексе $Te(S_2COEt)_2$ связи между ионом металла и атомам серы одного лиганда существенно отличаются ($Te-S_1 = 2.49$ Å, $Te-S_2 = 2.90$ Å), за счет чего наблюдается искажение структуры [62]. При этом геометрия самих ксантогенатных лигандов в комплексе практически не отличается от свободной формы.

Характерной особенностью плоских ксантогенатных комплексов является их предрасположенность к образованию димеров, тетрамеров и других сложных слабосвязанных ансамблей в твердой фазе. Например, комплекс $Pd(S_2COEt)_2$ имеет кристаллическую надмолекулярную структуру слоистого характера. Слои плоско ориентированных молекул расположены друг относительно друга так, что каждый атом Pd взаимодействует с двумя атомами серы других комплексов в противоположащих соседних слоях, оказываясь таким образом в псевдооктаэдрическом окружении [57]. Молекулы $Te(S_2COEt)_2$ в кристалле попарно связаны межмолекулярными связями Te-S, образуя димеры [62]. Для ксантогенатных комплексов никеля (II) насчитывается до 6 надмолекулярных структур различного типа [74]. Тем не менее, в растворе данные комплексы в большинстве случаев находятся в мономерном состоянии [75–77].

Электронная структура и спектры плоских ксантогенатных координационных соединений Pd(II), Pt(II) и Ni(II) рассмотрены в работе Х. Иски [78]. Спектр поглощения комплекса $Pd(S_2COEt)_2$ в ацетонитриле содержит несколько интенсивных полос, расположенных главным образом в УФ диапазоне [78]. Полосы с максимумами на 380 ($\epsilon = 4080$ $M^{-1}cm^{-1}$), 285 ($\epsilon = 45500$ $M^{-1}cm^{-1}$) и 237 нм ($\epsilon = 18800$ $M^{-1}cm^{-1}$) отнесены к переходам с переносом заряда с лиганда на металл (LMCT). Интерпретация природы возникновения трех других полос на 218 ($\epsilon = 7700$ $M^{-1}cm^{-1}$), 204 ($\epsilon = 14200$ $M^{-1}cm^{-1}$) и 194 нм ($\epsilon = 19500$ $M^{-1}cm^{-1}$) затруднена. Предполагается [78], что в этой области спектра могут быть скрыты внутрелигандные переходы и переходы с переносом заряда с металла на лиганд (MLCT). Слабую полосу поглощения на 458 ($\epsilon = 188$ $M^{-1}cm^{-1}$) авторы относят к запрещенному d-d переходу [78]. Подобная спектральная картина наблюдалась в работе [66] для комплекса $Pd(S_2COPh)_2$ в бензоле. Электронный спектр растворов этого соединения содержит интенсивные полосы поглощения в видимой и УФ области с максимумами на 400 ($\epsilon = 5300$ $M^{-1}cm^{-1}$), 317 (плечо) и 295 нм ($\epsilon = 56400$ $M^{-1}cm^{-1}$) [66]. Помимо этого, зарегистрирована низкоинтенсивная полоса в

районе 459 нм ($\epsilon = 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), также, как и в случае $\text{Pd}(\text{S}_2\text{COEt})_2$, отнесенная к запрещенному по спине d-d переходу [66].

Спектр поглощения комплекса $\text{Pt}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в ацетонитриле состоит из серии разрешенных полос в видимом и УФ диапазоне. Группа полос с максимумами на 446 ($\epsilon = 2630 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 408 ($\epsilon = 1020 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 356 ($\epsilon = 6630 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 303 ($\epsilon = 5490 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 274 нм ($\epsilon = 8260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) Иски с соавторами [78] отнесена к переходам с переносом заряда с лиганда на металл (LMCT). Полосы на 248 ($\epsilon = 40200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 200 нм ($\epsilon = 35400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), как и в случае комплексов палладия, трудно отнести к какому-либо определенному типу электронных переходов. Авторы предполагают, что широкая интенсивная полоса на 200 нм может быть комбинацией переходов с переносом заряда лиганд \rightarrow металл (LMCT) и металл \rightarrow лиганд (MLCT) [78]. Спектр поглощения комплекса $\text{Pt}(\text{S}_2\text{COPh})_2$ в бензоле практически аналогичен спектру бис-(О-этилксантогената) никеля(II). Растворы этого соединения в спектре имеют максимумы на 457 ($\epsilon = 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 377 ($\epsilon = 11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 319 нм ($\epsilon = 11300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [66].

Природа полос поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ детально рассмотрена в работах [75,76,78,79]. В спектре этого комплекса (рисунок 1.2) широкая длинноволновая полоса на 643 нм ($\epsilon = 50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) отнесена к d-d переходам [80]. Природа более интенсивных полос с максимумами на 476, 413 и 316 нм ($\epsilon = 1400, 2500$ и $26600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно [77]) была идентифицирована как переходы с переносом заряда с лиганда на металл (LMCT) [76,78,79]. Полосы на 252 и 218 нм ($\epsilon = 15200$ и $27900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно) помимо переходов LMCT могут содержать также внутрелигандные L-L* переходы: поглощение свободного лиганда (S_2COEt) лежит в области 200–310 нм, а его первая интенсивная полоса имеет максимум на 310 нм [78]. Небольшие смещения положений максимумов в спектрах поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в разных растворителях, возникают, по-видимому, в результате проявления сольватохромного эффекта (таблица 1.1).

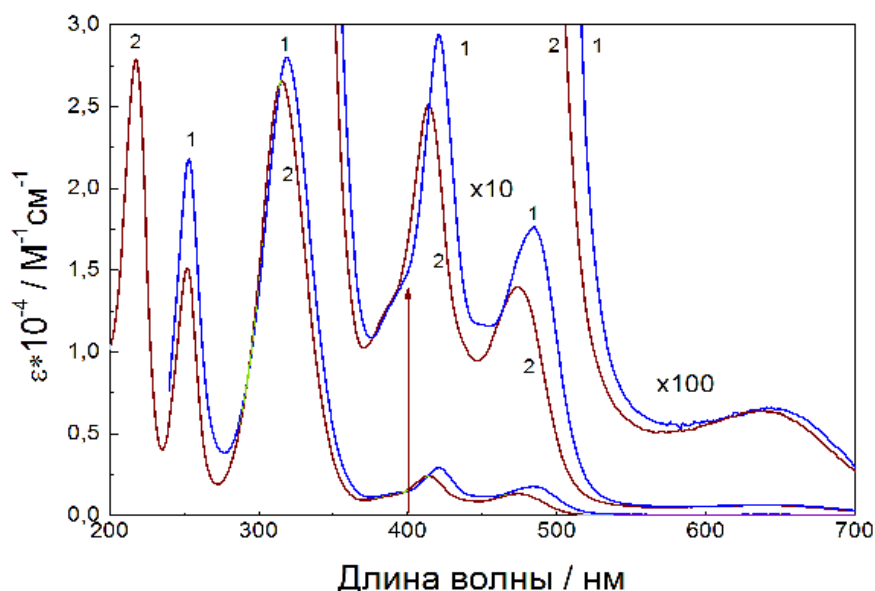


Рисунок 1.2 – Спектр поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CCl_4 (1) и CH_3CN (2) [77]

Таблица 1.1 – Положение максимумов и отнесение полос поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в различных растворителях

Растворитель	Максимум полосы поглощения / нм						
	Коэффициент экстинкции / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$						
CH_3CN [78]	218 (27900)	252 (15200)	316 (26600)	389 -	413 (2500)	476 (1400)	643 (50)
CCl_4 [77]		253 (21870)	318 (28500)	387 (1140)	421 (2860)	484 (1700)	643 (50)
Бензол [81]				389 (1140)	417 (3055)	480 (1725)	

Похожую структуру спектра имеет комплекс $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COPh})_2$ в бензоле. Для данного соединения максимумы полос поглощения расположены на 641 ($\epsilon = 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 502 ($\epsilon = 1600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 436 ($\epsilon = 3700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 324 нм ($\epsilon = 33900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [66].

1.1.2. Координационные соединения переходных металлов с дитиофосфинатными лигандами

Известно по меньшей мере 30 элементов периодической таблицы Менделеева, с которыми дитиофосфинат-анионы (S_2PR_2) способны образовывать устойчивые координационные соединения [70,71,82–99]. Такая особенность дитиофосфиновых кислот широко используется в гидрометаллургических процессах для обработки минерального сырья, а также экстракции редкоземельных металлов [95,100–102]. Помимо этого, дитиофосфинатные комплексы представляют интерес для использования в качестве катализаторов [103],

антипиренов [104], присадок к моторным маслам [105], создания на их основе медицинских препаратов [106], фотохромных систем [107] и полупроводниковых материалов [108].

Многообразие структурных форм дитиофосфинатных координационных соединений металлов впечатляет. Помимо простых моноядерных молекул известны кластерные [109,110], димерные [70,94,97], тетрамерные [111] и полимерные [97] соединения. Сложным дитиофосфинатным комплексам зачастую присуща структурная изомерия. Ярким примером выступают димеры комплекса, имеющие несколько форм в кристаллическом состоянии [70,94,97]. Интересно также отметить, что для многих комплексов структурная организация в твердой фазе и в растворе отличается, и зачастую димеры при растворении распадаются на мономерные молекулы или находятся с ними в равновесии [97,112]. Однако, общеизвестное правило о том, что чем сложнее структура соединений, тем ниже их растворимость, работает и в случае дитиофосфинатных комплексов. Вероятно, это является одной из причин, почему спектроскопия кластерных и полимерных дитиофосфинатных комплексов металлов в литературе практически не рассматривается.

Спектроскопия дитиофосфинатных комплексов более подробно изучена для простых моноядерных соединений с бидентатно координированными лигандами. При рассмотрении структурных и спектральных свойств, как и в случае ксантогенатных координационных соединений, дитиофосфинаты металлов можно классифицировать по признаку симметрии координационного узла MS_n . Самыми распространенными среди них являются комплексы с октаэдрической, тетраэдрической и плоско-квадратной геометрией MS_n . Октаэдрическая конфигурация координационного узла наиболее часто встречается среди дитиофосфинатных комплексов Fe(III), Co(III), Ru(III), Os(III) [96,113], Cr(III) [114], Ga(III), In(III) [115], Ir(III), Rh(III) [89], Mo(III) [99] и других ионов. Длина связи метал-сера зависит от комплексообразующего иона и незначительно меняется при замене алкильных заместителей в лигандах. Так, например, расстояние M-S в молекуле $In(S_2P(i-Bu)_2)_3$ составляет 2.63 Å [115], $Cr(S_2P(i-Bu)_2)_3$ – 2.44 Å [114], а для $Ga(S_2P(i-Bu)_2)_3$ равна 2.29 Å [115]. За счет высокой степени координации ионов в большинстве случаев молекулы комплексов мономерны как в твердой фазе, так и в растворе.

Спектральные свойства октаэдрических дитиофосфинатных координационных соединений подробно исследованы в работах [71,84,86,89,98,114,116–119]. Сообщается, что оптический спектр поглощения комплекса $Fe(S_2P(C_6H_5)_2)_3$ (рисунок 1.3) состоит из серии полос со слаборазрешенными максимумами, восходящих по интенсивности к УФ области. Среди них более выраженно проявляются полосы на 609, 526 и 420 нм (коэффициенты экстинкции равны 3700, 3600 и 6700 $M^{-1}cm^{-1}$ соответственно), предположительно относящиеся к переходам с

переносом заряда [71]. В другой работе [113] для комплекса $\text{Fe}(\text{S}_2\text{P}(2,4\text{-диметилфенил})_2)_3$ также отмечается наличие еще 3 полос поглощения в УФ области на 354, 349 и 246 нм, природа их возникновения авторами не уточняется.

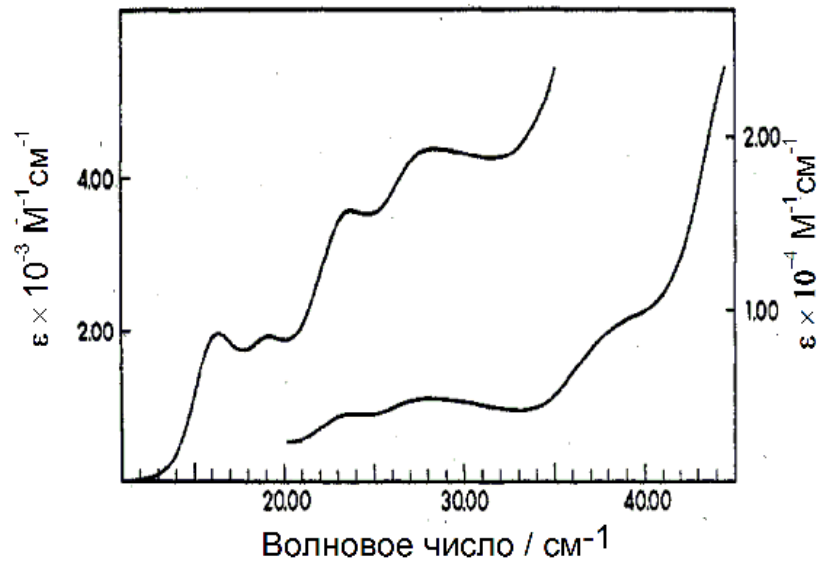


Рисунок 1.3 – Спектр поглощения растворов $\text{Fe}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$ в CH_2Cl_2 при регистрации в видимом (слева) и УФ диапазоне (справа) [71]

В противоположность комплексам железа, спектр поглощения $\text{Co}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ обладает более выраженной структурой. Для данного комплекса зарегистрированы интенсивные полосы переноса заряда в районе 361 и 450 нм ($\epsilon = 20000$ и $9300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно) [89]. Помимо этого, в спектре также проявляются слабые d-d полосы в видимой области ($\lambda_{\text{max}} = 769$ и 549 нм) [89]. Схожая спектральная картина наблюдается для комплекса дифтордифтитофосфината $\text{Co}(\text{III})$ [71]. Здесь d-d полосы на 541 и 736 нм авторами отнесены к переходам $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ и $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ соответственно. Две другие интенсивные полосы отнесены к переходам с переносом заряда.

Спектр еще одного структурного аналога – $\text{Cr}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ – представлен тремя слабыми d-d полосами на 732, 552 и 370 нм (рисунок 1.4), относящихся переходам $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$, $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ и $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ соответственно [84]. Природа более интенсивных полос поглощения, расположенных в УФ области спектра определена как переходы с переносом заряда [84]. Замена заместителей в лигандах приводит к незначительной трансформации спектра [114,119]. Так, для дифтордифтитофосфината $\text{Cr}(\text{III})$ максимумы полос поглощения расположены на 700, 560 и 370 нм.

Похожая структура в спектрах поглощения зарегистрирована для комплексов $\text{Ir}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ [89]. Здесь, как и в предыдущем случае, определены три d-d полосы с максимумами на 379, 415 и 510 нм. Авторы данной работы относят обнаруженные полосы к переходам $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$, $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ и $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ соответственно. Полосы, расположенные в УФ

области ($\lambda_{\max} = 214, 264$ и 302 нм) обозначены как переходы с переносом заряда с лиганда на металл и внутрелигандные переходы.

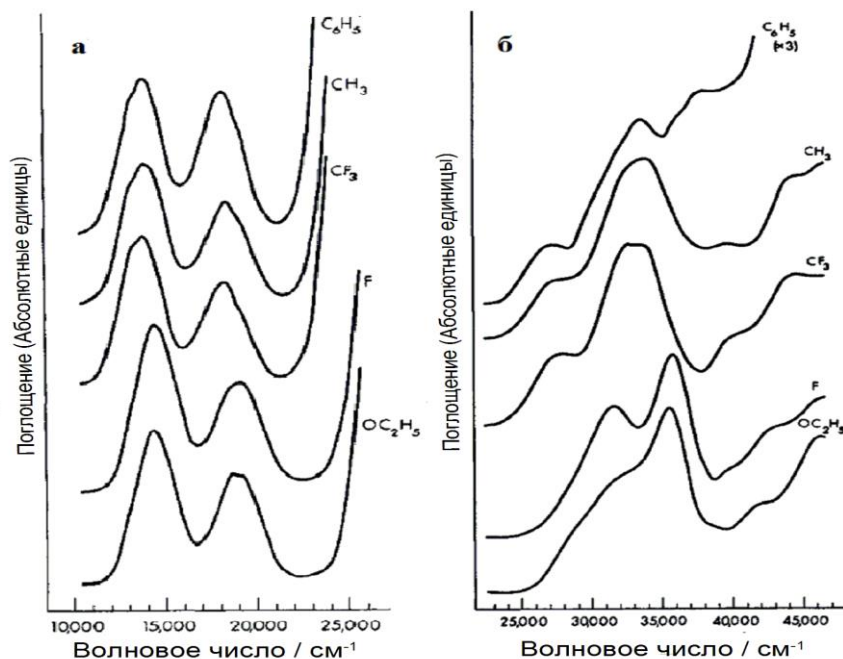


Рисунок 1.4 – Спектры поглощения комплекса $\text{Cr}(\text{S}_2\text{PR}_2)_3$ в CH_2Cl_2 в видимом (а) и УФ (б) диапазоне, представленные в работе [84]. R - заместители в дитиофосфинатных лигандах, соответствующие подписям к спектрам.

В работе [113] кратко упоминается о спектральных свойствах комплексов $\text{Ru}(\text{S}_2\text{P}(2,4\text{-диметилфенил})_2)_3$ и $\text{Os}(\text{S}_2\text{P}(2,4\text{-диметилфенил})_2)_3$. Комплекс рутения(III) в спектре содержит несколько полос поглощения в районе 424, 351, 288 и 250 нм. Его изоструктурный аналог – комплекс осмия(III) – также имеет четыре полосы поглощения, однако их положение несколько смещено ($\lambda_{\max} = 571, 460, 391$ и 254 нм) [113]. К сожалению, в работе не приведены спектры поглощения комплексов и величины коэффициентов экстинкции данных полос. Какова природа полос поглощения авторы также затрудняются ответить. В другой работе для комплекса $\text{Ru}(\text{S}_2\text{P}(4\text{-хлорфенил})_2)_3$ в спектре зарегистрированы полосы поглощения на 413 (плечо), 448 и 543 нм [96]. Однако здесь также больше не приведено никакой иной спектральной информации, потому представляется сложной оценка результатов эти двух работ друг относительно друга.

Для комплекса $\text{Rh}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ в спектре зарегистрировано четыре полосы поглощения. Низкоинтенсивные полосы на 433 и 500 нм (коэффициенты экстинкции равны 900 и $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) авторами отнесены к запрещенным d-d переходам, две другие полосы в районе 281 ($\epsilon = 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 352 нм ($\epsilon = 14000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) – к переходам с переносом заряда [89]. Близкое к данному положение полос проявляется и в спектре поглощения комплекса $\text{Rh}(\text{S}_2\text{P}(3,4\text{-диметилфенил})_2)_3$ [93].

В оптической спектроскопии дитиофосфинатных комплексов молибдена(III) наблюдаются две широкие низкоинтенсивные d-d полосы на 411 и 499 нм (переходы $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$ и $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ соответственно) [99]. Помимо этого, в УФ области наблюдаются три интенсивные полосы поглощения ($\lambda_{\max} = 236, 285$ и 326 нм). Авторы относят их к переходам с переносом заряда и внутрелигандным переходам [99].

В работе [85] удалось исследовать спектральные свойства крайне неустойчивых в обычных условиях дитиофосфинатных комплексов ванадия(III). В спектре этих комплексов проявляется несколько полос поглощения в районе 303, 390, 446, 560 и 830 нм. Возникновение полос с максимумами на 390, 560 и 830 нм авторы связывают с электронными переходами $^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3A_{2g}(F)$, $^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ и $^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$ соответственно. Две другие полосы на 446 и 303 нм отнесены к внутрелигандному переходу и переходу с переносом заряда.

Тетраэдрическое окружение лигандов характерно для ионов Cd(II), Zn(II), Hg(II), Co(II), Fe(II), Mn(II). В большинстве случаев молекулы этих комплексов в твердом состоянии объединяются в n-мерные структуры. Классическим примером могут служить димеры комплексов цинка, где два из четырех дитиофосфинатных лигандов являются мостиковыми и связывают металлоцентры в восьмичленное кольцо [120]. Аналогичное строение имеют комплексы $Cd(S_2PEt_2)_2$ и $Hg(S_2PPr_2)_2$ [97,117]. Интересно отметить, что в растворе эти соединения также образуют ассоциаты. Димеры обычно находятся в равновесии с мономерами, их количество увеличивается с ростом концентрации комплекса [97]. Исключением в этой группе являются дитиофосфинатные комплексы Co(II), представляющие собой мономерные молекулы как в кристаллическом состоянии, так и в растворе [121].

Среди дитиофосфинатных координационных соединений с тетраэдрической геометрией узла MS_4 наиболее изученными в отношении их спектральных свойств являются комплексы Co(II). Спектр поглощения $Co(S_2PPh_2)_2$ в CCl_4 представлен несколькими полосами различной интенсивности, расположенными в УФ, видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах. Широкие низкоинтенсивные полосы с максимумами на 672 и 1270 нм ($\epsilon = 350$ и $109 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно) относятся к d-d переходам [91]. Более интенсивные полосы поглощения в районе 295 ($\epsilon = 7200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 363 нм ($\epsilon = 1585 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) соответствуют электронным переходам с переносом заряда [91]. Несколько иным образом выглядит положение полос в спектре комплекса $Co(S_2P(Et)F)_2$. В данном случае наблюдается четыре полосы поглощения с максимумами на 345, 426, 560 и 600 нм (коэффициенты экстинкции равны 2640, 119, 48 и $53 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно). Отнесение полос поглощения в данной работе, к сожалению, не обсуждается [119].

Для комплексов железа(II) ввиду их высокой склонности к окислению зарегистрированы только спектры диффузного отражения [71]. Тем не менее, как и в случае дитиофосфинатов кобальта удалось наблюдать аналогичную полосу в районе 1250 нм. Природу данной полосы авторы объясняют как проявление электронного перехода ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ с расщеплением из-за понижения симметрии комплекса [71]. Комплексы марганца(II), кадмия(II) и цинка(II) ввиду димерной природы комплексов являются малорастворимыми [71,119]. Вероятно, по этой причине спектроскопия данных соединений до сих пор остается мало изученной.

Плоско-квадратное строение координационного узла типично для дитиофосфинатных комплексов ионов Ni(II), Pt(II), Pd(II). Все связи металл-серы в данных комплексах практически эквивалентны, среднее значение длины Ni-S составляет 2.23 [122–124], Pd-S – 2.34 Å [125]. В твердой фазе комплексы зачастую образуют слабосвязанные ассоциаты, однако в растворе молекулы находятся в виде мономеров.

Спектроскопия ряда дитиофосфинатных комплексов Ni(II), Pt(II) и Pd(II) исследована в работах [89–91,119,126,127]. Спектры поглощения всех этих соединений представлены набором хорошо разрешенных полос почти симметричной гауссовой формы. Для комплекса Pd(S₂PPh)₂ в CH₂Cl₂ (рисунок 1.5) наблюдается одна слабая d-d полоса с максимумом на 500 ($\epsilon = 330 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [89,90]. Эта же полоса изоструктурного платинового комплекса несколько смещена в УФ область и находится в районе 442 нм ($\epsilon = 120 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [89,90]. Две интенсивные полосы переноса заряда Pd(S₂PPh)₂ и Pt(S₂PPh)₂ расположены в УФ диапазоне спектра, их максимумы на 231 и 303 нм практически совпадают для обоих соединений [89]. Замена заместителей в лиганде приводит к небольшому смещению положения полос поглощения в данных комплексах [90].

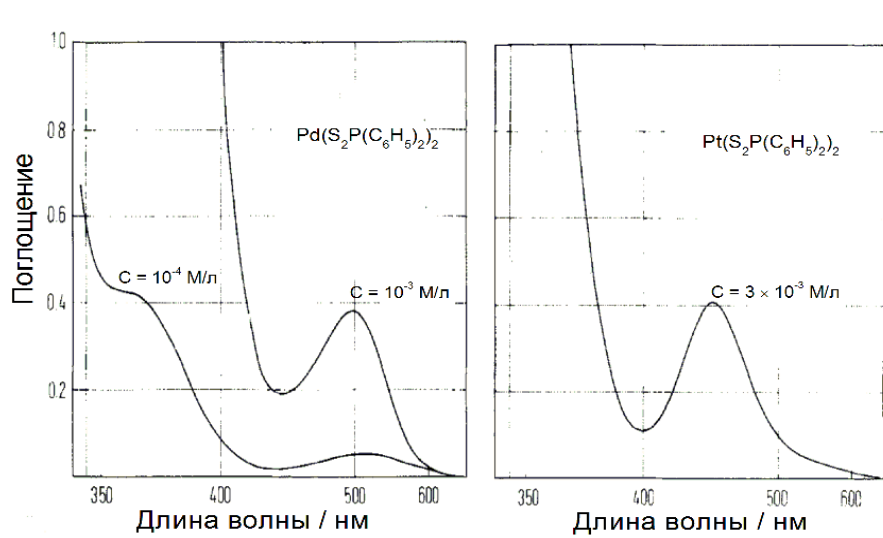


Рисунок 1.5 – Спектры поглощения комплексов Pd(S₂P(C₆H₅)₂)₂ (слева) и Pt(S₂P(C₆H₅)₂)₂ (справа) в CHCl₃ [89]

Спектральные характеристики дитиофосфинатов никеля (II) относительно аналогичных комплексов диады Pt(II) и Pd(II) несколько отличаются. Так, например, в спектре поглощения $\text{Ni}(\text{S}_2\text{PEt}_2)_2$ в CCl_4 прослеживаются две низкоинтенсивные d-d полосы поглощения с максимумами на 563 и 730 нм ($\epsilon = 97$ и $83 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно) [91]. Помимо этого, в УФ диапазоне для дитиофосфинатных комплексов наблюдаются несколько интенсивных линий в районе 206, 230, 330 и 393 нм. Возникновение последних двух полос в работах [90,91,127] объясняется наличием электронных переходов с переносом заряда с лиганда на металл (LMCT). О природе полос с максимумами на 206 и 230 нм в литературе нет достоверно установленных сведений. Предполагается [90,127], что здесь могут быть скрыты полосы, соответствующие переходам с переноса заряда и внутрелигандным переходам.

1.1.3. Выводы по параграфу

Дитиофосфинатные и ксантогенатные комплексы переходных металлов отличаются разнообразием форм молекулярного строения. Среди них встречаются моно-, би- и полиядерные соединения. Для комплексов характерно образование димерных, тримерных, тетрамерных структур. Особенно ярко данные свойства выражены для плоских дитиолатных комплексов. Так, например, для ксантогената никеля в кристаллическом состоянии насчитывают до 6 различных надмолекулярных структур. При этом отмечается, что в растворе плоские дитиолатные комплексы в большинстве случаев находятся в мономерном состоянии.

Спектральные свойства ксантогенатных и дитиофосфинатных комплексов переходных металлов на данный момент также хорошо изучены. Их спектры оптического поглощения определяются природой комплексообразователя и лигандов, а также их пространственным размещением вокруг иона металла. В спектрах комплексов выделяют полосы, соответствующие переходам с переносом заряда с лиганда на металл, а также d-d переходам. Полосы d-d переходов расположены преимущественно в видимой области, а их количество и интенсивность зависит от координационного окружения иона металла. Полосы, соответствующие электронным переходам с переносом заряда с лиганда на металл, расположены большей частью в УФ области и характеризуются значительно большей интенсивностью ($\epsilon > 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). В некоторых работах также предполагается, что в дальней УФ области могут скрываться полосы внутрелигандных переходов, а также переходов с переносом заряда на растворитель.

1.2. Фотохимия и спектроскопия дитиолатных комплексов переходных металлов в галогенуглеводородах

Интерес к исследованию фотохимических свойств дитиолатных комплексов переходных металлов в 70-е годы XX века возник на ожидании открытия фотохромных эффектов, обнаруженных несколько ранее для комплексов $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]\text{Br}$. Однако вместо этого неожиданно была обнаружена другая фотореакция – отщепление дитиолатными комплексами атомов галогенов от галогензамещенных растворителей. Новое явление, ранее не встречавшееся в фотохимии, вызвало заинтересованность многих исследователей и послужило активному изучению механизма наблюдаемого фотопроцесса.

Первые исследования по фотохимии дитиолатных координационных соединений переходных металлов в галогенуглеводородах проводились преимущественно стационарными методами, такими как оптическая спектроскопия или ЭПР. В последующем использование времяразрешенных методов (фемтосекундная спектроскопия, лазерный импульсный фотолиз) позволило взглянуть на предполагаемые в ранние периоды механизмы с другой стороны и в некотором смысле стало революционным поворотом в фотохимии дитиолатных комплексов. Настоящий параграф призван ознакомить читателя с результатами этих работ, а также определить состояние данного направления исследований в текущий момент.

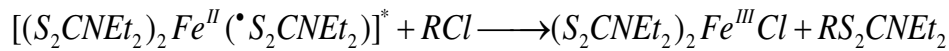
1.2.1. Фотохимия дитиолатных комплексов Fe(III)

Исследовательская группа под руководством Л.Х. Пиньоле одна из первых заинтересовалась фотохимией дитиолатных координационных соединений железа(III) в галогенированных углеводородах. Было замечено [22,24], что растворы дитиокарбаматных комплексов $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ в хлороформе при стоянии на свету постепенно меняют окраску с бурого на зеленый цвет. Эксперименты по стационарному фотолизу с последующей идентификацией продуктов показали, что в результате фотореакций образуется окрашенный пятикоординированный комплекс $\text{ClFe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ [22]. Кроме того, в облученных растворах обнаружены эфиры дитиокарбаминовой кислоты $\text{RS}(\text{S})\text{CNEt}_2$, а также следы некоторых других органических соединений (в т.ч. тиурамдисульфид $(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$, образующийся предположительно при рекомбинации дитиокарбаматных радикалов [128]), приписанных авторами к продуктам вторичного фотолиза. В экспериментах четко прослеживалась

зависимость скорости фотолиза от природы растворителя: фотореакция наблюдалась преимущественно в галогенированных растворителях, причем квантовый выход исчезновения комплекса в хлороформе существенно выше, чем в хлорбензоле. Основываясь на результатах своих наблюдений, авторы [22] предположили двухстадийный механизм фототрансформации комплекса. Первый этап представляет собой процесс фотовозбуждения молекулы $Fe(S_2CNEt_2)_3$ с переносом заряда с лиганда на металл.

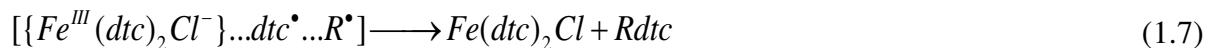
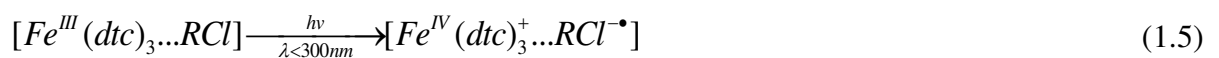
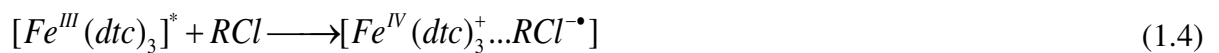


Предполагалось, что образующийся в результате этого комплекс Fe(II) на второй стадии реагирует с молекулой растворителя RCl, отщепляя от нее атом хлора. Высвобождающийся при этом из координационной сферы дитиокарбаматный радикал рекомбинирует с радикалом R \cdot (осколком молекулы галогенуглеводорода), в результате чего образуется тиозфир $RS(S)CNEt_2$:



(1.2)

Несколько позже авторами был модифицирован данный механизм [24]. Здесь было предположено, что первичные фотопроцессы могут протекать через образование радикальной пары между $Fe(S_2CNEt_2)_3$ и молекулой растворителя. Ее формирование может происходить двумя путями: через переход комплекса в возбужденное состояние при поглощении кванта света в полосах переноса заряда металл \rightarrow лиганд и последующим тушением галогенуглеводородом (уравнения 1.3-1.4), либо в результате прямого фотовозбуждения с переносом заряда на растворитель (CTTS) (уравнение 1.5).



Практически в этот же период времени группа Дж. Зинка исследовала фотохимию трис(добензилдитиокарбаматных) комплексов железа (III) ($Fe(S_2CNBz_2)_3$). Авторы сообщают [26,27], что также наблюдали фотохимическое превращение комплекса в различных галогенуглеводородах. Они отмечают, что фотоактивность $Fe(S_2CNBz_2)_3$ зависит от длины волны возбуждающего излучения: фотопроцессы начинают проявляться только при облучении

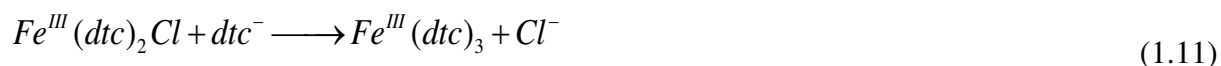
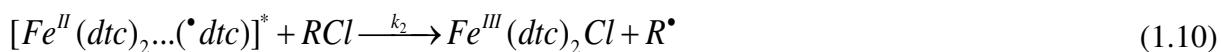
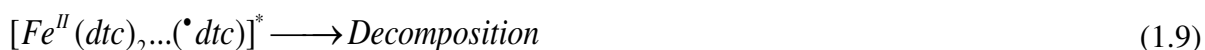
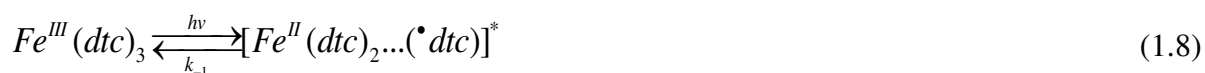
светом $\lambda_{ex} < 350$ нм, при этом скорость фотолиза увеличивается с уменьшением длины волны излучения [26].

Авторами [26] также исследована зависимость квантового выхода фотолиза от природы растворителя. Показано, что в бензоле, толуоле, ацетоне комплекс практически не фотолизуется ($\phi \approx 0.002$), при этом в присутствии галогенуглеводородов квантовый выход увеличивается практически на два порядка (таблица 1.2). Наибольшее значение квантового выхода наблюдается при фотолизе в CH_2Br_2 ($\phi = 0.14$) и CCl_4 ($\phi = 0.1$). Отсутствие зависимости квантового выхода от интенсивности излучения позволило исключить многофотонные процессы при рассмотрении возможного механизма фотолиза [26].

Таблица 1.2 – Зависимость квантового выхода фотолиза $Fe(Bz_2dte)_3$ от природы растворителя при облучении светом $\lambda = 334$ нм [26]

Растворитель	Квантовый выход исчезновения комплекса	Энергия связи галоген-углерод / ккал/моль
CH_2Br_2	0.14 ± 0.01	62.5
CCl_4	0.10 ± 0.02	68
$CHCl_3$	0.048 ± 0.004	71.5
CH_2Cl_2	0.0076 ± 0.0015	75
C_6H_5Cl	0.0087 ± 0.0031	86
<i>p</i> -Cl- C_6H_5 -OEt	0.0095 ± 0.0012	-
C_6H_6	0.002 ± 0.0001	-

Интересно отметить, что при фотолизе растворов комплекса с добавлением дисульфида $(S_2CNBz_2)_2$ либо дитиокарбаматного лиганда KS_2CNBz_2 фотохимические процессы замедляются. Для объяснения наблюдаемых эффектов авторы [26] предположили следующий механизм фотопроцессов:



В данной схеме реакция (1.8) соответствует процессу фотовозбуждения и формирования радикальной пары при диссоциации Fe(III). Радикальная пара имеет два канала исчезновения. В первом случае происходит перенос электрона на молекулу галогенуглеводорода (акцептор), в результате чего образуется комплекс $Fe(S_2CNBz_2)_2Cl$ (реакция 1.10). Во втором случае она распадается в неустановленной термической реакции, предположительно связанной с

фотолизом комплекса в негалогенированных растворителях (реакция 1.9). Реакция (1.11) объясняет замедление фотохимической реакции при добавлении дитиокарбаматного лиганда. Однако аналогичный эффект замедления при добавлении дисульфида, в работе [26] интерпретируется уже как результат смещения равновесия в реакции (1.8) за счет образования избытка дитиокарбаматных радикалов при вторичном фотолизе $(S_2CNBz_2)_2$.

