

Процессы комплексообразования в 3d-металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матрицах

О.В.Михайлов

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К.Маркса, 68, факс (8432) 76–5403

Систематизированы и обобщены данные о нетрадиционных реакциях комплексообразования в железо(II,III)-, кобальт(II, III)-, никель(II)- и медь(II)гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матрицах с фиксацией иммобилизованного вещества под действием межмолекулярных сил. Такие реакции протекают при контакте матриц с водными растворами азот-, кислород-, серосодержащих полидентатных лигандов. Показаны возможности практического использования комплексообразования в металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матрицах.

Библиография — 147 ссылок.

Оглавление

I. Введение	704
II. Металлгексацианоферрат(II)ные желатин-иммобилизованные матрицы	705
III. Комплексообразование в никель(II)гексацианоферратной матрице	708
IV. Комплексообразование в медь(II)гексацианоферратной матрице	710
V. Комплексообразование в кобальт(II)- и кобальт(III)гексацианоферратных матрицах	713
VI. Комплексообразование в железо(III)гексацианоферрат(II)ной матрице	715
VII. Возможности практического использования комплексообразования металлгексацианоферратных матриц	717
VIII. Заключение	718

I. Введение

В последние годы в координационной химии возрос интерес исследователей к системам ион металла – лиганд, в которых стартовые условия комплексообразования существенно отличаются от таковых в растворах и твердой фазе. Одним из наиболее перспективных направлений является исследование комплексообразования в так называемых металлсодержащих иммобилизованных матричных системах, когда исходные химические соединения и образующиеся в ходе процесса продукты с той или иной жесткостью фиксируются в полимерном массиве. Теоретически можно представить два варианта иммобилизации вещества: посредством функциональных групп полимера или за счет действия межмолекулярных сил.

В первом случае необходимо наличие у соответствующих полимеров структурных фрагментов, способных химически связывать ион металла с полимером; тип образующихся при этом связей металл – полимер (ионные, ковалентные связи и т.д.) определяется исключительно природой реагирующих компонентов.¹

Второй вариант предусматривает своеобразное «закрепление» иммобилизуемого вещества за счет дисперсионного, ориентационного, индукционного и других аналогичных

типов взаимодействия. Для «закрепления» достаточно лишь наличия хорошо развитой поверхности полимерной подложки. Этот вариант иммобилизации может быть осуществлен посредством таких операций, как диспергирование, адсорбция или осаждение вещества в полимерном слое, напыление, импрегнирование и т.п.¹

Естественно, возможен и промежуточный вариант, когда «закрепление» за счет указанных способов взаимодействия сопровождается еще и формированием достаточно прочных химических связей между ионами металла и полимерными молекулами. Получение иммобилизованных матричных систем первого из названных выше типов способствовало прогрессу прежде всего в области металлокомплексного катализа; здесь практически одновременно стали развиваться два параллельных научных направления — иммобилизация координационных соединений на минеральных (неорганических) и на органических полимерных массивах.^{1–5} Металлокомплексный катализ и тесно связанные с ним реакции органического синтеза на полимерных подложках^{6–9} остаются основными «потребителями» иммобилизованных металлсодержащих матричных систем,³ хотя справедливости ради следует отметить, что сфера их применения и потенциальные возможности значительно выше.^{10–19} Широкое использование таких систем немало способствовало тому, что в последнее десятилетие по проблемам синтеза и применения иммобилизованных матричных систем был проведен ряд специализированных конференций.^{20–23} Материалы этих научных форумов стали содержанием специальных выпусков таких журналов, как *Journal of Molecular Catalysis* (11, 1, 2 (1981)), *British Polymer Journal* (16, 4 (1984)).

О.В.Михайлов. Доктор химических наук, доцент КГТУ. Область научных интересов: координационные соединения и процессы комплексообразования.

Дата поступления 9 января 1995 г.

Анализ литературных данных позволяет утверждать, что в целом иммобилизованные матричные системы первого типа и процессы комплексообразования в них к настоящему времени уже довольно хорошо изучены; во всяком случае им посвящен целый ряд монографий и обзорных статей, перечень которых можно найти, в частности в работе¹. Комплексообразование же в металлсодержащих иммобилизованных матрицах с фиксацией вещества за счет межмолекулярных сил, равно как и сами эти матричные системы, до сих пор не привлекали серьезного внимания исследователей. Предлагаемый обзор призван в какой-то степени восполнить существующий пробел.

II. Металлгексацианоферрат(II)ные желатин-иммобилизованные матрицы

Для реализации и последующего изучения комплексообразования в специфических условиях, которые создаются при протекании химических реакций в иммобилизованных металлсодержащих матрицах, где вещество фиксируется посредством межмолекулярных сил, имеет принципиальное значение природа как полимерного связующего (которая может существенно влиять на селективность комплексообразования и морфологию продуктов реакции), так и самого иммобилизованного химического соединения. Проведенный нами скрининг природных и синтетических полимеров и иммобилизованных веществ показал, что наиболее подходящим для решения указанной задачи является низкомолекулярный полипептид — желатин, который отличается изотропностью физико-механических характеристик, прозрачностью, гидрофильностью и пластичностью. Среди иммобилизуемых веществ предпочтение следует отдать гексацианоферратам(II) 3*d*-металлов (ГЦФМ), которые удачно сочетают жесткость фиксации в полимере, оптимальную кинетическую лабильность, устойчивость и весьма низкую растворимость в воде.²⁴ Типичными примерами таких матричных систем являются гексацианоферрат(II)ные желатин-иммобилизованные матрицы (ГЦФМ ЖИМ), чаще всего используют гексацианоферраты(II) железа(III), кобальта(II, III), никеля(II) и меди(II). В таких матрицах комплексообразование осуществляется в результате их контакта с водными растворами хелатообразующих лигандов.²⁵

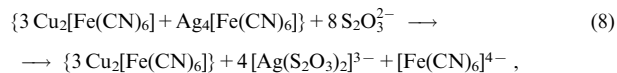
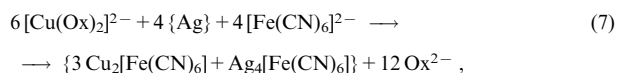
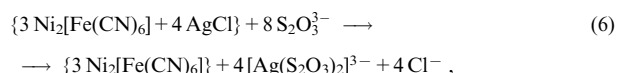
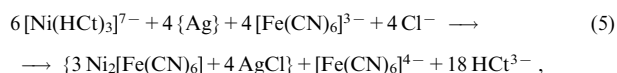
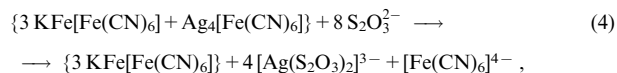
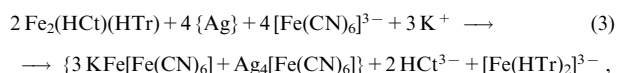
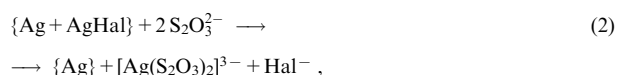
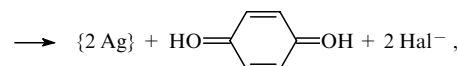
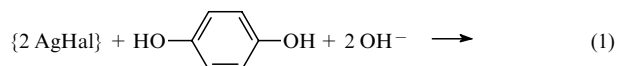
1. Синтез и структура

Несмотря на кажущуюся простоту, синтез ГЦФМ ЖИМ является специфическим и довольно трудоемким процессом.²⁴ Удобным исходным объектом служат галогенсеребряные желатин-иммобилизованные матрицы (AgHal – ЖИМ), представляющие собой не что иное, как светочувствительные слои современных фотографических материалов. Такие матрицы можно довольно легко трансформировать в серебросодержащие ЖИМ, в которых частички серебра сопоставимы по размерам с крупными кластерами. Для этого можно использовать хорошо известные в химико-фотографической науке и практике процессы проявления и последующего фиксирования.^{26–28} В свою очередь, из серебросодержащих ЖИМ посредством специфических химических реакций можно получить иммобилизованные матричные системы с очень широким ассортиментом металлсодержащих соединений, сохранив при этом уже достигнутый для серебросодержащих ЖИМ квазимолекулярный уровень дисперсности их частиц. Синтез ГЦФМ ЖИМ, в которых ионами металлов являются Fe(III), Ni(III), Cu(II), из стартовых серебросодержащих ЖИМ осуществляют в две стадии.^{25, 29–31}

На первой стадии матрицу обрабатывают раствором, содержащим гексацианоферрат(III) калия, оксалатный, цитратный или тартратный комплекс соответствующего иона 3*d*-элемента и агент для создания оптимального pH осажде-

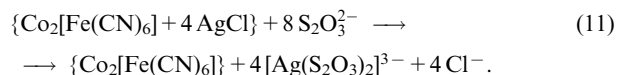
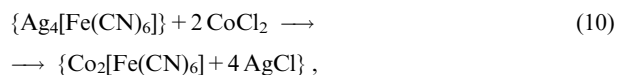
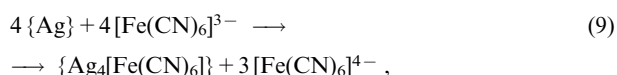
ния целевого гексацианоферрата(II) металла. В результате в желатиновом слое фотоматериала осаждаются ГЦФМ этого иона и гексацианоферрат(II) серебра(I) или другие, еще менее растворимые в воде соединения Ag(I), в частности, AgCl или AgBr.

