

УДК 541(64+14):542.943

**ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИТИИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ В ПОЛИМЕРАХ**

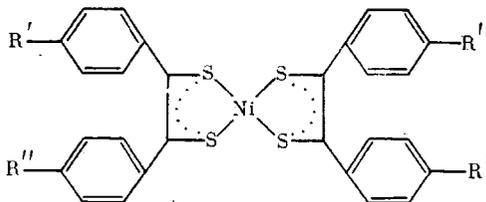
**Колнинов О. В., Колесникова В. В., Милинчук В. К.**

Методами ЭПР и электронной спектроскопии изучены закономерности фотохимического окисления дитиинового комплекса никеля в полимерах в присутствии иодоформа. В реакции фотоокисления комплексов активную роль играют матрица поли-N-винилкарбазола и группа N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в молекуле комплекса. Продуктом окисления комплексов является парамагнитная соль [NiS<sub>2</sub>C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>'R<sub>2</sub>'']<sup>+1</sup>I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ее квантовый выход составляет 0,2. Предложена схема фотохимического окисления в твердых слоях. Обработка облученного слоя в растворе иода увеличивает оптическую плотность окисленных продуктов в 10–50 раз за счет цепной окислительно-восстановительной реакции.

Известно, что дитиинового комплексы переходных металлов, содержащие хелатный узел M–S<sub>4</sub> (M – атом переходного металла), способны претерпевать обратимые окислительно-восстановительные реакции [1]. Химическими и электрохимическими методами были получены продукты восстановления дитиинового комплекса типа [MS<sub>2</sub>C<sub>4</sub>R<sub>1</sub>]<sup>z</sup> с общим зарядом z = –1, –2 и исследованы их свойства. Однако процессы окисления этих комплексов мало изучены, что, по-видимому, связано с их высоким положительным потенциалом полуволны [2]. Имеются данные по химическому окислению близких по строению комплексов никеля с карбамидными и ксантогенатными лигандами [3].

В настоящей работе исследовали механизм фотохимических превращений дитиинового комплекса никеля в полимерах с добавлением иодоформа. Дитиинового комплексы никеля представляют практический интерес в качестве светостабилизаторов для полидиенов [4], пассивных модуляторов добротности в лазерных устройствах [5]. Работа проведена в связи с возможностью использования дитиинового комплекса для фотохимической записи информации.

Исследовали дитиинового комплексы никеля, полученные по методике [6], со структурой



где R' = H, R'' = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I), R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R'' = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II), R' = R'' = H (III), R' = R'' = OCH<sub>3</sub> (IV).

Фотохимическое окисление комплексов проводили в твердых полимерных слоях из поли-N-винилкарбазола (ПВК) или сополимера акрилонитрила со стиролом (САН) с добавкой иодоформа. Использовали ПВК марки «Лювикан М-170» и САН с M = 2 · 10<sup>5</sup>. Полимерные слои толщиной ~5 мкм с добавками иодоформа и соответствующего комплекса никеля приготавливали поливом из раствора в ДХ на лавсановую подложку. Концентрация иодоформа в слоях составляла 1 кмоль/м<sup>3</sup>, концентрация комплекса от 10<sup>-2</sup> до 10<sup>-1</sup> кмоль/м<sup>3</sup>. Кроме того, фотохимическое окисление комплексов никеля осуществляли в метиленхлориде с концентрацией комплексов 10<sup>-4</sup>–

**Оптические свойства и концентрация парамагнитных центров дитининовых комплексов никеля и продуктов их превращений**

Комплексы	$\nu \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\epsilon^* \cdot 10^{-4}, \text{ л/моль} \cdot \text{ см}$	$[\text{R}] \cdot 10^{-17}, \text{ г}^{-1}$
$[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2/\text{R}_2'']^0 \text{ (I)}$	9	3,0	2,5
$[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2'/\text{R}_2'']^+ \text{I}_x^- \text{ (I)}$	11,7	2,4	$4,5 \cdot 10^2$
$[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2'/\text{R}_2'']^- \text{ (I)}$	10,5	—	$1,1 \cdot 10^3$
$[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2'/\text{R}_2'']^0 \text{ (II)}$	8,8	2,0	—
$[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2'/\text{R}_2'']^+ \text{I}_x^- \text{ (II)}$	11,5	1,4	—
$[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_4']^0 \text{ (III)}$	11,5	2,6	1,0
$[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_4']^- \text{ (III)}$	10,7	—	$2,6 \cdot 10^3$
$[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_4']^0 \text{ (IV)}$	10,5	2,3	—

\* Значения  $\epsilon$  определены в растворе метилхлорида при 293 К.