Касательно существования радикальной пары $[Fe^{II}(dte)_2 \dots (dte)]$, как отмечают сами авторы [26], нет прямых доказательств ее образования. Эксперименты по стационарному фотолизу комплекса с регистрацией ЭПР спектров показали отсутствие сигнала каких-либо свободных органических радикалов с g-фактором в районе двух [26]. В этой связи остаются невыясненными два момента: какова природа переходного состояния в реакции (1.8) и за счет чего происходит замедление скорости фотолиза комплекса в присутствии дисульфида.

Результаты по ЭПР спектроскопии в данной работе не согласуются и с механизмом, предложенным группой Пиньоле в работе [24], где также предполагается образование свободного дитиокарбаматного радикала. По аналогии с фотохимией дитиолатных комплексов никеля и меди (будет рассмотрено далее) для этих соединений стоило бы ожидать возникновение радикальных комплексов в качестве первичных промежуточных частиц. Кроме того, наши предварительные результаты по исследованию дитиокарбаматных комплексов железа(III) в галогенуглеводородах указывают на существование помимо фотохимической реакции также темнового процесса трансформации данных соединений, о чем не сообщается в рассмотренных выше работах. Таким образом, в настоящее время нельзя сказать, что механизм фотолиза дитиокарбаматных комплексов железа(III) достоверно известен. Для его установления необходимо привлечение импульсных методов исследования с аккуратной перепроверкой полученных ранее в литературе результатов.

В литературе имеются данные о фотохимии комплексов $Fe^{IV}(dte)_3BF_4$ и $Fe^{III}(dte)_2(S_2C_2(CF_3)_2)$ в галогенуглеводородах [24]. Показано, что стационарный фотолиз данных комплексов приводит к формированию в растворах $Fe(dte)_2Cl$, а также нерастворимого желтого осадка, идентифицированного как 3,5-бис(N,N-диалкилимин)-1,2,4-трителиановый дикатион (рисунок 1.6).

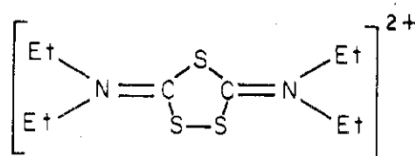
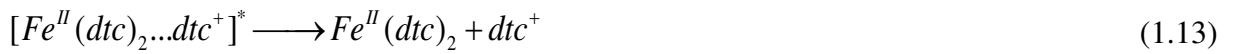


Рисунок 1.6 – Структура 3,5-бис(N,N-диалкилимин)-1,2,4-трителианового дикатиона [24]

Авторы [24] предлагают механизм фотохимических процессов, заключающийся в фотоиндуцированном двухэлектронном переносе с лиганда на ион железа:



Образующийся в результате положительно заряженный лиганд покидает координационную сферу комплекса, димеризуется в объеме растворителя и в последующей реакции формирует дикатион. В экспериментах не обнаружено образование дисульфида, поэтому образование дитиокарбаматных радикалов в качестве промежуточных частиц в данном механизме не рассматривалось [24].

1.2.2. Фотохимия дитиолатных комплексов Ru(III)

Исследование фотохимии комплексов рутения(III) с диалкилдитиокарбаматными лигандами (R_2dtc) в галогензамещенных углеводородах проведено Г.Л. Мисслером и Л.Х. Пиньоле [22,23,25]. Показано, что при облучении растворов $Ru(R_2dtc)_3$ в $CHCl_3$ светом УФ диапазона наблюдается трансформация спектра исходного соединения с образованием новых полос поглощения. Исследования [23,25], проведенные методами ЯМР и рентгеноструктурного анализа, показали, что стационарный фотолиз комплекса приводят к образованию двух рутенийсодержащих продуктов – $ClRu(R_2dtc)_3$ и $[Ru_2(R_2dtc)_5]Cl$ (рисунок 1.7).

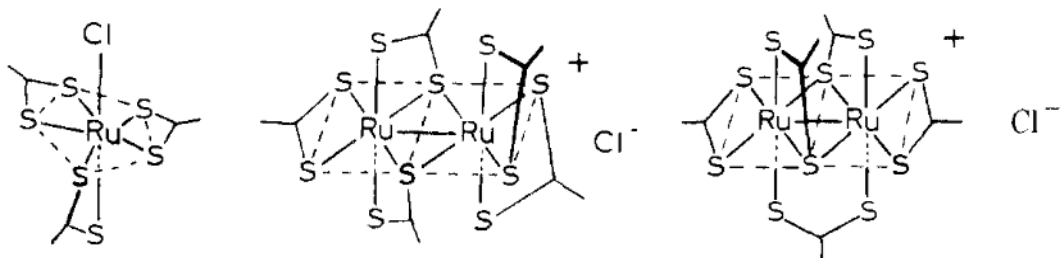
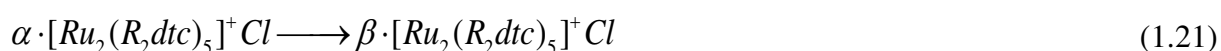
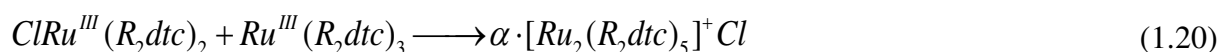
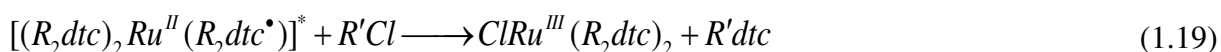
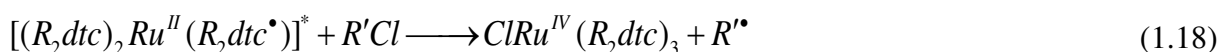
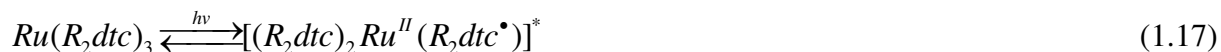


Рисунок 1.7 – Строение комплексов $ClRu(R_2dtc)_3$ (слева), α - $[Ru_2(R_2dtc)_5]Cl$ (в центре) и β - $[Ru_2(R_2dtc)_5]Cl$ (справа) [23]

Эксперименты по стационарному фотолизу $Ru(R_2dtc)_3$ в 1,2-дихлорэтане и хлорбензоле привели к аналогичным результатам. Интересно отметить, что квантовый выход исчезновения

исходного комплекса увеличивается с ростом энергии кванта возбуждающего света. Так, например, при $\lambda_{ex} = 265$ нм квантовый выход равен 0.29, в то время как при облучении растворов комплекса светом $\lambda_{ex} = 366$ нм его значение составляет всего 0.01. Авторы [23] объясняют такую зависимость наличием в спектре поглощения $Ru(R_2dtc)_3$ нескольких фотоактивных полос в районе 265 нм, соответствующих переходам с переносом заряда на ион металла.

Для объяснения образования продуктов фотолиза $Ru(R_2dtc)_3$ в работе [23] предложен следующий механизм фотохимических реакций:



Предполагается [23], что при облучении УФ светом в полосы переноса заряда молекулы комплекса переходят в возбужденное состояние (реакция 1.17). Возбужденные комплексы могут вступать в реакцию с молекулами галогенуглеводорода $R'Cl$ (реакция 1.18), в результате которой формируется один из идентифицированных продуктов фотолиза – $ClRu(R_2dtc)_3$. Реакции 1.19-1.20 предположены авторами [23] для объяснения наличия второго продукта $[Ru_2(R_2dtc)_5]Cl$. Его образование протекает через возникновение промежуточного интермедиата $ClRu(R_2dtc)_2$. Стоит отметить, что возникновение $ClRu(R_2dtc)_2$, как признают и сами авторы [23], не удалось обнаружить в экспериментах либо синтезировать в других условиях. Предположение об образовании данной частицы исходит из аналогичных наблюдений формирования $Fe(dtc)_2Cl$ в фотохимии дитиокарбаматных комплексов железа, а также некоторых косвенных экспериментальных фактов. Последний процесс (реакция 1.21) демонстрирует возможность трансформации дирутениевого комплекса из α - в β -форму в результате темновой реакции в растворе [23].

1.2.3. Фотохимия дитиокарбаматного комплекса Mo(VI)

Фотохимия дитиокарбаматных комплексов диоксомолибдена в 1,2-дихлорэтано исследована М.В. Петерсеном и соавторами [129]. Сообщается, что облучение растворов

комплекса $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$, имеющих изначально желтую окраску, монохроматизованным светом ртутно-ксеноновой лампы ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ нм) приводит к медленному их обесцвечиванию. Спектральная картина данного процесса соответствует постепенному исчезновению поглощения исходного комплекса и формированию новой полосы в районе 290 нм с сохранением изобестических точек. Анализ продуктов фотолиза показал наличие тиурамдисульфида $(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ и оксида молибдена(IV) в облученных образцах. При стационарном фотолизе растворов комплекса с одновременной регистрацией ЭПР спектра удалось обнаружить сигнал, характерный для ионов Mo(V) . Отмечено [129], что аналогичный спектр ЭПР проявляется и при облучении растворов $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ в бензоле и толуоле. Сигнал Mo(V) быстро затухает после прекращения облучения.

Интерес представляют и результаты измерения квантовых выходов исчезновения $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$, представленные в работе [129]. Оказалось, что квантовый выход зависит как от продолжительности облучения, так и от концентрации исходного соединения (рисунок 1.8). Его уменьшение на начальном этапе авторы объясняют процессом восстановления $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ в реакции между образующимися в ходе фотолиза промежуточными частицами. В дальнейшем квантовый выход начинает выравниваться и даже увеличиваться со временем при высоких концентрациях исходного комплекса. Предполагается, что такая зависимость связана с наличием термического процесса, в ходе которого начинает исчезать исходный комплекс [129]. Попытка авторов исключить постфотолитические реакции для упрощения задачи определения механизма не увенчалась огромным успехом. Как оказалось, с понижением температуры фотохимия $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ еще более усложняется.

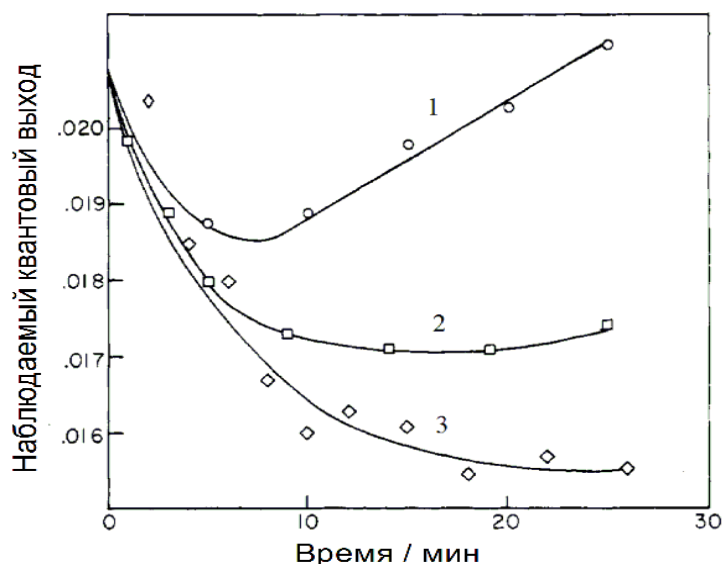
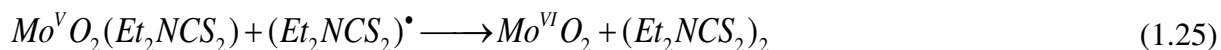
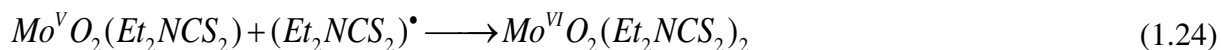
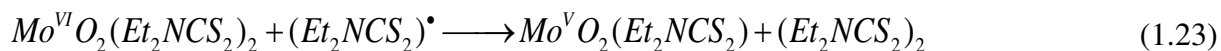
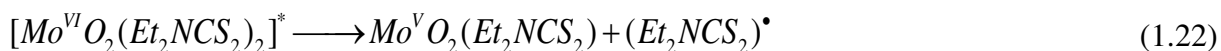
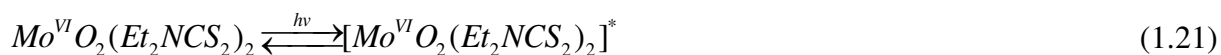


Рисунок 1.8 – Временная зависимость наблюдаемого квантового выхода исчезновения $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ при трех различных концентрациях исходного комплекса: **1** - 9.5×10^{-5} М, **2** - 6.5×10^{-5} М, **3** - 5.7×10^{-5} М [129]

Основываясь на полученных экспериментальных данных авторы работы [129] предположили следующий механизм фотохимической трансформации $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$:



В работе [129] также предпринята попытка смоделировать кинетические процессы в соответствии с данной схемой для определения констант скоростей предполагаемых реакций (1.23-1.25). С этой целью в качестве известного параметра использовано значение константы скорости рекомбинации дитиокарбаматных радикалов $k_{\text{rec}} = 2.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, приведенное в работе [130]. Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу тиурамдисульфида показывают [128], что реакция (1.26) протекает с константой скорости $k_{\text{rec}} = 5.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, близкой к константе скорости диффузионных встреч в ацетонитриле. Примечательно также то, что образование свободных $(\text{Et}_2\text{NCS}_2)^\bullet$ радикалов в данном механизме предполагается на основании экспериментов по стационарному фотолизу $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ со спиновыми нитроновыми ловушками. Однако эти результаты не являются прямым доказательством

образования $(Et_2NCS_2^{\cdot})$ при диссоциации радикальных комплексов, поскольку дитиокарбаматные радикалы могут возникать и при вторичном фотолизе фотопродуктов (дисульфида). Таким образом, приведенные в статье расчеты, как и предполагаемый механизм, вызывают сомнения. К сожалению, иных работ по фотохимии $MoO_2(S_2CNEt_2)_2$ или аналогичных соединений обнаружить не удалось. Исследования методами времязрешенной спектроскопии в дальнейшем позволили бы внести ясность в механизм фотохимической трансформации данного комплекса.

1.2.4. Фотохимия дитиолатных комплексов Cu(II)

Исследованием фотохимии комплексов меди (II) с дитиокарбаматными и дитиофосфатными лигандами в галогенированных растворителях в свое время активно занималась болгарская группа под руководством Б. Желязковой. Например, в их работах было показано, что комплекс $Cu(S_2CNEt_2)$ фотолизуются под действием УФ света в присутствии хлороформа или четыреххлористого углерода [32,34,131–133]. Картина спектральных изменений, наблюдающихся при стационарном фотолизе растворов этого соединения, достаточно сложна (рисунок 1.9а). В первое время с момента начала облучения авторы наблюдали уменьшение интенсивности полосы поглощения исходного комплекса с одновременно медленным появлением новой полосы в районе 406 нм. Через некоторое время эта полоса неожиданно начинала трансформироваться в новую, более интенсивную с максимумом на 350 нм. Дальнейший фотолиз растворов приводит к полному исчезновению полос поглощения комплекса, а также двух наблюдаемых промежуточных соединений, имеющих максимумы поглощения на 406 и 350 нм. Конечным продуктом данных фото процессов оказался тиурамдисульфид, образование которого было подтверждено спектрофотометрически [34,131].

Интересно отметить, что фотолиз растворов $Cu(S_2CNEt_2)$ в $CHCl_3$ с добавлением небольшого количества спирта приводит к замедлению скорости формирования полосы промежуточного продукта фотолиза с максимумом на 350 нм (рисунок 1.9б). При увеличении объемной доли этанола в смеси растворителей до $\sim 2\%$ его образование практически не наблюдается. Добавление спирта к облученным растворам комплекса $Cu(S_2CNEt_2)$ в $CHCl_3$, также приводит к трансформации данного промежуточного продукта в его предшественник, поглощающего свет в районе 406 нм [34,131].

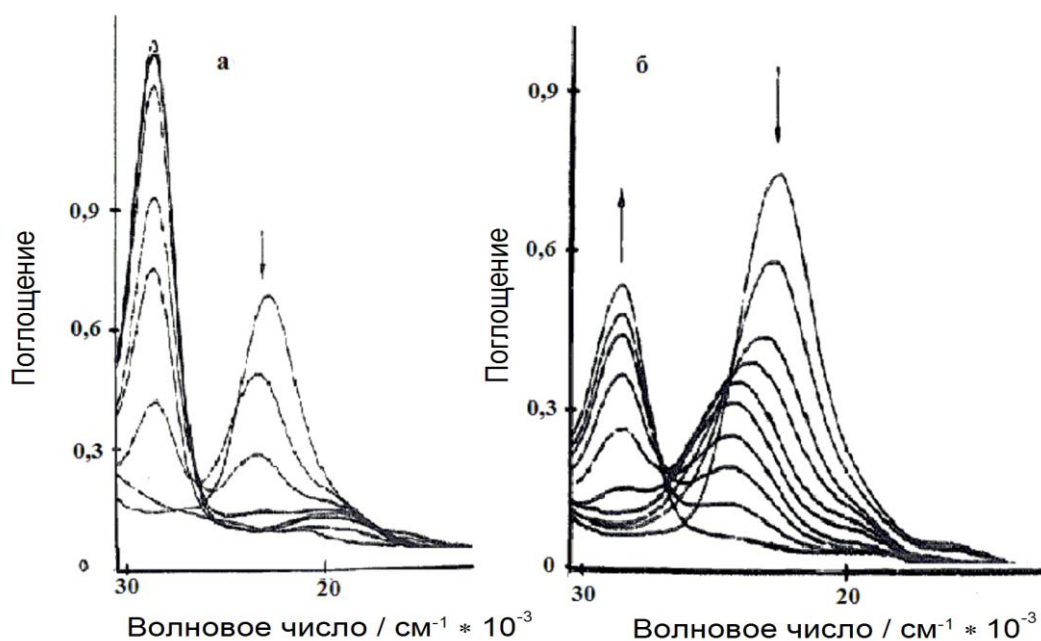
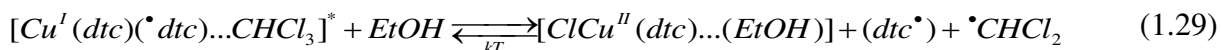
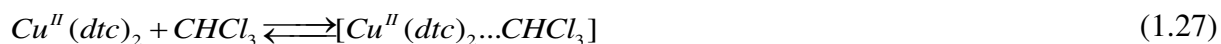
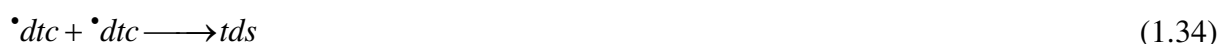


Рисунок 1.9 – Изменение спектра поглощения $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ в CHCl_3 (а) и в смеси $\text{CHCl}_3+\text{EtOH}$ (150:1) (б) при стационарном фотолизе [131]

Авторы [32,34,131] предположили, что при фотолизе $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ в первичном наблюдаемом процессе образуется хлорзамещенный комплекс $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{Cl}$, который затем в отсутствие спиртов димеризуется в $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{Cl}]_2$. Образование тиурамдисульфида авторы связывают с рекомбинацией свободных дитиокарбаматных радикалов, возникающих в процессе формирования $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{Cl}$:



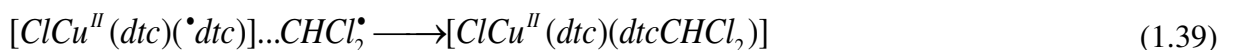
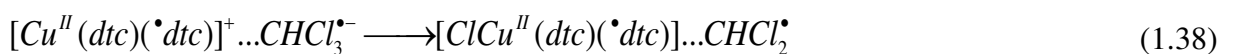
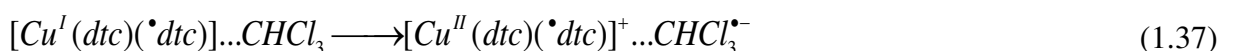
В работах [34,131] также предполагается, что образующийся $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{Cl}$ в дальнейшем может подвергаться вторичному фотолизу. Механизм этих фотопревращений описывается следующими уравнениями реакций.

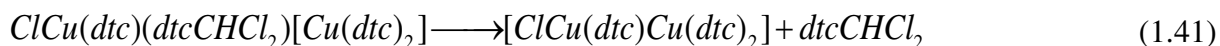




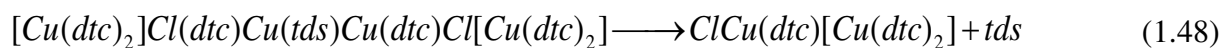
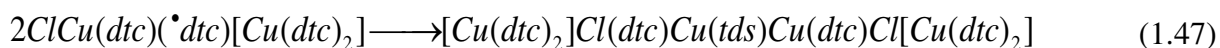
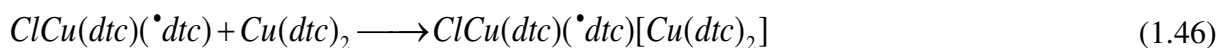
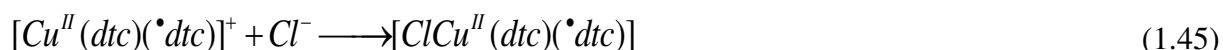
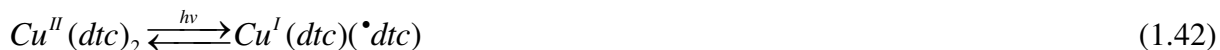
Как можно заметить, одной из идей работ [32,34,131] является предположение о том, что образование дисульфида должно быть связано непосредственно с рекомбинацией свободных дитиокарбаматных радикалов. В последующее время данная гипотеза была опровергнута другой группой исследователей под руководством В.Ф. Плюснина. Коллектив авторов занимался исследованием фотохимии комплексов $\text{Cu}(\text{dtc})_2$ в растворах CHCl_3 и CCl_4 . В работах [35,134] показано, что при поглощении комплексом кванта света его молекулы переходят в возбужденное состояние. Взаимодействие возбужденных молекул комплекса с галогенуглеводородом с последующим переносом электрона на растворитель приводит к ряду быстрых процессов в пикосекундном временном диапазоне, в результате которых формируется первичный наблюдаемый интермедиат – радикальный комплекс $\text{ClCu}(\text{dtc})(\cdot\text{dtc})$. При этом авторы отмечают, что дитиокарбаматные радикалы находятся в координированном состоянии как в момент образования $\text{ClCu}(\text{dtc})(\cdot\text{dtc})$, так и в дальнейших темновых процессах трансформации радикального комплекса, о чем свидетельствует отсутствие характерной полосы поглощения свободных $(\cdot\text{dtc})$ в спектрах промежуточного поглощения.

Интересно, что механизм дальнейших процессов исчезновения радикального комплекса при фотолизе $\text{Cu}(\text{dtc})_2$ в CHCl_3 и CCl_4 отличаются. Так, например, в работе [35] при помощи наносекундного лазерного импульсного фотолиза, оптической спектроскопии, ЭПР и методов квантово-химического моделирования изучен механизм фотохимических превращений комплекса $\text{Cu}(\text{dtc})_2$ в хлороформе. Показано, что дитиокарбаматные радикалы, находящиеся в координационной сфере первичных интермедиатов $\text{ClCu}(\text{dtc})(\cdot\text{dtc})$, способны рекомбинировать с $\cdot\text{CHCl}_2$, образуя $[\text{Cl}_{\text{ax}}\text{Cu}(\text{dtc})(\text{dtcCHCl}_2)]$. Данный интермедиат в течение 0,5 мкс претерпевает перестроение координационной сферы, заключающейся в миграции иона хлора из аксиального положения в экваториальное. В последующий момент $[\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Cu}(\text{dtc})(\text{dtcCHCl}_2)]$ с молекулами исходного комплекса формирует долгоживущий димер. В последующих реакциях димер медленно распадается, образуя конечный продукт реакции - димер $[\text{ClCu}(\text{dtc})\text{Cu}(\text{dtc})_2]$. Таким образом, общая последовательность процессов формирования $\text{ClCu}(\text{dtc})(\cdot\text{dtc})$ и дальнейшей его трансформации описывается следующей схемой:





Механизм фотохимических превращений $Cu(Et_2dte)_2$ в растворах CCl_4 , исследованный в работе [134] при помощи фемто- и наносекундного лазерного импульсного фотолиза, может быть представлен в виде уравнений реакций (1.42-1.48).



В данном случае предполагается, что образующийся радикальный комплекс $ClCu(dte)(\cdot dte)$ не успевает прореагировать с трихлорметильным радикалом CCl_3^{\bullet} и вступает непосредственно в реакцию с молекулами исходного комплекса (реакция 1.46). Образующиеся димеры рекомбинируют в течение нескольких микросекунд, сшиваясь друг с другом координированными дитиокарбаматными радикалами и формируя тетраядерный кластер. На последней стадии кластер в течение нескольких миллисекунд диссоциирует на тиурамдисульфид tds и два биядерных комплекса меди.

1.2.5. Фотохимия дитиокарбаматного комплекса Ni(II)

В работах [135,136] сообщается о фотохимии и фотофизике $Ni(S_2CN(n-Bu)_2)_2$ в CCl_4 . Показано [135], что воздействие фемтосекундного лазерного импульса ($\lambda_{ex} = 405$ нм) на молекулы комплекса приводит их в возбужденное состояние, а последующие релаксационные процессы завершаются примерно за 15 пс. При облучении растворов комплекса более коротковолновым светом $\lambda_{ex} < 350$ нм наблюдается также возникновение конкурирующего канала исчезновения возбужденных молекул, связанного с протеканием фотохимических процессов [136]. Стоит отметить, что фотохимическая активность $Ni(S_2CN(n-Bu)_2)_2$ в CH_3CN ,

толуоле и спиртах не наблюдается. Такое поведение может указывать на то, что молекулы CCl_4 каким-либо образом являются задействованы в процессах фотолиза комплекса. Проведенные авторами [136] оценки на основании установленной ими концентрационной зависимости квантового выхода фотолиза позволили предположить, что вероятнее всего CCl_4 выступает в роли акцептора и взаимодействует с возбужденными молекулами комплекса по обменному механизму.

Стационарный фотолиз $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Bu})_2)_2$ в CCl_4 приводит к постепенной трансформации оптического спектра поглощения. Одновременно с исчезновением комплекса наблюдается возникновение нового поглощения в районе 280 нм. Установлено [136], что конечными продуктами фотолиза являются тиурамдисульфид $(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Bu})_2)_2$ и хлорид никеля (II), выпадающий в виде осадка при облучении концентрированных растворов $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Bu})_2)_2$. Состав продуктов фотолиза и их соотношение не зависят от интенсивности и длины волны возбуждающего излучения.

Механизм фотохимических превращений $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Bu})_2)_2$ в CCl_4 в работе [136] исследован методом наносекундного лазерного импульсного фотолиза. Показано, что первичная промежуточная частица возникает сразу же после импульса лазера. Спектр этого интермедиата представлен широкой полосой поглощения в видимой области с максимумами на 370 и 500 нм (рисунок 1.10).

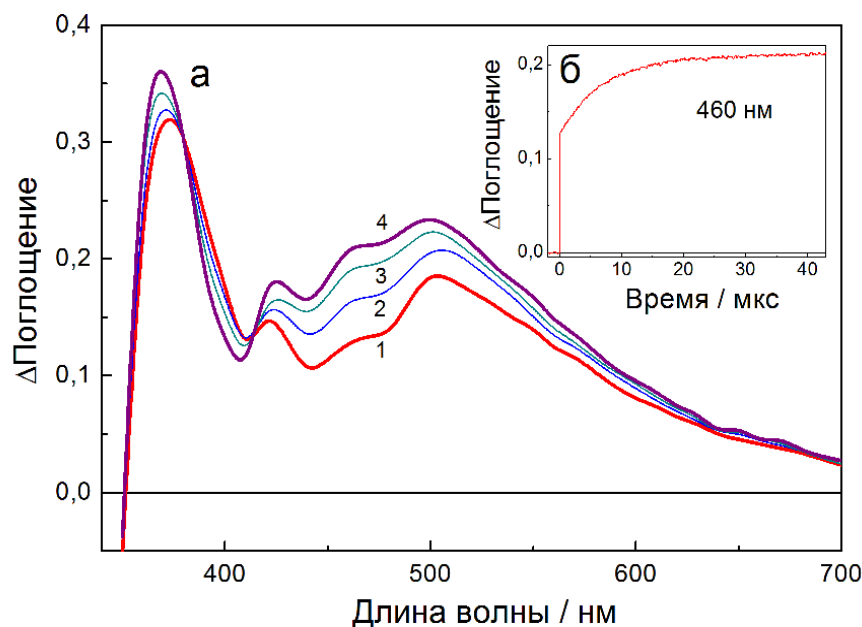
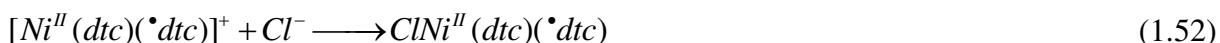
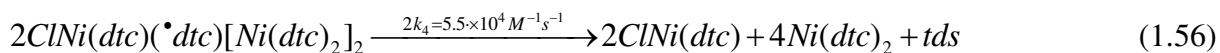
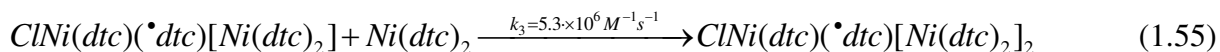
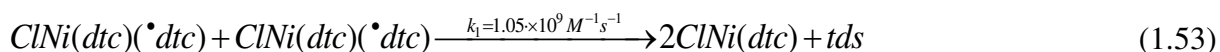


Рисунок 1.10 – Изменение спектра (а) и кинетики (б) промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Bu})_2)_2$ в CCl_4 . (а) Спектры 1-4 через 0, 3, 11, 43 мкс после импульса лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 308$ нм) [136].

Авторы предположили, что данным интермедиатом может являться радикальный комплекс $ClNi(dtc)(\cdot dtc)$. Его образование они связывают с последовательной цепочкой быстропротекающих процессов в пико- и субпикосекундном временном диапазоне, вызванных переносом электрона с возбужденного комплекса на акцептор (CCl_4):



Установлено, что исчезновение радикального комплекса происходит в двух конкурирующих процессах: рекомбинации $ClNi(dtc)(\cdot dtc)$ друг с другом (уравнение 1.53), и последовательным присоединением двух молекул $Ni(S_2CN(n-Bu_2)_2)$ с трансформацией первичного интермедиата в тример (уравнения 1.54-55). Рекомбинация радикальных комплексов, а также тримеров приводит к образованию одного из конечных продуктов фотолиза – тиурамдисульфида tds .



Стоит отметить, что возникновение свободных дитиокарбаматных радикалов, как это предполагалось в некоторых ранее рассмотренных работах, в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу $Ni(S_2CN(n-Bu_2)_2)$ в CCl_4 не наблюдалось. По этой причине альтернативный путь образования тиурамдисульфида в результате рекомбинации $(\cdot dtc)$ авторами не рассматривался. Возникновение второго продукта – хлорида никеля (II) в работе [136] объясняется медленной реакцией обмена лигандами между комплексами $ClNi(dtc)$.

1.2.6. Выводы по параграфу

Подводя краткий итог, можно сказать следующее. Фотохимические свойства дитиолатных комплексов известны достаточно давно. Замечено, что растворы этих соединений активно фотолизуются в присутствии акцепторов электрона, как например, галогензамещенных

углеводородов. Наиболее эффективно фотохимические процессы трансформации протекают при облучении растворов УФ светом, который попадает в спектральную область интенсивных полос поглощения комплексов, соответствующих переходам с переносом заряда.

Касательно механизмов протекания фотохимических процессов, в литературе остается достаточно много неясных моментов. В большинстве случаев для исследования фотохимии комплексов использовались преимущественно стационарные методы. Существенным их недостатком является невозможность регистрации процессов образования и гибели промежуточных частиц. По этой причине предполагаемые механизмы носят в большей степени гипотетический характер и зачастую не согласуются друг с другом. Так, например, до недавнего времени считалось, что первичным фотопроцессом для многих дитиолатных комплексов в галогенуглеводородах является диссоциация возбужденного комплекса с выбросом в объем растворителя одного из лигандов в виде радикала. Предположение об образовании дитиолатных радикалов позволяло объяснить образование дисульфидов при стационарном фотолизе. Однако последние работы по лазерному импульсному фотолизу дитиолатных комплексов Ni(II) и Cu(II) опровергают данную гипотезу. Было показано, что первичным процессом в фотохимии этих соединений является перенос электрона с возбужденного комплекса $M(L)(^*L)$ на галогенуглеводород RCI . Захват электрона молекулой растворителя приводит к ее быстрой диссоциации на хлорид-анион и радикал R^{\bullet} в течение нескольких пикосекунд. В следующий момент Cl^{-} и положительно заряженный комплекс $[M(L)(^*L)]^{+}$ взаимодействуют друг с другом в клетке растворителя, образуя интермедиат $ClM(L)(^*L)$ с координированным дитиолатным радикалом. Механизмы трансформации этих промежуточных частиц в конечные продукты фотолиза достаточно разнообразны и сложны, и, по-видимому, зависят как от природы комплекса, так и растворителя. При этом возникновение свободных дитиолатных радикалов при импульсном фотолизе дитиолатных комплексов Ni(II) и Cu(II) не наблюдалось.

1.3. Аддукты дитиолатных комплексов металлов, образующихся в результате обратимой координации азот-, кислород- и серосодержащих частиц

1.3.1. Строение и спектроскопия аддуктов дитиолатных комплексов с N-основаниями Льюиса

В 1914 году Дубский получил соединение в виде кристаллов золотисто-желтого цвета при взаимодействии ксантогената железа(III) с пиридином [137]. Вероятно, это можно считать одним из первых сообщений о синтезе дитиолатных координационных соединений с N-

основаниями Льюиса в виде лигандов. К настоящему моменту реакции образования таких аддуктов достаточно хорошо изучены. Известны и охарактеризованы дитиолатные координационные соединений с пиридином (py), пиримидином (pmd), пиколином (pic), фенантролином (phen) и другими молекулами, выступающих в качестве экстралигандов [37,38,138–143]. Известно, что способность присоединять азотсодержащие гетероциклические молекулы в большей степени присуща плоским дитиолатным комплексам и реже встречается в случае соединений с октаэдрическим окружением. Количество координируемых плоскими дитиолатами азотсодержащих частиц зависит от природы реагирующих молекул и может достигать двух. Присоединение экстралигандов происходит перпендикулярно плоскости координационного узла в 5 и 6-е положение. В следующих подпараграфах будет показано, что к дитиолатным комплексам таким же образом способны обратимо присоединять различные азот-, кислород-, и сероцентрированные радикалы с образованием радикальных комплексов. По всей видимости оба этих процесса – координация радикалов и экстралигандов – являются схожими. По этой причине ниже кратко будут рассмотрены некоторые примеры известных аддуктов дитиолатных комплексов с N-основаниями и их свойства.