На второй стадии полученные ЖИМ обрабатывают водным раствором тиосульфата натрия, в результате чего Ag₄[Fe(CN)₆] или AgHal трансформируются в легко растворимое в воде соединение Na₃[Ag(S₂O₃)₂], которое удаляется из полимерного массива в раствор. При разрушении полимерного связующего в полученных металлсодержащих ЖИМ под воздействием протеолитических ферментов из этих матриц удается выделить комплексные соединения KFe[Fe(CN)₆], Ni₂[Fe(CN)₆] и Cu₂[Fe(CN)₆] (см.²⁴). Принимая во внимание отмеченное обстоятельство, а также данные о составе оксалатных, цитратных и тартратных комплексов соответствующих 3*d*-элементов,^{32–34} преобразование серебросодержащих ЖИМ в целевые железо(III)-, никель(II)- и медь(II)гексацианоферрат(II)ные ЖИМ можно описать с помощью следующих реакций:³⁵

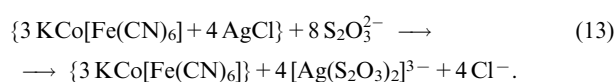
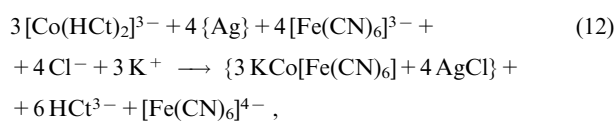


где H₂Ox, H₄Ct и H₄Tr — щавелевая, лимонная и винная кислоты соответственно, в фигурных скобках указаны иммобилизованные химические соединения.

Синтез кобальт(II)гексацианоферратной ЖИМ является более сложным и включает три стадии:^{35–37}



Что касается кобальт(III)гексацианоферрат(II)ных матриц, то природа содержащегося в них иммобилизованного вещества пока не может считаться окончательно установленной. Предполагалось, что содержащееся в ЖИМ соединение является простым гексацианоферратом(II) кобальта(III) — $\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (см.^{24, 35, 38}), однако последние данные свидетельствуют, что более вероятным соединением следует считать $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Это соединение диамагнитно,²⁴ что свидетельствует о наличии в нем ионов $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{III})$ с октаэдрическим окружением CN-лигандами с симметрией O_h . Этот комплекс следует рассматривать как нечто среднее между $\text{KCo}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ и $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. Как и $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -содержащие ЖИМ могут быть синтезированы из серебросодержащих желатин-иммобилизованных матриц посредством двухстадийной обработки согласно уравнениям



Детально технологические процессы получения целевых ГЦФМ ЖИМ и составы обрабатывающих растворов для каждой из стадий описаны в работах^{39–84}.

Известно, что по своей химической природе желатин представляет собой полидисперсную смесь низкомолекулярных полипептидов ($M = 50\,000 \div 70\,000$) и их агрегатов ($M = 200\,000 \div 300\,000$).^{27, 28, 85, 86} Согласно данным исследований^{87, 88}, молекулы желатина состоят из трех полипептидных цепей α -типа с почти одинаковой молекулярной массой, причем две α -цепи обычно одинаковы по набору и последовательности расположения аминокислот ($\alpha 1$ -цепи), а третья ($\alpha 2$ -цепь) отличается в этом отношении от двух остальных. В работах^{89, 90} предложена структура таких молекул, где каждой из полипептидных цепей приписана спиралевидная структура α -типа с левым ходом. В рамках такой структуры все три спирали «свиваются» друг с другом в одну «правостороннюю» спираль, причем существенную роль в ее стабилизации, как и следовало ожидать, играют водородные связи.⁸⁷ $\alpha 2$ -Цепи характеризуются в целом тем же набором полипептидных фрагментов, что и $\alpha 1$ -цепи, однако в их аминокислотной последовательности меньше таких аминокислот, как пролин, гидроксипролин и лизин, а преобладают тирозин, валин, лейцин, изолейцин, гистидин и гидроксизин.²⁸

В настоящее время полностью расшифрована последовательность пептидных фрагментов в $\alpha 1$ -цепи с более чем 700 аминокислотными остатками.^{27, 28} Интересно, что в отличие от других белков, в которых не найдено никаких общих закономерностей в чередовании аминокислот в пептидных фрагментах, в желатине, начиная с 17-го остатка, глицин неизменно занимает каждую третью позицию, так что общая формула полипептидных звеньев в $\alpha 1$ -цепи может быть записана в виде $\text{Gly} - \text{X} - \text{Y}$, где Gly — глицин, X, Y — другие аминокислотные остатки. При этом наиболее часто встречается комбинация глицин — пролин — гидроксипролин.²⁷ Последовательность аминокислотных остатков в $\alpha 2$ -цепи пока точно не установлена.²⁸

Подобно другим белкам, желатин является амфолитом, поскольку в его состав входят такие «свободные» (т.е. те, которые могут быть оттитрованы в водном растворе) кислотные и основные группы, как β -карбоксильная группа аспарагиновой кислоты, β -карбоксильная группа глутаминовой кислоты, β -имидазольная группа гистидина, ε -аминная группа лизина, δ -гуанидиновая группа аргинина и фенольно-

гидроксильная группа тирозина.^{27, 28} Имеющиеся в них атомы азота и кислорода могут выступать в роли донорных центров по отношению к ионам различных d -элементов, однако в целом желатин является довольно слабым комплексообразующим агентом.^{27, 28}

Выполненные нами электронно-микроскопические исследования названных выше ГЦФМ ЖИМ свидетельствуют, что все эти матрицы прозрачны по отношению к потоку электронов и, следовательно, частички иммобилизованных ГЦФМ достигают квазимолекулярного уровня дисперсности. Поэтому их можно рассматривать как координационные полимеры с относительно небольшой молекулярной массой и довольно регулярной структурой, располагающиеся в пустотах между полипептидными звеньями молекул желатина.³⁵ Такие полимеры обладают гранецентрированной решеткой с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}$ или $Fm\bar{3}m$ и размерами элементарной ячейки 9.93 (Co), 10.18 (Ni) и 10.03 Å (Cu) (см.⁹¹). Координационное число (КЧ) $\text{Fe}(\text{II})$ равно 6 и для него характерно октаэдрическое окружение CN-групп. Ионы другого входящего в ГЦФМ $3d$ -элемента характеризуются КЧ, равными 4 и 6 (тетраэдрическое и октаэдрическое окружение).

Квантовохимические расчеты иона CN^- показывают, что электронная плотность на атоме углерода почти втрое больше, чем на атоме азота,⁹² и вследствие этого углерод оказывается более жестким донорным центром, чем азот. Поскольку $\text{Fe}(\text{II})$ является более жесткой пирисонской кислотой по сравнению с $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ (их орбитальные электроотрицательности в растворе составляют +0.69, +0.52, +0.29 и –0.55 эВ соответственно)⁹³ и проявляет более низкое сродство к азоту, то происходит формирование структурных фрагментов $\text{Fe}-\text{CN}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). Аналогичные группировки атомов возникают также в комплексах $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (или в $\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), поскольку сродство $\text{Co}(\text{III})$ к азоту значительно выше $\text{Fe}(\text{II})$, а сродство $\text{Fe}(\text{II})$ к углероду намного превышает сродство к этому элементу $\text{Co}(\text{III})$. В $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ часть атомов железа координируется через углерод, другая же часть — через азот, так что возникают группировки $\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}$ (см.⁹¹). Итак, во всех рассматриваемых здесь ГЦФМ-координационных полимерах железо координируется по отношению к цианогруппе через атом углерода, тогда как все другие d -элементы через атомы азота.⁹²