$10^{-3}$  моль/л. Образцы экспонировали от источника света ДКСЭЛ-1000 через монохроматор МДР-3 длиной волны 400 нм или через светофильтры ФС6 или СЗС21 при интенсивности света  $10^{15}$ – $10^{16}$  квант/см<sup>2</sup>·с. Квантовые выходы определяли по стандартной методике. Экспонированные пленки обрабатывали в растворе йода в  $\text{CCl}_4$  с концентрацией 0,7 моль/л в течение 5–120 с при 328 К. Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре SP-700. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 при 77 К. Значения  $g$ -факторов определяли сравнением с  $g$ -фактором сигнала ЭПР дифенилпикрилгидразила ( $g=2,0036$ ).

**Оптические свойства.** Все исследованные комплексы никеля имеют интенсивное поглощение в ближней ИК-области спектра 8000–13 000 см<sup>-1</sup> (таблица). Данные рентгеноструктурного анализа [7] показывают, что дитининовые комплексы никеля имеют квадратно-плоскостную координацию хелатного узла, образующего единую  $\pi$ -электронную систему, делокализованную по всей молекуле комплекса. ИК-полосы поглощения комплексов связывают с разрешенными электронными переходами  $\pi(2b_{1u}) \rightarrow \pi^*(3b_{2g})$  [6, 8, 9]. Для  $D_{2h}$  молекулярной симметрии орбиталь  $2b_{1u}$  возникает при взаимодействии  $\pi$ -орбитали лигандов симметрии  $B_{1u}$  с  $4p_z$  орбиталью атома металла. Вклад  $4p_z$  орбитали небольшой ( $\sim 10\%$ ). Разрыхляющая  $3b_{2g}$  орбиталь скомбинирована из  $\pi$ -орбитали лигандов симметрии  $B_{2g}$  и  $3d_{xz}$  орбитали. В основном она также имеет лигандный характер. Для нейтральных комплексов никеля электронная конфигурация в основном состоянии имеет вид  $(2b_{1u})^2(2b_{2g})^2(3a_g)^2(2b_{3g})^2(4a_g)^2(3b_{2g})^0(3b_{1g})^0$ , где молекулярные орбитали  $2b_{1u}$  и  $3b_{2g}$  происходят от  $\pi$ -орбиталей лигандов, а  $3b_{1g}$ ,  $4a_g$  и  $2b_{3g}$  состоят главным образом из орбиталей металла  $3d_{xy}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  и  $3d_{yz}$  соответственно [6]. Самой верхней заполненной молекулярной орбиталью является  $2b_{3g}$ , а орбиталь  $4a_g$  расположена ниже ее на 0,3 эВ [9]. Заместители  $\text{OCH}_3$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  приводят к батохромному сдвигу ИК-полосы вследствие взаимодействия электронной пары атома кислорода или азота с  $\pi$ -электронной системой молекулы (таблица).

При фотооблучении комплексов никеля I и II в присутствии иодоформа исчезают полосы поглощения около 9000 см<sup>-1</sup> и появляются новые интенсивные полосы при 11 700 для I и 11 500 см<sup>-1</sup> для комплекса II. Эти полосы отнесли к поглощению окисленной формы комплекса  $[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2'/\text{R}_2'']^+ \text{I}_x^-$ , для которой, как и для нейтральной формы, возможны переходы типа  $\pi(2b_{1u}) \rightarrow \pi^*(3b_{2g})$ .