В работе [38] авторы сообщают о получении осадка шестикоординированного комплекса $Ni(xan)_2py_2$ при добавлении пиридина к бензольному раствору ксантогената никеля(II):



Реакция (1.56) протекает практически мгновенно, промежуточных продуктов авторами не было обнаружено. Попытка повторить аналогичный эксперимент с дитиофосфатными комплексами $Ni(dtp)_2$ привела к несколько иным результатам [38,142]. Было показано, что в этом случае добавлении пиридина к раствору комплекса приводит к постепенному последовательному формированию сначала $Ni(dtp)_2py$, а затем и $Ni(dtp)_2py_2$. Интересно, что дитиокарбаматные комплексы никеля(II) еще хуже вступают во взаимодействие с пиридином. В работе [144] показано, что добавление пиридина к растворам комплексов $Ni(Pr_2dte)_2$ и $Ni(Bu_2dte)_2$ не приводит к каким-либо изменениям спектров оптического поглощения и ЭПР. Только в случае пиридиновых растворов дитиокарбаматного комплекса Ni(II) с бензильными заместителями авторам удалось обнаружить возникновение сигнала парамагнитных частиц. Однако установить природу образующегося аддукта не удалось по причине его нестабильности и низкого выхода реакции.

В то же время аддукты комплексов $Ni(xan)_2$ и $Ni(dtp)_2$ удалось выделить и охарактеризовать методами оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что внедрение молекул пиридина в координационную сферу $Ni(dtp)_2$ и $Ni(xan)_2$

приводит к возникновению в их спектре новых полос поглощения в видимой области. Так, для $\text{Ni}(\text{xan})_2\text{py}_2$ помимо полос поглощения исходного комплекса в спектре наблюдаются две новые слабоинтенсивные полосы в районе 625 ($\epsilon = 20 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и 980 нм ($\epsilon = 50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [38,145]. Для комплекса $\text{Ni}(\text{dtp})_2\text{py}_2$ аналогичные полосы поглощения зарегистрированы в районе 700 и 1120 нм (коэффициенты экстинкции равны 18 и $20 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ соответственно) [37,38,142]. По аналогии со спектральными свойствами дитиолатных координационных соединений (параграф 1.1), данные низкоинтенсивные полосы поглощения в видимой области могут быть отнесены к запрещенным d-d переходам.

Авторы также отмечают, что все образующиеся аддукты являются неустойчивыми и распадаются при небольшом нагреве до исходных соединений. Путем калориметрических измерений удалось определить энтальпии присоединения молекул пиридина к дитиолатным комплексам. Как оказалось, энергия формирования аддуктов $\text{Ni}(\text{xan})_2\text{py}_2$ оказалась невелика – около 17.9 ккал/моль [146]. Энтальпия возникновения первого аддукта в реакции $\text{Ni}(\text{dtp})_2$ с пиридином составляет 17.4 ккал/моль, в то время как тепловой эффект образования $\text{Ni}(\text{dtp})_2\text{py}_2$ практически равен нулю [146]. Наименьшее значение $\Delta H_{\text{р-ции}}$ оказалось в случае комплекса $\text{Ni}(\text{Bz}_2\text{dtc})_2$ с пиридином – примерно 15.3 ккал/моль [144]. Возникновение тепловых эффектов реакции во всех трех случаях авторы работ [144,146] связывают с изменением спинового состояния комплекса в результате присоединения экстралигандов.

1.3.2. Комплексы ионов металлов с феноксильными радикалами

Помимо гетероциклических азотсодержащих молекул дитиолатные комплексы способны обратимо присоединять различные радикалы. В результате таких реакций образуются короткоживущие промежуточные частицы – радикальные комплексы. Интересно, что время жизни координированных радикалов может быть в несколько раз больше, чем время их существования в свободном состоянии. Поскольку в настоящей работе подразумевается исследование фотохромных систем, в процессе фотохимических превращений которых подразумевается образование радикальных комплексов, было бы интересно иметь некоторые представления о свойствах данных интермедиатов. К большой удаче, в литературе известно немало примеров стабилизации радикалов координационными соединениями, в том числе дитиолатными комплексами. Наиболее известными примерами среди них являются радикальные комплексы с координированными феноксильными ($^{\circ}\text{OPh}$) и фенилтиильными ($^{\circ}\text{SPh}$) радикалами, речь о которых пойдет ниже.

Координационная химия ионов переходных металлов с феноксильными радикалами исследовалась в работах [147–150]. Показано, что при химическом или электрохимическом окислении комплексов $\text{Ni}(\text{tbuL})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ (структура соединения представлена на рисунке 1.11) его спектр трансформируется с образованием новых полос поглощения, расположенных преимущественно в видимом спектральном диапазоне ($\lambda_{\text{abs}} = 405, 457, 495, 660$ и 1120 нм). Данные полосы авторами были приписаны появлению радикальных комплексов $\text{Ni}(\text{II})-\bullet\text{OPh}$, образование этих промежуточных частиц подтверждено методами КР и ЭПР спектроскопии [147]. Радикальные комплексы в растворе ацетонитрила достаточно долго существуют при комнатной температуре, кинетика исчезновения данных интермедиатов описывается уравнением реакции первого порядка с характерным временем около 45 минут.

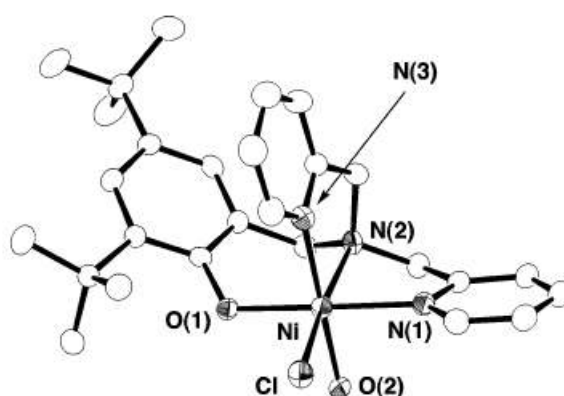


Рисунок 1.11 – структура комплекса $\text{Ni}(\text{tbuL})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ [147].

Аналогичные радикальные комплексы были обнаружены при окислении комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с лигандом tbuL и его метильными производными [149,150]. В спектре поглощения данный интермедиат имеет две полосы поглощения в районе 418 и 666 нм (коэффициенты экстинкции соответственно равны 3500 и $420 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Первая коротковолновая полоса авторами отнесена к координированному феноксильному радикалу. Время жизни образующихся в таких реакция радикальных комплексов $\text{Cu}(\text{II})-\bullet\text{OPh}$ в охлажденном ацетонитриле (-20°C) составляет чуть больше часа. Интересно, что попытка регистрации данных интермедиатов в замороженной матрице при 77 K методом ЭПР не дала положительных результатов. Авторы объяснили отсутствие сигнала значительным спин-спиновым взаимодействием между феноксильным радикалом и ионом металла. Замена ионов комплексообразователя на диамагнитный $\text{Zn}(\text{II})$ изменила ситуацию и привела к возникновению в спектре ЭПР радикальных комплексов характерного сигнала с $g = 2.0$, принадлежащего $\bullet\text{OPh}$ радикалу.

1.3.3. Комплексы ионов металлов с тиольными радикалами

В работе [40] сообщается о синтезе моноядерных координационных соединений ионов трехвалентных металлов (Ga, Fe, Co) с гексадентатными лигандами (структура комплексов представлена на рисунке 1.12). Показано, что электрохимическое окисление данных комплексов приводит к образованию монокатионов $[M^{III}L]^+$, которые содержат координированный тиольный радикал. В отличие от их феноксильных аналогов данные интермедиаты, как оказалось, являются более реакционноспособными, и в растворе быстро димеризуются с образованием новых S-S-связанных биядерных комплексов. Относительной устойчивостью характеризуются лишь радикальные комплексы $[Co^{III}L]^+$. Их спектр поглощения представлен интенсивными полосами, расположенными в районе 509 ($\epsilon = 2600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 670 и 784 ($\epsilon = 1030 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [40]. Методом ЭПР спектроскопии при 90 К доказано, что тиольный радикал координируется с диамагнитным ионом кобальта (III) ($g_{\text{iso}} = 2,0226$; $A_{\text{iso}}(^{59}\text{Co}) = 10,7 \text{ Г}$) [40].

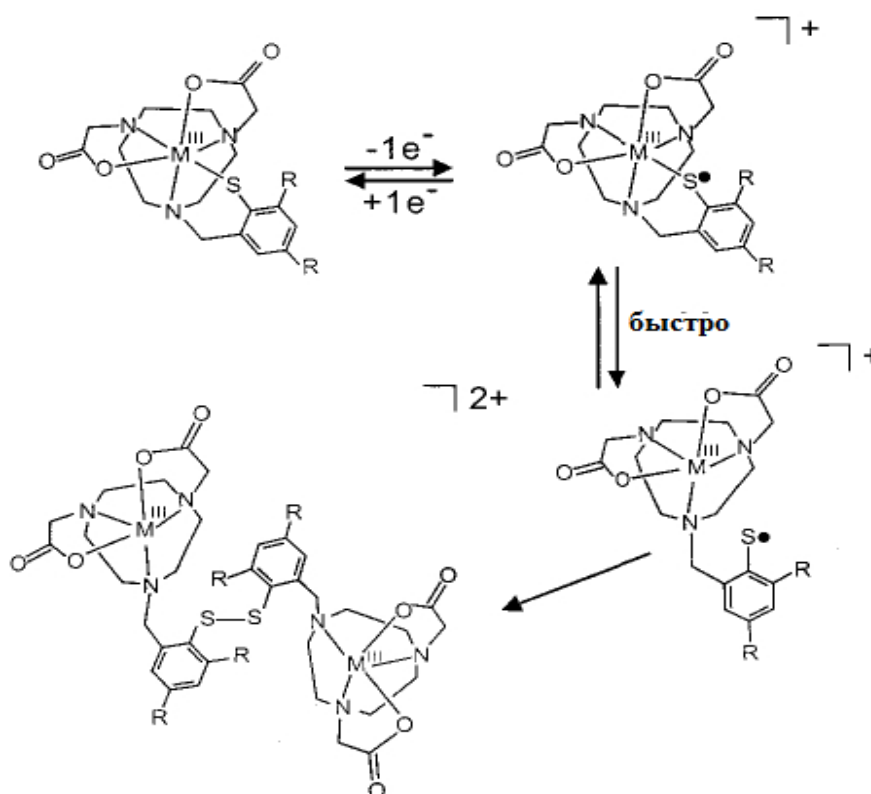


Рисунок 1.12 – Механизма образования тиольных радикальных комплексов и процесса их димеризации [40].

Рассмотренные до настоящего момента радикальные комплексы являются примерами, где радикал всегда в той или иной степени остается связан с самим комплексом. Однако точно таким же образом координационные соединения способны взаимодействовать со свободными

радикалами. Например, в работе [41] были исследованы реакции обратимого присоединения (перфлюоронафтил)тиильных радикалов ($\cdot\text{SNF}$) к дитиолатным комплексам никеля(II) методом лазерного импульсного фотолиза. Их генерация производилась фотохимическим способом путем фотолиза соответствующих дисульфидов $(\text{SNF})_2$. Методом лазерного импульсного фотолиза показано [41], что в спектре промежуточного поглощения сразу после короткого импульса лазера в растворах, содержащих $(\text{SNF})_2$ и дитиофосфинатный комплекс никеля (II), возникает полоса поглощения ($\cdot\text{SNF}$) радикалов в районе 400 нм (рисунок 1.13). В последующее время данная полоса быстро трансформируется в новый спектр, возникновение которого авторы приписывают образованию радикального комплекса $\text{Ni}(\text{dtp})_2(\cdot\text{SNF})$. Интересно, что последующие процессы трансформации этого интермедиата приводят к возврату системы в исходное состояние. Для объяснения механизма фотохимических процессов для данной системе в работе [41] предложена следующая схема реакций:

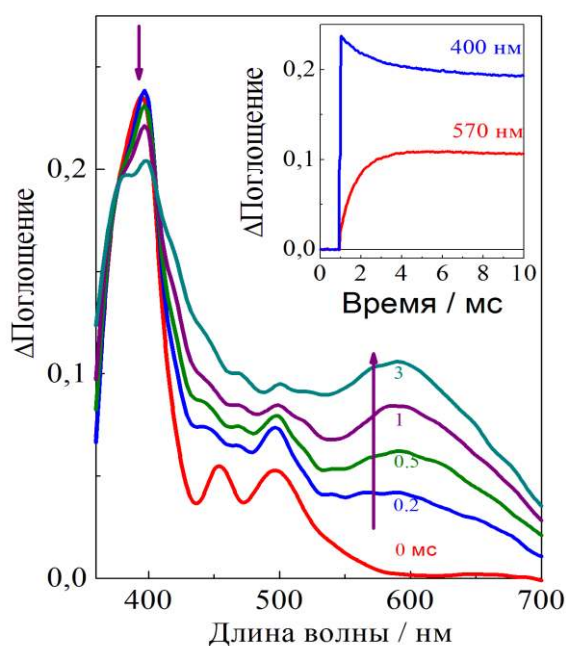
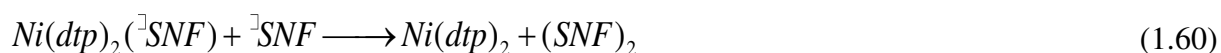
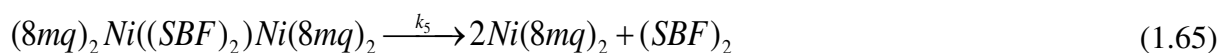
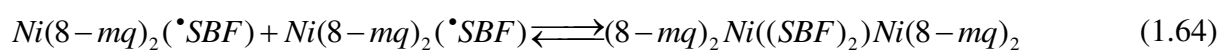


Рисунок 1.13 – Изменение спектра промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе растворов, содержащих $\text{Ni}(\text{dtp})_2$ и $(\text{SNF})_2$ [41]. Во вставке – кинетика наблюдаемых фотохимических процессов на 400 и 570 нм.

Таким образом, авторы [41] предполагают, что основными каналами исчезновения радикальных комплексов является их диссоциация, а также реакция со свободными радикалами

(*SNF). Оцениваемое время жизни радикальных комплексов составляет несколько микросекунд. Однако наблюдаемое время жизни может достигать сотен микросекунд в результате повторного присоединения S-радикалов.

Более сложный механизм трансформации радикальных комплексов обнаружен при исследовании фотопроцессов в растворах, содержащих перфлюороридифенилдисульфид (SBF)₂ и 8-димеркаптохинолилатный комплекс никеля Ni(8-mq)₂. В работе [151] помимо исчезновения радикального комплекса Ni(8-mq)₂(*SBF) при взаимодействии с радикалом (*SBF), существует конкурирующая реакция рекомбинации интермедиатов друг с другом (реакция (1.64)):



Аналогичный механизм фотохимических превращений обнаружен для систем, содержащих Ni(8-mq)₂ + 8,8'-дихинолилдисульфид (8-mq)₂ [12] и Ni(8-mq)₂ + перфлюоро-2,2'-динафтилдисульфид (SNF)₂ [152]. Все рассмотренные выше системы обладают фотохромными свойствами. Как можно заметить, общее время темновых процессов релаксации (возврата фотохромной системы из фотоиндуцированного в исходное состояние) для них может варьироваться от сотен миллисекунд до нескольких часов.

Кажется также интересной оценка энергии формирования радикальных комплексов с координированными сероцентрированными радикалами, проведенная в работах [11,12,41],. Выше упоминалось, что энтальпия реакций присоединения гетероциклических азотсодержащих молекул находится в диапазоне 15-20 ккал/моль [144,146]. Исследования показывают, что в случае присоединения органических радикалов теплота реакции образования радикальных комплексов может составлять от 2 до 8 ккал/моль. Эти результаты находятся в хорошем согласии друг с другом и объясняют короткое время жизни формируемых в подобных реакциях частиц.

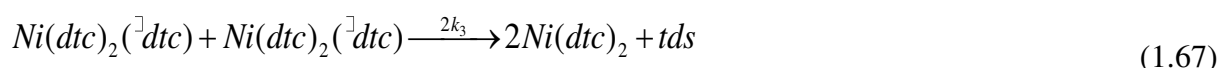
Таблица 1.3 – Константы скорости реакций, соответствующих процессам (1.58-1.65) и аналогичных им, при импульсном фотолизе различных систем типа «дитиолатный комплекс-дисульфид» в бензоле

Система	Константы скорости наблюдаемых процессов					Ссылка
	$2k_1 \times 10^{-9} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_2 \times 10^{-9} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_3 \times 10^{-9} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2k_4 \times 10^{-7} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_5 \times 10^3 / \text{s}^{-1}$	
$\text{Ni}(\text{8-mq})_2 + (\text{SBF})_2$	3.0	6.0	3.0	4.05	1.0	[151]
$\text{Ni}(\text{8-mq})_2 + (\text{8-mq})_2$	4.6	4.4	3.1	$4.6 \cdot 10^{-3}$	- (a)	[12]
$\text{Ni}(\text{8-mq})_2 + (\text{SNF})_2$	2.7	5.0	1.8	3.5	3.2	[152]

(a) Предполагается, что распад димера происходит существенно быстрее, чем его формирование в реакции между радикальными комплексами, потому константу скорости процесса в случае данной системы не удалось установить

1.3.4. Комплексы ионов металлов с дитиолатными радикалами

В работе [11] показано, что растворы тиурамдисульфида ($\text{tds} \equiv \text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}-\text{S}(\text{S})\text{CNEt}_2$) и плоского дитиокарбаматного комплекса $\text{Ni}(\text{II})$ в ацетонитриле являются фотохромными системами. Облучение этих растворов коротким световым импульсом эксимерного XeCl -лазера (308 нм) приводит к возникновению новой полосы в области 590 нм, отвечающей поглощению свободных дитиокарбаматных радикалов ($\cdot\text{dts}$) (рисунок 1.14). Эти радикалы, координируя к комплексам $\text{Ni}(\text{dts})_2$ с константой скорости, близкой к диффузионному пределу, образуют вместе с ними радикальные комплексы $\text{Ni}(\text{dts})_2(\cdot\text{dts})$, обладающие широкой полосой поглощения в районе 350-700 нм. Исчезновение $\text{Ni}(\text{dts})_2(\cdot\text{dts})$ происходит в результате его медленной диссоциации на исходный комплекс и ($\cdot\text{dts}$). Таким образом было показано, что при высокой концентрации дитиолатных комплексов дитиокарбаматные радикалы могут существовать достаточно долго, пока в конечном итоге вновь не рекомбинируют в дисульфид. В общем виде механизм наблюдаемых фотопроцессов для данной системы авторы [11] описывают следующей схемой реакций:



Несколько иной механизм фотохромных превращений был обнаружен для системы, содержащей дитиофосфинатный комплекс никеля и дитиофосфинатный дисульфид ($\text{Ni}(\text{dtpi})_2 +$

(dtpi)₂) [107]. Существенной разницей между двумя рассматриваемыми системами является наличие дополнительных каналов трансформации интермедиатов в последнем случае. К примеру, было показано [107], что после накопления определенного количества первичных радикальных комплексов Ni(dtpi)₂([•]dtpi) и при избытке свободных ([•]dtpi) радикалов, в растворах формируются интермедиаты второго поколения – бирадикальные комплексы Ni(dtpi)₂([•]dtpi)₂. В параграфе 1.3.1 отмечалось, что для реакций дитиолатных координационных соединений с основаниями Льюиса прослеживается некоторая зависимость числа координируемых азотсодержащих экстралигандов от природы молекулы комплекса. Вполне вероятно, что в случае аналогичных процессов с органическими радикалами похожая закономерность также имеет место. Что касательно дальнейшей судьбы Ni(dtpi)₂([•]dtpi)₂, в работе [107] предполагается, что данные интермедиаты вступают в реакции диспропорционирования друг с другом, которые приводят к образованию дисульфида и первичного радикального комплекса. Процессы исчезновения Ni(dtpi)₂([•]dtpi) аналогичны тем, что наблюдаются для системы Ni(dtc)₂ + tds.

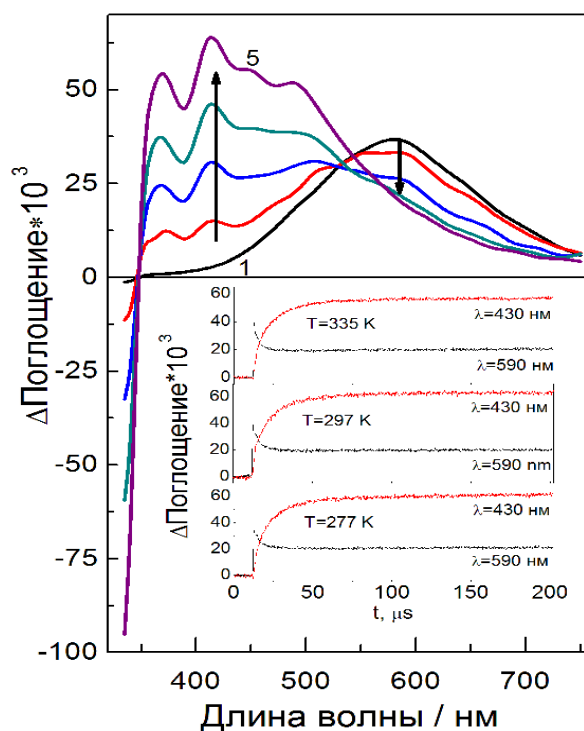


Рисунок 1.14 – Изменение спектра промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе растворов, содержащих Ni(dtc)₂ и tds в ацетонитриле [11]. Во вставке – кинетики изменения промежуточного поглощения с регистрацией при различных температурных условиях и длин волн.

1.3.5. Выводы по параграфу

На основании в литературе данных сделать вывод о том, что плоские комплексы никеля(II) способны обратимо присоединять различные азотсодержащие гетероциклические молекулы. Также в ряде работ показано, что аналогичным образом дитиолатные комплексы ведут себя и в присутствии некоторых сероцентрированных радикальных частиц, которые могут быть легко генерированы фотохимическим способом. В качестве источника S-радикалов для этих целей хорошо подходят органические дисульфиды, поскольку имеют достаточно интенсивное поглощение в ближней УФ области спектра.

Образование промежуточных частиц, возникающих при обратимой координации S-радикалов к дитиолатным комплексам, и их дальнейший распад до исходных соединений обуславливает фотохромные свойства молекулярных систем. При этом отмечается, что для различных комбинаций «дитиолатный комплекс – дисульфид» механизмы возврата в исходное состояние фотохромной системы зачастую отличаются друг от друга. Общие закономерности протекания таких процессов пока не до конца установлены.

1.4. Общие выводы по разделу

На основании рассмотренных выше литературных данных о структуре, спектроскопии и реакционной способности дитиолатных координационных соединений переходных металлов можно сделать следующие выводы:

1) Дитиолатные комплексы отличаются многообразием структуры и форм существования. Их строение и свойства во многом определяются природой иона комплексообразователя и координированных лигандов. Характерной особенностью некоторых соединений является способность образовывать димерные структуры, причем как в твердой фазе, так и в растворе.

2) Спектры оптического поглощения дитиолатных комплексов характеризуются наличием полос различной природы: малоинтенсивные d-d переходы, интенсивные полосы, соответствующие переносу заряда с лиганда на металл (LMCT) и внутрелигандным переходам (LL*). Первые обычно располагаются в видимой области, последние – в УФ диапазоне.

3) Дитиолатные комплексы переходных металлов являются фотоактивными в среде галогенированных растворителей (хлороформ, хлорбензо, CCl₄), молекулы которых являются

акцепторами электрона. Достоверно установлено, что первичным фотохимическим процессом является перенос электрона с молекулы комплекса в возбужденном состоянии на галогенуглеводород. В результате этого процесса происходит формирование первичных интермедиатов, которые, по данным разных источников, могут представлять собой дитиолатные радикалы в координированном, либо свободном состоянии. Дальнейшие пути трансформации этих частиц в конечные продукты фотолиза достаточно сложны и разнообразны. Однако достоверность известных в литературе механизмов вызывает сомнения, поскольку большинство из них основывается на результатах стационарных экспериментов. Последние работы в этой области показали, что использование времяразрешенных методов позволяет более детально исследовать фотопроцессы, а также устанавливать природу короткоживущих частиц, их спектральные и кинетические характеристики.

4) Дитиолатные комплексы никеля способны обратимо присоединять различные экстралиганды, а также стабилизировать органические радикалы. Внедрение таких частиц в координационную сферу комплекса приводит к изменению его спектральных свойств. В ряде работ показано, что данный эффект может быть использован для создания фотохромных систем. Действие таких систем основано на обратной координации серосодержащих радикалов, генерируемых при фотолизе органических дисульфидов, к плоским дитиолатным комплексам никеля(II). Захват радикалов комплексами приводит к увеличению времени их жизни в несколько раз, однако в конечном итоге в результате протекания различных темновых процессов они рекомбинируют в дисульфид, а фотохромная система возвращается в исходное состояние.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Стационарные методы исследования

При выполнении работы использовались методы стационарного фотолиза в жидких растворах и замороженных матрицах с регистрацией оптических спектров. В качестве источников возбуждающего излучения использовались:

- эксимерные газоразрядные лампы (эксилампы) ХеВr (282 нм), ХеСl (308 нм) (производитель Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск);
- квазимонохроматические светодиоды (максимум полосы в эмиссионном спектре на 306, 386, 400 нм);
- ртутная лампа высокого давления ДРШ-500;
- импульсные лазеры Nd:YAG (355, 266 нм – третья и четвертая гармоника соответственно) и ХеСl (308 нм).

При использовании ртутной лампы монохроматичность излучения достигалась выделением необходимой эмиссионной линии из всего спектра при помощи комбинаций оптических фильтров. Возбуждающее излучение лазера в зависимости от условий эксперимента представляло собой световые импульсы мощностью до 5 мДж с частотой генерации не более 1 Гц.

Электронные спектры поглощения регистрировали при помощи спектрометров HP 8453 (Agilent Technologies Inc), Varian Cary 50 (Varian Inc) и OceanOptics USB4000. Достоинством спектрометра HP 8453 является наличие широкодиапазонной (190 – 1100 нм) фотодиодной матрицы, что позволяет проводить регистрацию спектров менее чем за пару секунд. Программное обеспечение всех спектрометров позволяет проведение фотометрических экспериментов как в спектральной, так и в кинетической моде.

Облучение и регистрацию спектров проводили в запираемых пробкой кварцевых фотометрических кюветах с длиной оптического пути 1 и 0.2 см. В некоторых случаях также использовались сверхтонкие кварцевые разборные кюветы с длиной оптического пути 0.05-0.005 см. Для определения влияния присутствия растворенного кислорода на протекание фотохимических реакций его удаляли путем пропускания тока аргона через раствор в течение не менее 20 минут.

Идентификация состава компонентов смеси, образующихся в результате фотолиза, проведена методом «свидетелей» при помощи тонкослойной жидкостной хроматографии. Для этой цели использовали хроматографические пластины «Silufol 60 F254». На пластине отмечали

стартовую линию, на которую при помощи тонкого капилляра наносили на равном расстоянии по капле растворов анализируемой смеси и предполагаемых соединений (растворы-«свидетели»). После этого пластинку сушили, элюировали, проявляли и идентифицировали пятна. В качестве элюента выступала смесь растворителей $\text{CCl}_4:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ в соотношении 3:1.

Интенсивность светового потока излучения стационарных источников определялась при помощи измерителя мощности SOLO2 (Gentec-EO) с фотодиодной измерительной головкой PH100-SiUV. Калибровку измерительной системы проводили при помощи химического актинометра на основе ферриоксалата калия согласно методике, описанной в работе [153]. Интенсивность лазерного импульсного излучения определяли при помощи того же прибора с пироэлектрической измерительной головкой QE25SP-H-MB. В данном случае калибровка выполнена по измерению Т-Т поглощения антрацена в бензоле в соответствии с методикой [154].

Низкотемпературные эксперименты по исследованию фотохимических реакций проводили в кварцевом оптическом криостате, конструкция которого описана в работе [155]. Для приготовления растворов в данном случае использовали хорошо стеклующуюся смесь растворителей $\text{CCl}_4:\text{CH}_3\text{OH}$ в объемном соотношении 1:4, образующую при замораживании оптически прозрачную матрицу. Образцы замораживали в сверхтонких разборных кварцевых кюветах с изменяемой длиной оптического пути от 0.005 до 0.1 см. При проведении эксперимента кювету заполняли рабочим раствором, после чего образец быстро замораживали в криостате и фиксировали его в правильном положении. В качестве хладагента для криостата использовали жидкий азот в состоянии кипения при стандартных условиях.

2.2. Установка лазерного импульсного фотолиза

Исследование кинетики и спектроскопии активных промежуточных частиц, образующихся в фотохимических реакциях, проведено методом лазерного импульсного фотолиза в лаборатории фотохимии Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского. Кинетическая автоматизированная установка лазерного импульсного фотолиза разработана к.ф.-м.н. В.П. Гривиным и д.х.н. В.Ф. Плюсниным, программное обеспечение для данной установки написано к.ф.-м.н. Ю.В. Ивановым и к.ф.-м.н. Д.Ю. Воробьевым. Основными действующими узлами установки лазерного импульсного фотолиза (рисунок 2.1) являются источник возбуждающего излучения (лазерная система), источник зондирующего излучения с блоком управления, монохроматор, фотоумножитель, блок аналогово-цифрового

преобразования (АЦП) сигнала с сопутствующими управляющими элементами и управляющий компьютер.

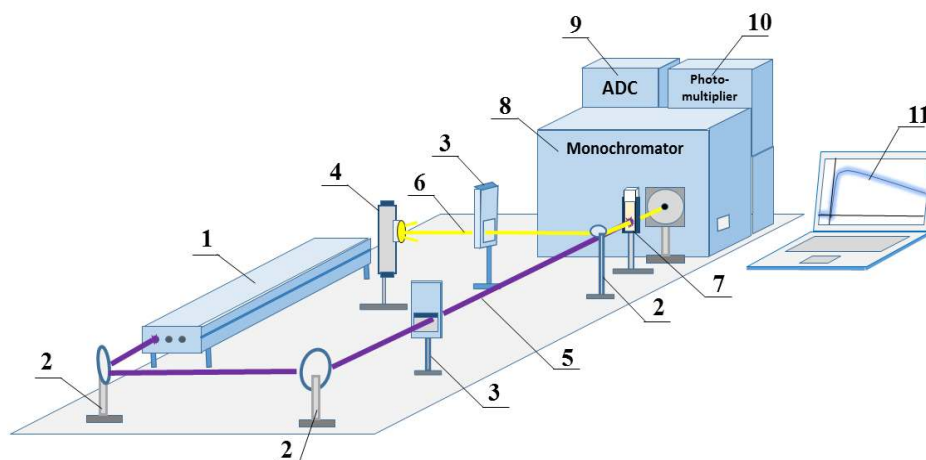


Рисунок 2.1 – Схема установки наносекундного лазерного импульсного фотолиза. 1 – лазерная система (источник возбуждающего излучения); 2 – оптическая система зеркал и линз; 3 – система автоматических затворов; 4 – ксеноновая лампа с блоком управления (источник зондирующего излучения); 5 – пучок возбуждающего излучения; 6 – пучок зондирующего излучения; 7 – кюветное отделение; 8 – монохроматор; 9 – аналогово-цифровой преобразователь и управляющие элементы; 10 – фотоумножитель; 11 – компьютер.

Источником возбуждающего излучения служил твердотельный Nd:YAG лазер (LS-2137U фирмы LotisTii, Белоруссия) со встроенным нелинейно-оптическим преобразователем основной частоты (генерация второй (533 нм), третьей (355 нм) и четвертой (266 нм) гармоники). Длительность лазерного импульса – 5-6 нс, энергия генерируемого импульса – варьируемая и в экспериментах не превышала 20 мДж. Также в некоторых экспериментах использовался эксимерный XeCl лазер (308 нм, длительность импульса – 10 нс, энергия в импульсе – до 15 мДж).

При регистрации кинетических кривых с временной разверткой до 800 мкс в качестве источника зондирующего излучения выступала ксеноновая лампа ДКСШ-150, работающая во время эксперимента в импульсном режиме. В режиме ожидания лампа горит при постоянном токе 8 А. После прихода команды о начале эксперимента блок управления генерирует и подает на лампу мощный электрический импульс плоской формы (150 А, до 7 кВт). В результате интенсивность светового потока в УФ диапазоне возрастает на два порядка, в видимой области – в 20 раз. При работе с временной разверткой 100 мкс и более форма импульса тока, подаваемого на лампу, и генерируемого ей светового импульса начинают отличаться. Кроме того, на таких временах становятся существенными небольшие отклонения положения дуги лампы. Для компенсации данных эффектов и стабилизации светового импульса в блоке

управления зондирующей лампой реализована схема обратной оптической связи, корректирующей ток на электродах при изменении интенсивности светового потока.

Старт эксперимента начинается с команды управляющего компьютера на запуск генерации лазерного импульса и регистратора АЦП. В ответ лазерная система отправляет электрический импульс привязки, который служит сигналом для подачи мощного импульса тока на зондирующую лампу и запуска таймера, управляющего дальнейшей последовательностью временных интервалов. Временной лаг между вспышкой лампы и последующим за ней импульсом лазера составляет примерно 400 мкс. Световые пучки зондирующего и возбуждающего излучения при помощи системы оптических зеркал и линз сводятся друг с другом в вертикальной плоскости под небольшим углом ($\sim 2^\circ$) и фокусируются на кювете с образцом. Зондирующий свет, пройдя через кювету, попадает в щель монохроматора МДР-23 и преобразуется фотоумножителем ФЭУ-84 в электрический сигнал. Далее происходит его усиление и передача на аналогово-цифровой преобразователь. АЦП обрабатывает сигнал, вычитая предварительно записанный сигнал постоянной засветки, после чего передает его в цифровом виде на компьютер. Техническая часть установки тесно связана со специально разработанным программным пакетом, позволяющим производить тонкую настройку условий эксперимента и управление им, а также визуализировать получаемые в ходе эксперимента данные. Установка лазерного импульсного фотолиза в данной конфигурации позволяет снимать кинетические кривые в спектральном диапазоне 300-760 нм с временным разрешением до 50 нс. Чувствительность по оптической плотности при этом достигает $5 \cdot 10^{-4}$.

При исследовании кинетики протекания фотохимических реакций в миллисекундном временном диапазоне в качестве источников зондирующего света использовалась лампа ДКСШ-150, работающая в режиме дежурной дуги, либо набор моно- и полихроматических светодиодов HPL-H77, в совокупности практически полностью перекрывающих ближний УФ и видимый спектральные диапазоны. Регистрацию кинетических кривых выполняли при помощи управляющего компьютера установки лазерного импульсного фотолиза, либо подключенного непосредственно к регистратору цифрового осциллографа LeCroy WS-62MXS-B.