Известно, что желатиновые массивы по своим эластическим свойствам напоминают резину; это вполне естественно для бесконечных цепей, которые образуются длинными цепями молекул, соединенных между собой ограниченным числом поперечных связей.⁹⁴ Такая структура потенциально удобна для формирования полимер-иммобилизованных матриц, поскольку она не допускает формирования каких-либо жестких кристаллических блоков и к тому же обладает достаточно большим количеством ячеек для приема и последующей фиксации молекул иммобилизованного вещества. Заполненные молекулами соответствующего химического соединения, эти ячейки сохраняют определенную свободу перемещения в пространстве. Имея в распоряжении полимер с подобной структурой, можно в принципе получать иммобилизованные матрицы, характеризующиеся достаточно однородным распределением металлосодержащего вещества в той или иной части полимерного массива. Кроме того, такие матрицы стерически доступны для протекания разнообразных химических процессов, в частности, комплексообразования. Желатин обладает весьма развитой поверхностью с целой системой микропор, благодаря чему при его контакте с каким-либо водным раствором, как правило, обеспечивается сравнительно легкое проникновение в полимерный массив как молекул растворителя, так и растворенного вещества.^{27, 28}

2. Специфика комплексообразования

Учитывая всю совокупность данных, касающихся желатина как полимерного материала, а также топографию получаемых на его основе иммобилизованных матричных систем, можно выделить следующие особенности протекающих в этих системах реакций комплексообразования:^{24,35} затрудненный контакт между реагентами; наличие заряда у молекул полимера, контактирующего с раствором лиганда, поскольку желатин является амфолитом; крайне малый реакционный объем, в котором протекает процесс комплексообразования; ограниченная подвижность комплексообразователя (т.е. иммобилизованного гексацианоферрата(II) металла); низкая скорость «доставки» лиганда в полимерный массив; неравновесность процесса комплексообразования.

Отмеченные обстоятельства позволяют прогнозировать преимущественное формирование и накопление в ЖИМ следующих, не характерных для комплексообразования в растворе и твердой фазе, координационных соединений:^{24,35} интермедиатных комплексных форм, лиганододефицитных комплексов, координационных димеров и полимеров, хелатов с выраженным дефицитом протонов. В этой связи комплексообразование в системах ГЦФМ–ЖИМ следует рассматривать как совершенно специфическое явление в координационной химии, требующее для своего описания модели, отличной от модели комплексообразования в растворе и твердой фазе.

Методологические основы подобной модели были рассмотрены в работе⁹⁵. Хотя все системы ГЦФМ ЖИМ–водный раствор хелатообразующего лиганда являются типично гетерогенными, комплексообразование в них с хорошим приближением можно считать квазигомогенным, поскольку оно осуществляется не на границе фаз твердое тело–жидкость (матрица–раствор лиганд), а в объеме полимерного массива.

Дело в том, что согласно данным электронно-микроскопических исследований содержащийся в ГЦФМ ЖИМ гексацианоферрат(II) располагается в желатиновом массиве в виде прослойки толщиной 10–20 мкм, над которой находится слой желатина толщиной от 2 до 15 мкм (см.³⁵). Исходя из этого ГЦФМ ЖИМ можно рассматривать как реакционный микрообъем, находящийся в твердой фазе и контактирующий с водным раствором лиганда, с одной стороны, и как некое промежуточное состояние между раствором и твердой фазой, с другой. При контакте такой матрицы с водным раствором лиганда, способным образовывать с ионом металла М термодинамически более устойчивые координационные соединения гексацианоферратного комплекса, данный лиганд, диффундируя в полимерный массив, вступает во взаимодействие с М и связывает его в соответствующий хелатный комплекс. Входящее же в состав металлгексацианоферрат(II)ного координационного полимера железо(II) трансформируется в кинетически чрезвычайно инертный и термодинамически стабильный анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, который переходит из ГЦФМ ЖИМ в контактирующий с ней раствор.

При атаке группировок $\text{Fe}-\text{CN}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) щелочным раствором лиганда их судьба будет определяться соотношением энергий связей $\text{M}-\text{N}$ и $\text{M}-\text{O}$. Можно прогнозировать, что при $E_{\text{M}-\text{N}} > E_{\text{M}-\text{O}}$ гексацианоферрат(II) иона металла окажется устойчивым к воздействию ионов OH^- , содержащихся в щелочных растворах лигандов, и вступит в непосредственное взаимодействие с соответствующим лигандом. При $E_{\text{M}-\text{N}} < E_{\text{M}-\text{O}}$ первоначально будет происходить разрушение связей $\text{M}-\text{N}$ и замена их на связи $\text{M}-\text{O}$, и, следовательно, взаимодействию ион металла–лиганд в ГЦФМ ЖИМ будет предшествовать разрушение гексацианоферрата(II) под действием ионов OH^- , которое сопровождается формированием координационных полимеров соответствующих оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов

с мостиковыми О- или ОН-группами.²⁴ Вариант $E_{\text{M}-\text{N}} > E_{\text{M}-\text{O}}$ имеет место в случае матриц $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а $E_{\text{M}-\text{N}} < E_{\text{M}-\text{O}}$ — в случае матриц $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Можно ожидать, что в первых двух матрицах взаимодействие между гексацианоферратом(II) 3d-элемента и умеренно мягкими и мягкими основаниями Пирсона (а именно такими и являются рассматриваемые далее азот-, азоткислород- и азотсеросодержащие лиганды) будет сопровождаться разрывом связей $\text{M}-\text{NC}$ и образованием более прочных связей металла с донорными центрами лиганда, при этом связи $\text{Fe}-\text{CN}$ сохраняются. При КЧ Fe(II) в структурах гексацианоферратов(II) 3d-элементов, равно 6, не существует никаких стерических препятствий для формирования очень устойчивого инертного аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с конфигурацией $t_{2g}^6 (e_g^0)$ ($\pi_{d_{xy}}^2, \pi_{d_{xz}}^2, \pi_{d_{yz}}^2$) и энергией стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ), равной $+24 D_q$ (см.^{91,96}). Однако в случае матричных систем с $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ имеет место взаимодействие указанных гексацианоферратов(II) с ОН-ионами, сопровождающееся разрывом связей $\text{M}-\text{NC}$ и образованием связей $\text{M}-\text{O}$ при сохранении $\text{Fe}-\text{CN}$ -связей (и соответственно формированием аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).^{24,91}

Как показали проведенные нами специальные исследования, желатин не взаимодействует ни с одним из изученных (N,O)-, (N,S)-, (O,S)- и (S,S)-лигандов, равно как и ни с одним из гексацианоферратов(II) 3d-элементов.^{24,35,95,97,98} Кроме того, диффундирующие из матрицы в раствор продукты комплексообразования также не взаимодействуют ни с каким-либо из этих лигандов, ни с желатином. Поэтому можно утверждать, что поверхность раздела фаз твердое тело–раствор не должна оказывать влияния на протекающие в ЖИМ процессы комплексообразования.⁹⁵ Ранее уже упоминалось, что содержащееся в ГЦФМ ЖИМ вещество не располагается на поверхности матрицы и не диспергировано равномерно в полимерном массиве, а как бы «залегают» на определенной глубине. Это обстоятельство, а также индифферентность желатина по отношению к лигандам позволяет утверждать, что процесс диффузии лиганда на всем его пути не сопровождается протеканием химической реакции и взаимодействием ГЦФМ–лиганд происходит лишь по завершении «диффузионного пути» лиганда. В этой связи для описания комплексообразования в системах ГЦФМ–ЖИМ было предложено использовать математический аппарат так называемой внешней задачи диффузионной кинетики.^{24,95,99}

3. Кинетические аспекты комплексообразования

Теоретически процесс комплексообразования в системах ГЦФМ–ЖИМ может протекать либо по ассоциативному (S_N2), либо по псевдодиссоциативному (S_N1) механизму.^{24,25,35,95} В первом случае ГЦФМ устойчив к действию ионов OH^- и поэтому молекулы лиганда постепенно входят во внутреннюю сферу ГЦФМ-координационного полимера и при этом происходит элиминирование $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; такой вариант реализуется при комплексообразовании в системах $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ^{25,38} и $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ.^{25,30,96,97} Скорость комплексообразования определяется протеканием бимолекулярной реакции. Во втором случае содержащийся в матрице ГЦФМ подвергается щелочной деструкции под воздействием ионов OH^- до соответствующего оксида или оксигидроксида, на основе которых далее реализуется взаимодействие иона металла с лигандом.