Фотопревращения комплекса I были исследованы в матрицах ПВК и САН. Выбор этих полимеров обусловлен их различным фотохимическим поведением в присутствии иодоформа. Как было показано, ПВК окисляется галогенсодержащими добавками с образованием аминокатионной соли  $\text{ПВК}_2^{2+}2\text{I}^-$ , поглощающей вблизи 15 000 см<sup>-1</sup> [10, 11]. САН не подвергается заметным химическим изменениям в тех же условиях, поэтому его удобно использовать в качестве инертного связующего, не вступающего во взаимодействие с продуктами фотореакции. В отличие от САН в ПВК происходит фотоокисление иодоформом как комплекса I, так и ПВК, причем полоса поглощения при 15 000 см<sup>-1</sup> растет и после того, как фотопревращение комплекса никеля закончилось (рис. 1). Фотоокисление

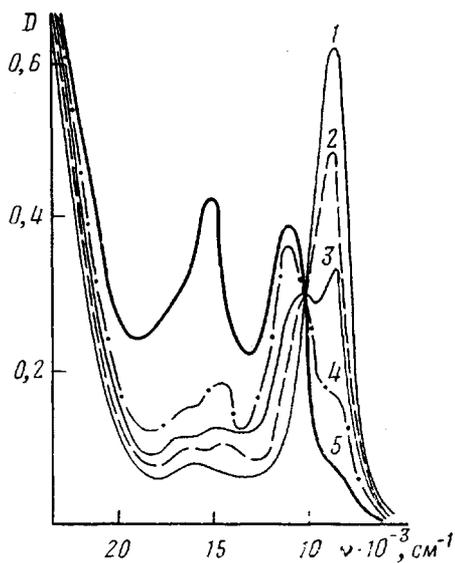


Рис. 1

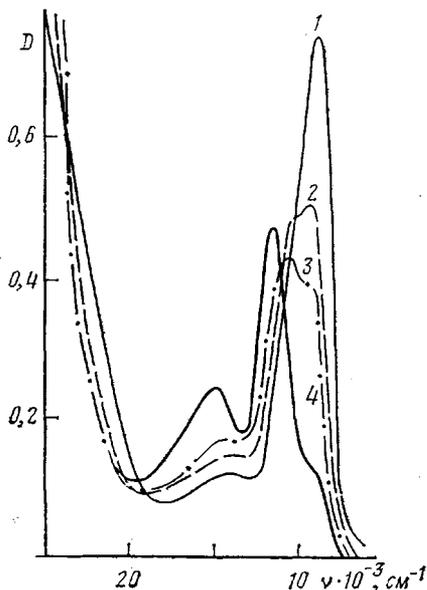


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения слоя, состоящего из ПВХ с добавками  $\text{CHI}_3$  (1 кмоль/ $\text{м}^3$ ) и комплекса I ( $3 \cdot 10^{-2}$  кмоль/ $\text{м}^3$ ) (1), после облучения светом с  $\lambda=400$  нм в течение 40 (2), 100 (3), 340 (4), 640 с (5)

Рис. 2. Спектры поглощения раствора ПВХ ( $10^{-2}$  моль/л),  $\text{CHI}_3$  ( $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л), комплекса I ( $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в эквимольной смеси метилхлорида и ацетонитрила (1) после облучения светом с  $\lambda=400$  нм в течение 440 (2), 740 (3) и 1800 с (4)

комплекса I в слоях из ПВХ осуществляется с более высоким квантовым выходом ( $\varphi \approx 5 \cdot 10^{-2}$ ), чем в слоях из САН ( $\varphi \approx 10^{-3}$ ).