Помимо этого, кинетическую и спектрографическую регистрацию промежуточных частиц проводили на установке с использованием спектрофотометра OceanOptics USB4000. Прибор оснащен линейным CCD-детектором (3648 точек на спектральный диапазон от 178 до 887 нм), позволяющим вести автоматическую непрерывную регистрацию спектров с временным разрешением до 10 мс. Временная развертка устанавливается пользователем и ограничивается лишь техническими характеристиками управляющего компьютера. В данных экспериментах использовали кварцевые четырехсторонние микрокюветы ($2 \times 10 \times 10$ мм),

позволяющие равномерно засвечивать импульсом лазера весь объем раствора. Пучки зондирующего и возбуждающего излучения (диаметры сечения пучков 2 и 10 мм соответственно) фокусировали по центру кюветы перпендикулярно друг другу в горизонтальной плоскости. Во время эксперимента запуск автоматической регистрации спектров или кинетики проводили незадолго до подачи команды на генерацию одиночного лазерного импульса. Процедуру повторяли несколько раз для получения набора экспериментальных данных, после чего проводили их статистическую обработку.

В качестве дополнительного метода исследования фотореакций использовалось численное моделирование наблюдаемых при импульсном фотолизе кинетических процессов. Моделирование кинетических кривых выполнено в программе Runge, алгоритм работы которой основывается на решении системы кинетических дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты 4-го порядка. Программное обеспечение позволяет при заданных параметрах (константы скорости реакций, начальные концентрации веществ, их коэффициенты экстинкции) проводить расчет кинетики фотохимических процессов во временном диапазоне от наносекунд до сотен секунд. Программа разработана к.ф.-м.н. Ю.В. Ивановым и Д.Ю. Воробьевым, небольшие изменения, позволяющие расширить возможности ее применения, также внесены автором диссертации.

2.3. Исследование фотохимических процессов в секундном временном диапазоне

Исследование кинетики и спектроскопии долгоживущих частиц фотохимических реакций выполнено по следующей методике. Автоматическая регистрация спектров поглощения и кинетики проводилась при помощи спектрофотометра HP 8453, либо OceanOptics USB4000. Источником излучения выступал одиночный световой импульс Nd:YAG лазера, момент вспышки лазера принимался за начальный момент инициирования фотохимической реакции. Облучение образцов проводили в кварцевых кюветах толщиной 0.02, 0.2 или 1 см. Кювета заполнялась рабочим раствором таким образом, чтобы весь его объем подвергался равномерному облучению. После облучения, и в дальнейшем каждый раз непосредственно перед моментом регистрации оптического спектра, кювету с образцом аккуратно встряхивали для дополнительного перемешивания раствора. В совокупности данные действия позволяли исключить возникновение конвекционных и диффузионных потоков, зон с различной концентрацией вещества, способных вносить существенные погрешности в результаты кинетических измерений на длинных временах. Для исключения протекания фотохимических

реакций при длительном воздействии на образец зондирующего УФ-света спектрофотометра, кювету с раствором экранировали оптическим фильтром.

2.4. Реактивы и техника приготовления растворов

Комплексы $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$, $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$, лиганд KS_2COEt , а также дисульфид $(\text{S}_2\text{COEt})_2$ синтезированы сотрудниками лаборатории координационных соединений Института неорганической химии им. Н.Н. Николаева под руководством профессора С.В. Ларионова и любезно предоставлены для проведения экспериментов.

Для приготовления растворов использовали спектрально чистые растворители: CCl_4 (хч), CHCl_3 (хч), CH_3CN (осч, сорт «0»); CH_3OH (хч), CH_2Cl_2 (хч). Метанол перед приготовлением растворов подвергался дополнительной очистке путем дистилляции, остальные растворители использовались как есть. Чистоту растворителей контролировали спектрофотометрически на соответствие характеристикам, заявленным изготовителем.

Полноту растворения соединений контролировали визуально, а также спектрофотометрически по изменению поглощения растворов в результате их ультразвуковой обработки в течение 15 минут.

ГЛАВА 3. ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ В CCl_4

3.1. Стационарный фотолиз

Дитиофосфинатный комплекс $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2 = \text{Ni}(\text{dtpi})_2$ представляет собой кристаллическое вещество сизо-фиолетового цвета. Соединение хорошо растворимо в большинстве органических растворителей, таких как CH_3CN , бензол, толуол, CCl_4 , спирты. Спектроскопия различных дитиофосфинатных комплексов никеля (II) исследована в работах [90,91,119,123,127] и подробно описана в параграфе 1.1 настоящей работы. Зарегистрированный оптический спектр поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ (рисунок 3.1) хорошо согласуется с литературными данными. В таблице 3.1 приведены положения максимумов полос поглощения и коэффициенты экстинкции данного комплекса в различных растворителях

Таблица 3.1 – Положение максимумов и отнесение полос поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ в различных растворителях.

Растворитель	Максимум полосы поглощения / нм					
	Коэффициент экстинкции / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$					
CH_3CN	206	230	330	393 (пл.)	557	724
	8800	14100	21000	1760	120	93
CCl_4 [135]	-	230	333	390 (пл.)	559	724
		14000	21000	1700	107	84

Комплекс $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ не проявляет фотохимической активности в ацетонитриле, спиртах или бензоле. Однако фотохимические превращения наблюдаются в присутствии галогензамещенных углеводородов (например, CCl_4), являющихся хорошими акцепторами электрона. На рисунке 3.1 показано изменение оптического спектра поглощения при стационарном фотолизе комплекса $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ в ацетонитриле с добавлением небольшого количества тетрахлорметана (0.2 М). Фотолиз в смеси растворителей позволил существенно расширить оптический диапазон светопропускания, ограничиваемый поглощением CCl_4 , и осуществить регистрацию спектров поглощения в дальней УФ-области спектра. Из рисунка можно заметить, что продолжительное облучение лазерными импульсами (308 нм) приводит к полному распаду $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$. Одновременно с этим в спектре наблюдается появление новых полос с максимумами на 239 и 290 (плечо) нм. Изобестические точки на 227 и 292 нм сохраняются до полного исчезновения комплекса $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$.

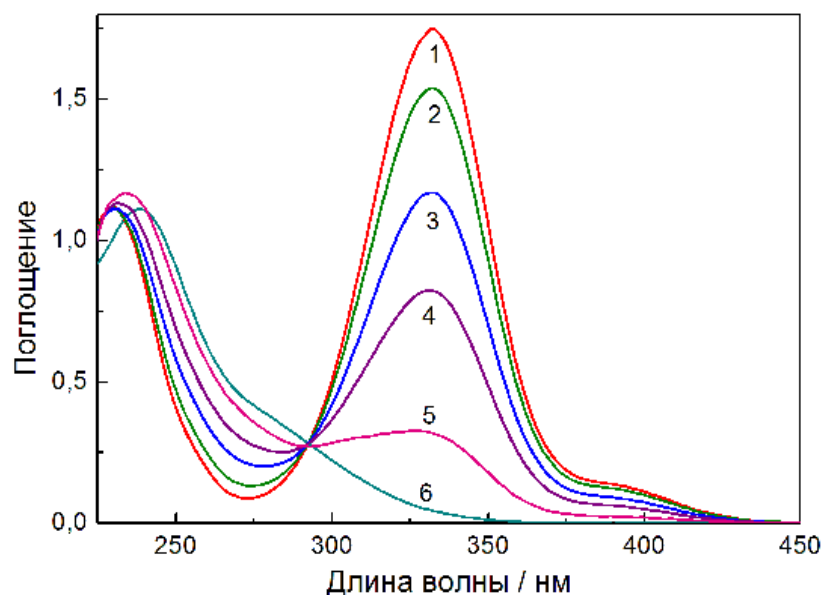


Рисунок 3.1 – Изменение оптического спектра поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ ($4.2 \cdot 10^{-3}$ М) в $\text{CH}_3\text{CN} + 0.2$ М CCl_4 при стационарном фотолизе в кювете 0.02 см. 1-5 – спектр после 0, 100, 300, 600 и 1200 импульсов эксимерного XeCl -лазера (308 нм), 6 – спектр дисульфида $(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ ($4.2 \cdot 10^{-3}$ М).

Изменение концентрации CCl_4 в растворе и использование других источников излучения (светодиодов, ртутных или эксиламп) с гораздо меньшей интенсивностью приводят к тем же спектральным изменениям. Таким образом можно сделать вывод об идентичности фото процессов при облучении низкоинтенсивными источниками излучения и импульсами лазера, приводящими в конечном итоге к одному и тому же продукту. Спектр продукта фотолиза отнесен к спектру поглощения тетраизобутилдитиофосфинатдисульфида $((\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2 \equiv (\text{dtpi})_2)$ (рисунок 3.1, спектр 6). Образование дисульфида $(\text{dtpi})_2$ также подтверждено методом тонкослойной хроматографии. Кроме того, замечено, что облучение растворов $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ с концентрацией более чем 10^{-4} М 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 .

Квантовый выход фотолиза комплекса $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ в CCl_4 существенно возрастает с уменьшением длины волны возбуждающего света (рисунок 3.2а). В области 400–500 нм квантовый выход стремится к нулю и начинает увеличиваться только при $\lambda < 350$ нм. В работе [156] при помощи методов квантовой химии показано, что энергия электронного перехода между верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями в молекуле $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ составляет 3.54 эВ. Это соответствует наблюдаемому в данном эксперименте порогу энергии

кванта возбуждающего света, ниже которого фотохимические процессы практически не наблюдаются.

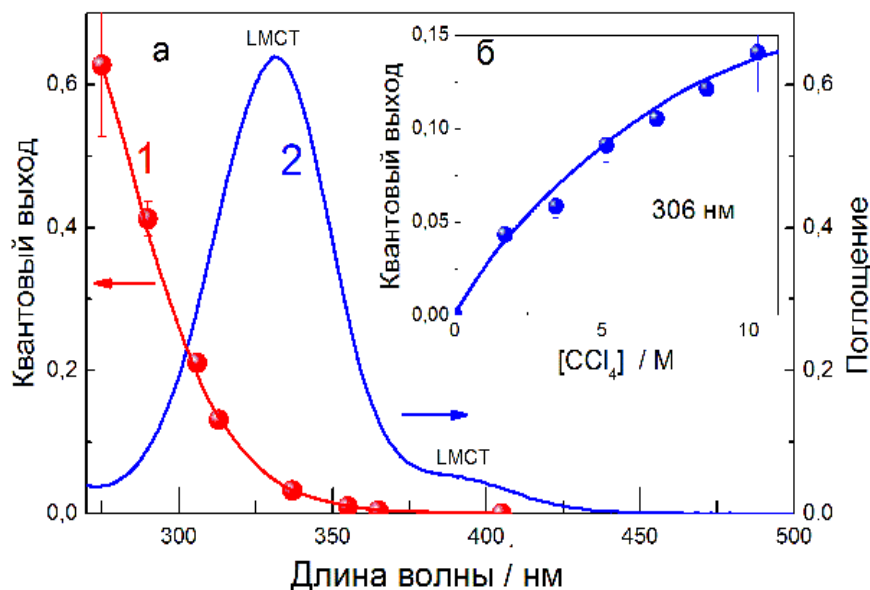


Рисунок 3.2 – Зависимости квантового выхода фотолиза Ni(dtpi)₂ от длины волны облучения **(а)** и концентрации CCl₄ в ацетонитриле **(б)** при облучении на длине волны 306 нм. **(а)** 1 и 2 – квантовый выход и спектр Ni(dtpi)₂ соответственно.

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 [135], что время релаксации возбужденного состояния Ni(dtpi)₂ составляет примерно 3 пс. Учитывая, что миграция молекул акцептора является диффузионно-контролируемым процессом, можно оценить эффективное расстояние переноса электрона за это время в несколько ангстрем, а при больших дистанциях между комплексом и акцептором эффективность данного процесса должна уменьшаться. Зависимость квантового выхода исчезновения Ni(dtpi)₂ при фотолизе в смеси растворителей CCl₄-CH₃CN от концентрации CCl₄ (рисунок 3.2б) подтверждает это предположение. Для оценки эффективного расстояния переноса электрона можно применить модель «черной сферы» Перрена, которая используется для определения расстояния переноса энергии при тушении люминесценции молекул акцепторами в полимерных пленках или замороженных матрицах в отсутствие диффузии:

$$\varphi(C) = \varphi_{\infty}(1 - e^{-\Omega C}) \quad (3.1)$$

где C – концентрация CCl₄, φ_{∞} – квантовый выход при бесконечно большой концентрации акцептора, $\Omega = \frac{4}{3}\pi R^3 N_a$ – объем «черной сферы» внутри которой происходит перенос электрона, R – радиус «черной сферы», N_a – число Авогадро. Рассчитанное в

соответствии с уравнением (3.1) значение R составляет 4.4 \AA . Известно, что радиус CCl_4 около 3.57 \AA (длина связи $\text{C-Cl} - 1.77 \text{ \AA}$, и радиус атома хлора – 1.8 \AA) [157]. Таким образом, перенос электрона может осуществляться только в случае, если молекула CCl_4 находится в непосредственной близости от возбужденного комплекса. Учитывая это можно предположить, что атака молекулой акцептора наиболее вероятно протекает в направлении, перпендикулярном плоскости координационного узла NiS_4 . Аналогичная зависимость квантового выхода от концентрации CCl_4 наблюдалась для некоторых других дитиолатных комплексов [36,136,158] и объясняется необходимостью перекрывания орбиталей донора (возбужденного комплекса) и акцептора (молекула CCl_4) для эффективного переноса электрона.

Ценная информация о спектральных характеристиках первичных промежуточных частиц может быть получена при помощи метода стационарного фотолиза в замороженных матрицах. На рисунке 3.3 представлено изменение спектра поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ (замороженная при 77 K матрица $\text{CCl}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ (объемное соотношение растворителей 1:4)) при облучении светом ртутной лампы ($\lambda_{\text{ex}} = 313 \text{ nm}$, выделение линии при помощи оптических фильтров УФС2 и ЖС3). Можно заметить, что интенсивность полос поглощения комплекса уменьшается с увеличением продолжительности облучения. Одновременно с этим в видимой области спектра наблюдается возникновение новой широкой полосы. Образование в результате облучения нового спектра, исчезновение которого наблюдается только в результате нагревания матрицы до температуры фазового перехода, свидетельствует о формировании интермедиатов, находящихся в стабилизированном состоянии при низких температурах.

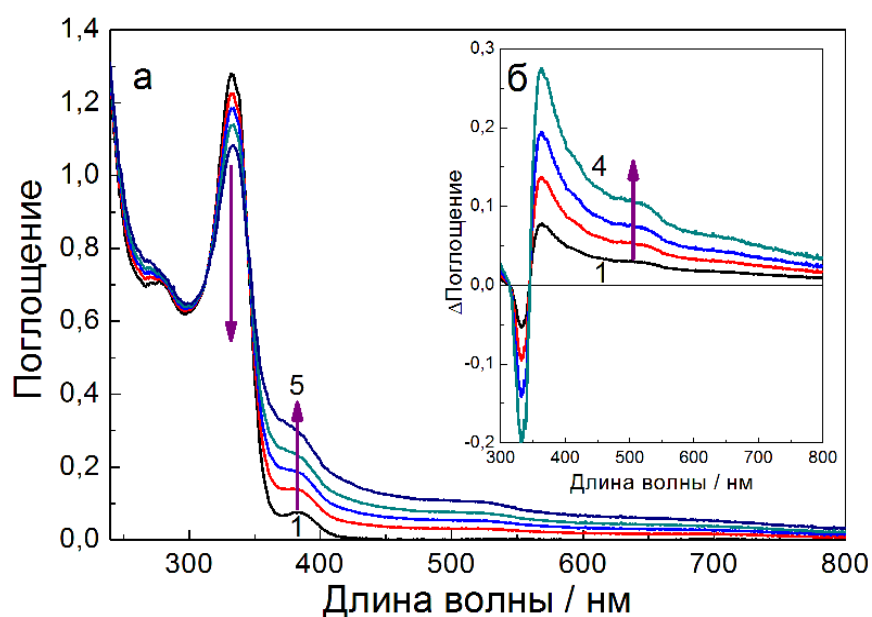


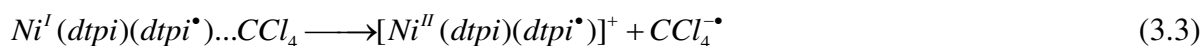
Рисунок 3.3 – Стационарный фотолиз $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ в замороженной (77 K) матрице ($\text{CH}_3\text{OH}:\text{CCl}_4$ в объемном соотношении 4:1) светом ртутной лампы ($\lambda_{\text{ex}} = 313 \text{ nm}$). а) 1-5 –

спектр поглощения спустя 0, 3, 8, 13, 30 минут облучения соответственно. б) разностный спектр поглощения через 3, 8, 13, 30 минут соответственно. $[\text{Ni}(\text{dtpi})_2] = 2.4 \text{ мМ}$, толщина кюветы 0.025 см.

Интенсивные полосы поглощения в УФ области с максимумами на 330 нм отвечают электронным переходам с переносом заряда с лиганда на металл. В случае, если такой переход в возбужденное состояние сопровождается разрывом одной из связей Ni-S, обратный процесс релаксации становится на короткое время затруднен. Это приведет к формированию первичного интермедиата – радикального комплекса, 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 [159,160], что образующийся в результате этого процесса анион-радикал $\text{CCl}_4^{\bullet-}$ 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 замороженной матрицы растворителя при температуре 77 К противоположно заряженные частицы Cl^- и $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)]^+$ притягиваются, образуя интермедиат третьего поколения:



Таким образом, внедрение Cl^- в координационную сферу частицы $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)]^+$ объясняет изменение спектра поглощения с возникновением широкой полосы в видимой области (рисунок 3.3).

3.2. Первичные процессы при наносекундном лазерном импульсном фотолизе

Механизма протекания быстрых процессов исчезновения $\text{ClNi}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)$ исследован методом лазерного импульсного фотолиза. На рисунке 3.4 показаны спектры и кинетики промежуточного поглощения. В первый момент после импульса лазера в спектре (рисунок 3.4

а) наблюдается проявление широкой полосы поглощения в видимом диапазоне с максимумами на 400 и 530 нм. Одновременно с этим в районе 330 нм возникает область просветления, образование которой связано с исчезновением части $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ в результате фотореакции.

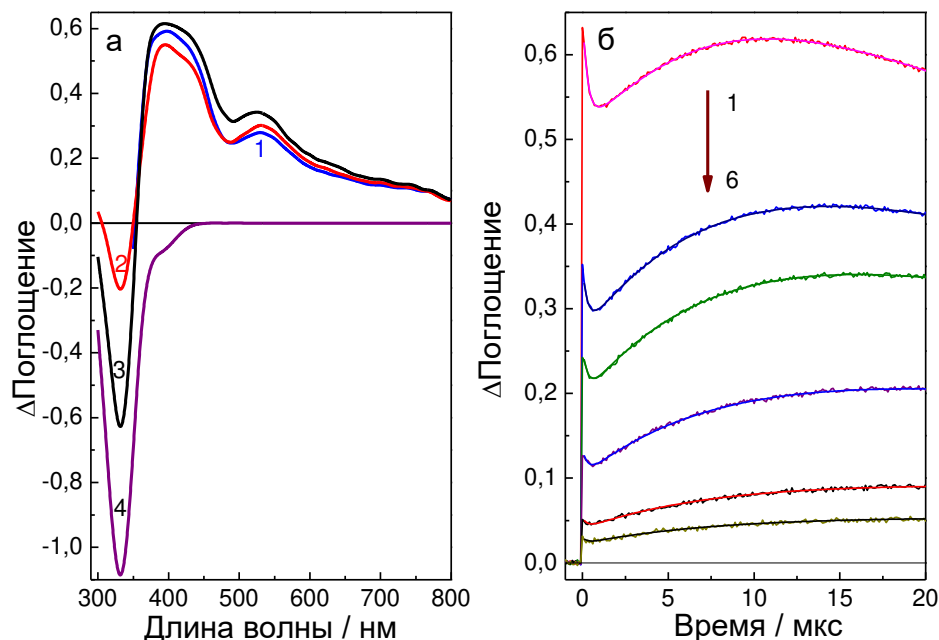


Рисунок 3.4 – Спектры и кинетики промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (308 нм) растворов $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ ($2.8 \cdot 10^{-4}$ М) в CCl_4 , (микросекундный временной диапазон, длина кюветы - 1 см). (а) 1-3 – спектры промежуточного поглощения спустя 0, 0.5, 10 мкс после импульса лазера, 4 – спектр, соответствующий количеству исчезнувшего после лазерного импульса комплекса $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$. (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.

Кинетика первичных процессов, протекающих в микросекундном временном диапазоне, содержит три хорошо отличимых участка, соответствующих росту и спаду промежуточного поглощения (рисунок 3.4б). 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.

Время первого быстрого процесса ($k_0 = 3.4 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$) не зависит от концентрации исходного комплекса $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ и интенсивности лазерного импульса (рисунок 3.4б), определяющей концентрацию промежуточных частиц. Такое поведение может указывать только на мономолекулярный характер реакции исчезновения $\text{ClNi}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^{\cdot})$ или на его

реакцию с растворителем (которая по сути, является псевдомолекулярной). В первом случае можно было бы предположить, что радикальный комплекс распадается с высвобождением либо Cl[•], либо радикала (dtpi[•]). Однако сохранение спектра промежуточного поглощения ClNi(dtpi)(dtpi[•]) в этом временном диапазоне и отсутствие образования при импульсном фотолизе широкой полосы свободных радикалов (dtpi[•]) с максимумом на 616 нм [161] доказывают несостоятельность данной гипотезы. Реакция первичного наблюдаемого интермедиата с растворителем также маловероятна. Во-первых, спектры промежуточного поглощения радикального комплекса и последующей промежуточной частицы практически идентичны, что свидетельствует о близкой структурной конфигурации интермедиатов. Во-вторых, для комплексов ионов никеля(II) не типичны окислительно-восстановительные реакции с CCl₄.

Альтернативным вариантом, объясняющим кинетику в первые 300 нс после импульса лазера, является предположение о наличии какой-либо внутрисферной трансформации радикального комплекса. Методами квантовой химии удалось решить вопрос о том, какова может быть природа данного процесса. Расчеты показали (детали представлены в приложении, а также в работе [162]), что экспериментальный и предсказываемый спектры радикального комплекса, образующегося при аксиальном присоединении хлорид-аниона к [Ni^{II}(dtpi)(dtpi[•])]⁺ по реакции 3.4, достаточно хорошо согласуются. Однако оптимизация структуры указывает на неустойчивость конфигурации Cl_{ax}Ni(dtpi)(dtpi[•]) и приводит ее геометрию к другому равновесному состоянию – радикальному комплексу Cl_{eq}Ni(dtpi)(dtpi[•]), в котором атом хлора расположен в экваториальной плоскости. Вид рассчитанных спектров этих двух интермедиатов практически совпадает, за исключением небольшого смещения максимумов полос поглощения Cl_{eq}Ni(dtpi)(dtpi[•]) в УФ область.

Подводя краткий итог вышеприведенных рассуждений, можно сказать следующее. Процессы переноса электрона с участием возбужденного состояния и реакции в координационной сфере (реакции 3.2-3.4) протекают, по всей видимости, в пико- и наносекундном временном диапазоне. В этом случае первичная наблюдаемая частица, регистрируемая при наносекундном лазерном импульсном фотолизе, является радикальным комплексом Cl_{ax}Ni(dtpi)(dtpi[•]). Следующий процесс, протекающий как мономолекулярная реакция с константой скорости $k_0 = 3.4 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ после импульса лазера, отвечает перегруппировке со смещением хлорид-иона из аксиального в экваториальное положение:



Стоит отметить, что в фотохимии $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Bu})_2)_2$ в CCl_4 [136] реакция (3.5) экспериментально не наблюдалась. Вполне возможно, что аналогичный процесс для дитиокарбаматного комплекса Ni(II) протекает за меньшее время, сравнимое с длительностью лазерного импульса (5–10 нс).

Второй участок кинетической кривой 0.5-20 мкс (рисунок 3.4) определяет последующие процессы с участием $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^{\bullet})$. Исследование кинетики фотопроцессов в данном временном диапазоне показало, что наблюдаемая константа скорости (k_{obs}) зависит как от начальной амплитуды поглощения (т.е. от интенсивности лазерного импульса), так и от концентрации исходного дитиофосфинатного комплекса (рисунок 3.5). Такое поведение k_{obs} указывает на то, что вторая промежуточная частица имеет сразу два канала исчезновения: реакция $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^{\bullet})$ с $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ (псевдопервый порядок с константой скорости k_1) и реакция радикальных комплексов друг с другом (второй порядок, константа скорости $2k_2$). Наблюдаемая константа скорости для двух параллельных процессов определяется следующим уравнением:

$$k_{\text{obs}} = k_1 \times C_0 + 2k_2 \frac{\Delta A}{\varepsilon_2 \times l} \quad (3.6)$$

где C_0 – концентрация комплекса $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$, ε_2 – коэффициент поглощения $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^{\bullet})$ на длине волны регистрации, l – толщина кюветы, ΔA – величина промежуточного поглощения.

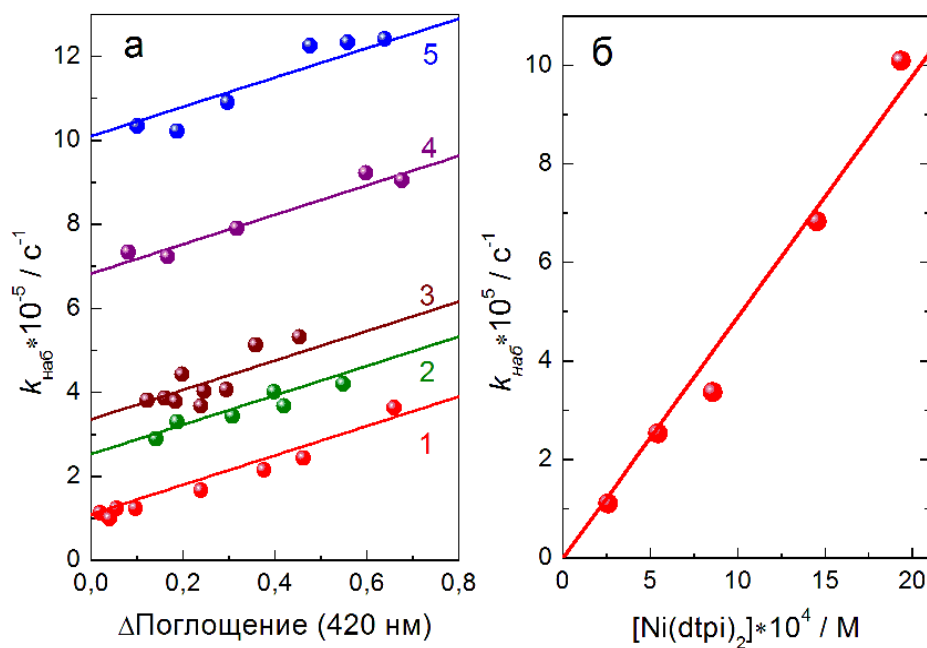
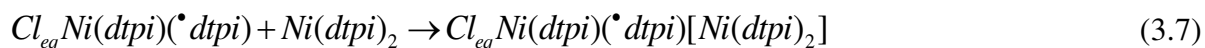


Рисунок 3.5 – (а) Зависимость k_{obs} наблюдаемой константы скорости роста поглощения на 420 нм от величины этого поглощения при различных концентрациях $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ (1-5 – $[\text{Ni}(\text{dtpi})_2] \cdot 10^5 = 2.5, 5.4, 8.6, 14.5, 19.3$ М соответственно) (б) – зависимость k_{obs} , определяемой

отсечением по ординате линейных зависимостей на графике (а), от концентрации исходного комплекса.

Из наклона линейной зависимости на рисунке 3.5б следует, что радикальный комплекс $Cl_{eq}Ni(dtpi)(dtpi^{\bullet})$ реагирует с исходным комплексом $Ni(dtpi)_2$ с константой скорости $k_1 = 4.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. Положение полос поглощения во временном диапазоне 0.5-20 мкс мало меняется. Это может свидетельствовать о том, что радикал $(dtpi^{\bullet})$ остается в координированном состоянии. Учитывая это, можно предположить, что следующей промежуточной частицей, возникающей в данной реакции, является димер (D):



Наклоны линейных зависимостей на рисунке 3.5а позволяют рассчитать отношение константы скорости реакции второго порядка к коэффициенту ϵ_2 поглощения – $2k_2/\epsilon_2 \approx 3.5 \times 10^5 \text{ см} \cdot \text{c}^{-1}$. Для расчета константы скорости бимолекулярной реакции и в дальнейшем для моделирования фотохимических процессов необходимо знать коэффициенты экстинкции наблюдаемых интермедиатов. Их величины могут быть определены из простых соображений об эквивалентности количества образующихся в результате фотолиза первичных промежуточных частиц и количестве исчезнувшего в конечном итоге комплекса. Эксперимент по определению молярных коэффициентов поглощения промежуточных частиц выполнен с использованием специальных кварцевых микрокювет размером $2 \times 5 \times 10 \text{ мм}$, благодаря малым размерам которых удавалось одним импульсом лазера засвечивать весь объем образца. Регистрируя последовательно сначала величину ΔD_0^{420} изменения промежуточного поглощения, возникающего сразу после лазерного импульса, а затем величину ΔD^{330} изменения оптической плотности этого же раствора в максимуме полосы поглощения $Ni(dtpi)_2$, эквивалентное количеству исчезнувшего комплекса, мы определяли значение $\epsilon_{Transient}^{420}$ в соответствии с выражением:

$$\epsilon_{Transient}^{420} = \epsilon^{330} \frac{\Delta D_0^{420}}{\Delta D^{330}} \quad (3.8)$$

где ϵ^{330} – коэффициент поглощения комплекса $Ni(dtpi)_2$ на длине волны $\lambda = 330 \text{ нм}$. Выбор длины волны регистрации на 420 нм для измерения ΔD_0^{420} обусловлен малым коэффициентом поглощения $Ni(dtpi)_2$ в этой спектральной области. Рассчитанное таким образом значение $\epsilon_{Transient}^{420}$ для радикального комплекса $Cl_{ax}Ni(dtpi)(dtpi^{\bullet})$ оказалось равным $7100 \pm 300 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Коэффициенты молярного поглощения последующих интермедиатов определены относительно $\epsilon_{ClNi(dtpi)(dtpi^{\bullet})}^{420}$, их значения приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Коэффициенты экстинкции комплекса и наблюдаемых промежуточных частиц на длине волны 420 нм

Интермедиаг	Коэффициент экстинкции / М ⁻¹ см ⁻¹
Ni(dtpi) ₂	460 ± 20
Cl _{ax} Ni(dtpi)(dtpi [•])	7100 ± 300
Cl _{eq} Ni(dtpi)(dtpi [•])	5600 ± 300
Cl(dtpi)Ni(dtpi [•])[Ni(dtpi) ₂]	13500 ± 1000

Поскольку конечными продуктами фотолиза являются только дисульфид (dtpi)₂ и хлорид никеля (II), вполне вероятно, что эта бимолекулярная реакция представляет собой рекомбинацию координированных радикалов (dtpi[•]) при столкновении двух радикальных комплексов Cl_{eq}Ni(dtpi)(dtpi[•]). Образовавшийся дисульфид покидает координационные сферы ионов никеля и уходит в объем растворителя:



Таким образом, комплекс Cl_{eq}Ni(dtpi)(dtpi[•]) исчезает в двух конкурирующих реакциях (3.7, 3.9) с образованием либо димера (**D**), либо конечных продуктов (дисульфид и комплекс ClNi(dtpi)). При концентрациях исходного комплекса Ni(dtpi)₂, превышающих 10⁻⁴ М, и низких интенсивностях возбуждающего излучения (низкие концентрации радикального комплекса Cl_{eq}Ni(dtpi)(dtpi[•]) при облучении преобладающим процессом является образование димера.

Предыдущие работы по фотохимии дитиолатных комплексов Cu(II) и Ni(II) в CCl₄ показали, что образование димеров в реакции радикальных комплексов с молекулами исходных дитиолатных координационных соединений – весьма обычный процесс [35,36,136]. Образование димеров является достаточно распространенным явлением не только в случае активных промежуточных частиц, но и для многих стабильных дитиолатных комплексов [163–166]. Таким образом, образование димера в фотохимии комплекса Ni(dtpi)₂ хорошо согласуется с общими представлениями в химии дитиолатных комплексов Ni(II).

3.3. Исчезновение димера ClNi(dtpi)(dtpi[•])[Ni(dtpi)₂]

Как выяснено выше, к 20 мкс после импульса лазера реакция между радикальным комплексом и молекулами Ni(dtpi)₂ практически полностью завершена и наблюдаемый спектр промежуточного поглощения принадлежит димеру (**D**) – ClNi(dtpi)(dtpi[•])[Ni(dtpi)₂]. Поглощение димера полностью исчезает только в миллисекундном временном диапазоне (рисунок 3.6). Наблюдаемая константа скорости исчезновения интермедиага зависит только от

интенсивности импульса лазера и не зависит от концентрации $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$. Это указывает на то, что димер исчезает в чистой реакции второго порядка. Наблюдаемая константа скорости может быть выражена уравнением:

$$k_{obs} = 2k_3 \frac{\Delta A}{\varepsilon_3 \times l} \quad (3.10)$$

где $2k_3$ — константа скорости бимолекулярной реакции, а ε_3 — коэффициент экстинкции димера. Линейная зависимость наблюдаемой константы скорости от амплитуды ΔA кинетики позволяет рассчитать отношение $2k_3/\varepsilon_3$, которое оказывается равным $1.3 \times 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

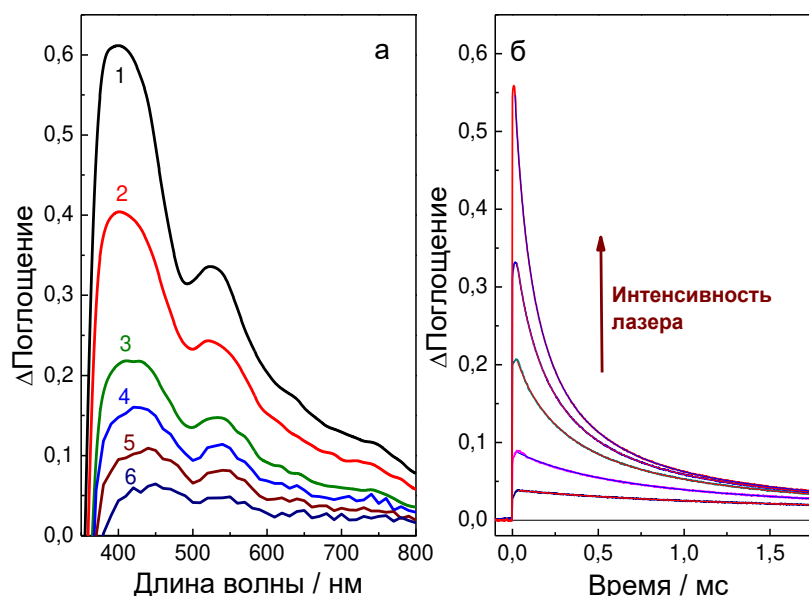
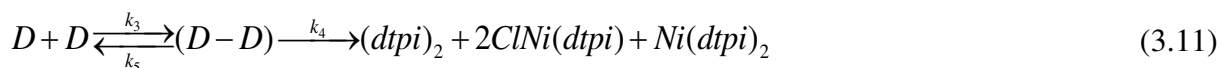


Рисунок 3.6 – Спектры и кинетики промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (308 нм) растворов $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ ($2.8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$) в CCl_4 , (миллисекундный временной диапазон, длина кюветы - 1 см). **(а)** 1-6 – спектры промежуточного поглощения спустя 10, 60, 240, 420, 720, 1500 мкс после импульса лазера. **(б)** кинетики, зарегистрированные при различной интенсивности импульса лазера. Сплошные линии – результат численного моделирования кинетических кривых методом Рунге Кутты 4-го порядка.