С одной стороны, скорость формирования оксида или гидроксида зависит от концентрации ГЦФМ в матрице, но не зависит от концентрации лиганда в растворе, и в этом прослеживается явная аналогия с типичными диссоциативными процессами. С другой стороны, скорость собственно комплексообразования здесь также лимитируется бимолеку-

лярной реакции. В связи с этим механизм подобного варианта комплексообразования в ГЦФМ ЖИМ и получил название «псевдо- S_N1 »^{25,31}; он реализуется при комплексообразовании в системах $KFe[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ,^{25,29,70} $Cu_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ^{25,32,76} и частично в $Co_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ.³⁷

Модель комплексообразования в ГЦФМ–ЖИМ, которая сочетает математический аппарат внешней задачи диффузионной кинетики с кинетическими уравнениями в рамках закона Гульдберга–Вааге, была использована для анализа экспериментальных зависимостей

$$D' = f(c_F, c_L^0, t),$$

где D' — оптическая плотность металлохелатной ЖИМ, c_F — молярная концентрация ГЦФМ в матрице, c_L^0 — молярная концентрация лиганда в растворе, t — продолжительность комплексообразования.

В случае ассоциативного механизма совокупность предложенных расчетных уравнений имеет вид

$$\lg\left(c_F \frac{d\alpha}{dt}\right) = \lg k_1 + m \lg c_F (1 - \alpha) + l \lg c_L^0 + \quad (14)$$

$$+ l \lg \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{Mh^2}\right) \right],$$

$$\lg\left(c_F \frac{d\beta}{dt}\right) = \lg k_2 + p \lg c_F (\alpha - \beta) + q \lg c_L^0 + \quad (15)$$

$$+ q \lg \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{Mh^2}\right) \right],$$

$$\lg\left(c_F \frac{d\omega}{dt}\right) = \lg k_i + y \lg c_F (\psi - \omega) + z \lg c_L^0 + \quad (16)$$

$$+ z \lg \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{Mh^2}\right) \right].$$

Диссоциативному механизму отвечает совокупность уравнений

$$\lg\left(c_F \frac{d\alpha'}{dt}\right) = \lg k_{OH} + m' \lg c_F (1 - \alpha') + l' \lg c_L^0 + \quad (17)$$

$$+ l' \lg \left[1 - \exp\left(-\frac{\delta t}{Mh^2}\right) \right],$$

$$\lg\left(c_F \frac{d\beta'}{dt}\right) = \lg k_1 + p' \lg c_F (\alpha' - \beta') + q' \lg c_L^0 + \quad (18)$$

$$+ q' \lg \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{Mh^2}\right) \right],$$

$$\lg\left(c_F \frac{d\omega'}{dt}\right) = \lg k_j + y' \lg c_F (\psi' - \omega') + z' \lg c_L^0 + \quad (19)$$

$$+ z' \lg \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{Mh^2}\right) \right].$$

В этих уравнениях k_1, k_2, k_i, k_j — константы скоростей последовательных стадий комплексообразования; k_{OH} — константа скорости щелочной деструкции ГЦФМ; m, l, p, q, y, z и m', l', p', q', y', z' — стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций комплексообразования; α' — степень

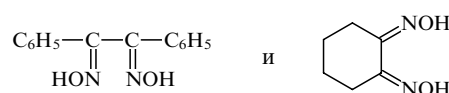
накопления гидроксида (или оксигидроксида) соответствующего иона металла в ЖИМ; $\alpha, \beta, \psi, \omega$ и β', ψ', ω' — степени накопления различных комплексов в матрице; Δ и δ — коэффициенты диффузии молекул лиганда и OH^- -ионов из раствора в полимерный массив соответственно; M — молекулярная масса лиганда; h — длина «диффузионного пути» лиганда от поверхности матрицы до поверхности слоя находящегося в ней ГЦФМ.³⁵ С использованием этих уравнений была составлена программа компьютерно-математической обработки экспериментальных зависимостей $D' = f(c_F, c_L^0, t)$, которая позволила рассчитать стехиометрические коэффициенты в уравнениях элементарных актов и брутто-процессов комплексообразования для целого ряда систем ГЦФМ–(N),(O),(S),(P)-лиганд. Теоретические аспекты кинетики комплексообразования в ГЦФМ–ЖИМ детально обсуждены в работах^{24,95}.

III. Комплексообразование в никель(II)гексацианоферратной матрице

1. Комплексообразование в системах Ni(II)–(N,O)-лиганд

Согласно имеющимся данным^{100–105}, Ni(II) образует довольно большое число труднорастворимых хелатных комплексов с различными (N,O)-лигандами. Несмотря на это, имеются лишь единичные случаи их использования для осуществления комплексообразования в $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ. Бесспорно, наиболее детально из числа рассматриваемых охарактеризована система Ni(II)–диметилглиоксим.

Работа⁴⁰ — одно из первых сообщений об исследовании комплексообразования в системе ГЦФМ–ЖИМ. Данные этой работы, а также более поздних и детальных исследований^{24,35,77} свидетельствуют об образовании в этой системе четырех различных диметилглиоксиматных комплексов, а именно $Ni(HL)_2$ (пурпурный), $NiL(H_2O)_2$ (карминово-красный), $[Ni(H_2L)]Cl_2$ (желто-зеленый) и $[Ni(H_2L)_2]Cl_2$ (синий) (H_2L — диметилглиоксим). В двух других системах, содержащих родственные диметилглиоксиму лиганды, а именно бензилглиоксим и ниоксим



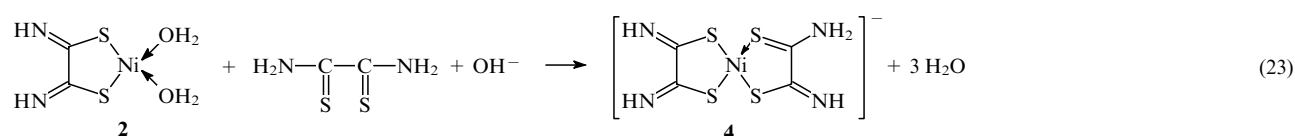
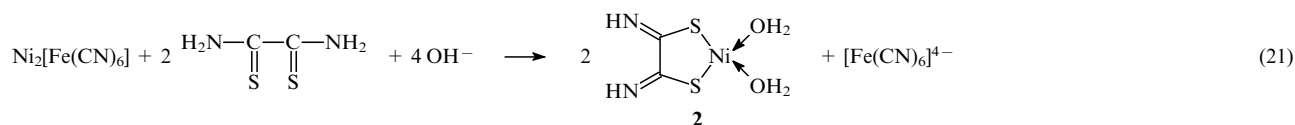
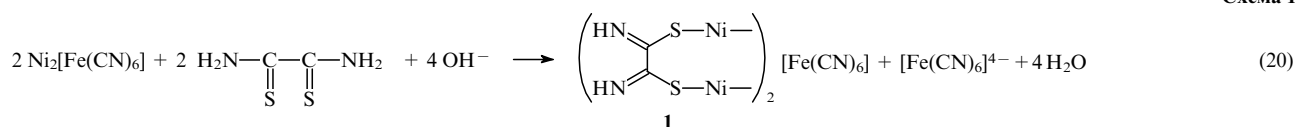
процессы комплексообразования, как и следовало ожидать, протекают примерно так же, как в системе Ni(II)–диметилглиоксим. Однако число образующихся при этом координационных соединений меньше ($Ni(HL)_2$ и $[Ni(H_2L)_2]Cl_2$), чем в системе Ni(III)–диметилглиоксим.²⁴

В системах Ni(II)–1-нитрозо-2-нафтол, Ni(II)–2-нитрозо-1-нафтол, Ni(II)–8-оксихиналин, Ni(II)–5-метил-8-оксихинолин регистрируется образование лишь одной комплексной формы NiL_2 (L^- — депротонированная форма лиганда).²⁴ Примечательно, что характер комплексообразования во всех перечисленных системах остается практически таким же, как в водных растворах и в твердой фазе; числа и составы образующихся в обоих случаях комплексных форм одинаковы.³⁵

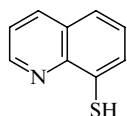
2. Комплексообразование в системах Ni(II)–(N,S)-, (O,S)-, (S,S)-лиганд

Отмеченная выше закономерность образования комплексов Ni(II)–лиганд в системе $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ сохраняется и в том случае, если в этом процессе принимает участие какой-либо (N,S)-, (O,S)- или (S,S)-лиганд, способный образовывать

Схема 1



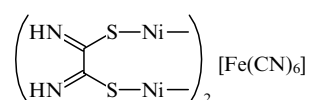
в водном растворе лишь одну депротонированную форму.^{24, 35} В качестве примера можно привести 8-меркаптохинолин



и его алкил-, арил- и галогензамещенные. Исследованию образования комплексов в $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ с участием таких лигандов посвящены работы^{25, 30, 60, 68, 74, 81}. В системе $\text{Ni}(\text{II})$ –8-меркаптохинолин, равно как и в системах $\text{Ni}(\text{II})$ –(алкил, арил, галоген)производные 8-меркаптохинолина (в частности, 2-метил-, 5-метил-, 2,7-диметил-, 2,4,6-триметил-, 5-фенил-, 6-фенил-, 5-бром-, 5-тиометил-8-меркаптохинолин) при $\text{pH} > 9$ образуются только координационные соединения состава NiL_2 , где L^- — однократно депротонированный лиганд.