Аналогичные фотохимические превращения комплекса I наблюдали также в растворах метилхлорида при концентрациях ПВХ и иодоформа, превышающих  $10^{-3}$  моль/л (рис. 2). При этом квантовый выход окисленной формы был выше, чем в твердых слоях и составлял 0,2 при концентрациях ПВХ и иодоформа 0,1 моль/л. Отсутствие изобестической точки вблизи  $11\,000\text{ см}^{-1}$ , где пересекаются спектральные кривые нейтральной и окисленной форм комплекса I позволило предположить, что число продуктов фотохимической реакции больше двух. Для определения числа компонентов в реакционной смеси анализировали спектры по рангу матрицы оптических плотностей методом Уоллеса — Каца с использованием микроЭВМ «Электроника ДЗ-28» [12]. Было установлено, что спектры в области  $8000\text{--}12\,000\text{ см}^{-1}$  обусловлены поглощением трех компонентов. Их природу можно объяснить, исходя из представлений об ионных парах, которые при взаимодействии с растворителем диссоциируют на сольватированные свободные ионы [13]. В результате в растворе должно установиться равновесие между свободными ионами и ионными парами. Для увеличения полярности в исследуемые растворы добавляли ацетонитрил. В начале фотохимической реакции нейтральный комплекс I превращается в продукт с пиком поглощения при  $10\,800\text{ см}^{-1}$  (рис. 2). Эту полосу можно отнести к поглощению сольватированного катиона  $[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2'\text{R}_2'']^+$ . С увеличением экспозиции равновесие смещается в сторону образования соли  $[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2'\text{R}_2'']^+\text{I}_x^-$  с пиком поглощения при  $11\,700\text{ см}^{-1}$ . Одновременно возрастает оптическая плотность вблизи  $27\,000\text{ см}^{-1}$ . Появление этой полосы, вероятно, связано с поглощением противоиона, которым может быть  $\text{I}_3^-$ . Количественный анализ спектров поглощения в растворах позволил определить коэффициенты экстинкции иона  $[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2'\text{R}_2'']^+$  ( $\epsilon_{10\,800} = 2,8 \cdot 10^4 \pm 300$  л/моль·см) и соли  $[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2'\text{R}_2'']^+\text{I}_x^-$  ( $\epsilon_{11\,700} = 2,4 \cdot 10^4 \pm 300$  л/моль·см). В видимой области появляется полоса поглощения  $\text{PVC}_2^{2+}2\text{I}^-$  при  $15\,000\text{ см}^{-1}$  вследствие окисления ПВХ. Окисление электроноакцепторами (исследовано ранее [11]) протекает путем сшива-

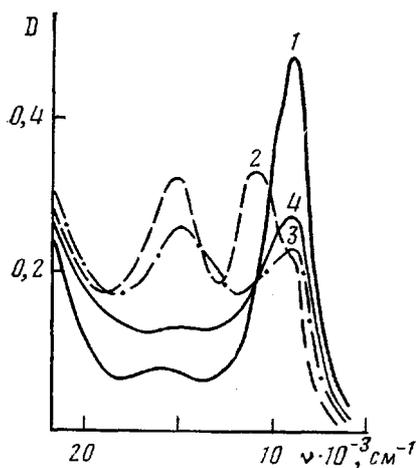


Рис. 3

Рис. 3. Спектры поглощения пленки на основе ПВХ с добавками  $\text{NiI}_2$  (1 кмоль/м<sup>3</sup>) и комплекса I ( $3 \cdot 10^{-2}$  кмоль/м<sup>3</sup>) (1) после облучения через светофильтр ФС6 в течение 30 с (2), а также после выдерживания в пиперидине в течение 30 (3) или 60 с (4) при 293 К

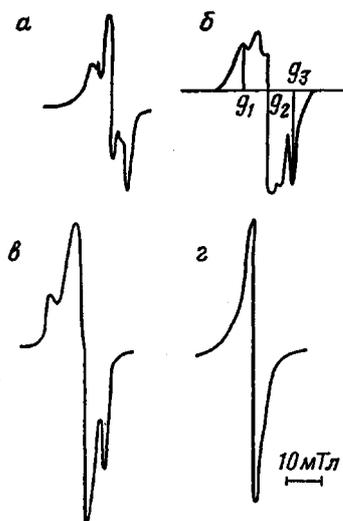


Рис. 4

Рис. 4. Спектры ЭПР основного состояния комплекса никеля I (а), окисленной формы (б), восстановленной формы в порошке (в) и восстановленной формы в пиперидине (г)

ния полимера через 3,6-положения карбазольного кольца и образования димерных катион-радикалов.

Предположение об одноэлектронном окислении комплексов никеля подтверждается обратимостью окислительно-восстановительных реакций. Известно [14, 15], что комплексы никеля, в частности типа III, в пиперидине легко восстанавливаются до моноаниона. С помощью этой реакции было показано, что восстановленная форма комплекса I поглощает при  $10\,500\text{ см}^{-1}$ , в то время, как окисленная — при  $11\,700\text{ см}^{-1}$ . Обратимые окислительно-восстановительные реакции наблюдаются в слоях ПВХ с добавками иодоформа и комплекса I. Для этого слои предварительно экспонировали УФ-светом, а затем выдерживали в пиперидине. На рис. 3 видно, что действие света приводит к образованию окисленной формы комплекса с пиком поглощения при  $11\,700\text{ см}^{-1}$ , а последующая обработка пиперидином к ее исчезновению и возрастанию полосы вблизи  $9000\text{ см}^{-1}$  вследствие восстановления окисленной формы до нейтральной.