Как уже упоминалось, конечным продуктом является дисульфид $(\text{dtpi})_2$, и в связи с этим можно предположить, что реакция второго порядка в миллисекундном временном диапазоне представляет собой процесс рекомбинации димеров посредством входящих в их координационную сферу радикалов (dtpi^\bullet) . Этот процесс, по всей видимости, аналогичен реакции (3.9), которая также обусловлена рекомбинацией координированных радикалов (dtpi^\bullet) . В работе [36] показано, что исчезновение димеров в фотохимии дитиолатных комплексов меди(II) представляет собой двухстадийный процесс: образование тетрамеров в результате

рекомбинации димерных частиц и последующий их распад до конечных продуктов. Вполне вероятно, что исчезновение $ClNi(dtpi)(dtpi^*)[Ni(dtpi)_2]$ протекает по аналогичной схеме:



Однако в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу не наблюдается образование нового интермедиата после формирования $ClNi(dtpi)(dtpi^*)[Ni(dtpi)_2]$. В действительности тетрамер может быть неустойчивой частицей. При рекомбинации координированных $(dtpi^*)$ радикалов димеров связующим звеном между двумя металлоцентрами в структуре возникающего тетрамера оказывается дисульфид. В обычных условиях дисульфиды не реагируют с дитиолатными комплексами никеля. Вполне вероятно, что существование тетрамера также энергетически невыгодно и он быстро распадается с образованием более стабильных молекул комплекса с дисульфида. В случае если в реакции (3.11) $k_4 \gg k_5$ и $k_4 \gg 2k_3 \times [D_0]$ (где $[D_0]$ – начальная концентрация димера), накопление тетрамера (D-D) практически отсутствует, а кинетика исчезновения димера будет описываться реакцией второго порядка, как это и наблюдается в экспериментах (рисунок 3.6б).

Возникающий в результате рекомбинации димеров комплекс $ClNi(dtpi)$ исчезает в медленной реакции обмена лигандами с образованием не растворимого в CCl_4 хлорида никеля (II):



Ион Ni(II) характеризуется координационным числом 4, однако в комплексе $ClNi(dtpi)$ заняты только три координационных позиции. Это может объяснять нестабильность комплекса $ClNi(dtpi)$ и его участие в реакции (3.12).

Для предполагаемой схемы фотохимического превращения $Ni(dtpi)_2$ в CCl_4 (рисунок 3.7) с известными кинетическими (таблица 3.3) и оптическими параметрами становится возможным провести расчет кинетики наблюдаемых фотопроцессов во всем временном диапазоне. Результаты численного моделирования, представленные в виде сплошных кривых на рисунках 3.4б и 3.6б, показывают хорошее согласие с экспериментальными данными. Квантово-химические расчеты структуры и оптических спектров интермедиатов, представленные в работе [162], также косвенно подтверждают верность предполагаемого механизма фотореакций.

Таблица 3.3 – Константы скорости образования и исчезновения промежуточных частиц и в фотохимии $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ в CCl_4

Реакция	Константа скорости
$\text{Cl}_{\text{ax}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet) \longrightarrow \text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)$	$k_0 = (3.4 \pm 0.1) \times 10^6 \text{ c}^{-1}$
$\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet) + \text{Ni}(\text{dtpi})_2 \longrightarrow \text{Cl}(\text{dtpi})\text{Ni}(\text{dtpi}^\bullet)[\text{Ni}(\text{dtpi})_2] \text{ (D)}$	$k_1 = (4.5 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$
$\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet) + \text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet) \longrightarrow (\text{dtpi})_2 + 2 \text{ ClNi}(\text{dtpi})$	$2k_2 = (1.0 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$
$\text{D} + \text{D} \longrightarrow (\text{dtpi})_2 + 2 \text{ ClNi}(\text{dtpi}) + 2 \text{ Ni}(\text{dtpi})_2$	$2k_3 = (1.8 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$

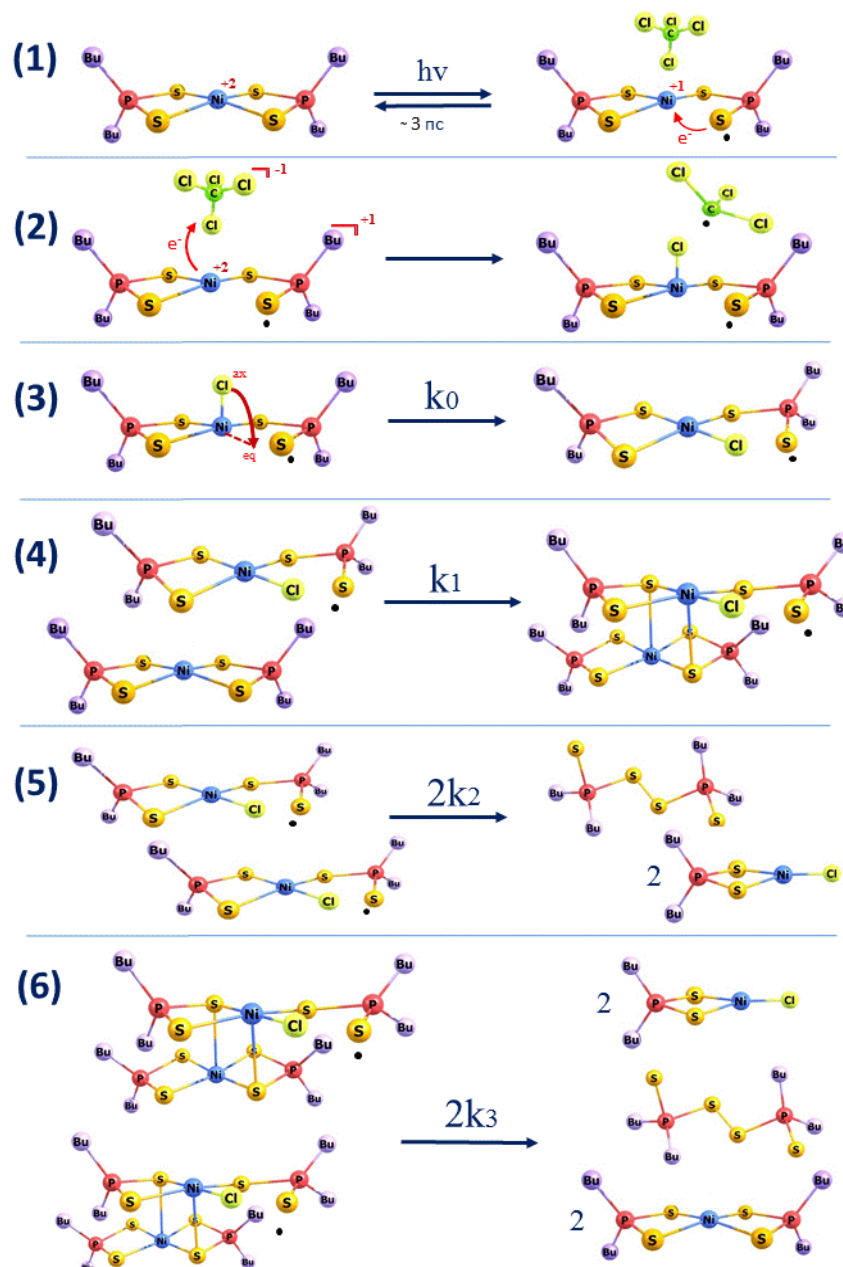


Рисунок 3.7 – Схема фотохимической трансформации $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ в CCl_4 . (1) – фотовозбуждение комплекса и обратный процесс релаксации в основное состояние; (2) – формирование радикального комплекса $\text{ClNi}(\text{dtpi})(\bullet\text{dtpi})$ с атомом Cl в аксиальном положении; (3) – внутрисферная перестройка $\text{ClNi}(\text{dtpi})(\bullet\text{dtpi})$; (4) – взаимодействие $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\bullet\text{dtpi})$ с

молекулами исходного комплекса; **(5)** - процесс рекомбинации радикальных комплексов $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^{\cdot})$; **(6)** – исчезновение димеров в реакции рекомбинации с образованием конечных продуктов фотолиза.

3.4. Заключение

Фотохимическая активность $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ в CCl_4 определяется фотоиндуцированным переносом заряда с возбужденного комплекса на акцепторы электрона – молекулы растворителя. Последующие быстрые процессы приводят к формированию первичного интермедиата – радикального комплекса $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^{\cdot})$ с хлорид-анионом в аксиальном положении – наблюдаемого при наносекундном лазерном импульсном фотолизе. Быстрое изменение геометрии радикального комплекса со смещением Cl^- в экваториальное положение за следующие 300 нс приводит к образованию промежуточной частицы следующего поколения - $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^{\cdot})$.

Исчезновение $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^{\cdot})$ связано с двумя конкурирующими процессами – реакцией рекомбинации частиц $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^{\cdot})$ друг с другом и реакцией радикального комплекса с молекулами исходного $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$. Первый процесс приводит к образованию конечных продуктов фотолиза – дисульфиду $(\text{dtpi})_2$ и комплексу $\text{Ni}(\text{dtpi})\text{Cl}$. Результатом второй реакции является возникновение димеров $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^{\cdot})[\text{Ni}(\text{dtpi})_2]$, формирование которых завершается уже через 20 мкс после импульса лазера.

Спустя ~ 2 мс после импульса лазера все фотохимические процессы завершаются. Димеры исчезают в реакции второго порядка, рекомбинируя друг с другом координированными к одному из атомов никеля дитиофосфинатными радикалами (dtpi^{\cdot}) . Продуктами этой реакции также являются $\text{Ni}(\text{dtpi})\text{Cl}$ и дисульфид. При высоких концентрациях $\text{Ni}(\text{dtpi})\text{Cl}$, молекулы комплекса исчезают в медленной реакции обмена лигандами, что в конечном итоге приводит к образованию хлорида никеля (II), не растворимого в четыреххлористом углероде.

Численное моделирование кинетических процессов подтвердило предполагаемую схему фотореакций. Результаты расчетов геометрии и оптических спектров поглощения исходного комплекса, промежуточных частиц и продуктов фотолиза методами квантовой химии также показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

ГЛАВА 4. ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ В CCl_4

4.1. Стационарный фотолиз

Комплекс ксантогената никеля $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 = \text{Ni}(\text{xan})_2$ в нормальных условиях представляет собой кристаллическое вещество золотисто-коричневого цвета с металлическим блеском. Соединение хорошо растворимо в воде, спиртах, ацетоне, алифатических и ароматических углеводородах (в т.ч. галогензамещенных).

Ксантогенат никеля не проявляет фотохимической активности в растворах ацетонитрила, спиртов или бензола и исчезает при облучении только в присутствии галогензамещенных углеводородов, молекулы которых являются хорошими акцепторами электронов. На рисунке 4.1 показан спектр поглощения $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 и его изменение при облучении светом ртутной лампы ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ нм, выделение области светофильтрами УФС6 + БС6). В данном случае для увеличения окна оптического пропускания растворителя использовалась ультратонкая кварцевая кювета толщиной 0.02 см.

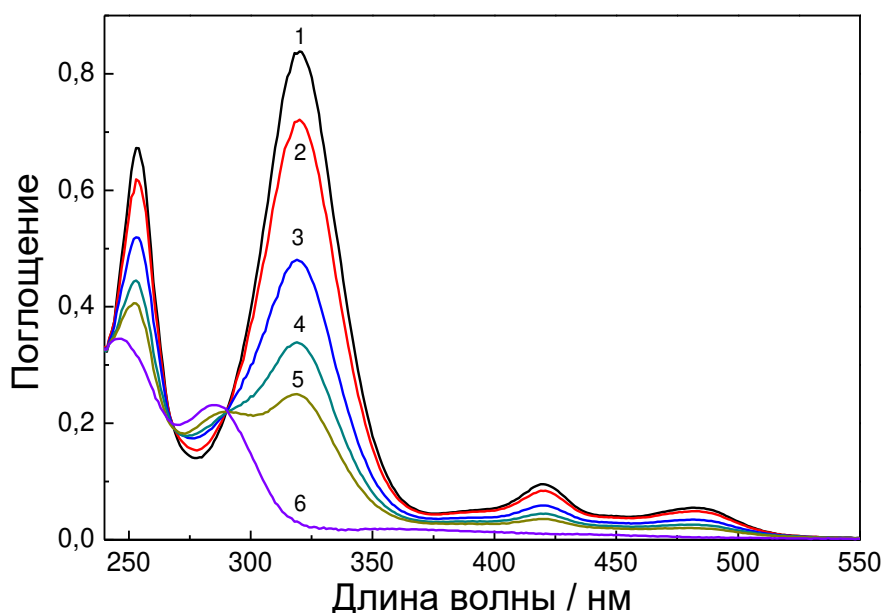


Рисунок 4.1 – Изменение оптического спектра поглощения комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($1.47 \cdot 10^{-3}$ М) в CCl_4 при стационарном фотолизе (Hg-лампа, 365 нм). Толщина кюветы 0.02 см. 1-5 – спектры после 0, 15, 60, 200, 400 мин облучения соответственно; 6 – спектр дисульфида $(\text{xan})_2$ ($1.47 \cdot 10^{-3}$ М).

Можно заметить, что исчезновение комплекса при стационарном фотолизе сопровождается появлением новых полос поглощения на 246 и 285 нм и сохранением

изобестических точек на 240, 268 и 291 нм. Новые полосы поглощения принадлежат диксантогендисульфиду $(S_2COEt)_2 = (xan)_2$ [167], спектр которого в CCl_4 также показан на рисунке 4.1 (спектр б). При достаточно высоких концентрациях $Ni(xan)_2$ ($> 10^{-3}$ М) в качестве еще одного продукта фотолиза наблюдается образование золотисто-серого осадка хлорида никеля(II), нерастворимого в тетрахлорметане.

Природа продуктов фотолиза, помимо спектрометрической идентификации, подтверждена методом тонкослойной хроматографии. Идентификацию пятен проводили с использованием контрольных растворов $NiCl_2$ и дисульфида $(xan)_2$. Эти эксперименты показали, что облученные растворы $Ni(xan)_2$ (10^{-5} М) дают на пластине разделенные пятна двух компонент, которые представляют собой хлорид никеля(II) и дисульфид $(xan)_2$ соответственно. Можно отметить, что для дитиолатных комплексов $Ni(II)$ образование дисульфидов в качестве конечных продуктов фотолиза является достаточно характерным явлением [35,36,136,168].

Квантовый выход исчезновения комплекса зависит от длины волны возбуждающего излучения (рисунок 4.2а). Мазалов и соавторы при помощи расчетных методов квантовой химии показали [156], что энергия самого длинноволнового электронного перехода в молекуле $Ni(xan)_2$ составляет 3.72 эВ. Интересно, что значение квантового выхода также увеличивается при облучении светом короче 350 нм. Это наблюдение позволяет сделать предположение о протекании фотохимических процессов только в результате фотовозбуждения комплекса. Существует также гипотеза, что рост квантового выхода при $\lambda_{ex} < 300$ нм также может быть связан с наличием скрытых полос поглощения, отвечающих переходам с переносом заряда на растворитель (CTTS) и внутрелигандным переходам (LL^*) в дальней УФ-области [169]. Стоит отметить, что аналогичная зависимость квантового выхода от длины волны возбуждающего света наблюдается и для многих других дитиолатных комплексов переходных металлов [35,36,136,168,169].

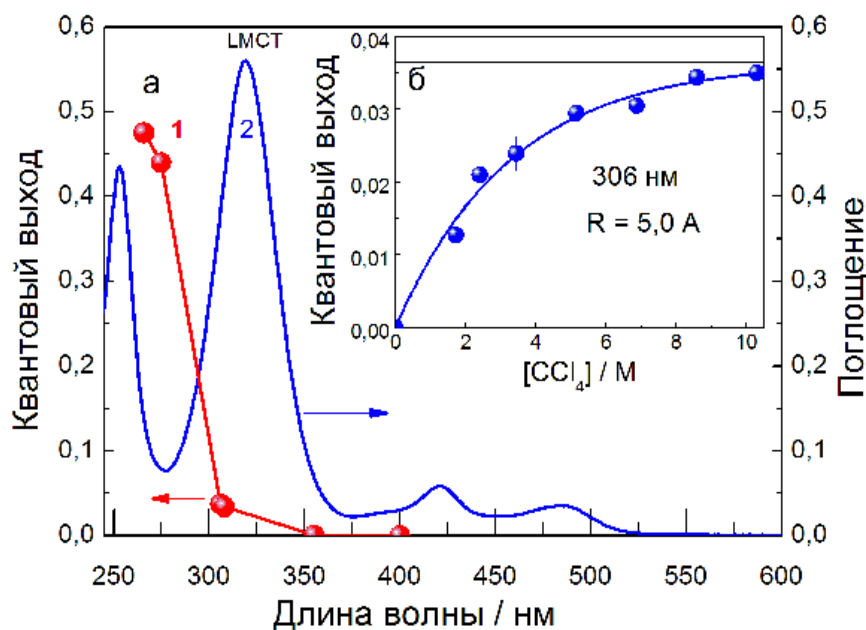


Рисунок 4.2 – Зависимость квантового выхода фотолиза Ni(xan)₂ в CCl₄ от длины волны возбуждения (а) и концентрации CCl₄ в ацетонитриле (б). (а) 1, 2 – квантовый выход и спектр поглощения комплекса Ni(xan)₂ соответственно. (б) – зависимость квантового выхода от концентрации CCl₄ в ацетонитриле ($\lambda_{\text{ex}} = 306$ нм). Сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных по модифицированной формуле Перрена (уравнение 3.2) с радиусом «черной» сферы $R = 5,0$ Å.

Уменьшение концентрации CCl₄ путем его смешивания с ацетонитрилом приводит к снижению квантового выхода (рисунок 4.2б). По аналогии с результатами исследования предыдущей системы Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ в CCl₄ (глава 3) можно предположить, что в данном случае первичным процессом является перенос электрона с возбужденного комплекса на молекулу CCl₄. Обработка полученной зависимости в рамках модели «черной сферы» Перрена (уравнение 3.2) позволила определить значение эффективного расстояния переноса электрона, которое оказалось равным 5,0 Å. Из этого результата следует, что перенос электрона может происходить только в том случае, если молекула CCl₄ находится во второй координационной сфере возбужденного комплекса. Аналогичным образом можно также оценить положение акцептора в момент переноса электрона. Результатом оценки в данном случае является вывод о том, что так же, как и в фотохимии дитиофосфинатного комплекса, молекула CCl₄ наиболее вероятно находится над плоским узлом NiS₄.

На рисунке 4.3 представлено изменение спектра поглощения комплекса Ni(xan)₂ (замороженная при 77 К матрица CCl₄-CH₃OH, объемное соотношение растворителей 1:4) при его облучении импульсами XeCl-лазера (308 нм). Видно, что в процессе фотолиза в спектре формируется новая область поглощения с тремя характерными максимумами на 370, 450 и 530

нм. После облучения при медленном нагревании матрицы новая полоса поглощения не меняется вплоть до полного размораживания образца.

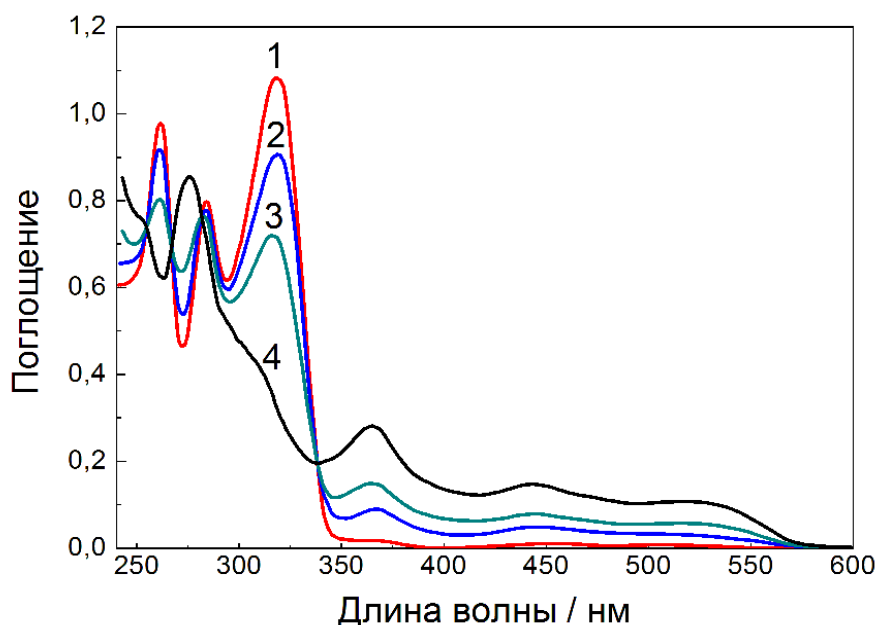
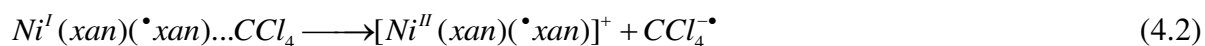


Рисунок 4.3 – Изменения спектра поглощения $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в замороженной (77 К) матрице ($\text{CH}_3\text{OH} : \text{CCl}_4$ в объемном соотношении 4:1) при облучении импульсами ХеСl-лазера (308 нм). 1-4 – 0, 25, 125, 1000 импульсов соответственно. $[\text{Ni}(\text{xan})_2] = 1.24 \cdot 10^{-4}$ М, кювета 0.3 см.

Возникновение новой полосы поглощения в спектре при фотолизе может быть объяснено следующим образом. Облучение светом растворов ксантогената никеля приводит к быстропотекающим процессам фотовозбуждения-релаксации молекул комплекса.



Время релаксации возбужденного состояния составляет несколько пикосекунд [77]. Однако при разрыве связи Ni-S обратный перенос электрона с лиганда на металл может быть затруднен. Проявление фотохимической активности только в присутствии молекул акцептора указывает на следующий быстрый процесс переноса электрона от возбужденного комплекса на молекулу CCl_4 . В результате этого формируется первичный интермедиат - комплекс, в котором один из лигандов координирован только одним атомом серы:

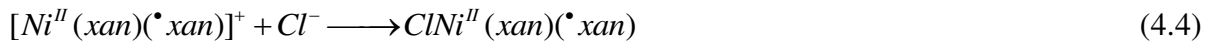


Образующийся в данной реакции анион-радикал является нестабильным и, как известно, быстро распадается на хлорид-анион и трихлорметильный радикал [159,160].



Образовавшиеся в реакциях (4.2-4.3) противоположно заряженные частицы, находясь в клетке нейтрального растворителя, притягиваются и образуют интермедиат следующего

поколения, спектр которого наблюдается в экспериментах по фотолизу в замороженных матрицах:



Результаты по исследованию сверхбыстрых процессов методом фемтосекундной спектроскопии, фотолизу в замороженных матрицах и растворах с определением квантовых выходов указывают на то, что процессы 4.1-4.4 протекают в пикосекундном временном диапазоне. Реакции с участием $ClNi(xan)(xan\bullet)$ протекают в объеме растворителя, где существенное влияние на скорость их протекания оказывает диффузия. По этой причине дальнейшие процессы исследованы при помощи наносекундного лазерного импульсного фотолиза.

4.2. Первичные процессы при наносекундном лазерном импульсном фотолизе

На рисунке 4.4а показано изменение спектра промежуточного поглощения при наносекундном лазерном импульсном фотолизе растворов $Ni(xan)_2$ 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 $ClNi(xan)(xan\bullet)$, полученному при фотолизе в замороженной матрице.

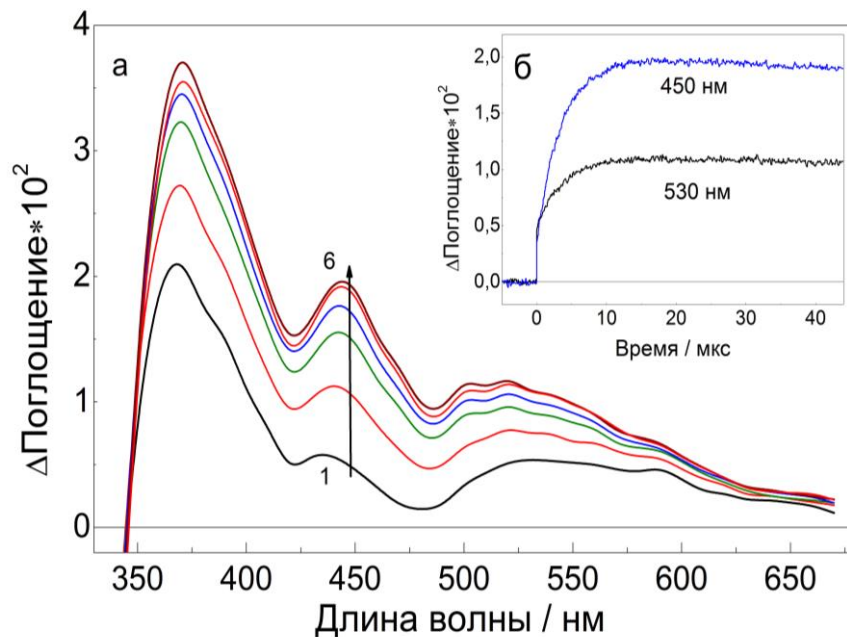


Рисунок 4.4 – (а) Изменение спектра промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе $Ni(xan)_2$ в CCl_4 (XeCl-лазер 308 нм, $l = 1$ см). Спектры 1 – 6 спустя 0, 1.6, 3.9, 6.3, 13.3, 43.7 мкс после лазерного импульса соответственно. (б) – кинетика изменения

промежуточного поглощения на 450 и 530 нм. Сплошные линии – результат численного моделирования кинетических кривых методом Рунге-Кутты 4-го порядка.

В литературе по фотохимии дитиолатных комплексов переходных металлов ранее предполагалось [33,34,170], 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 дисульфида $(\text{xan})_2$, имеет широкую полосу поглощения с максимумом на 640 нм [171]. В наших экспериментах по лазерному импульсному фотолизу $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 мы не наблюдаем появления свободного (xan^\cdot) . Это может свидетельствовать о том, что радикал остается в координационной сфере иона никеля, и возникающий сразу после импульса лазера спектр отвечает поглощению $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^\cdot)$.

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 на рисунке 4.4б. Для определения процесса, с которым может быть связан рост промежуточного поглощения в первое время после импульса лазера, исследована зависимость наблюдаемой константы скорости (k_{obs}) от концентрации молекул исходного комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ (рисунок 4.5а) и интенсивности лазерного импульса (концентрация промежуточных частиц $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^\cdot)$, рисунок 4.5б).

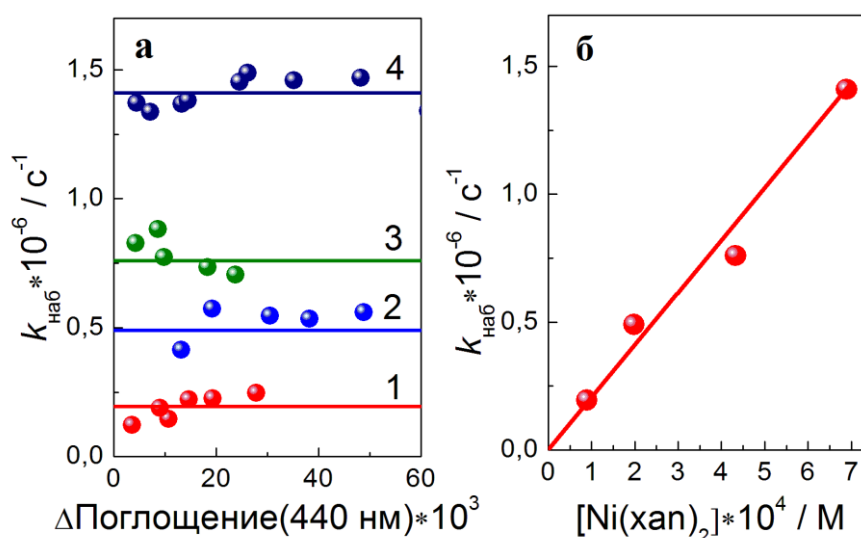
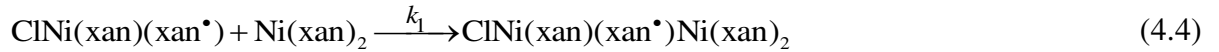


Рисунок 4.5 – Зависимость наблюдаемой константы скорости (k_{obs}) от начального промежуточного поглощения (а) на 440 нм и концентрации $\text{Ni}(\text{xan})_2$ (б). (а) 1-4 – концентрация $\text{Ni}(\text{xan})_2$ $8.9, 19.8, 43.3, 68.9 \times 10^{-5}$ М соответственно.

Установлено, что наблюдаемая константа скорости реакции не зависит от интенсивности импульса лазера (отсутствие вклада реакции второго порядка) и увеличивается при росте

концентрации исходного комплекса (вклад реакции псевдопервого порядка). Такое поведение наблюдаемой константы указывает на то, что радикальный комплекс $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^{\bullet})$ реагирует только с исходным комплексом по кинетическому закону псевдопервого порядка, образуя димер:



Константа скорости для данного процесса определяется уравнением:

$$k_{\text{obs}} = k_1 C_0 \quad (4.5)$$

где C_0 – концентрация исходного комплекса, k_1 – бимолекулярная константа скорости взаимодействия первичного интермедиата с комплексом $\text{Ni}(\text{xan})_2$. На рисунке 4.5б показана зависимость k_{obs} от концентрации исходного комплекса, из которой определена величина $k_1 = (2.0 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Количество образовавшегося в результате фотореакции радикального комплекса пропорционально количеству исчезнувшего исходного комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$. Учитывая то, что коэффициент экстинкции ксантогената никеля известен, становится достаточно легко определить коэффициент молярного поглощения $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^{\bullet})$. С этой целью проведен эксперимент по импульсному фотолизу растворов $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в микрокювете $2 \times 5 \times 10$ мм, где удается облучить одним импульсом лазера весь объем раствора. Коэффициент экстинкции определен исходя из уравнения 4.6.

$$\varepsilon_{\text{Transient}}^{440} = \varepsilon^{320} \frac{\Delta D_0^{440}}{\Delta D_0^{320}} \quad (4.6)$$

Выбор длины волны регистрации на 440 нм для измерения ΔD_0^{440} обусловлен малым коэффициентом поглощения $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в этой спектральной области. Рассчитанный таким образом величина $\varepsilon_{\text{Transient}}^{440}$ для $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^{\bullet})$ оказалась равной $9800 \pm 200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Коэффициенты поглощения последующих интермедиатов определены относительно $\varepsilon_{\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^{\bullet})}^{440}$. Для димера значение $\varepsilon_{\text{dimer}}^{440}$ составило $33600 \pm 700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

4.3. Исчезновение димера $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^{\bullet})[\text{Ni}(\text{xan})_2]$

Фотохимические процессы трансформации комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ завершаются в миллисекундном временном диапазоне и связаны с исчезновением димера

$\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)[\text{Ni}(\text{xan})_2]$ (рисунок 4.6). Как уже упоминалось ранее (глава 2), с увеличением временной развертки при регистрации оптических спектров и кинетики промежуточного поглощения конвективные и диффузионные потоки в растворе все больше искажают результаты эксперимента. Для устранения этих эффектов в данных экспериментах использовалась ультратонкая кювета $l = 0.049$ см.

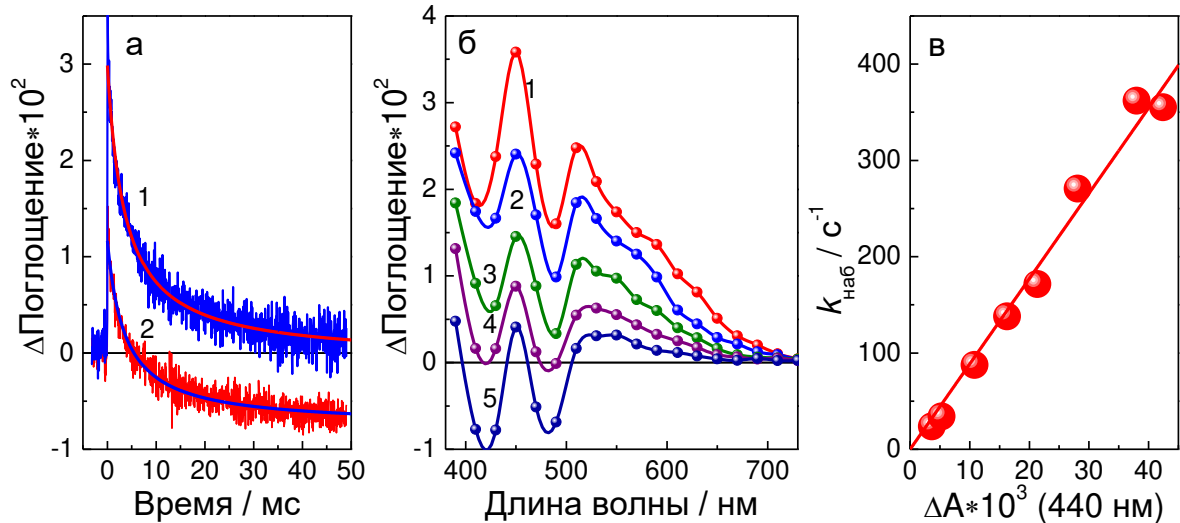


Рисунок 4.6 – Лазерный импульсный фотолиз (266 нм) комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($1.3 \cdot 10^{-3}$ М) в CCl_4 в ультратонкой кювете (0.049 см). **(а)** Кинетика исчезновения димера ($\lambda_{\text{рег}} = 450$ (1) и 490 (2) нм) в реакции второго порядка в миллисекундном временном диапазоне. Сплошные линии – результат численного моделирования кинетических кривых методом Рунге-Кутты 4-го порядка. **(б)** 1-5 – спектр промежуточного поглощения через 0.051, 0.512, 3.02, 5.5 и 40 мс после лазерного импульса. **(с)** Зависимость наблюдаемой константы скорости (k_{obs}) от начального поглощения при 440 нм.

Кинетика исчезновения димера определяется реакцией второго порядка (рисунок 4.6а). Наблюдаемая константа скорости k_{obs} для данного процесса линейно зависит от начальной амплитуды сигнала ΔA_0 (рисунок 4.6с) и не зависит от концентрации исходного комплекса. Константа скорости бимолекулярной реакции в данном случае определяется выражением:

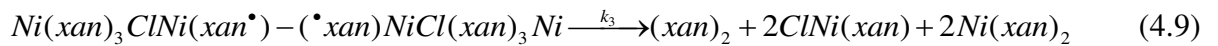
$$k_{\text{obs}} = 2k_2 \frac{\Delta A_0}{\epsilon_{\text{dimer}}^{440} l} \quad (4.7)$$

где $\epsilon_{\text{dimer}}^{440}$ – коэффициент молярного поглощения $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)[\text{Ni}(\text{xan})_2]$ 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 $2k_2 = (1.46 \pm 0.05) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Как видно из рисунка 4.6, ко времени 40 мс в спектре практически отсутствует поглощение димерной частицы и наблюдаются 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:



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 $k_3 \gg 2k_2C_D$ (C_D – концентрация димера), то исчезновение поглощения димера будет определяться реакцией второго порядка (уравнение 4.8). При концентрации димера $C_D = 10^{-5}$ М после лазерного импульса константа скорости ограничивается величиной $k_3 \gg 10^2 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, время жизни тетрамера должно быть меньше 1 мс.