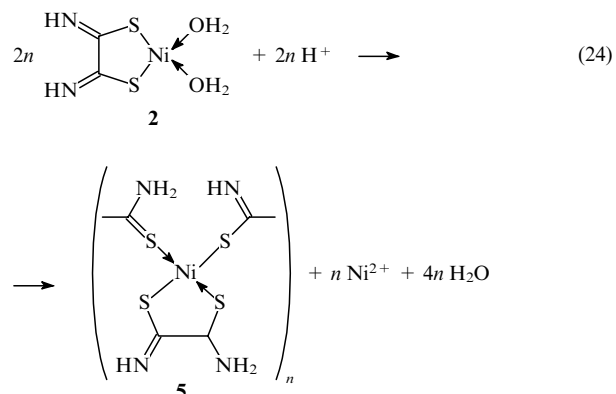
Сделанный в цитированных работах вывод относительно числа и состава образующихся комплексных форм полностью совпадает с данными о комплексообразовании с перечисленными 8-меркаптохинолинами в растворе и твердой фазе, приведенными в монографии¹⁰⁶ и в более поздних работах, в частности^{107–109}. Ситуация, однако, существенно меняется, если N,S-лиганд способен образовывать несколько форм с различной степенью депротонизации, например HL^- и L^{2-} (см.³⁵). В этом случае, в соответствии со сделанным выше прогнозом, при комплексообразовании в $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -матрице действительно возникают лигандо- и протондефицитные металлохелаты. Многие из них, кстати, до сих пор не были зарегистрированы в соответствующих системах $\text{Ni}(\text{II})$ –(N,S)-, (O,S)-, (S,S)-донорноатомный лиганд в растворе и в твердой фазе.

Наиболее яркий пример представляет собой образование комплекса

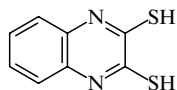


в системе $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ, которое детально рассматривалось в работах^{25, 30, 40, 58, 66, 69, 71, 97}. Анализ зависимостей вида $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ в различных координатных разрезах в системе $\text{Ni}(\text{II})$ –дитиооксамид^{25, 30, 97} свидетельствует о том, что в ходе комплексообразования здесь имеет место постепенное элиминирование анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ из внутренней сферы $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -координированного полимера, сопровождающееся ростом c_L^0 по механизму S_N2 . При этом последовательно появляются лигандодефицитный комплекс $(\text{Ni}_2\text{L})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (серо-голубой) (1), мономерный (2) и полимерный (3), протондефицитные комплексы $\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2$ розово-фиолетовый и $[\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3, фиолетовый) и растворимый комплекс вероятного состава $[\text{Ni}(\text{L})\text{HL}]^-$ (4) с отношением ион $\text{Ni}(\text{II})$: лиганд = 1:2, где H_2L — дитиооксамид. Согласно данным работ^{30, 97, 110}, процесс их формирования в ЖИМ может быть отображен с помощью схемы 1.

Характерно, что мономерный хелат при $\text{pH} < 5$ быстро и необратимо трансформируется в координационный полимер $[\text{Ni}(\text{HL})_2]_n$ (темно-синий)^{30, 97, 110} по схеме



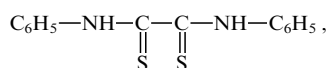
Таким образом, при образовании комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ -дитиооксамид в системе $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ возникает как минимум пять различных координационных соединений, тогда как в растворе — лишь один комплекс $[\text{Ni}(\text{HL})_2]_n$ (см.^{111–119}). Несколько меньше разнообразие координационных соединений, возникающих в процессе комплексообразования в системе $\text{Ni}(\text{II})$ –хинокалин-2,3-дитиол.



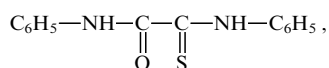
Хиноксалин-2,3-дитиол можно рассматривать как жестко-структурный аналог дитиооксамида с инвариантной координацией относительно Ni(II) через два атома серы.

Согласно результатам математического анализа кривых $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ и химического анализа выделенных из соответствующих металлохелатных ЖИМ соединений, в системе Ni(II)–хиноксалин-2,3-дитиол, равно как и в системе Ni(II)–дитиооксамид, по мере роста c_L^0 последовательно образуются комплексы $(Ni_2L)_2[Fe(CN)_6]$ (оранжевый), $NiL(H_2O)_2$ (розовый) и растворимый комплекс $[NiLHL]^-$ (см.^{30, 69, 120, 121}). Подобно мономерному хелату $NiL(H_2O)_2$ с дитиооксамидом, хелат $NiL(H_2O)_2$ с хиноксалин-2,3-дитиолом при pH < 5 легко трансформируется в хелат состава 1 : 2 с однократно депротонированным лигандом. Однако в данном случае, в отличие от системы Ni(II)–дитиооксамид, переход комплекса **2** в **5** обратим, и при pH > 9 хелат **5** превращается обратно в $NiL(H_2O)_2$. Согласно данным работ^{25, 30, 120}, подобное различие связано с тем, что комплекс состава 1 : 2 с HL⁻-формой хиноксалин-2,3-дитиола является мономером, тогда как хелат аналогичного состава с HL⁻-формой дитиооксамида представляет собой координационный полимер. Формирование полимерного хелата $[Ni(HL)_2]_n$ с хиноксалин-2,3-дитиолом стерически затруднено вследствие громоздкости данного лиганда; по той же причине хиноксалин-2,3-дитиол не образует с Ni(II) и координационного полимера $[NiL(H_2O)_2]_n$ (см.^{25, 35}). В то же время данные работ^{122–127}, касающиеся комплексообразования в системе Ni(II)–хиноксалин-2,3-дитиол в растворах, однозначно указывают на образование только одного координационного соединения, а именно $Ni(HL)_2$.

Из всего сказанного о системах Ni(II)–дитиооксамид и Ni(II)–хиноксалин-2,3-дитиол, можно заключить, что с помощью процессов комплексообразования в системах $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ действительно можно синтезировать гораздо больше координационных соединений, чем в растворе или в твердой фазе. В то же время в процессе образования комплексов в системе, содержащей Ni(II) и другой громоздкий структурный аналог дитиооксамида — *N,N'*-дифенилдитиооксамид



образуется только одно координационное соединение — $Ni(HL)_2$, как и при комплексообразовании в растворах.^{69, 71, 98, 128} Использование же в процессе комплексообразования в никель(II)гексацианоферрат(II)ной ЖИМ другого лиганда — *N,N'*-дифенилдитиооксамида



который отличается от предыдущего лишь тем, что один из атомов серы в нем заменен на атом кислорода, вновь позволяет получить гораздо больше координационных соединений (а именно четыре), чем при комплексообразовании в растворе или твердой фазе (один комплекс).^{78, 98}

Причины резкого различия характера комплексообразования в системах Ni(II)–(N,O)-лиганд и Ni(II)–(N,S)-, (O,S)- или (S,S)-лиганд в $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ рассматривались в работах^{24, 98}. В качестве важнейших были названы малая склонность хелатов Ni(II) с HL⁻-формой (N,S)-, (O,S)- и (S,S)-лигандов к отщеплению протонов даже при высоких

pH (13 и более) и то обстоятельство, что (N,S)-, (O,S)- и (S,S)-лиганды типа H_2L , обладающие обычно меньшей протонно-донорной способностью по сравнению (N,O)-аналогами даже в сильнощелочной среде, генерируют недостаточные для образования комплексов с Ni(II) количества L^{2-} -формы лигандов. Это препятствует формированию хелатов Ni(II) с L^{2-} -формой при комплексообразовании в растворе.

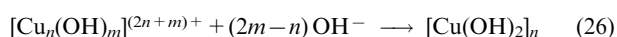
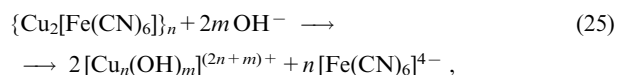
Однако при комплексообразовании в системе $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ, когда молекулы полимерного массива несут отрицательный заряд (см. раздел II.2), становится возможной миграция части протонов из внутренней координационной сферы хелатов Ni(II) с HL⁻-формами (N,S)-, (O,S)- и (S,S)-лигандов и связывание их отрицательно заряженными молекулами желатина.