В отличие от комплексов I и II с заместителем  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  комплексы III и IV в полимерных пленках устойчивы к действию света.

**Парамагнитные свойства.** Исходный комплекс I обладает слабым парамагнетизмом (рис. 4, а), природа которого неясна. Основное состояние ионов  $[\text{NiS}_2\text{C}_4\text{R}_2'\text{R}_2'']^-$  и  $[\text{NiS}_2\text{C}_4\text{R}_2'\text{R}_2'']^+$  является дублетным, т. е. они должны быть парамагнитны.

Фотооблучение пленок ПВХ с добавками комплекса I и иодоформа вызывает изменение формы сигнала ЭПР и повышение концентрации парамагнитных центров до  $4,5 \cdot 10^{19}\text{ г}^{-1}$  (рис. 4, б). На рис. 5 приведены кривые зависимости концентрации парамагнитных центров и оптической плотности при  $11\,700\text{ см}^{-1}$  от продолжительности экспонирования образца УФ-светом. Наблюдаемая корреляция между этими кривыми свидетельствует о том, что окисленная форма комплекса I парамагнитна. Как видно на рис. 4, б, спектр ЭПР данного продукта характеризуется анизотропией  $g$ -фактора, ожидаемой для соли  $[\text{NiS}_2\text{C}_4\text{R}_2'\text{R}_2'']^+\text{I}_x^-$ . Значения компонентов  $g$ -фактора были определены по крайним экстремумам и нулевой точке первой производной линии поглощения:  $g_1=2,000$ ,  $g_2=2,040$ ,  $g_3=2,086$ . Эти данные указывают на ромбическую симметрию  $g$ -тензора, которая, вероятно, соответствует электронной конфигурации катиона в основном

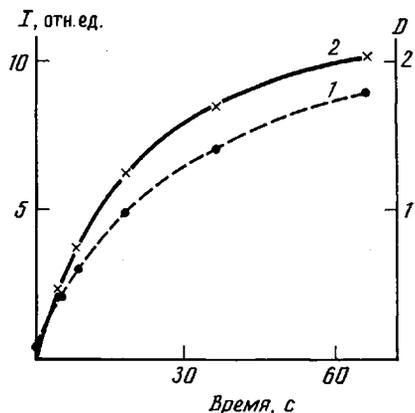


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости интенсивности сигнала ЭПР (1) и оптической плотности при  $\nu_{\text{макс}}=11700 \text{ см}^{-1}$  (2) от времени экспонирования через светофильтр СЗС21 пленки на основе ПВК с добавками  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $3 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$ ) и комплекса I ( $3 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$ )

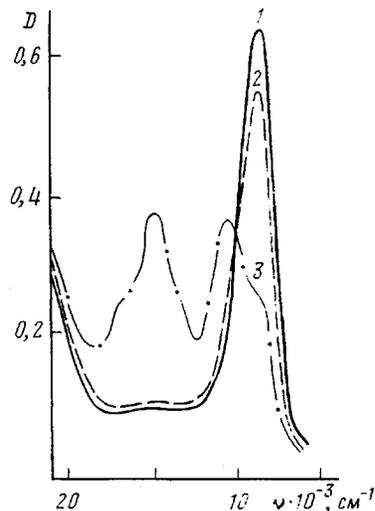


Рис. 6

Рис. 6. Оптические спектры поглощения пленки, состоящей из ПВК с добавками  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $1 \text{ кмоль/м}^3$ ) и комплекса I ( $4 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3$ ) (1), после облучения светом с  $\lambda=400 \text{ нм}$  в течение 30 с (2), а также после обработки в растворе иода в четыреххлористом углероде при 328 К (3)