Поскольку конечным продуктом является хлорид никеля(II), его образование может быть связано с медленно протекающей реакцией обмена лигандами между молекулами $\text{ClNi}(\text{xan})$:



Для ионов $\text{Ni}(\text{II})$ не характерно образование комплексов с координационным числом 3. Это может объяснять неустойчивость частицы $\text{ClNi}(\text{xan})$ и ее участие в реакции 4.10. Образование конечных продуктов фотолиза NiCl_2 и $(\text{xan})_2$ подтверждено экспериментально. Интенсивные полосы поглощения этих соединений расположены в диапазоне < 330 нм [171,172]. Поскольку хлорид никеля (II) плохо растворим в CCl_4 , наблюдаемая полоса поглощения на 276 нм (рисунок 4.1, спектр б) должна отвечать поглощению дисульфида $(\text{xan})_2$.

В конечном итоге, механизм фотолиза может быть представлен в виде схемы, как это изображено на рисунке 4.7. В соответствии с предложенной схемой фотохимического превращения комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 и на основании установленных спектральных и кинетических характеристик интермедиатов (таблица 4.1) выполнено численное моделирование кинетики быстропротекающих процессов с варьированием начальных параметров (концентрации радикального комплекса и исходного $\text{Ni}(\text{xan})_2$) в разных временных интервалах. Рассчитанные кривые (отмечены сплошными линиями на рисунках 4.4б и 4.6а показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

Таблица 4.1 – 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^{\bullet})	640	1000 ± 80	7.3 ± 0.7			CH_3CN
$\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^{\bullet})$	440	9800 ± 200		2.0 ± 0.1		CCl_4
$\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^{\bullet})[\text{Ni}(\text{xan})_2]$	440	33600 ± 700			1.46 ± 0.05	CCl_4
$(\text{xan})_2$	241	17500				CH_3CN

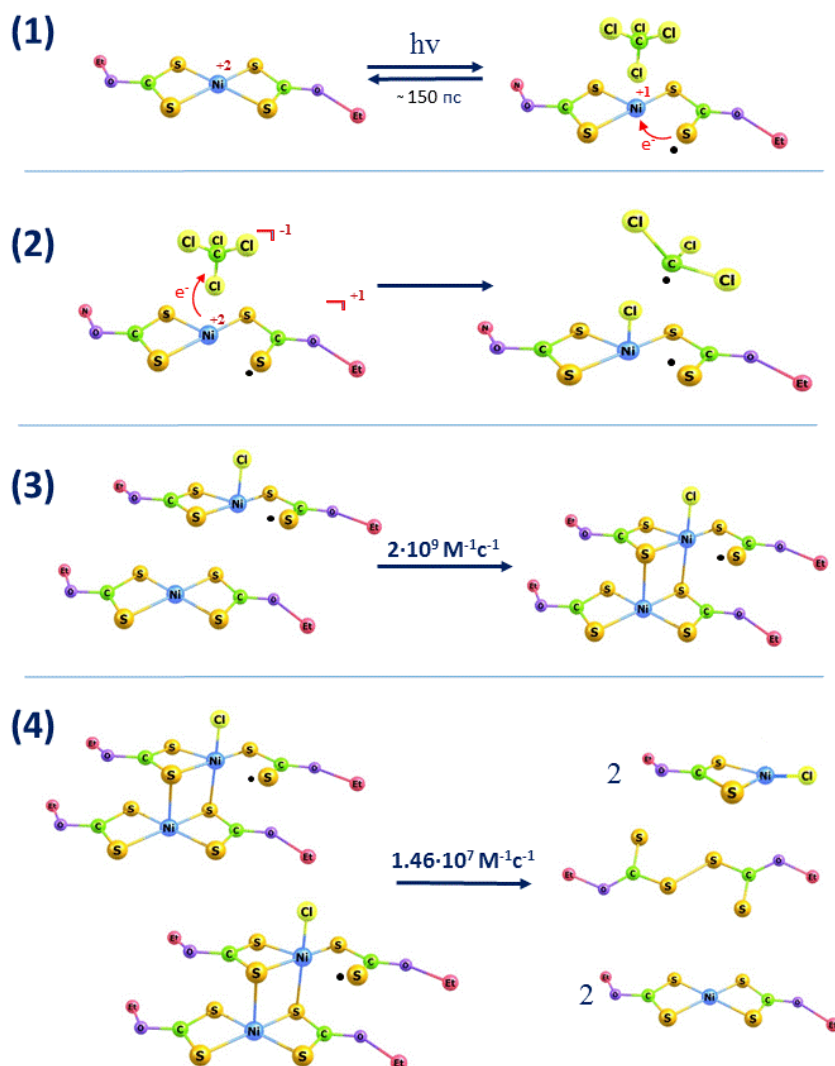


Рисунок 4.7 – Схема фотохимической трансформации $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CCl_4 . (1) – фотовозбуждение комплекса и обратный процесс релаксации в основное состояние; (2) – формирование радикального комплекса $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^{\bullet})$ в результате переноса электрона с возбужденного комплекса на молекулу CCl_4 ; (3) – взаимодействие $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^{\bullet})$ с молекулами исходного комплекса; (4) – исчезновение димеров в реакции рекомбинации с образованием конечных продуктов фотолиза.

4.4. Заключение

При помощи оптической спектроскопии, стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза изучены процессы фотохимического превращения комплекса $Ni(xan)_2$ в CCl_4 . Показано, что конечными продуктами при фотолизе растворов ксантогената никеля являются $NiCl_2$ и диксантогендисульфид $(xan)_2$. Квантовый выход исчезновения $Ni(xan)_2$ увеличивается с ростом концентрации CCl_4 и существенно возрастает при длине волны короче 300 нм. При наносекундном лазерном импульсном фотолизе в первый момент наблюдается образование радикального комплекса $ClNi(xan)(xan^{\bullet})$. Его формирование протекает в субнаносекундном временном диапазоне и связано с рядом быстропротекающих процессов, вызванных фотоиндуцированным переносом электрона с возбужденного светом комплекса на CCl_4 . Радикальный комплекс $ClNi(xan)(xan^{\bullet})$ за несколько микросекунд исчезает в реакции с молекулами исходного комплексом, образуя димер $ClNi(xan)(xan^{\bullet})[Ni(xan)_2]$. Завершение фотохимической трансформации комплекса $Ni(xan)_2$ наблюдается в миллисекундном временном диапазоне, когда исчезновение димеров в реакции рекомбинации друг с другом приводит к образованию конечных продуктов фотолиза. Результаты численного моделирования фотохимических процессов в соответствии с предложенной схемой оказались в полном согласии с экспериментальными данными.

Если кратко сравнить процессы трансформации $Ni(S_2COEt)_2$ и $Ni(S_2P(i-Bu)_2)_2$ (глава 3) в CCl_4 , а также ранее исследованных дитиолатных координационных соединений (глава 1), оказывается, что в фотохимии этих комплексов существует много схожих моментов, но также имеются и некоторые отличия. Можно сказать, что во всех случаях первичным процессом является перенос электрона с возбужденного комплекса на растворитель. В результате череды последовательных быстрых реакций в клетке растворителя возникают первичные наблюдаемые частицы – радикальные комплексы с координированным ионом хлора $ClM(L)(^{\bullet}L)$. Однако дальнейшие пути трансформации этих интермедиатов в продукты для разных комплексов отличаются. Так, например, в фотохимии $Ni(S_2P(i-Bu)_2)_2$ в CCl_4 обнаружена реакция (3.5), экспериментально не наблюдавшаяся для других дитиолатных комплексов никеля(II). В фотохимии комплексов $Ni(S_2CN(n-Bu)_2)_2$ димеры, образующиеся в реакциях между первичными интермедиатами и молекулами исходного комплекса, способны трансформироваться в более сложные интермедиаты (тримеры). Такого поведения не обнаружено для $Ni(S_2COEt)_2$ и $Ni(S_2P(i-Bu)_2)_2$, хотя в литературе считается, что ксантогенатные комплексы более близки по своей природе к дитиокарбаматным. Также, в фотохимии $Ni(S_2P(i-$

$\text{Bu})_2)_2$ и $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Bu})_2)_2$ радикальные комплексы, помимо димеризации, наблюдается дополнительная реакция рекомбинации друг с другом, чего не наблюдается при фотолизе $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$. В совокупности такое многообразие особенностей в поведении дитиолатных комплексов вызывает интерес к дальнейшему исследованию механизмов их фотопревращения. Полученные в данной работе результаты о спектральных и кинетических характеристиках интермедиатов в фотохимии этих соединений в дальнейшем может способствовать установлению общих закономерностей протекания фотопроцессов с их участием. Кроме того, представленная здесь новая информация может оказаться полезной для широкого круга исследователей и специалистов, занимающихся проблемами использования дитиолатных координационных соединений металлов в приложении к различным химическим и биологическим процессам, в особенности фотоиндуцированным.

ГЛАВА 5. ФОТОХРОМНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКС $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ И ДИСУЛЬФИД $(\text{S}_2\text{COEt})_2$

В параграфе 1.3 были рассмотрены реакции присоединения различных экстралигандов к плоским дитиолатным комплексам $\text{Ni}(\text{II})$. Там же приведен ряд примеров, где аналогичными свойствами обратимой координации обладают и некоторые серосодержащие радикалы. В литературе сообщается о разработке на основе этого эффекта нескольких молекулярных систем, обладающих фотохромными свойствами. Данный раздел содержит результаты работы автора диссертации, являющиеся логическим продолжением исследований в данном направлении. Здесь представлены результаты по определению свойств новой фотохромной системы, основанной на обратимой координации ксантогенатных радикалов $(\cdot\text{xan}) = (\cdot\text{S}_2\text{COEt})$ к комплексу $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$, а также установлению механизма протекания фотоиндуцированных реакций в данной системе.

5.1. Обоснование выбора системы для исследования и ее физико-химические свойства

В главе 4 было показано, что плоский дитиолатный комплекс $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ не проявляет фотохимической активности в CH_3CN . В рамках данной работы это оказалось весьма удачным сочетанием свойств комплекса и растворителя, поскольку решило сразу две важные задачи. Во-первых, для изучения реакций обратимой координации и создания на их принципе фотохромной системы важным качеством каждого из соединений является отсутствие процессов, приводящих к их фотодеградации. Во-вторых, ацетонитрил является удобным растворителем, имеющим широкое окно светопропускания, что позволяет регистрировать спектры и их изменение в диапазоне вплоть до 200 нм.

Вторым компонентом фотохромной молекулярной системы, как уже упоминалось в главе 1, должны быть какие-либо активные короткоживущие частицы, например, S-радикалы. Для их генерации удобными объектами являются симметричные органические дисульфиды. Энергия связи S-S таких соединений составляет ~ 3 эВ [173], так что энергии кванта света ближнего УФ диапазона оказывается достаточно для ее разрыва. По этой причине дисульфиды легко диссоциируют на два одинаковых радикала при действии на них УФ-излучения. В то же время после прекращения облучения за счет быстрой рекомбинации радикалы практически

мгновенно восстанавливаются до исходных дисульфидов в их первоначальной концентрации. В нашем случае в качестве дисульфида выбран диксантогендисульфид $(S_2COEt)_2 = (xan)_2$. Фотолит данного дисульфида приводит к генерации радикалов, по своему строению аналогичным структуре лигандам комплекса $Ni(xan)_2$. Это позволило исключить возможные реакции замещения, приводящие к вытеснению лигандов радикалами, имеющих иную природу, из координационной сферы комплекса.

Диксантогендисульфид в обычных условиях представляет собой тонкодисперсный аморфный светло-желтый порошок, хорошо растворимый в большинстве органических растворителей (ацетонитрил, бензол, толуол, спирты). Структура молекул дисульфида содержит в себе две почти планарных группы $R-O-C(S)S$, связанных дисульфидным мостиком. Длина связи S-S составляет 2.05 Å, C-S – 1.729 Å [174]. В спектре поглощения дисульфида (рисунок 5.1) наблюдаются три полосы поглощения с максимумами на 241, 288 и 354 нм (17500 , 7950 и 80 $M^{-1}cm^{-1}$ соответственно) [175]. В литературе этим полосам присваиваются соответственно электронные переходы $n - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$.

Экспериментально показано, что растворы $(xan)_2$ в CH_3CN являются устойчивыми в темновых условиях и не деградируют продолжительное время. В тех же условиях дисульфид не взаимодействует с комплексом ксантогената никеля (II), о чем свидетельствует сохранение спектра во времени. Спектр поглощения растворов, содержащих $Ni(xan)_2$ и $(xan)_2$ является суммой спектров индивидуальных веществ с учетом разбавления (рисунок 5.1).

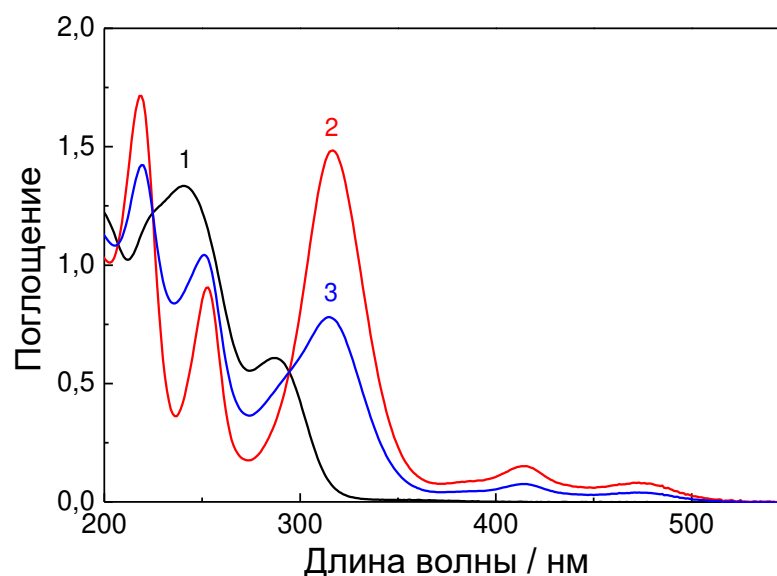


Рисунок 5.1 – Оптические спектры поглощения растворов индивидуальных веществ $(xan)_2$ (1), $Ni(xan)_2$ (2) в CH_3CN и их смеси (3) в объемном соотношении 1:1. Концентрации $(xan)_2$ (1) и $Ni(xan)_2$ (2) соответственно равны $7.6 \cdot 10^{-5}$ и $5.2 \cdot 10^{-5}$ М.

Заметное изменение спектра поглощения наблюдается только при облучении УФ светом растворов $\text{Ni}(\text{xan})_2$ и $(\text{xan})_2$. После одиночного лазерного импульса (266 нм) в спектре возникает поглощение в ближней УФ и видимой областях, которое затухает за несколько десятков секунд с полным возвратом в исходное состояние. Кинетика релаксации данного процесса представлена на рисунке 5.2. Эффект воспроизводится многократно без существенной деградации системы в условиях низкой интенсивности лазерного импульса. Таким образом, было продемонстрировано, что раствор, содержащий дисульфид $(\text{xan})_2$ и комплекс $\text{Ni}(\text{xan})_2$, является фотохромной системой.

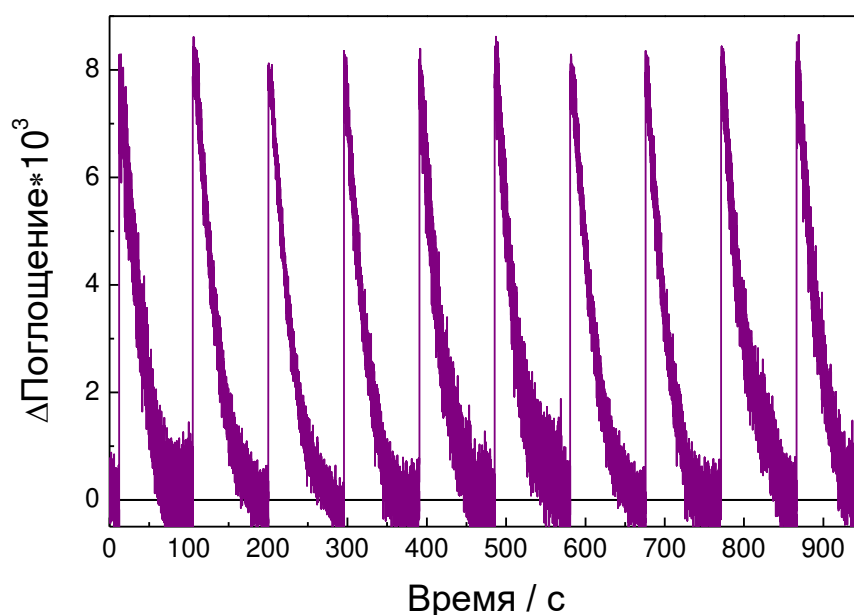


Рисунок 5.2 – Изменение поглощения при 370 нм при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) растворов, содержащих $(\text{xan})_2$ дисульфид ($7 \cdot 10^{-5}$ М) и комплекс $\text{Ni}(\text{xan})_2$ ($3.7 \cdot 10^{-5}$ М) в ацетонитриле (кювета 1 см). Энергия лазерного импульса 1 мДж.

5.2. Первичные процессы в растворах $(\text{xan})_2$ и $\text{Ni}(\text{xan})_2$ при действии лазерного излучения

Фотохимия диксантогендисульфида к настоящему моменту изучена достаточно хорошо. Методом лазерного импульсного фотолиза показано [171], что воздействие УФ света на растворы дисульфида приводит к фотодиссоциации молекулы $(\text{xan})_2$ на два ксантогенатных радикала (S_2COEt), имеющих широкую полосу поглощения в видимой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 640$ нм, $\epsilon_{640\text{нм}} = 1000 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$). В течение нескольких десятков микросекунд после импульса лазера происходит обратная рекомбинация радикалов с образованием дисульфида. Константа

скорости этого процесса в ацетонитриле близка к диффузионному пределу и равна $2k_2 = 7.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Данные, полученные в работе [171], полностью согласуются с результатами наших исследований. Фотодиссоциация дисульфида и последующая обратная рекомбинация радикалов могут быть описаны следующими уравнениями реакций:



Спектральная и кинетическая картина наблюдаемых процессов существенным образом меняется при добавлении к растворам $(\text{хан})_2$ в ацетонитриле комплекса $\text{Ni}(\text{хан})_2$. Как и в случае $(\text{хан})_2$ в CH_3CN , сразу после импульса лазера в спектре промежуточного поглощения (рисунок 5.3) также наблюдается возникновение широкой полосы $(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$ радикала. Однако в течение следующих нескольких микросекунд эта полоса быстро трансформируется в новый спектр с максимумами на 370 и 450 нм. На рисунке 5.3б показаны кинетики изменения промежуточного поглощения для данных процессов.

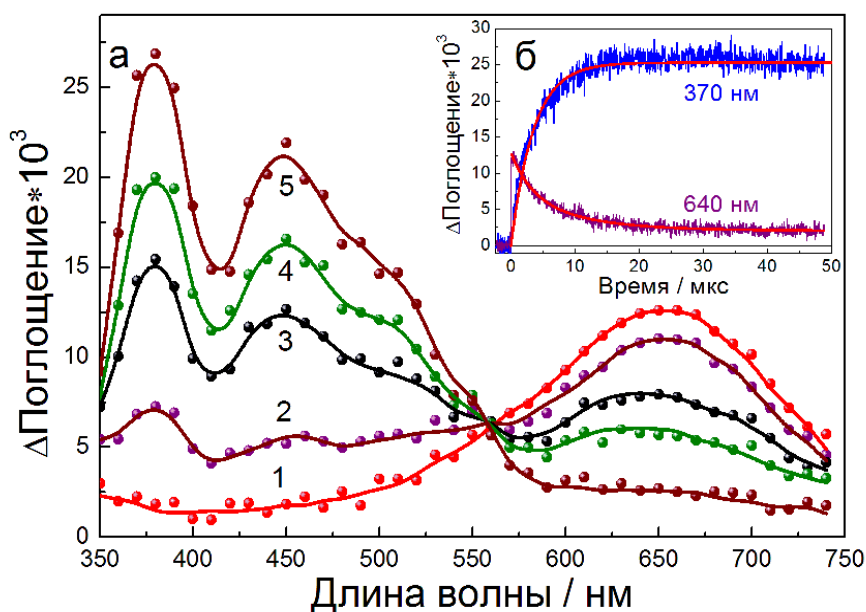


Рисунок 5.3 – Спектры (а) и кинетики (б) промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ нм}$) растворов, содержащих дисульфид $(\text{хан})_2$ ($4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) и $\text{Ni}(\text{хан})_2$ ($1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) в CH_3CN . (а) 1-5 – 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.

Исследование кинетики обнаруженного процесса показало, что наблюдаемая константа скорости (k_{obs}) линейно возрастает с увеличением концентрации $\text{Ni}(\text{хан})_2$ в растворе (рисунок 5.4). С учетом того что концентрация радикалов $(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$ в этих экспериментах на 1-2 порядка ниже концентрации комплекса $\text{Ni}(\text{хан})_2$, такое поведение k_{obs} указывает на бимолекулярный

характер процесса формирования нового интермедиата в реакции псевдопервого порядка. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что координация радикала ($\cdot\text{S}_2\text{COEt}$) к комплексу $\text{Ni}(\text{xan})_2$ успешно конкурирует с рекомбинацией свободных радикалов (уравнение (5.2)), а новой промежуточной частицей является радикальный комплекс $\text{Ni}(\text{xan})_2(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$:



Концентрационная зависимость k_{obs} позволяет определить константу скорости координации, которая в данном случае (рисунок 5.4б) равна $k_1 = 5.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ и близка к диффузионному пределу.

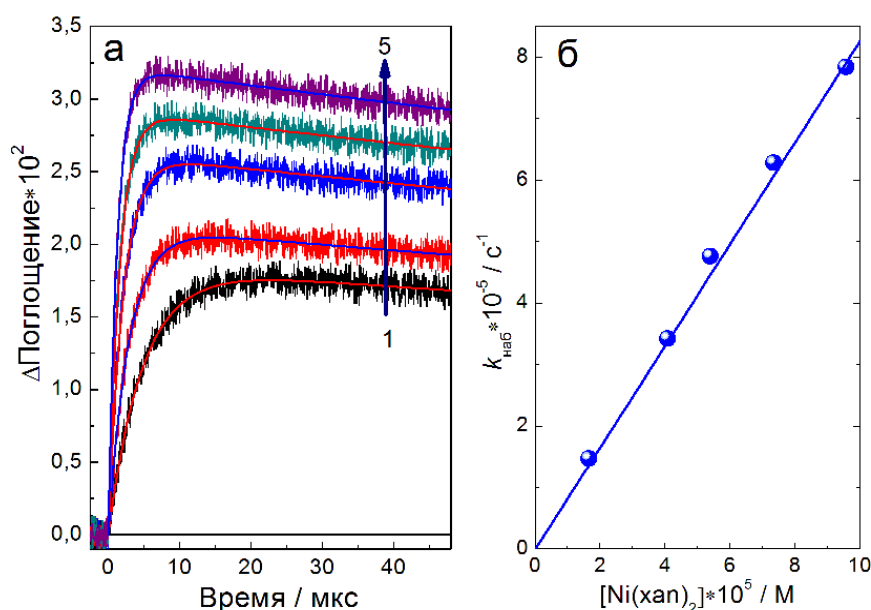


Рисунок 5.4 – Кинетики на 370 нм (а) и наблюдаемая константа скорости реакции (б) при лазерном импульсном фотолизе растворов, содержащих дисульфид $[(\text{xan})_2] = 5.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ и различные концентрации $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CH_3CN . (а) кривым 1-5 соответствуют концентрации $\text{Ni}(\text{xan})_2$ равные $1.7, 4.1, 5.4, 7.4$ и $9.6 \text{ M} \cdot 10^5$ соответственно. Сплошные линии – результаты численного моделирования кинетики.

Для определения коэффициента экстинкции полос поглощения радикального комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$ можно использовать известный коэффициент поглощения ($\cdot\text{S}_2\text{COEt}$) радикала на 640 нм, возникающего сразу после лазерного импульса. На рисунке 5.5 показана зависимость соотношения $\Delta D_{20\mu\text{s}}^{370\text{nm}} / \Delta D_{0\mu\text{s}}^{640\text{nm}}$ от концентрации исходного комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$. Выход на плато данной зависимости, при условии постоянной низкой интенсивности лазерного импульса (а следовательно, низкой концентрации ксантогенатных радикалов ($\sim 10^{-6} \text{ M}$)) и увеличивающейся концентрации $\text{Ni}(\text{xan})_2$, соответствует ситуации, когда практически все ксантогенатные радикалы захватываются комплексом, прежде чем они успеют рекомбинировать.

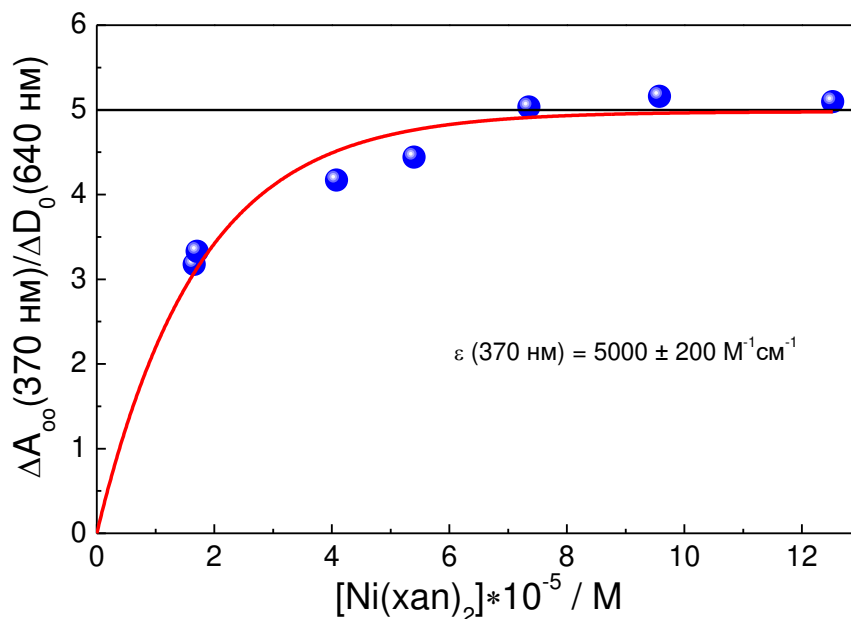


Рисунок 5.5 – Определение коэффициента экстинкции в полосе на 370 нм радикального комплекса Ni(xan)₂([•]S₂COEt) в CH₃CN из зависимости соотношения $\Delta D_{20\mu s}^{370nm} / \Delta D_{0\mu s}^{640nm}$ от концентрации комплекса Ni(xan)₂.

Таким образом, легко определить, что коэффициенты экстинкции полос радикального комплекса Ni(xan)₂([•]S₂COEt) в максимумах на 370 и 450 нм составляют 5000 и 4000 M⁻¹cm⁻¹ соответственно. Коэффициенты поглощения радикала ([•]S₂COEt), радикального комплекса Ni(xan)₂([•]S₂COEt) и последующих промежуточных частиц представлены в таблице 5.1. Эти значения в дальнейшем позволяют промоделировать кинетические кривые и получить кинетические параметры дальнейших процессов, связанных с реакциями радикального комплекса Ni(xan)₂([•]S₂COEt).

Таблица 5.1 – Спектральные параметры исходного дисульфида (xan)₂, комплекса Ni(xan)₂ и интермедиатов, образующихся при фотолизе растворов Ni(xan)₂ и (xan)₂ в CH₃CN

Частица	λ / нм	ε / M ⁻¹ cm ⁻¹
(xan) ₂	241	17500
Ni(xan) ₂	316	26000
([•] S ₂ COEt)	640	1000±80 [171]
Ni(xan) ₂ ([•] S ₂ COEt)	370	5000±200
([•] S ₂ COEt)Ni(xan) ₄ Ni([•] S ₂ COEt)	370	10000±400
([•] S ₂ COEt)Ni(xan) ₂ Ni(xan) ₂	370	5000±200

5.3. Процессы исчезновения радикального комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$

Эффект фотохромизма растворов, содержащих диксантогендисульфид и комплекс $\text{Ni}(\text{xan})_2$, свидетельствует о том, что радикал $(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$ со временем покидает координационную сферу иона никеля и рекомбинирует обратно в дисульфид. Лазерный импульсный фотолиз этих растворов показал, что поглощение радикального комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$ начинает спадать через несколько сотен микросекунд, однако окончательное затухание промежуточного поглощения наблюдается в секундном временном диапазоне (рисунки 5.6 и 5.7). Таким образом, кинетика дальнейших процессов может быть разделена на два участка с характерными временами около 5 мс и 50 с. Интересно, что за все время от 20 мкс до 300 с вид спектра промежуточного поглощения и характер кинетики меняются незначительно. Кроме того, изменение концентрации исходного комплекса на два порядка также практически не меняет характер наблюдаемых процессов (рисунки 5.6б,в и 5.7б).

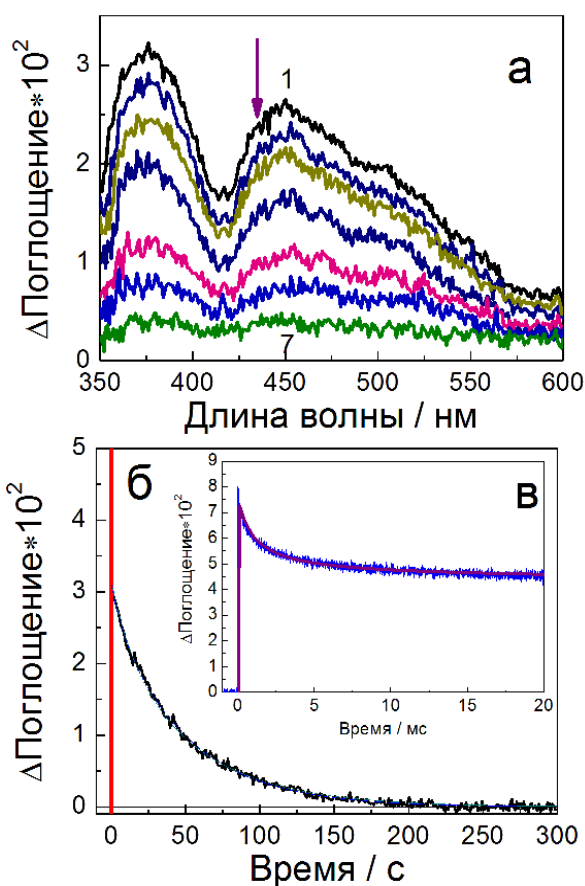


Рисунок 5.6 – Спектр (а) и кинетика (б) промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) растворов, содержащих $(\text{xan})_2$ ($5.8 \cdot 10^{-5}$ М) и $\text{Ni}(\text{xan})_2$

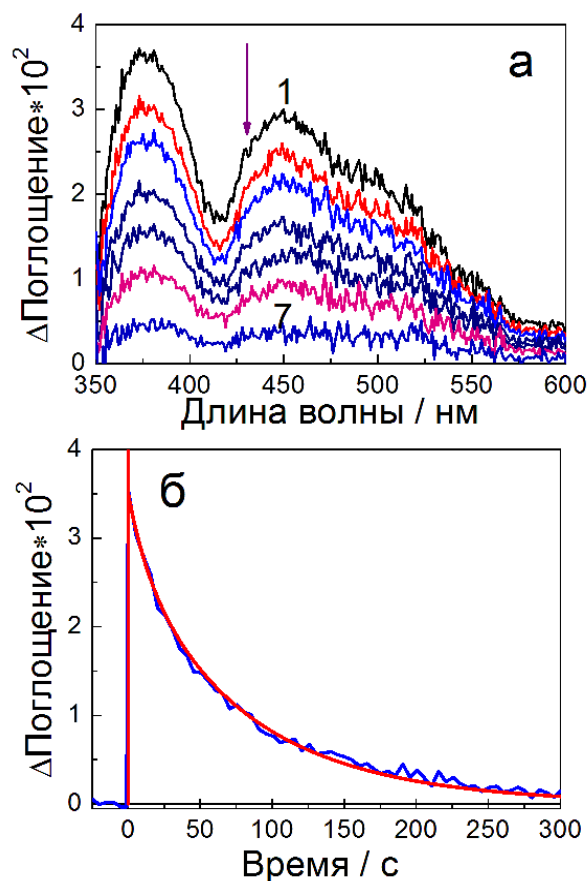
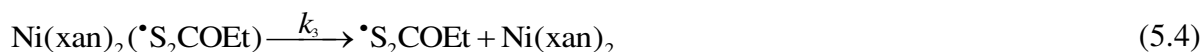


Рисунок 5.7 – Спектр (а) и кинетика (б) промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм) растворов, содержащих $(\text{xan})_2$ ($5.4 \cdot 10^{-3}$ М) и $\text{Ni}(\text{xan})_2$

($4.1 \cdot 10^{-5}$ М) в CH_3CN , кювета 1 см. (а) 1-7 – (5.8 · 10⁻³ М) в CH_3CN , кювета 0.01 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, использованные параметры приведены в таблице 5.2.

Ранее было показано, что дитиолатные комплексы с координированными к ним серосодержащими радикалами являются неустойчивыми частицами. Спустя некоторое время такие радикальные комплексы, если не вступают в какие-либо другие реакции, диссоциируют с высвобождением дитиолатного радикала [11,41,107]. Аналогичный процесс можно было бы предположить и в нашем случае:



В рамках реакций (5.1–5.4) наблюдаемая константа скорости (k_{obs}) исчезновения радикального комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$ определяется константами скорости его образования (k_1) и распада (k_3), а также константой скорости $2k_2$ рекомбинации свободных ксантогенатных радикалов ($\cdot\text{S}_2\text{COEt}$) [171].

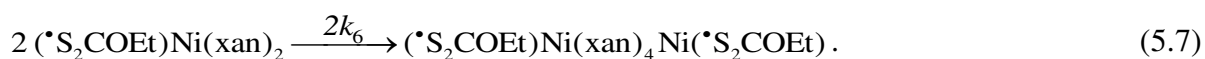
$$k_{\text{obs}} = k_3 \left(1 - \frac{k_1^2 (C_0 - A)^2}{4k_2 k_3} \left[\sqrt{1 + \frac{8k_2 k_3}{k_1^2 (C_0 - A)^2}} - 1 \right] \right) \xrightarrow{A \rightarrow 0} \frac{2k_2 k_3^2}{k_1^2 C_0^2} A \quad (5.5)$$

где C_0 — начальная концентрация комплекса $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$, A — концентрация радикального комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$ (при $t \sim 20$ мкс, когда все радикалы $\cdot\text{S}_2\text{COEt}$ находятся в координационной сфере иона $\text{Ni}(\text{II})$, либо исчезли в результате рекомбинации). Поскольку константы скорости k_1 и $2k_2$ близки к диффузионному пределу, распад радикального комплекса будет определяться только одним временем (τ_{obs}), которое оценивается выражением

$$\tau_{\text{obs}} \sim \frac{k_1 C_0^2}{k_3^2 A} \quad (5.6)$$

В ситуации, когда после лазерного импульса в растворе существовал бы только радикальный комплекс и наблюдалась только реакция его распада (обратная реакция 5.4), $\text{Ni}(\text{xan})_2(\cdot\text{S}_2\text{COEt})$ исчез бы через $\tau_{\text{obs}} = 5$ мс – первое характерное время. Тогда при концентрациях $C_0 \approx 10^{-4}$ М, $A \approx 10^{-5}$ М и $k_1 = 5.5 \cdot 10^9$ М⁻¹с⁻¹, константа скорости распада радикальных комплексов в соответствии с выражением (5.6) оказалась бы равна $k_3 \sim 3 \cdot 10^4$ с⁻¹, а время жизни данных интермедиатов составляло примерно 30 мкс.