Благодаря этому обстоятельству и появляется возможность формирования при комплексообразовании в системе $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ металлохелатов с выраженным дефицитом протонов, что исключено в растворе и в твердой фазе. В случае же (N,O)-донорноатомных лигандов типа H_2L сами эти лиганды в сильнощелочной среде способны генерировать в раствор достаточные для образования комплексов с Ni(II) количества L^{2-} -формы. Это обеспечивает возможность формирования в растворе хелатов как с HL⁻, так и с L^{2-} -формой. Поэтому в системе $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ в случае (N,O)-лигандов не наблюдается образования каких-либо новых комплексных форм, которые не регистрировались бы при комплексообразовании в системах Ni(II)–(N,O)-донорноатомный лиганд в растворах.^{24, 77} Итак, изучение процессов комплексообразования в $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ полностью подтверждает прогноз о возможности формирования в этих специфических условиях лигандодефицитных комплексов, координационных полимеров и хелатов с выраженным дефицитом протонов.^{25, 30, 97, 98, 111}

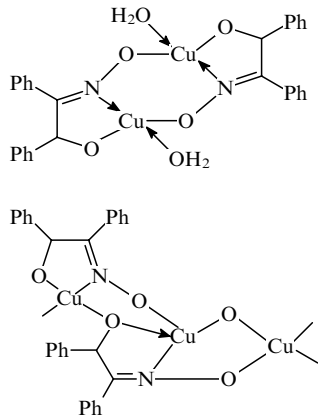
IV. Комплексообразование в медь(II)гексацианоферратной матрице

1. Комплексообразование в системах Cu(II)–(N,O)-лиганд

Как и Ni(II), Cu(II) относится к числу довольно мягких кислот Пирсона.¹²⁹ Тем не менее Cu(II) образует весьма значительное количество хелатных комплексов с органическими лигандами, донорными центрами которых являются «жесткие» атомы азота и кислорода, в частности с комплексонами,^{96, 100, 130–132} оксимами,¹⁰⁴ 8-оксихинолином, нитрозофтаолами и их замещенными,¹⁰⁵ основаниями Шиффа.^{96, 100} В этой связи сопоставление возможностей образования комплексов Ni(II) и Cu(II) с (N,O)-лигандами в соответствующих системах ГЦФМ–ЖИМ тем более интересно, поскольку в случае системы $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ этот процесс реализуется по ассоциативному механизму S_N2 (см.^{25, 30}), а в случае системы $Cu_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ — по псевдодиссоциативному механизму S_N1 (см.^{25, 31}). Имеющиеся на этот счет литературные данные, в частности сведения об образовании комплексов в системах Cu(II)–8-оксихинолин, Cu(II)–2-метил-8-оксихинолин, Cu(II)–7-метил-8-оксихинолин^{24, 35} и Cu(II)– α -бензоинноксим^{24, 35, 80} в $Cu_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ, свидетельствуют, что первоначально во всех случаях происходит щелочная деструкция гексацианоферрата(II) меди(II) с трансформацией его на первом этапе в полимерные гидроксокомплексы меди(II), а в конечном итоге в полимерный гидроксид $[Cu(OH)_2]_n$.



Образовавшийся в результате этих процессов полимерный гидроксид меди становится своеобразной «стартовой площадкой» для дальнейшего взаимодействия меди(II) с указанными выше (N,O)-лигандами, в результате которого последние входят во внутреннюю координационную сферу Cu(II). О справедливости процессов (25), (26) свидетельствуют результаты математического анализа соответствующих кинетических кривых $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ в указанных системах Cu(II)–(N,O)-лиганд, согласно которым при $t < 1$ мин во всем изученном диапазоне c_F и c_L^0 химический процесс протекает без присоединения молекул лигандов к ионам меди(II). Кроме того, данные химического анализа однозначно свидетельствуют, что при $c_L^0 < 10^{-5}$ моль · л⁻¹ и $t < 10$ мин во всех этих системах в ЖИМ образуется только полимерный гидроксокомплекс $[Cu(OH)_2]_n$ (см.^{24,35}). Явное преобладание процесса образования комплексов Cu(II) с данными лигандами по сравнению со щелочной деструкцией $Cu_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ отмечается лишь при $c_F < 1.0$ моль · дм⁻³, $c_L^0 > 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹ и $t > 6$ мин.^{24,35} Во всех рассматриваемых системах Cu(II) с 8-оксихинолином и его производными удалось надежно установить существование только одной комплексной формы CuL_2 (L^- — депротонированная форма лиганда). В системе Cu(II)– α -бензоиноксим в $Cu_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ также образуется только одно координационное соединение, которое, судя по данным элементного анализа, имеет брутто-формулу, близкую к CuL , где L^{2-} — дважды депротонированная форма лиганда. Этому соединению может быть приписана либо димерная структура с двумя пятичленными и одним шестичленным металлоциклами и двумя координированными молекулами воды,⁸⁰ либо полимерная структура с трехмерной макроструктурой, включающая пятичленные циклы без координированных молекул воды.²⁴

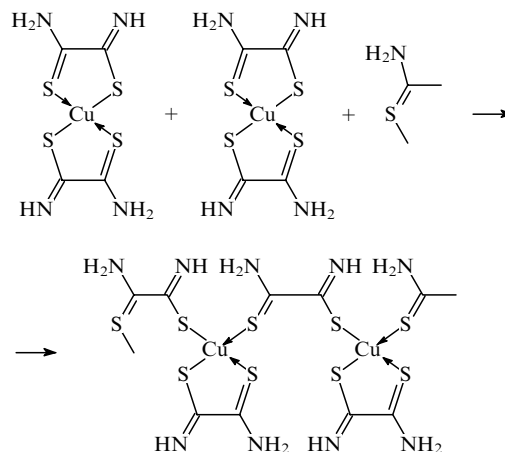


Однозначный выбор между ними по результатам физических методов исследования пока невозможен. Любопытно, что в данной системе лиганд достаточно заметно тормозит щелочную деструкцию гексацианоферрата(II) меди(II).^{24,80} Если в процессе комплексообразования в $Cu_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ, как и в $Ni_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ, участвуют (N,O)-лиганды, каких-либо новых координационных соединений, неизвестных для соответствующих систем Cu(II)–лиганд в растворах или твердой фазе, не обнаруживается. Возможные причины такого явления обсуждены в работе²⁴. Они сходны с обсуждавшимися причинами для системы Ni(II)–(N,O)-донорноатомный лиганд (см. раздел III.2).

2. Комплексообразование в системах Cu(II)–(N,S)-, (O,S)-, (S,S)-лиганд

Наиболее интересной и детально изученной системой является система Cu(II)–дитиооксамид.^{25,31,58,67,72,79,133}