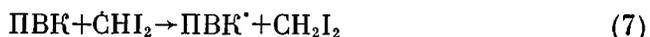
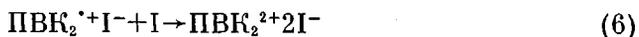
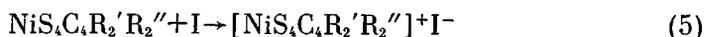
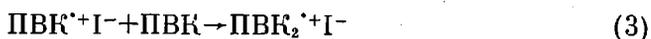
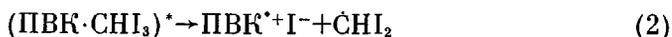
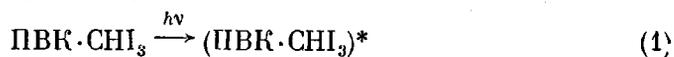
состоянии  $\dots(4a_g)^2(2b_{3g})^4(3b_{2g})^0(3b_{1g})^0$ . Такая структура катиона предполагает возможность частичной делокализации неспаренного электрона на  $2b_{3g}$  орбитали по  $\pi$ -сопряженной системе лигандов [9] и объясняет соответствие значения  $g_1$  величине  $g$ -фактора свободного электрона.

Восстановленная форма была получена обработкой комплекса I пиперидином. Этой форме соответствовала полоса поглощения аниона  $[\text{NiS}_4\text{C}_4\text{R}_2'\text{R}_2'']^-$  при  $10500 \text{ см}^{-1}$ . Его спектры ЭПР были измерены для порошков (рис. 4, а) и в пиперидине (рис. 4, б). Форма линии ЭПР аниона комплекса для порошкообразных образцов характеризуется трехмерной анизотропией  $g$ -фактора со значениями  $g_1=2,004$ ,  $g_2=2,049$  и  $g_3=2,120$ . Их среднее значение  $g_{\text{ср}}=2,057$  находится в соответствии с величиной  $g=2,056$ , определенной в пиперидине. Считают, что парамагнетизм моноанионов обусловлен неспаренным электроном на  $3b_{2g}$  орбитали [16].

Итак, комплексы I и II способны претерпевать одноэлектронные окислительно-восстановительные превращения в результате переноса заряда с образованием катион- и анион-радикальных солей.

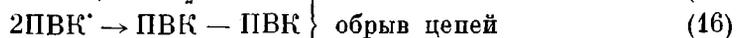
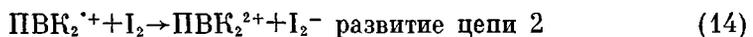
**Механизм окислительно-восстановительных реакций.** Фотохимическое окисление дитириновых комплексов никеля в присутствии иодоформа зависит от природы заместителей  $\text{R}'$  и  $\text{R}''$  в молекуле комплекса и от природы полимерной матрицы. Группа  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  является сильным электронодонорным заместителем по отношению к ненасыщенным углеводородам [17] и эффективно понижает потенциал ионизации молекулы комплекса. Группа  $\text{OSN}_2$  и другие имеют более высокие потенциалы ионизации и, как следует из таблицы, слабее взаимодействуют с сопряженной системой лигандов. Таким образом, влияние заместителя  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  на потенциал ионизации молекулы комплекса является определяющим фактором, приводящим к окислению комплексов I и II. Активная роль матрицы ПВК проявляется на первичной стадии фотохимической реакции. ПВК образует с иодоформом слабые комплексы с переносом заряда (КПЗ) в основном состоянии, участвующие в фотохимическом окислении ПВК с образованием аминокатионной соли [11]. Было предположено, что те же КПЗ принимают участие в окислении комплексов никеля. В слоях ПВК воз-

можно следующая совокупность реакций:



При действии света происходит диссоциативный распад КПЗ с последующим образованием активных промежуточных частиц, в том числе атомов иода по реакции (4), окисляющих как ПВК, так и комплекс никеля. Суммарная скорость окисления этих продуктов по реакциям (5) и (6) определяется скоростью образования атомов иода и в конечном итоге скоростью распада КПЗ по реакции (2). Отношение скоростей реакций, по видимому, существенно зависит от величины окислительных потенциалов комплекса никеля и продукта  $\text{ПВК}_2^+ \text{I}^-$ . Для комплекса никеля он должен быть ниже. Соответственно было получено, что квантовый выход соли  $\text{ПВК}_2^{2+} 2\text{I}^-$  в слое  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ , что значительно меньше выхода окисленной формы комплекса никеля ( $\phi \sim 5 \cdot 10^{-2}$ ). В отсутствие комплекса никеля  $\phi$  для  $\text{ПВК}_2^{2+} 2\text{I}^-$  возрастает до  $10^{-2}$ . Таким образом, реакция фотоокисления ПВК индуцирует темновое окисление комплекса никеля, причем обе реакции протекают с участием общей активной частицы — атома иода. В матрице САН окисление комплексов никеля может происходить за счет фотохимического разложения иодоформа по реакции  $\text{СНI}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{СНI}_2 + \text{I}$  с  $\phi \sim 10^{-3}$ .