Однако наличие второго участка кинетики говорит о том, что радикальный комплекс не исчезает в чистой реакции диссоциации, а имеет дополнительный канал трансформации в некую новую промежуточную частицу. Мы рассмотрели несколько моделей, которые могли бы объяснить два характерных времени и сохранение формы спектра от 20 мкс до 300 с. Расчеты кинетики путем решения системы дифференциальных кинетических уравнений методом Рунге–Кутты 4-го порядка (глава 2) с варьированием начальных параметров системы (концентрации комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$, радикала $(^*\text{S}_2\text{COEt})$) и сравнение расчетной кинетики с экспериментальными данными позволили предложить модель, связанную с образованием димера в реакциях двух радикальных комплексов $\text{Ni}(\text{xan})_2(^*\text{S}_2\text{COEt})$ (уравнение 5.7). Совпадение спектров поглощения радикального комплекса и димерной частицы в таком случае объясняется сохранением $(^*\text{S}_2\text{COEt})$ радикалов в координационных сферах ионов никеля. Можно предположить, что радикалы расположены по разные стороны от плоскости димера.



Образование димеров является достаточно распространенным явлением в координационной химии дитиолатных комплексов Ni(II). Например, для дитиокарбаматных и ксантогенатных комплексов известны частицы $(\text{dtc})\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_2\text{Ni}(\text{dtc})$ и $(\text{xan})\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_2\text{Ni}(\text{xan})$ [176]. В фотохимии дитиолатных комплексов Ni(II) и Cu(II) в галогенуглеводородах достаточно часто наблюдается образование димеров, содержащих дитиолатные S-радикалы [35,36,136,168]. Димеризация промежуточных частиц и комплексов путем образования дополнительных связей металл-металл или металл-сера между ними, зависит от множества факторов: отталкивания электронов на несвязывающих орбиталях атомов серы, размеров и заселенности d-орбиталей иона Ni(II), стерического отталкивания заместителей как в дитиолоновых, так и в дитиолатных лигандах [177].

Таким образом, исчезновение радикальных комплексов определяется двумя конкурирующими реакциями – диссоциации и димеризации. Образующееся в результате распада $\text{Ni}(\text{xan})_2(^*\text{S}_2\text{COEt})$ некоторое количество свободных радикалов $(^*\text{S}_2\text{COEt})$ через определенное время вновь реагирует с комплексом $\text{Ni}(\text{xan})_2$, другая их часть исчезает в реакции (5.2) с обратным восстановлением дисульфида $(\text{xan})_2$. Рекомбинация ксантогенатных радикалов в конечном итоге приводит к постепенному снижению концентрации радикальных комплексов, так что к 20 мс в растворе остаются только долгоживущие димеры.

Следует отметить, что при малой интенсивности лазерного импульса и низких концентрациях радикалов $(^*\text{S}_2\text{COEt})$ и радикальных комплексов $(^*\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_2$ быстрый участок спада промежуточного поглощения в области 20 мкс - 20 мс (рисунок 5.6в) значительно

снижается. Это связано с уменьшением вклада димеризации (реакция второго порядка) и преобладанием обратимой координации ($\cdot\text{S}_2\text{COEt}$) к комплексу ксантогената никеля (II) (реакция псевдопервого порядка).

5.4. Исчезновение димера и завершение фотохромного цикла

Завершение фотохромного цикла наблюдается только спустя 300 секунд с момента засветки импульсом лазера. Исследование фотопроцессов в секундном временном диапазоне проводили согласно методике, описанной в параграфе 2.4. Рисунки 5.6а,б и 5.7а,б воспроизводят спектры и кинетики, полученные данным способом, в кюветах с длиной оптического пути 1 и 0.01 см соответственно. Интересно отметить, что и в данном случае спектр промежуточного поглощения вплоть до его полного исчезновения по форме и положению максимумов оставался таким же, каким он был при 20 мкс для радикального комплекса $(\cdot\text{S}_2\text{COEt})\text{Ni}(\text{xan})_2$. Концентрации комплекса $\text{Ni}(\text{xan})_2$ и димера в этих двух случаях отличаются на два порядка, однако наблюдаемая константа скорости исчезновения поглощения практически не меняется. Такое поведение k_{obs} свидетельствует об исчезновении димера в реакциях первого или псевдопервого порядка. По завершению всех фотохимических процессов система возвращается в исходное состояние. С учетом этих наблюдений исчезновение димеров может быть объяснено за счет их постепенного распада с выходом ксантогенатных радикалов из координационной сферы атомов никеля как, например, по следующей схеме:



В реакции (5.7) радикал ($\cdot\text{S}_2\text{COEt}$) выходит из координационной сферы димера, после чего также отщепляется и молекула исходного комплекса (реакция (5.8)). Последняя стадия объясняет возврат фотохромной системы в исходное состояние: первичный радикальный комплекс, образующийся в реакции (5.8), может либо повторно включаться в цикл, либо диссоциировать, после чего становится возможна рекомбинация радикалов ($\cdot\text{S}_2\text{COEt}$) до дисульфида.

Альтернативной точкой зрения, объясняющей существование долговременной кинетики затухания промежуточного поглощения первого порядка, может быть предположение о существовании процессов, приводящих к перегруппировке внутри координационной сферы димера. Если перенос электрона между заряженным лигандом $\cdot\text{S}_2\text{COEt}$ и нейтральным

радикалом ($\cdot S_2COEt$) приводит к миграции положения радикалов внутри координационных сфер ионов никеля, то в какой-то момент два радикала могут оказаться рядом друг с другом и рекомбинировать с образованием дисульфида.



Однако наличие такого процесса кажется более сомнительным, в сравнении с первым случаем. Поскольку радикал координируется только одним атомом серы, а лиганд – двумя, резонансное туннелирование электронов маловероятно. Кроме того, энергия связи Ni-S между S-радикалами и ионом Ni(II) в радикальных комплексах невелика (примерно 10-40 кДж/моль [41,107]), и поэтому S-радикалы быстро покидают координационную сферу плоских дитиолатных комплексов Ni(II).

На рисунке 5.8 в графическом виде представлена последовательность превращений промежуточных частиц, наблюдаемых при лазерном импульсном фотолизе растворов содержащих $(xan)_2$ дисульфид и комплекс $Ni(xan)_2$ в ацетонитриле. Для проверки достоверности предполагаемой схемы фотохимических превращений в фотохромном цикле выполнено численное моделирование кинетики во всем временном диапазоне, начиная с образования ксантогенатных радикалов при фотодиссоциации дисульфида и заканчивая полным возвратом фотохромной системы в исходное состояние. С этой целью использована программа Runge для решения системы кинетических уравнений методом Рунге–Кутты 4-го порядка (параграф 2.4). Расчет кинетики выполнен при различных начальных концентрациях радикалов ($\cdot S_2COEt$) и комплекса $Ni(xan)_2$ (толщина кюветы 1 – 0.01 см), что позволило определить константы скорости реакций (5.4, 5.7 - 5.8), которые представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Кинетические параметры реакций, протекающих в фотохромной системе при действии света на растворы, содержащих $(xan)_2$ дисульфид и комплекс $Ni(xan)_2$ в ацетонитриле

Реакция	Константа скорости
$\cdot S_2COEt + Ni(xan)_2 \xrightarrow{k_1} (\cdot S_2COEt)Ni(xan)$	$k_1 = 5.5 \times 10^9 M^{-1}c^{-1}$
$2 \cdot S_2COEt \xrightarrow{2k_2} (xan)_2$	$2k_2 = 7.3 \times 10^9 M^{-1}c^{-1}$ [171]
$2 (\cdot S_2COEt)Ni(xan)_2 \xrightarrow{2k_3} (\cdot S_2COEt)Ni(xan)_4Ni(\cdot S_2COEt)$	$k_3 = 9 \times 10^7 M^{-1}c^{-1}$
$(\cdot S_2COEt)Ni(xan)_2 \xrightarrow{k_4} \cdot S_2COEt + Ni(xan)_2$	$k_4 = 2 \times 10^4 c^{-1}$
$(\cdot S_2COEt)Ni(xan)_4Ni(\cdot S_2COEt) \xrightarrow{k_5} (\cdot S_2COEt)Ni(xan)_2Ni(xan)_2 + (\cdot S_2COEt)$	$k_5 = 0.1c^{-1}$
$(\cdot S_2COEt)Ni(xan)_2Ni(xan)_2 \xrightarrow{k_6} (\cdot S_2COEt)Ni(xan)_2 + Ni(xan)_2$	$k_6 = 0.028c^{-1}$

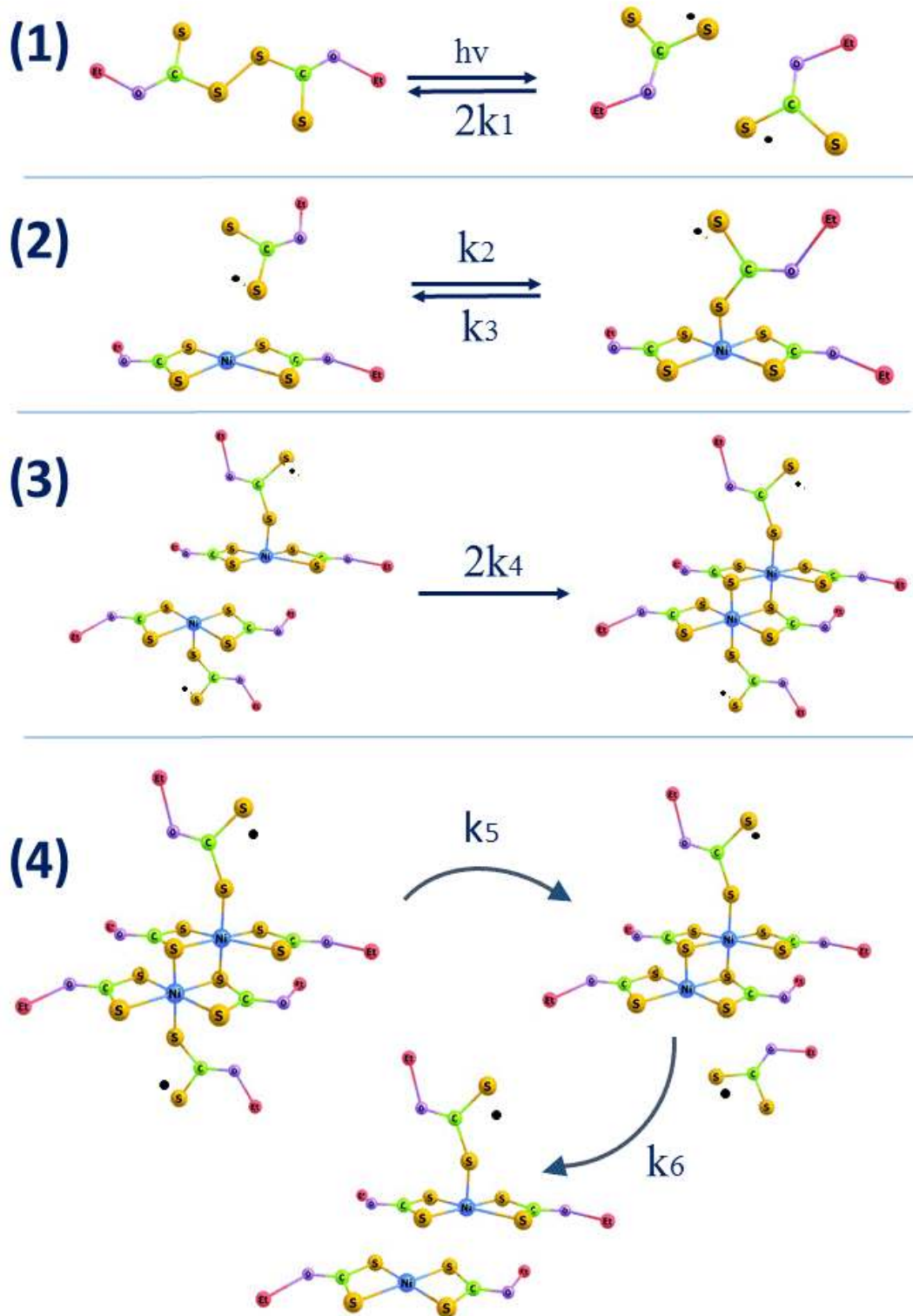


Рисунок 5.8 – Схема фотохимических процессов, наблюдаемых при лазерном импульсном фотолизе растворов, содержащих комплекс $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ и дисульфид $(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в ацетонитриле. (1) – образование ксантогенатных радикалов и обратный процесс их рекомбинации в дисульфид; (2) – обратимая координация ксантогенатных радикалов к $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$; (3) – реакция димеризации радикальных комплексов; (4) – исчезновение димеров в результате медленного процесса диссоциации.

5.5. Деграция фотохромной системы, содержащей Ni(xap)₂ и (xap)₂

Важным параметром для фотохромов является их устойчивость. К сожалению, побочные процессы, приводящие к фотодеградации, встречаются практически повсеместно, и для устранения или минимизации их влияния необходимо понимание механизма их протекания.

В нашем случае установлено, что устойчивость системы Ni(xap)₂+(xap)₂ определяется дополнительным процессом фотодеградации дисульфида, конкурирующим с фотохромными превращениями. На рисунке 5.9 показано изменение спектра поглощения при стационарном фотолизе (xap)₂ в CH₃CN импульсами Nd:YAG лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 266$ нм). Видно, что полосы поглощения дисульфида (xap)₂ медленно исчезают одновременно с появлением новой интенсивной полосы на 206 нм, которая может быть отнесена к поглощению сероуглерода CS₂ [178–181]. Изобестические точки на 214 и 197 нм сохраняются на протяжении всего времени фотолиза вплоть до практически полного исчезновения дисульфида. Их наличие позволяет определить коэффициент поглощения полосы 206 нм CS₂ ($\varepsilon(206\text{нм}) = 49000 \pm 1000 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в CH₃CN) по коэффициенту поглощения дисульфида (xap)₂ ($\varepsilon(241\text{нм}) = 17500 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Это значение хорошо согласуется со значением для CS₂ в водных растворах [179]. Измерение энергии лазерного импульса позволило определить квантовый выход CS₂ ($\varphi = 0.040 \pm 0.006$) при энергии лазерного импульса 5 мДж.

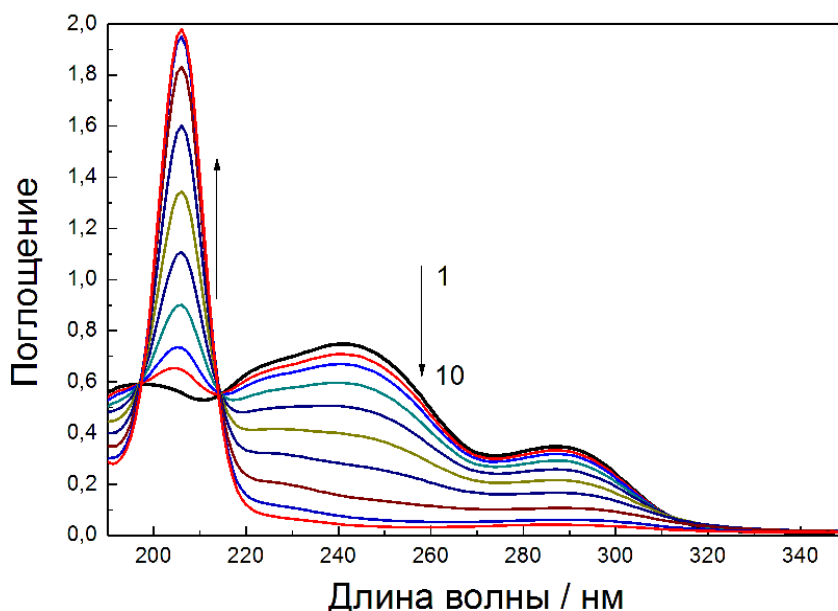


Рисунок 5.9 – Изменение спектра поглощения при стационарном фотолизе дисульфида (xap)₂ ($4.3 \cdot 10^{-5}$ М) в ацетонитриле. 1-10 – спектры через 0, 10, 20, 40, 70, 110, 170, 300, 500 и 900 импульсов лазера (266 нм, 5 мДж) соответственно.

Известно, что повышение температуры и кислотности среды приводит к протонированию ксантогенат-ионов S_2COEt^- . Образующаяся в результате О-этилдитиокарбоновая кислота HS_2COEt диссоциирует с образованием CS_2 и соответствующего спирта [179,181].



Такой же процесс высвобождения CS_2 наблюдается и для дитиокарбамат-ионов [178].



Однако дисульфид $(\text{xan})_2$ в ацетонитриле является достаточно стабильным соединением и не распадается на ионы S_2COEt^- . Следовательно, появление CS_2 может быть связано только с фотохимическим процессом. Диссоциация дисульфида $(\text{xan})_2$ на ксантогенатные радикалы в первичном фотохимическом процессе позволяет предположить, что эти интермедиаты приводят к образованию сероуглерода вследствие каких-либо термических, либо фотохимических процессов. Выше было показано, что радикалы $(\text{S}_2\text{COEt})^\cdot$ устойчивы и исчезают в результате быстрой рекомбинации или координации к комплексу $\text{Ni}(\text{xan})_2$. Поэтому появление CS_2 , скорее всего, связано с фотовозбуждением радикала $(\text{S}_2\text{COEt})^\cdot$ и его диссоциацией в возбужденном состоянии. Известно, что $(\text{S}_2\text{COEt})^\cdot$ поглощает в видимом диапазоне (640 нм) [171], однако его полосы могут также находиться и в УФ-области.

В этом случае начало лазерного импульса может привести к диссоциации дисульфида $(\text{xan})_2$ на два радикала, способных поглотить кванты продолжающегося импульса. Вероятность возбуждения радикалов должна возрастать с увеличением энергии лазерного импульса и приводить к уменьшению его квантового выхода. На рисунке 5.10 показана зависимость квантовых выходов образования ксантогенатных радикалов $\varphi(\text{S}_2\text{COEt})^\cdot$ и сероуглерода $\varphi(\text{CS}_2)$ от энергии лазерного импульса. Видно, что $\varphi(\text{S}_2\text{COEt})^\cdot$ действительно уменьшается с одновременным увеличением $\varphi(\text{CS}_2)$. Длительность импульса Nd:YAG лазера составляет ~ 5 нс. За это время образующиеся радикалы $(\text{S}_2\text{COEt})^\cdot$ не успевают разойтись друг от друга на достаточное расстояние и, вероятно, повторно поглощая квант света, диссоциируют в клетке растворителя. Кинетика процессов образования и исчезновения геминальных радикалов сложна [182–185]. В этой связи оказывается трудно рассчитать квантовый выход диссоциации дисульфида $(\text{xan})_2$, образование и распад радикалов $(\text{S}_2\text{COEt})^\cdot$. Однако оценки показывают, что снижение $\varphi(\text{S}_2\text{COEt})^\cdot$ может иметь место, когда произведение квантового выхода диссоциации радикала на его коэффициент поглощения на 266 нм $\varepsilon \times \varphi \geq 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ будет конкурировать с перехватом квантов дисульфидом $(\text{xan})_2$ и его диссоциацией ($\varepsilon \times \varphi \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

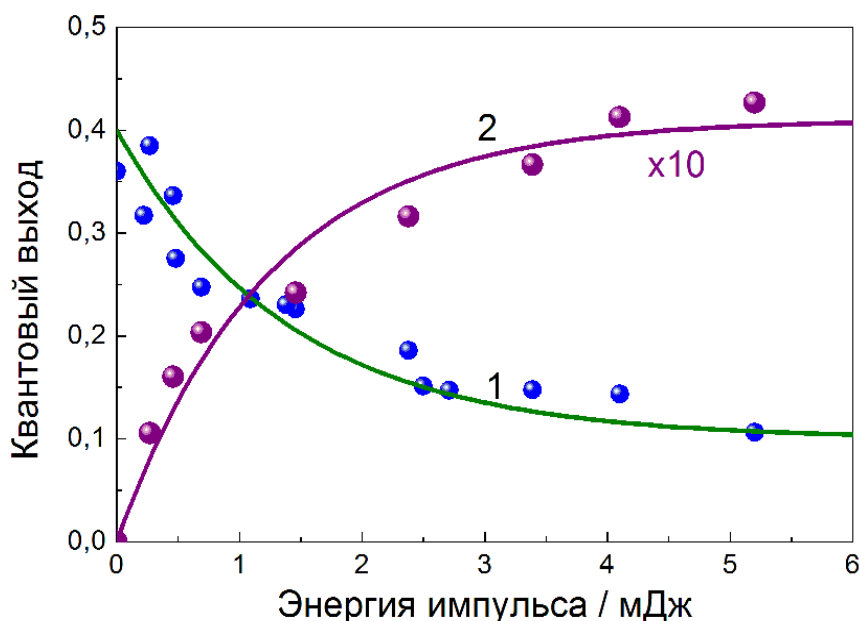


Рисунок 5.10 – Зависимость квантового выхода радикала $^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$ (лазерный импульсный фотолиз, полоса поглощения на 640 нм) и CS_2 (стационарный фотолиз, полоса поглощения на 206 нм) от энергии импульса лазера (266 нм) при фотолизе растворов дисульфида $(\text{xan})_2$ ($4.3 \cdot 10^{-5}$ М) в CH_3CN

Таким образом, устойчивость фотохромной системы, содержащей дисульфид $(\text{xan})_2$ и комплекс $\text{Ni}(\text{xan})_2$, определяется фотодиссоциацией основного участника процессов - ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$) 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.

5.6. Заключение

Лазерный импульсный фотолиз позволяет исследовать процессы фотохромной системы, содержащей диксантогендисульфид $(\text{xan})_2$ и комплекс ксантогената никеля $\text{Ni}(\text{xan})_2$. Показано, что начало процесса определяется диссоциацией дисульфида $(\text{xan})_2$ на два радикала ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$), которые быстро координируются с исходным $\text{Ni}(\text{xan})_2$ с образованием радикального комплекса ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$) $\text{Ni}(\text{xan})_2$. Эта реакция успешно конкурирует с обратной рекомбинацией радикалов ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$) в дисульфид. Исчезновение радикального комплекса ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$) $\text{Ni}(\text{xan})_2$ также определяется двумя конкурирующими процессами. Первый представляет собой реакцию диссоциации с выходом ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$) из координационной сферы иона $\text{Ni}(\text{II})$, а вторая обусловлена рекомбинацией двух радикальных комплексов в димер ($^{\bullet}\text{S}_2\text{COEt}$) $\text{Ni}(\text{xan})_4\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})$.

Сохранение формы спектров промежуточного поглощения во временном интервале от 20 мкс до сотен секунд позволяет предположить, что два радикала (*S_2COEt) в димере не связаны друг с другом и, также как в случае (*S_2COEt)Ni(xan)₂, способны выходить из координационной сферы ионов никеля(II) с постепенным распадом димера. Завершение фотохромных процессов определяется рекомбинацией свободных ксантогенатных радикалов в дисульфид.

Моделирование кинетических кривых и сопоставление их с экспериментальными данными позволило определить кинетические параметры долгоживущих промежуточных частиц, а также их спектральные характеристики. Исследование устойчивости растворов, содержащих Ni(xan)₂ и (xan)₂ к фотодеградации показало, что данная система при низкой интенсивности возбуждающего света выдерживает множество циклов фототрансформации без существенного изменения ее свойств.

ОСНОВНЫЕ 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 $\text{ClNi}(\text{L})(\text{L}')$ 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 $\text{ClNi}(\text{L})(\text{L}')$ исчезают в реакции с исходным комплексом NiL_2 , в результате чего за несколько микросекунд в растворе формируются димеры $\text{ClNi}(\text{L})(\text{L}')\text{NiL}_2$. 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 тетрахлорметане 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 ($^*\text{S}_2\text{COEt}$), которые при обратимой координации к комплексу никеля(II) образуют радикальный комплекс ($^*\text{S}_2\text{COEt}$) $\text{Ni}(\text{xan})_2$. Данные промежуточные частицы исчезают в бимолекулярной реакции друг с другом, формируя димеры ($^*\text{S}_2\text{COEt}$) $\text{Ni}(\text{xan})_4\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})$. 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 ($^*\text{S}_2\text{COEt}$) до сероуглерода.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Детали квантово-химических расчетов структуры и оптических спектров поглощения исходного комплекса и интермедиатов, наблюдаемых в фотохимии $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ в CCl_4

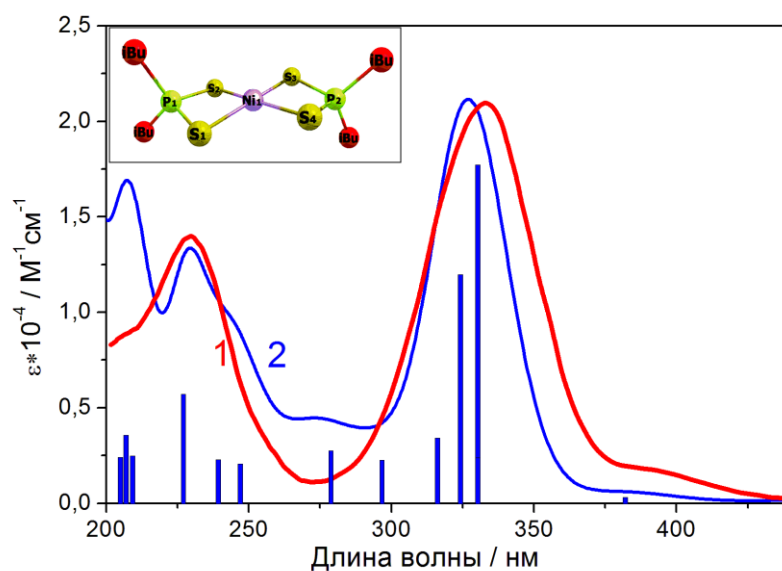


Рисунок П1 – Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектр поглощения $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$. Расчет выполнен с использованием PBE/6-31+G(d,p) метода. Во вставке представлена оптимизированная структура $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$.

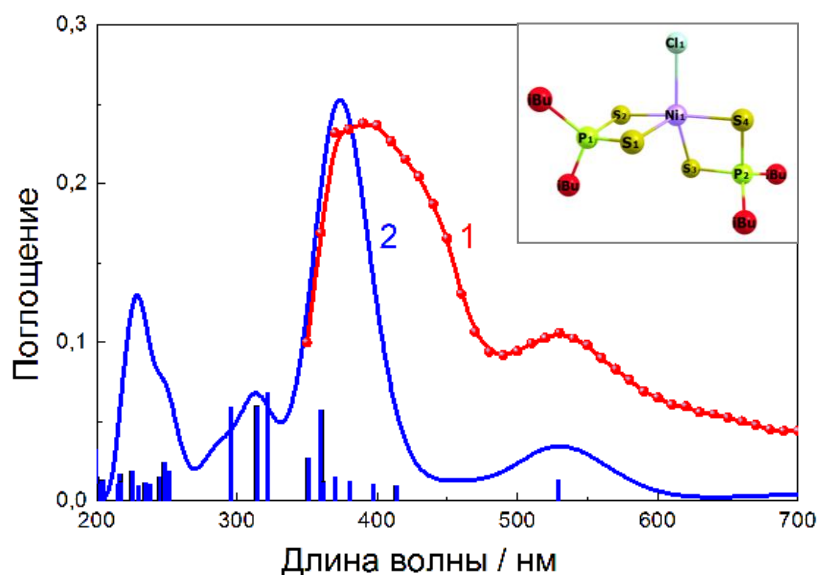


Рисунок П2 – Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектр поглощения $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^*)$. Расчет выполнен с использованием B3LYP/6-31+G(d,p) метода. Во вставке представлена структура $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^*)$.

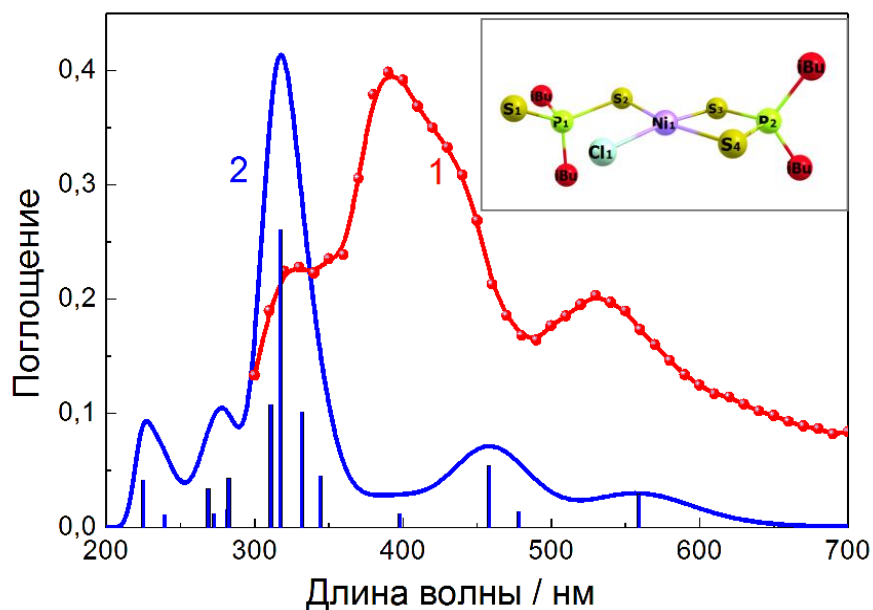


Рисунок ПЗ – Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектр поглощения $\text{Cl}_{\text{cq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}')$. Расчет выполнен с использованием B3LYP/6-31+G(d,p) метода. Во вставке представлена оптимизированная структура $\text{Cl}_{\text{cq}}\text{Ni}(\text{dtpi})(\text{dtpi}')$.