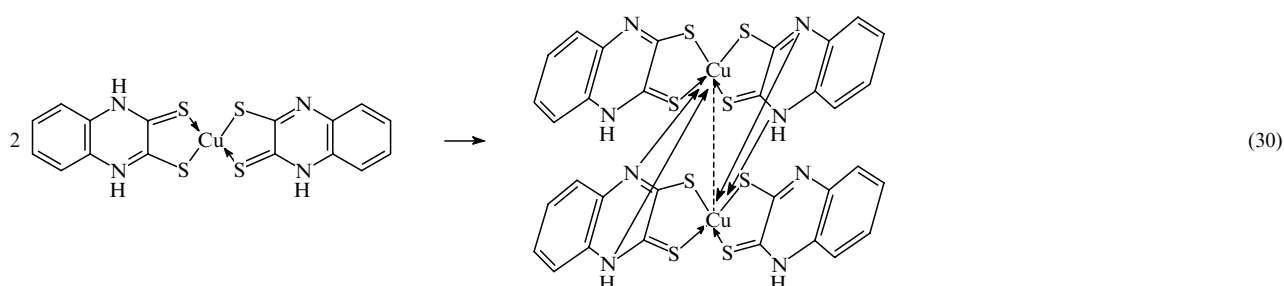
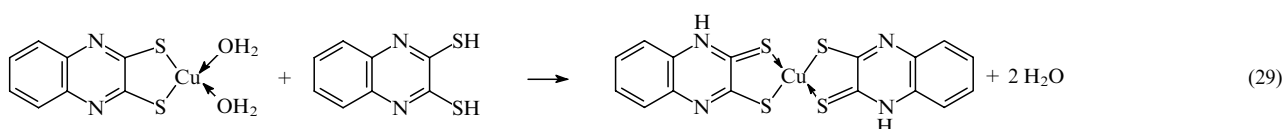
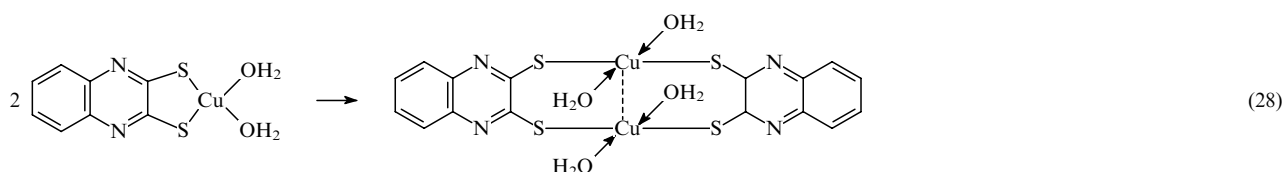
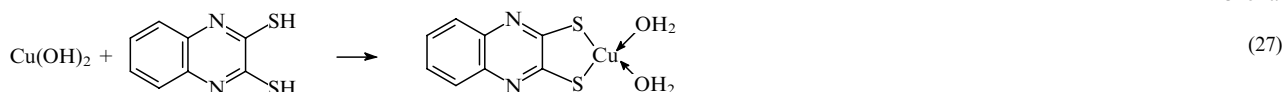
Анализ кинетических кривых $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ в различных координатах,^{25,31} а также данные физико-химических исследований выделенных из соответствующих металлохелатных матриц веществ,^{79,133} позволили заключить, что в системе $Cu_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ формируются три координационные соединения, а именно $[CuL(H_2O)_2]_n$, $[Cu(HL)_2]_n$ и $[Cu(HL)_2(HL)]^-$ (H_2L^- — дитиооксамид), первые два из которых нерастворимы, а третье — растворимо в воде. Характерно, что здесь, как и в случае систем Cu(II)–(N,O)-лиганд, при комплексообразовании в системе $Cu_2[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ первоначально происходит щелочная деструкция ГЦФМ согласно процессам (25), (26), и лишь после этого начинается вхождение однократно депротонированной формы лиганда (HL^-) во внутреннюю сферу медь(II)гидроксидного координационного полимера.^{25,31,79,133} Обращает на себя внимание тот факт, что соединения, аналогичные $[CuL(H_2O)_2]_n$ и $[Cu(HL)_2]_n$, образуются и при комплексообразовании в системе Ni(II)–дитиооксамид (см. раздел III.2). Согласно данным работ^{31,133}, в системе Cu(II)–дитиооксамид первоначально возникают мономеры $CuL(H_2O)_2$ и $Cu(HL)_2$, которые далее полимеризуются за счет «сшивки» их молекул. В частности, для $[Cu(HL)_2]_n$ этот процесс происходит следующим образом:



Мономерные интермедиаты $CuL(H_2O)_2$ и $Cu(HL)_2$ образуются и в системе Cu(II)–хиноксалин-2,3-дитиол, однако в конечном итоге в матрице формируются не координационные полимеры, как в системе Cu(II)–дитиооксамид, а димеры $Cu_2L_2(H_2O)_4$ и $Cu_2(HL)_4$. Диамагнетизм этих соединений указывает на наличие в них связи Cu–Cu (см.³¹). В случае хелата $Cu_2L_2(H_2O)_4$ возникновение такой связи сопровождается образованием двух дополнительных шестичленных хелатных циклов, обеспечивающих более низкую энергию основного состояния, чем в исходных мономерах $CuL(H_2O)_2$. Если говорить о димере $Cu_2(HL)_4$, то его образованию способствует донорно-акцепторное взаимодействие Cu(II) с атомами азота хиноксалинового ядра, вследствие чего становится возможным сближение медьхелатных колец (и соответственно атомов меди), сопровождающееся $\delta(3d_{xy} - 3d_{xz})$ -перекрыванием атомных орбиталей атома Cu(II), и образование связи металл–металл.²⁴ Согласно данным работ^{24,31}, образование указанных выше координационных соединений представлено на схеме 2.

Отметим, что в ИК-спектре $Cu_2(HL)_4$ полоса $\nu(N-H)$ регистрируется при 3380 см⁻¹, а такая частота характерна для координированных вокруг иона металла NH-групп.¹³⁴ Это служит еще одним свидетельством в пользу димерной структуры хелата меди(II) с однократно депротонированным хиноксалин-2,3-дитиолом и наличия в нем дополнительных слабых координационных связей медь–«хиноксалиновый»

Схема 2



азот. Характерно, что при $c_L^0 > 10^{-1}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ как в системе Cu(II)–хиноксалин-2,3-дитиол, так и в ранее рассматривавшейся системе Cu(II)–дитиооксамид имеет место присоединение к хелатам состава 1:2 третьей молекулы лиганда, сопровождающееся образованием растворимых соединений типа $[\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{HL})]^-$ (см.^{24, 31, 133}). Для этих комплексов была постулирована тетрагонально-пирамидальная структура, в которой две молекулы соответствующего лиганда биденатны, причем их донорные атомы располагаются в основании пирамиды, а третья молекула монодентатна и координированный к иону металла атом серы находится в вершине пирамиды.^{24, 133} Оба эти хелата, однако, не накапливаются в сколько-нибудь заметных количествах ни в металлохелатных ЖИМ, ни в контактирующих с ними растворах соответствующих лигандов, поэтому механизм их формирования пока что более детально не исследован.

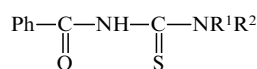
Как можно видеть из сказанного выше, в системе Cu(II)–хиноксалин-2,3-дитиол, равно как и в системе Cu(II)–дитиооксамид, при комплексообразовании в $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ образуются три координационных соединения, тогда как при комплексообразовании в растворе или в твердой фазе возникают только хелаты с отношением ион $\text{H} : \text{L} = 1 : 2$ (см.^{98, 100, 102, 135, 136}). Однако в случае систем Cu(II)– N,N' -дифенилдитиооксамид и Cu(II)– N,N' -дифенилдитиооксамид при комплексообразовании в $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ, как и в традиционных условиях образуются только парамагнитные мономерные соединения $\text{Cu}(\text{HL})_2$ (см.^{31, 79}). Образование полимерных комплексов в этих системах затруднено из-за стерических препятствий подобно тому, как это происходит в аналогичных системах, содержащих Ni(II) (см.^{31, 79}).

Причины формирования в системах Cu(II)– N,N' -дифенилдитиооксамид и Cu(II)– N,N' -дифенилдитиооксамид именно мономеров $\text{Cu}(\text{HL})_2$, а не димеров $\text{Cu}_2(\text{HL})_4$ (хотя оба эти лиганда, как и хиноксалин-2,3-дитиол, имеют электронодонорные атомы азота, способные координироваться при комплексообразовании Cu(II)), пока не вполне понятны. Скорее всего, в мономерных $\text{Cu}(\text{HL})_2$ возможно свободное вращение фенильных группировок вокруг связей C–N, что

создает препятствия для сближения плоских фрагментов этих мономерных молекул (особенно в том случае, когда фенильные группы оказываются развернутыми по отношению к плоскости хелатного цикла на 90°). Аналогичная ситуация имеет место и в случае хелата меди(II) с дитиооксамидом.^{24, 133} В случае же мономера $\text{Cu}(\text{HL})_2$, включающего хиноксалин-2,3-дитиол, фениленовые группировки находятся в той же плоскости, что и металлохелатные циклы, так что стерические препятствия для сближения друг с другом фрагментов $\text{Cu}(\text{HL})_2$ отсутствуют.