Если слой из ПВК с добавками иодоформа и комплексов I или II облучить светом, а затем поместить в раствор иода в  $\text{CCl}_4$  при 328 К, возрастает оптическая плотность при  $11700 \text{ см}^{-1}$  в 10 раз, а при  $15000 \text{ см}^{-1}$  — в 50 раз (рис. 6), что указывает на цепной характер темновой окислительно-восстановительной реакции. При этом по цепному механизму окисляются как комплекс никеля, так и ПВК. В слоях из САН описанная реакция не протекает. На основании данных ЭПР предположено, что активными частицами, инициирующими темновое окисление в растворе иода, являются долгоживущие макрорадикалы  $\text{ПВК}^*$ . Они могут образовывать КПЗ с молекулами иода [18] и осуществлять цепное окисление



Согласно схеме, фотоиницированное темновое окисление комплексов никеля и ПВК протекает по параллельным цепным реакциям, что позволяет записать изображение с оптической плотностью в видимой и ближней ИК-области спектра.

Авторы благодарят Э. Р. Клишпонта за ценные советы при обсуждении работы, а также Е. Г. Струкова и Н. П. Челнакова за помощь при расчете оптических спектров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. McCleverty J. A. // Progr. Inorgan. Chem. 1968. V. 10. P. 49.
2. Balch A. L., Dance I. G., Holm R. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 5. P. 1139.
3. Морозов В. И., Лучкина С. А., Ильясов А. В. // Координационная химия. 1984. Т. 10. № 8. С. 1094.
4. Lala D., Rabek J. F. // Polymer Degrad. Stab. 1980-81. V. 3. P. 383.
5. Drexhage K. H., Mueller-Westerhoff U. T. Pat. 1297492 USA, 1972.
6. Schrauzer G. N., Mayweg V. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 3585.
7. Eisenberg R. // Progr. Inorgan. Chem. 1970. V. 12. P. 295.
8. Schrauzer G. N. Acc. Chem. Res. 1969. V. 2. № 3. P. 72.
9. Miller T. R., Dance I. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 21. P. 6970.
10. Колнинов О. В., Милинчук В. К., Струков Е. Г., Колесникова В. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2042.
11. Колнинов О. В., Колесникова В. В., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 9.
12. Берштейн И. Я., Каминский Ю. А. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л., 1975. С. 49.
13. Шеварц М. Ионы и ионные пары в органических реакциях. М., 1975. С. 13.
14. Schrauzer G. N., Mayweg V. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 3221.
15. Davison A., Edelstein N., Holm R. H., Maki A. H. // Inorgan. Chem. 1963. V. 2. № 6. P. 1227.
16. Holm R. H., Balch A. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 2866.
17. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л., 1973. С. 151.
18. Позоденко В. Д., Дегтярев А. С., Кошечко В. Г., Куц В. С. Проблемы химии свободных радикалов. Киев, 1984. С. 227.

Филиал научно-исследовательского  
физико-химического института  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
31.III.1986

#### PHOTOINDUCED OXIDATION OF DITIINE NICKEL COMPLEXES IN POLYMERS

Kolninov O. V., Kolesnikova V. V., Milinchuk V. K.

#### Summary

The regularities of photochemical oxidation of ditiine nickel complexes in polymers in the presence of iodoform have been studied by ESR and electronic spectroscopy methods. The main roles in this reaction play the poly-N-vinylcarbazol matrix and  $N(CH_3)_2$  group of the complex molecule. The product of complexes oxidation is the paramagnetic  $[NiS_4C_4R_2'R_2'']I_x^-$  salt. Its quantum yield is equal to 0.2. The scheme of photochemical oxidation in solid layers is proposed. Treatment of the irradiated layer in iodine solution increases the optical density by 10-50 fold as a result of the chain redox reaction.