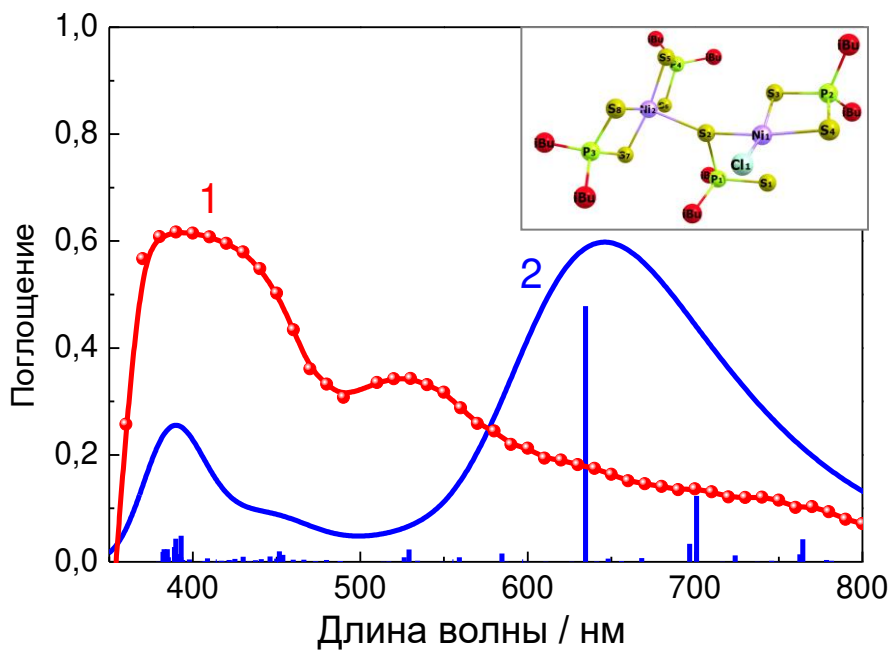


Рисунок П4 – Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектр поглощения $\text{ClNi}(\text{dtpi})(\text{dtpi}')\text{Ni}(\text{dtpi})_2$. Расчет выполнен с использованием PCM-UPBE/6-31+G(d,p) метода. Во вставке представлена оптимизированная структура $\text{ClNi}(\text{dtpi})(\text{dtpi}')\text{Ni}(\text{dtpi})_2$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Главные и особые слова благодарности хочется выразить научному руководителю, д.х.н., проф., зав. лаборатории фотохимии В.Ф. Плюснину за определяющую роль в жизни автора, проявленное терпение, наставничество и бесценный переданный опыт. Автор также глубоко признателен д.ф.-м.н. Е.М. Глебову и к.х.н. И.П. Позднякову за обучение и советы, а кроме того, за всесторонне оказанную помощь в подготовке данной работы. Благодарственных слов заслуживают соавторы совместно опубликованных статей, в частности к.ф.-м.н. В.П. Гривин и к.ф.-м.н. А.А. Шубин, содействии которых во многом способствовало продвижению исследований. Автор благодарит д.х.н. Н.М. Бажина, к.ф.-м.н. Р.Г. Федунова, к.ф.-м.н. С.Г. Матвееву, к.х.н. В.В. Семионову, Ю.Е. Тютереву, а также других сотрудников лаборатории фотохимии, работающих совместно с автором в разные периоды времени, за необыкновенно дружественную коллективную атмосферу, поддержку, и совместные дискуссии. Наконец, отдельной строкой нельзя не отметить содействие сотрудников Института, без усилий и помощи которых данная работа оказалась бы завершена существенно позже.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balzani V. et al. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Overview and general concepts // *Top. Curr. Chem.* 2007. Vol. 280, № June. P. 1–36.
2. Balzani V., Juris A. Photochemistry and photophysics of Ru(II)-polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments // *Coord. Chem. Rev.* 2001. Vol. 211, № 1. P. 97–115.
3. Balzani V., Ceroni P., Juris A. Photochemistry and photophysics: concepts, research, applications. John Wiley & Sons, 2014.
4. Balzani V., Carassiti V. Photochemistry of Coordination Compounds. 1970.
5. Sýkora J., Šima J. Photochemistry of coordination compounds // *Coord. Chem. Rev.* 1990. Vol. 107, № C. P. 1–212.
6. Roundhill D.M. Photochemistry and photophysics of metal complexes. Springer Science & Business Media, 2013.
7. Loukova G. V. Ligand-to-metal charge transfer excited states in organometallic compounds // *Springer Handbook of Inorganic Photochemistry.* Springer, 2022. P. 459–492.
8. Glebov E.M. et al. Primary reactions in the photochemistry of hexahalide complexes of platinum group metals: A minireview // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 24. P. 1–15.
9. 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.
10. Kariper I.A., Özpozan T. Optical and electrical properties of nickel xanthate thin films // *Bull. Mater. Sci.* 2014. Vol. 37, № 3. P. 553–561.
11. 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.
12. Vorobyev D.Y. et al. Photochromic transformations in solutions of 8,8'-diquinolyl disulfide and di(mercaptoquinolino) nickel (II). 2005. Vol. 54, № 10. P. 2364–2373.
13. 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.
14. Scott G. Developments in the photo-oxidation and photo-stabilisation of polymers // *Polym. Degrad. Stab.* 1985. Vol. 10, № 2. P. 97–125.
15. Rabek J.F. Photostabilization of Polymers: Principles and Application. Springer Science &

- Business Media, 2012.
16. Wang J.W. et al. Nickel complexes as molecular catalysts for water splitting and CO₂ reduction // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2019. Vol. 378. P. 237–261.
 17. McNamara W.R. et al. Cobalt-dithiolene complexes for the photocatalytic and electrocatalytic reduction of protons in aqueous solutions // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2012. Vol. 109, № 39. P. 15594–15599.
 18. Lv H. et al. Catalytic Light-Driven Generation of Hydrogen from Water by Iron Dithiolene Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 36. P. 11654–11663.
 19. Zarkadoulas A., Koutsouri E., Mitsopoulou C.A. A perspective on solar energy conversion and water photosplitting by dithiolene complexes // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2012. Vol. 256, № 21–22. P. 2424–2434.
 20. Luo G.G. et al. A square-planar nickel dithiolate complex as an efficient molecular catalyst for the electro- and photoreduction of protons // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. P. 7007–7010.
 21. Fogeron T. et al. Pyranopterin Related Dithiolene Molybdenum Complexes as Homogeneous Catalysts for CO₂ Photoreduction // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2018. Vol. 57, № 52. P. 17033–17037.
 22. Miessler G.L. et al. Photochemistry of Dithiocarbamate Complexes. 1. Photolysis in Chlorine-Containing Solvents // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15, № 8. P. 1982–1985.
 23. Given K.W. et al. Photochemical reaction partways of ruthenium(III) complexes. Ultraviolet irradiation of tris(N,N-dialkyldithiocarbamate)ruthenium(III) // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99, № 14. P. 4855–4857.
 24. Miessler G.L., Zoebisch E., Pignolet L.H. Photochemistry of Dithiocarbamate Complexes. 2. Photolysis of Iron(III) and Iron(IV) Complexes // *Inorg. Chem.* 1978. Vol. 17, № 12. P. 3636–3644.
 25. Miessler G.L., Pignolet L.H. Photochemistry of dithiocarbamate complexes. 3. Photosensitized reaction of tris(N,N-dialkyldithiocarbamate)ruthenium(III) and the X-ray and molecular structure of chlorobis-(N,N-dimethyldithiocarbamate)(N,N-dimethylthiocarboxanido)ruthenium(IV) // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18, № 1. P. 210–213.
 26. Schwendiman D.P., Zink J.I. Photoredox photochemistry of tris-(dibenzoyldithiocarbamate)iron(III) // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98, № 15. P. 4439–4443.
 27. Liu P.H., Zink J.I. Viscosity and Concentration Effects on Charge Transfer Photochemistry. Tris(dibenzoyldithiocarbamate)iron(III) // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99, № 7. P. 2155–2159.
 28. Doytcheva M.A., Jeliaskova B.G. Structure of copper(II) dithiocarbamate mixed-ligand complexes and their photoreactivities in alcohols // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol.*

- Spectrosc. 2004. Vol. 60, № 6. P. 1299–1305.
29. Doicheva M., Jeliaskova B. EPR study on the charge-transfer photochemistry of the bromide mixed-ligand dithiocarbamate complex of copper(II) // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1998. Vol. 54, № 14. P. 2385–2392.
 30. Jeliaskova B., Dimitrova A., Doicheva M. Charge-transfer photolysis of copper(II) dithiocarbamate mixed-ligand complexes in toluene/alcohol solutions // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2004. Vol. 60, № 6. P. 1291–1297.
 31. Jeliaskova B.G., Doicheva M.A. Charge-transfer photochemistry of copper(II) dithiocarbamate mixed-ligand complexes // *Polyhedron.* 1996. Vol. 15, № 8. P. 1277–1282.
 32. Jeliaskova B.G., Doicheva M.A., Miltchovska K. Thermal and photochemical reactions of copper(II) dithiocarbamate mixed-ligand complexes with chloroalkanes // *Polyhedron.* 1998. Vol. 17, № 25–26. P. 4553–4566.
 33. Jeliaskova B.G., Sarova G.C. Charge-transfer photochemistry of the ternary complex (dithiocarbamate, dithiophosphate)copper(II) // *Polyhedron.* 1997. Vol. 16, № 23. P. 3967–3975.
 34. 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.
 35. Solovyev A.I. et al. Photochemistry of Dithiocarbamate Cu(S2CNET2)2 Complex in CHCl3. Transient Species and TD-DFT Calculations // *J. Phys. Chem. A.* 2016. Vol. 120, № 40. P. 7873–7880.
 36. Plyusnin V.F. et al. Photochemistry of dithiocarbamate Cu(II) complex in CCl4 // *J. Phys. Chem. A.* 2011. Vol. 115, № 10. P. 1763–1773.
 37. Livingstone S.E., Mikhelson A.E. Metal Chelates of Biologically Important Compounds. II. Nickel Complexes of Dialkyldithiophosphates and Their Adducts with Nitrogen Heterocycles I // *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9, № 11. P. 2545–2551.
 38. Nanjo M., Yamasaki T. Stability of the adducts of NiS4 type chelates with N-bases // *J. Inorg. Nucl. Chem. Elsevier*, 1970. Vol. 32, № 7. P. 2411–2422.
 39. Sugimori A. Photochemistry of metalladichalcogenolene complexes // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2000. Vol. 1, № 1. P. 33–56.
 40. 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.
 41. 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.
42. Voss J. History of nineteenth-century organosulfur chemistry // *J. Sulfur Chem.* 2009. Vol. 30, № 2. P. 167–207.
43. Mohamed A.A. et al. Synthesis, characterisation and luminescent properties of dinuclear gold(I) xanthate complexes: X-ray structure of $[\text{Au}_2(\text{n-Bu-xanthate})_2]$ // *Inorg. Chem.* 2004. Vol. 43, № 13. P. 3833–3839.
44. Ara I., El Bahij F., Lachkar M. Polymeric (O-ethyl dithiocarbonato)-silver(I) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 2003. Vol. 59, № 7. P. 265–267.
45. Carlsbol F.; Schaffer C.E. Tris(O-ethyl dithiocarbonato) complexes of tripositive chromium, indium and cobalt // *Inorg. Synth.* 1967. Vol. X. P. 42–49.
46. Steele D.F.; Stephenson T.A. New dithioacid complex of molybdenum // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1973. Vol. 9. P. 777–783.
47. Gattov G.; Kiel G.; Savin H. Kristall- und Molekülstruktur von oxovanadin(V)-ethylxanthat // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1983. Vol. 139. P. 85–93.
48. Hoskins B.F. et al. The crystal and molecular structures of tris(O-ethylxanthato)-gallium(III) and indium(III) // *Inorganica Chim. Acta.* 1984. Vol. 90, № 3. P. 197–200.
49. Hoskins B.F., Kelly B.P. The crystal and molecular structure of the predominantly low-spin complex tris-(O-ethylxanthato)iron(III) // *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* 1970. № 1. P. 45–46.
50. Merlino S. The crystal and molecular structure of cobalt(III) tris(O-ethylxanthate) // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. International Union of Crystallography,* 1969. Vol. 25, № 11. P. 2270–2276.
51. Cox M.J., Tiekink E.R.T. Crystal and molecular structures of bis (O-n-propyldithiocarbonato)-nickel (II) and bis (O-i-propyldithiocarbonato) nickel (II) // *Zeitschrift für Krist. Mater.* 1996. Vol. 22. P. 111–113.
52. Franzini M. The Crystal Structure of Nickelous Xanthate // *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* 1963. Vol. 118, № 5–6. P. 393–403.
53. Iimura Y., Ito T., Hagihara H. The crystal structure of cadmium ethylxanthate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. International Union of Crystallography,* 1972. Vol. 28, № 7. P. 2271–2279.
54. Abrahams B.F., Hoskins B.F., Winter G. Structure of iodo- $1\kappa\text{I}-\mu$ -(O-isopropyl dithiocarbonato- $1\kappa\text{2S},\text{S}':2\kappa\text{S}'$)-bis[(O-isopropyl dithiocarbonato)cadmium] $\text{Cd}_2\text{I}(\text{S}_2\text{COiPr})_3$ // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. International Union of Crystallography,* 1990. Vol. 46, № 3. P.

- 391–394.
55. Hoskins B.F.; Kelly B.P. A novel five covalent cadmium(II) complex: The crystal structure of tetraethylammonium tris(O-ethylxanthato) cadmiumate(II) // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1972. Vol. 8. P. 875–878.
 56. Rogers R.D., Adrowski M.J., Bond A.H. Crystal structure of Pt(S₂COEt)₂ // *J. Chem. Crystallogr.* 1994. Vol. 24, № 10. P. 707–714.
 57. Ara I. et al. Bis(O-ethyl dithiocarbonato-κ₂S,S')-palladium(II) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 2003. Vol. 59, № 5. P. 199–200.
 58. Tiekink E.R.T. Crystal and molecular structure of tris-(O-ethyldithiocarbonato)bismuth(III) // *Main Gr. Met. Chem.* 1994. Vol. 17, № 10. P. 727–736.
 59. Winter G. Ethylxanthates of phosphorus(III), arsenic(III), antimony(III) and bismuth(III) // *Aust. J. Chem.* 1976. Vol. 29, № 3. P. 559–563.
 60. Ito T. The crystal structure of zinc isopropylxanthate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. International Union of Crystallography*, 1972. Vol. 28, № 6. P. 1697–1704.
 61. Watanabe Y. The Structure of Mercury (II) Isopropylxanthate // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1981. Vol. 37, № 3. P. 553–556.
 62. Husebye S. The crystal and molecular structure of tellurium di(ethylxanthate) // *Acta Chem. Scand.* 1967. Vol. 21. P. 42–52.
 63. Drake J.E; Mislankar A.G.; Yang J. Synthesis, spectroscopy, and structural studies of tetrakis (O-alkyl dithiocarbonato)germanium. // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31. P. 5543–5548.
 64. De Azeredo L.C.A. et al. Spectroscopic and crystallographic studies of the complex tris(O-propyldithiocarbonato)cobalt(III) // *J. Mol. Struct. Elsevier B.V.*, 2021. Vol. 1231. P. 129997.
 65. Kalgotra N. et al. O-tolyldithiocarbonate complexes of iron(II) and iron(III) // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2012. Vol. 187, № 3. P. 364–375.
 66. Fackler J.P., Schussler D.P., Chen H.W. Sulfur chelates 29. Ni(II), Pd(II), Pt(II), Co(III) Cu(I, II) complexes of o-phenyldithiocarbonates // *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* 1978. Vol. 8, № 1. P. 27–42.
 67. Preti C., Tosi G., Zannini P. Investigations of chromium(III), manganese(III), tin(II) and lead(II) dithiocarbamate complexes // *J. Mol. Struct.* 1980. Vol. 65. P. 283–292.
 68. Snow M.R., Tiekink E.R.T. An X-ray crystallographic study of tris(O-methyl dithiocarbonato)-arsenic(III), -antimony(III) and -bismuth(III) // *Aust. J. Chem.* 1987. Vol. 40, № 4. P. 743–750.
 69. Hoskins B.F., Tiekink E.R.T., Winter G. Structural features of group VA xanthates. The crystal and molecular structures of tris(O-isopropylxanthato)arsenic(III), antimony(III) and -bismuth(II)

- // *Inorganica Chim. Acta*. 1985. Vol. 99, № 2. P. 177–182.
70. Denger C. et al. Synthesis, properties and structure of bis-(dialkyldithiophosphinato) manganese (II) complexes // *Inorganica Chim. Acta*. 1987. Vol. 132. P. 213–215.
71. Cavell R.G. et al. Metal complexes of substituted dithiophosphinic acids. V. Complexes of manganese, iron, and cobalt // *Inorg. Chem. ACS Publications*, 1972. Vol. 11, № 8. P. 1759–1772.
72. Yong C.A. et al. The Preparation and properties of iron(II) xanthates // *Inorganica Chim. Acta*. 1979. Vol. 33. P. 249–254.
73. Holah D.G., Murphy C.N. Reactions of Sodium N, N -Diethyldithiocarbamate and Potassium Ethyl Xanthate with some 3d Transition Metal Halides in the presence of 2,2'-Bipyridyl and 1,10-Phenanthroline // *Can. J. Chem.* 1971. Vol. 49, № 16. P. 2726–2732.
74. Tiekink E.R.T., Haiduc I. Stereochemical Aspects of Metal Xanthate Complexes: Molecular Structures and Supramolecular Self-Assembly // *Progress in Inorganic Chemistry*. 2005. Vol. 54. 127–319 p.
75. Ballester L., Perpiñán M.F. Preparation and reactions of the complexes of Ni(II): An undergraduate coordination chemistry experiment // *J. Chem. Educ.* 1988. Vol. 65, № 4. P. 362–364.
76. Juncal L.C. et al. Electronic structure determination using an assembly of conventional and synchrotron techniques: The case of a xanthate complex // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier*, 2017. Vol. 180. P. 183–192.
77. 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.
78. Isci H., Dağ Ö., Mason W.R. Electronic structure and spectra for square complexes containing sulfur-donor ligands: M(dto)₂²⁺ (M = Pt(II), Pd(II); dto = 3,6-Dithiaoctane), M(SCN)₄²⁻ (M = Pt(II), Pd(II)), and M (Et-Xan)₂ (M = Pt(II), Pd(II), Ni(II); Et-Xan⁻ = C₂H₅OCS₂⁻) // *Inorg. Chem.* 1993. Vol. 32, № 18. P. 3909–3914.
79. Jørgensen C.K. Absorption spectra of transition group complexes of sulphur-containing ligands // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962. Vol. 24, № 12. P. 1571–1585.
80. Ballester L., Perpinan M.F. Preparation and reactions of the 1, 1-dithiolato complexes of Ni (II): An undergraduate coordination chemistry experiment // *J. Chem. Educ. ACS Publications*, 1988. Vol. 65, № 4. P. 362.
81. Carlin R.L., Siegel A.E. Base adducts of nickel ethylxanthate // *Inorg. Chem. ACS Publications*, 1970. Vol. 9, № 6. P. 1587–1590.

82. Cavell R.G., Sanger A.R. Metal Complexes of Substituted Dithiophosphinic Acids. VII. Reactions of $TiCl_4$, VCl_4 , $NbCl_4$, $NbCl_6$, and $TaCl_5$ with Difluorodithiophosphinic Acid // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11, № 9. P. 2016–2019.
83. Cavell R.G. et al. Metal Complexes of Substituted Dithiophosphinic Acids. III. Vanadyl Complexes // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11, № 7. P. 1591–1597.
84. Cavell R.G., Byers W., Day E.D. Metal Complexes of Substituted Dithiophosphinic Acids. I. Complexes of Trivalent Chromium // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10, № 12. P. 2710–2715.
85. Cavell R.G. et al. Metal Complexes of Substituted Dithiophosphinic Acids. II. Complexes of Trivalent Vanadium // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10, № 12. P. 2716–2719.
86. Boland K.S. et al. The coordination chemistry of trivalent lanthanides (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb) with diphenyldithiophosphinate anions // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 67. P. 540–548.
87. Coates G.E.; Mukherjee R.N. Trimethylgallium. Part IV. Dimethyl-gallium and aluminium Derivatives of Some Oxy- and Thio-acids // *J. Chem. Soc.* 1964. P. 1295–1303.
88. Monah Das P.N. Pr(III), Nd(III) & U(VI) Complexes of Dithiophosphinic Acids // *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* 1979. Vol. 17, № February. P. 196–198.
89. Muller A., Rao V.V.K., Klincksiek G. Darstellung, Elektronen- und Schwingungsspektren von Diphenyl-di thiophosphinato-Komplexen // *Chem. Ber.* 1971. Vol. 104. P. 1892–1904.
90. Cavell R.G. et al. Metal Complexes of Substituted Dithiophosphinic Acids. IV. Complexes of Divalent Nickel, Palladium, and Platinum // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11, № 7. P. 1598–1606.
91. Kuchen W., Judat A. Metallkomplexe der Dialkyldithiophosphinsäuren, III. Über Dialkyldithiophosphinato-Komplexe des Kobalts, Nickels und Eisens // *Chem. Ber.* 1967. Vol. 100. P. 991–999.
92. Calligaris M., Ripamont A. N.G. Crystal and molecular structure of zink(II) and cobalt(II) diethyldithiophosphinates // *J. Chem. Soc.* 1970. P. 714–722.
93. Mukherjee R.N., Gogo P.K. Magnetic & Spectral Studies on Dithiophosphinates of Ru(III), Rh(III) and Pd(II) // *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* 1980. Vol. 19. P. 455–457.
94. Kuchen W., Mayatepek H. Metallkomplexe der Phosphinsäuren, V. Über Dithiophosphinatokomplexe von Kupfer, Silber, Gold und Thallium // *Chem. Ber.* 1968. Vol. 101, № 1968. P. 3454–3466.
95. Xu Q. et al. Extraction of Am(III) and lanthanides(III) with organo dithiophosphinic acids // *Radiochim. Acta.* 2008. Vol. 96, № 12. P. 771–779.
96. Mukherjee N., Raghunard R., Zingde M.D. Di-(p-chlorophenyl)dithiophosphinato Derivatives

- of Fe(III), Co(III) & Ru(III) // *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* 1976. Vol. 14. P. 623–624.
97. Kuchen W., Metten J., Judat A. Metallkomplexe der Dialkyldithiophosphinsäuren, 1. Darstellung und Eigenschaften von Dialkyldithiophosphato- Komplexen // *Chem. Ber.* 1964. Vol. 162. P. 2306–2315.
98. Cavell R.G. et al. Metal Complexes of Substituted Dithiophosphinic Acids. II. Complexes of Trivalent Vanadium // *Inorg. Chem.* 1971. Vol. 10, № 12. P. 2716–2719.
99. Cavel R.G., Sanger A.R. Metal Complexes of Substituted Dithiophosphinic Acids. VI. Reactions of Difluorodithiophosphinic Acid with Chlorides and Oxochlorides of Chromium, Molybdenum, and Tungsten // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11, № 9. P. 2011–2016.
100. Flett D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: The role of organophosphorus extractants // *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 690, № 10. P. 2426–2438.
101. Sole K.C., Hiskey J.B. Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants. 1992. Vol. 30. P. 345–365.
102. Güler T. et al. Adsorption of dithiophosphate and dithiophosphinate on chalcopyrite // *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19, № 1. P. 62–71.
103. Cavell R.G. et al. Design, Syntheses and Application of New Phosphine and Dithiophosphinate Complexes of Nickel: Catalyst Precursors for the Oligomerization of Ethylene // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37, № 4. P. 757–763.
104. Feldman A. Nickel and cobalt dicyclohexyldithio-phosphinates as flame-retardants for styrene polymers. Google Patents, 1974.
105. Gogoi P.K., Phukan D.P., Sharma N. Di(2-methyl-5-chlorophenyl)dithiophosphinate and its copper(II) derivative as antioxidant lubricating oil additive // *Indian J. Chem. Technol.* 1995. Vol. 2. P. 46–48.
106. Keppler B.K., Silvestru C., Haiduc I. Diphenylantimony (III) and Diorganotin (IV) Dithiophosphorus Derivatives Against P388 Leukemia // *Met. Based. Drugs.* 1993. Vol. 1, № III. P. 73–77.
107. 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.
108. Hendricks M.P., Cossairt B.M., Owen J.S. The importance of nanocrystal precursor conversion kinetics: Mechanism of the reaction between cadmium carboxylate and cadmium bis(diphenyldithiophosphinate) // *ACS Nano.* 2012. Vol. 6, № 11. P. 10054–10062.
109. Keck H. et al. Synthesis of dithiophosphinato complexes with bis(diorganothiophosphoryl)disulfanes: Mo₃S₇-cluster dithiophosphinates // *Angew. Chemie -*

- Int. Ed. 1981. Vol. 20, № 11. P. 975–976.
110. Diller H. et al. Ionic cluster dithiophosphinates $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{R}_2\text{PS}_2)_3\text{py}_3]^+[\text{MI}_3]^- (\text{M}=\text{Zn}\cdot\text{py}, \text{Cd}\cdot\text{py}, \text{Hg})$ // *Inorganica Chim. Acta*. 1994. Vol. 216, № 1–2. P. 177–183.
 111. Kuchen W., Hertel H. Metal Complexes of Thiophosphinic and Selenophosphinic Acids // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 1969. Vol. 8, № 2. P. 89–97.
 112. Byrom C. et al. Synthesis and X-ray single crystal structures of bis(diisobutyldithiophosphinato) cadmium(II) or zinc(II): Potential single-source precursors for II/VI materials // *Polyhedron*. 2000. Vol. 19, № 2. P. 211–215.
 113. Mukherjee R.N. et al. Dithiophosphinates of trivalent iron, ruthenium and osmium // *Polyhedron*. 1985. Vol. 4, № 10. P. 1717–1719.
 114. Sankova E.A. et al. Synthesis, structure, and physicochemical properties of the $\text{Cr}(\text{iso-Bu}_2\text{PS}_2)_3$ chelate compound // *J. Struct. Chem.* 2007. Vol. 48, № 2. P. 366–371.
 115. Park J.H. et al. Variable coordination modes in dialkyldithiophosphinato complexes of group 13 metals: The X-ray single crystal structures of tris(diisobutyldithiophosphinato)gallium(III) and -indium(III) // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40, № 14. P. 3629–3631.
 116. Svensson G. et al. The Crystal Structures of the Tris(diethyldithiophosphinato) Complexes of Bi(III) and In(III). // *Acta Chemica Scandinavica*. 1989. Vol. 43. P. 511–517.
 117. Wunderlich H. Structure of Bis(diethyldithiophosphinato)cadmium(II) // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1986. Vol. 42. P. 631–632.
 118. Buranda T., Pinkerton A.A. Trigonal distortion of the CrS_6 chromophore in dithiophosphate complexes of chromium(III) // *Inorganica Chim. Acta*. 1990. Vol. 170, № 1. P. 81–88.
 119. Roesky H.W. Volatile Transition Metal Alkanefluorodithiophosphonates // *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 1968. Vol. 7, № 10. P. 815–816.
 120. Wunderlich H. Bis(di-n-propyldithiophosphinato)zinc(II) // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1982. Vol. 38, № 2. P. 614–617.
 121. Ebels J. et al. Syntheses and Structure of Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-dithiophosphinato Complexes // *Heteroat. Chem.* 1997. Vol. 8, № 6. P. 521–525.
 122. Jones P.E., Ansell G.B., Katz L. The molecular and crystal structure of bis(dimethyldithiophosphinato)nickel(II) // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. International Union of Crystallography*, 1969. Vol. 25, № 10. P. 1939–1943.
 123. Porta P., Sgamellotti A., Vinciguerra N. The Crystal and Molecular Structure of Bis(diphenyldithiophosphinato)nickel(II). 1968. Vol. 7, № 12. P. 2625–2629.
 124. Shetty P.S., Fernando Q. The crystal and molecular structure of bis(diethyldithiophosphinato)nickel(II) // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst.*

- Chem. International Union of Crystallography, 1969. Vol. 25, № 7. P. 1294–1298.
125. Glinskaya L.A. et al. Crystal and molecular structures of Ni[(iso-C₄H₉)PS₂]₂ and Pd[(iso-C₄H₉)PS₂]₂ chelates // *J. Struct. Chem.* 2005. Vol. 46, № 4. P. 692–698.
 126. Mukherjee R.N., Vuava V.S. Dithiophosphinates of platinum metals // *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* 1982. Vol. 21. P. 427–428.
 127. Tomlinson A.A.G., Furlani C. The assignment of the electronic spectra of nickel(II) complexes with non-conjugating sulphur-containing ligands // *Inorganica Chim. Acta.* 1969. Vol. 3, № C. P. 487–494.
 128. Plyusnin V.F. et al. Dithiocarbamate radicals in laser flash photolysis of thiuram disulphide and dithiocarbamate anion: calculation of optical spectra // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1992. Vol. 68, № 3. P. 299–308.
 129. Peterson M.W., Richman R.M. Photochemical and Thermal Studies of Bis(diethyldithiocarbamato)dioxomolybdenum // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21, № 7. P. 2609–2613.
 130. Cauquis G., Lanchenal D. Dimerization consecutive a un transfert monoélectronique: III Electrochemical oxidation of sodium diethyldithiocarbamate in acetonitrile // *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1973. Vol. 43. P. 205–213.
 131. Jeliaskova, B. G., & Sarova G.C. Effect of alcohols on the photochemical reaction of bis (N, N'-diethyldithiocarbamato) copper (II) in CHCl₃ // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1996. Vol. 97. P. 5–9.
 132. Jeliaskova B.G., Doieheva M.A., Tosheva L.B. EPR study on the chemistry and photochemistry of copper(II) dithiocarbamate mixed-ligand complexes // *Appl. Magn. Reson.* 1996. Vol. 10. P. 151–157.
 133. Yordanov N.D. et al. Charge-transfer photochemistry of the ternary complex (dithio-diseleno-carbamato)copper(II) // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2002. Vol. 58, № 20–21. P. 1163–1170.
 134. Plyusnin V.F. et al. Photochemistry of dithiocarbamate Cu (II) complex in CCl₄ // *J. Phys. Chem. A. ACS Publications*, 2011. Vol. 115, № 10. P. 1763–1773.
 135. 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.
 136. Kolomeets A. V. et al. Photochemical processes for dithiocarbamate metal complexes. Photochemistry of NiII(n-Bu₂NCS₂)₂complex in CCl₄ // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2011. Vol. 220, № 2–3. P. 164–172.
 137. Dubsky J.V. Die Affinitätsabsättigung der Haupt-und Nebenvalezen in den Verbindungen

- höherer Ordnung // *J. für Prakt. Chemie.* 1914. Vol. 90, № 2. P. 61–118.
138. Lei W. et al. Synthesis, crystal structure, and properties of the adduct of bis(O,O'-diisopropyl dithiophosphato)nickel(II) with pyridine [Ni(i-Pr₂dtpp)₂(py)₂] // *J. Chem. Crystallogr.* 2004. Vol. 34, № 6. P. 387–391.
 139. Trávíček Zdeněk, Richard Pastorek Z.Š. Reactions of bis(isopropylxanthato)nickel(II) with nitrogen or oxygen donor ligands—III. X-ray crystal structure of the complex with pyrazine // *Polyhedron.* 1996. Vol. 5387, № 96.
 140. Coucouvanis D., Fackler J.P. Square-planar Sulfur Complexes. VI.1a Reactions of Bases with Xanthates, Dithiocarbamates, and Dithiolates of Nickel(II) // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6, № 11. P. 2047–2053.
 141. Ooi S., Fernando Q. The crystal and molecular structure of the adduct of bis(O,O-diethyldithiophosphato)nickel(II) with pyridine // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6, № 8. P. 1558–1562.
 142. Angus J.R., Woltermann G.M., Wasson J.R. Complexes with sulfur and selenium donors - VII. Electronic spectra of 2-methylpyridine and quinoline adducts of some compounds containing the Ni(II)S₄ chromophore // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. Vol. 33. P. 3967–3972.
 143. Ciullo G. et al. Stepwise Adduct Formation of Bis(O,O-Diethyldithiophosphato) Nickel (II) with Primary and Secondary Amines // *Inorganica Chim. Acta.* 1971. Vol. 5. P. 489–492.
 144. Ang L. et al. Thermodynamic data for addition of bases to low-spin planar nickel (II) complexes with four sulphur-donor atoms // *Aust. J. Chem.* CSIRO Publishing, 1975. Vol. 28, № 5. P. 1005–1010.
 145. Jørgensen C.K. Absorption spectra of transition group complexes of sulphur-containing ligands // *J. Inorg. Nucl. Chem.* Elsevier, 1962. Vol. 24, № 12. P. 1571–1585.
 146. Farhangi Y., Graddon D.P. Thermodynamics of metal-ligand bond formation. IV. Base adducts of bis(ethylxanthato)nickel(II) and bis(dialkyldithiophosphato)nickel(II) // *J. Organomet. Chem.* 1974. Vol. 71, № 1. P. 17–21.
 147. Shimazaki Y. et al. Nickel (II)–Phenoxy Radical Complexes: Structure–Radical Stability Relationship // *Inorg. Chem.* ACS Publications, 2004. Vol. 43, № 24. P. 7816–7822.
 148. Shimazaki Y. et al. One-Electron Oxidized Nickel (II)–(Disalicylidene) diamine Complex: Temperature-Dependent Tautomerism between Ni (III)– Phenolate and Ni (II)– Phenoxy Radical States // *J. Am. Chem. Soc.* ACS Publications, 2003. Vol. 125, № 35. P. 10512–10513.
 149. Shimazaki Y. et al. Studies on galactose oxidase active site model complexes: effects of ring substituents on Cu (II)-phenoxy radical formation // *Inorganica Chim. Acta.* Elsevier, 2002. Vol. 331, № 1. P. 168–177.

150. Shimazaki Y. et al. Chemical approach to the Cu (II)-phenoxy radical site in galactose oxidase: Dependence of the radical stability on N-donor properties // *Bull. Chem. Soc. Jpn. The Chemical Society of Japan*, 2000. Vol. 73, № 5. P. 1187–1195.
151. Vorobyev D.Y. et al. Photochromic processes in di(mercaptoquinolinato)Ni(II) complex and perfluorodiphenyl disulfide solutions // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2011. Vol. 10, № 7. P. 1196–1202.
152. 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.
153. Weller C., Horn S., Herrmann H. Effects of Fe(III)-concentration, speciation, excitation-wavelength and light intensity on the quantum yield of iron(III)-oxalato complex photolysis // *J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 255. P. 41–49.
154. Compton R.H., Grattan K.T.V., Morrow T. Extinction coefficients and quantum yields for triplet-triplet absorption using laser flash photolysis // *J. Photochem.* 1980. Vol. 14, № 1. P. 61–66.
155. Королев В.В., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М. Техника низкотемпературного фотохимического эксперимента // *Журн. физ. химии.* 1975. Vol. 49, № 9. P. 2440–2442.
156. Mazalov L.N. et al. Electronic structure and X-ray spectra of nickel (II) dithiolate chelate complexes // *J. Struct. Chem.* 2008. Vol. 49. P. 19–39.
157. Weast R.C. *Handbook of chemistry and physics.* CRC press, 1969. Vol. 50. 154–157 p.
158. Lindsay E., Malkhasian A.Y.S., Langford C.H. Solvent Dependence of the Fast Photooxidation of Transition-Metal Maleonitriledithiolate Complexes, $[M(S_2C_2(CN)_2)_2]^{2-}$ (M = Ni, Pt), in Acetonitrile-Chloroform Mixtures // *Inorg. Chem.* 1994. Vol. 33, № 5. P. 944–949.
159. Klassen N. V., Ross C.K. Pulse radiolysis of alkane/CCl₄ glasses and liquids // *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91, № 13. P. 3668–3672.
160. 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.
161. Plyusnin V.F. et al. Optical spectroscopy of perfluorothiophenyl, perfluorothionaphthyl, xanthate and dithiophosphate radicals // *Chem. Phys. Lett. Elsevier*, 2000. Vol. 325, № 1–3. P. 153–162.
162. Solovyev A.I. et al. Photochemistry of dithiophosphate Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ complex in CCl₄. Transient species and TD-DFT calculations // *J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier*, 2019. Vol. 381. P. 111857.

163. Krüger H.J., Holm R.H. Chemical and Electrochemical Reactivity of Nickel(II,I) Thiolate Complexes: Examples of Ligand-Based Oxidation and Metal-Centered Oxidative Addition // *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28, № 6. P. 1148–1155.
164. Huang D. et al. Cleavage of Ni-(μ -S)-Ni Bridges in dinuclear Nickel (II) dithiolate pincer complexes and related reactions // *Inorg. Chem.* ACS Publications, 2009. Vol. 48, № 13. P. 6159–6166.
165. Hermann A., Wing R.M. Synthesis, Stereochemistry, and Mechanism of Formation of Mixed Bis(dithiolato)nickel Dimers // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11, № 6. P. 1415–1420.
166. Redin K. et al. Studies of structural effects on the half-wave potentials of mononuclear and dinuclear nickel (II) diphosphine/dithiolate complexes // *Inorg. Chem.* ACS Publications, 2007. Vol. 46, № 4. P. 1268–1276.
167. Hao F. p., Silvester E., Senior G.D. Spectroscopic characterization of ethyl xanthate oxidation products and analysis by interaction chromatography // *Anal. Chem.* 2000. Vol. 72. P. 4836–4845.
168. Будкина Д.С. et al. Фотохимические процессы для дитиолатных комплексов металлов. Фотохимия дитиофосфатного Ni(S2P(OEt)2)2 комплекса в CCl4 // *Химия высоких энергий.* 2013. Vol. 47, № 2. P. 115–120.
169. Vogler A., Kunkely H. Photooxidation of 1, 2-dithiolene complexes of nickel, palladium, and platinum in chloroform // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21. P. 1172–1175.
170. Jeliaskova B.G., Yordanov N.D. Charge transfer photochemistry of bis(diethyldithiocarbamate)copper(II) and bis(diisopropyldithiophosphato)copper(II) complexes // *Inorganica Chim. Acta.* 1993. Vol. 203, № 2. P. 201–204.
171. 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.
172. Suzuki, Honoh and S.I. Spectrophotometric and calorimetric studies on nickel (II) chloro complexes in acetonitrile // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993. Vol. 66(1). P. 83–88.
173. Yang Y.M. et al. Density functional theory calculations on S–S bond dissociation energies of disulfides // *J. Phys. Org. Chem.* 2016. Vol. 29, № 1. P. 6–13.
174. 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.
175. 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.
176. 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.
 177. Alvarez S., Vicente R., Hoffmann R. Dimerization and stacking in transition-metal bisdithiolenes and tetrathiolates // *J. Am. Chem. Soc. ACS Publications*, 1985. Vol. 107, № 22. P. 6253–6277.
 178. Sun Z., Forsling W. The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution // *Miner. Eng.* 1997. Vol. 10, № 4. P. 389–400.
 179. Souza M.L., DeMartino A.W., Ford P.C. Biological thiols and carbon disulfide: The formation and decay of trithiocarbonates under physiologically relevant conditions // *ACS Omega*. 2017. Vol. 2, № 10. P. 6535–6543.
 180. Pomianowski A., Leja J. Spectrophotometric Study of Xanthate and Dixanthogen Solutions // *Can. J. Chem.* 1963. Vol. 41, № 9. P. 2219–2230.
 181. DeMartino A.W., Souza M.L., Ford P.C. Uncaging carbon disulfide. Delivery platforms for potential pharmacological applications: a mechanistic approach // *Chem. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 8, № 10. P. 7186–7196.
 182. Gopich I. V., Agmon N. Excited-state reversible geminate reaction. III. Exact solution for noninteracting partners // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, № 21. P. 10433–10444.
 183. Markovitch O., Agmon N. Reversible geminate recombination of hydrogen-bonded water molecule pair // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 129, № 8.
 184. Khudyakov I., Zharikov A.A., Burshtein A.I. Cage effect dynamics // *J. Chem. Phys. American Institute of Physics*, 2010. Vol. 132, № 1. P. 14104.
 185. Khudyakov I. V., Levin P.P., Efremkin A.F. Cage Effect under Photolysis in Polymer Matrices // *Coatings. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2019. Vol. 9, № 2. P. 111.