Еще одним свидетельством более богатых синтетических возможностей комплексообразования в системах ГЦФМ–ЖИМ может служить формирование комплексов Cu(II) с 1,2-дитиокарбамилгидразином и 1-карбамил-2-тиокарбамилгидразином.^{31, 82} В этих системах были зарегистрированы два комплекса Cu(II) — нерастворимый димерный и растворимый мономерный; в растворе же и в твердой фазе образуется только одно координационное соединение.^{100, 137} Эти системы интересны тем, что с их использованием удастся получить несеребряные фотографические изображения, цвет и оптико-сенситометрические характеристики которых очень близки к соответствующим характеристикам исходных черно-белых серебряных изображений на галогенсеребряных светочувствительных материалах.⁸²

Ряд новых координационных соединений, ранее не зарегистрированных при комплексообразовании в традиционных условиях, был обнаружен при комплексообразовании производного 3-бензоилтиомочевинной общей формулы^{75, 76}



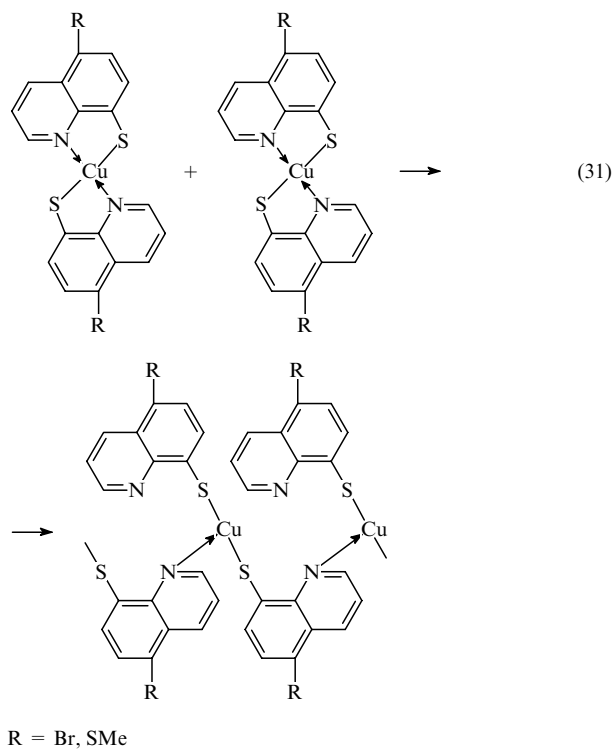
R^1, R^2 — арил или алкил

В этой связи любопытно отметить, что в системах $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ при контактах со щелочными растворами 1-нафтил и 1-(4-гидрокси-3,5-ди-*т*-метил)фенетил-3-бензоилтиомочевинной не было зарегистрировано ни образования комплексов Cu(II) с данными органическими соеди-

нениями, ни даже щелочной деструкции гексацианоферрата(II) меди(II).^{75, 76} Можно полагать, что громоздкость этих лигандов сильно затрудняет их диффузию в полимерный слой матрицы, поэтому скапливаясь на границе фаз матрица – раствор, они создают своеобразную «защитную оболочку», которая и препятствует проникновению ионов OH^- в полимерный массив. Это явление, очевидно, требует дополнительных исследований.

Известно, что в традиционных условиях характер комплексообразования в системах Cu(II) –8-меркаптохиолин и Ni(II) –8-меркаптохиолин является сходным, и в обоих случаях образуется единственный хелат ML_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$; L^- — депротонированная форма 8-меркаптохиолина).¹⁰⁷ Аналогичная картина наблюдается и при комплексообразовании Ni(II) с 8-меркаптохиолином в соответствующих металлгексацианоферратных желатин-иммобилизованных матрицах.^{25, 31} В большинстве систем Cu(II) –алкил-, арил- или галогенидзамещенное 8-меркаптохиолина хелаты состава CuL_2 также оказываются единственными продуктами комплексообразования в ГЦФМ–ЖИМ.^{31, 35} К числу немногочисленных исключений относятся системы Cu(II) –2-метил-8-меркаптохиолин, Cu(II) –2,7-диметил-8-меркаптохиолин и Cu(II) –2,4,6-триметил-8-меркаптохиолин, в которых как и при комплексообразовании в растворе, протекает редокс-процесс Cu(II) – Cu(I) и соответственно формируются комплексы типа CuL .

В системах Cu(II) –5-бром-8-меркаптохиолин и Cu(II) –5-тиометил-8-меркаптохиолин в ходе комплексообразования в ГЦФМ–ЖИМ наряду с мономерными хелатами CuL_2 при достаточно высоких значениях c_F и c_L^0 ($> 1.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и $> 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно) образуются координационные полимеры того же стехиометрического состава, которые, согласно данным работы²⁴, возникают в результате «сшивки» мономеров CuL_2 по схеме



Подобный полимер стабилен лишь до тех пор, пока он находится в очень малом по объему реакционном пространстве матрицы, при попытках же его выделения из ЖИМ он моментально деполимеризуется. Однако в желатин-иммобилизованной матрице при высоких значениях c_F и c_L^0 ассоциация мономеров CuL_2 по схеме (31) энергетически более выгодна, чем диссоциация образующегося таким обра-

зом полимера на исходные фрагменты CuL_2 . Синтезированный координационный полимер, в отличие от мономера CuL_2 , не является хелатом, и его поглощение в видимой зоне спектра значительно меньше, чем поглощение мономера. Благодаря этому для обеих систем — Cu(II) –5-бром-8-меркаптохиолин и Cu(II) –5-тиометил-8-меркаптохиолин — зависимости $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ ($c_L^0 = \text{const}$) имеют более сложный вид с четко выраженными максимумами.²⁴

Нетрудно заметить, что стерические препятствия для формирования подобных полимеров Cu(II) с различными замещенными 8-меркаптохиолина являются наименьшими именно тогда, когда заместитель находится в положении 5, так что вполне объяснимо образование этих полимеров именно в случае использования 5-бром- или 5-тиометил-8-меркаптохиолина при комплексообразовании в $\text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ –ЖИМ. Однако в системах Cu(II) –5-хлор-8-меркаптохиолин и Cu(II) –5,8-димеркаптохиолин, как и в системе Cu(II) –8-меркаптохиолин, образования подобных полимеров в $\text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ –ЖИМ не зафиксировано.²⁴

Можно полагать, что отсутствие полимеров $(\text{CuL}_2)_n$ в первой из указанных систем связано с более низкой донорной способностью атома азота в молекуле 5-хлор-8-меркаптохиолина по сравнению с молекулой 5-бром-8-меркаптохиолина, поскольку атом хлора обладает более высокой электроотрицательностью и соответственно способностью оттягивать часть электронной плотности с атома азота. В случае же 5,8-димеркаптохиолина атом серы в 5-тиольной группе является лучшим донором электронной пары, чем тот же атом серы в метилтиольной группе. Благодаря этому при высоких c_F и c_L^0 в системе Cu(II) –5,8-димеркаптохиолин более вероятно образование не координационного полимера $(\text{CuL}_2)_n$ согласно схеме (31), а полимера состава $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_{2n}]$, где L^{2-} — дважды депротонированный лиганд.¹³⁸

Из сказанного выше следует, что при комплексообразовании в системах $\text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ –ЖИМ, которые содержат Cu(II) и (N,S)-, (O,S)- и (S,S)-лиганды, способные образовывать две формы, отличающиеся степенью депротонизации, наблюдается та же тенденция к формированию координационных соединений с L^{2-} во внутренней сфере, что и в случае образования комплексов в $\text{Ni}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ –ЖИМ. Можно, однако, отметить по крайней мере два отличия. Во-первых, комплексообразование в системе $\text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ –ЖИМ протекает по псевдо- $\text{S}_\text{N}1$ механизму и ему предшествует щелочная деструкция гексацианоферрата(II) меди(II) по уравнениям (25), (26). По этой причине еще до начала взаимодействия Cu(II) с соответствующим (N,O)- или (N,S)-лигандом анион $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ удаляется из реакционного пространства и не входит во внутреннюю координационную сферу образующихся комплексов Cu(II) . Прямым следствием этого является отсутствие во всех изученных до сих пор системах Cu(II) –(N,O)-, (N,S)-, (O,S)- или (S,S)-лиганд «смешанных» комплексов типа $(\text{M}_2\text{L})_2[\text{Fe(CN)}_6]$, наблюдаемых в ряде систем Ni(II) –(N,S)-лиганд (см. раздел III.2). Во-вторых, значительно более резко выраженная у Cu(II) по сравнению с Ni(II) тенденция к образованию ди- и полимерных комплексных форм^{92, 96, 139} при комплексообразовании в ГЦФМ–ЖИМ проявляется еще отчетливее, чем в растворе или твердой фазе. В целом же данные о комплексообразовании в $\text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ –ЖИМ прежде всего подтверждают прогноз о возможности формирования в этих специфических условиях координационных димеров и полимеров.³⁵

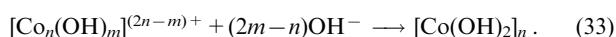
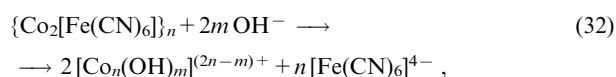
V. Комплексообразование в кобальт(II)- и кобальт(III)гексацианоферратных матрицах

В отличие от никеля и меди, образующих стабильные гексацианоферраты(II) и устойчивые хелатные комплексы с конкретными (N,O)-, (N,S)-, (O,S)- или (S,S)-донорноатомным

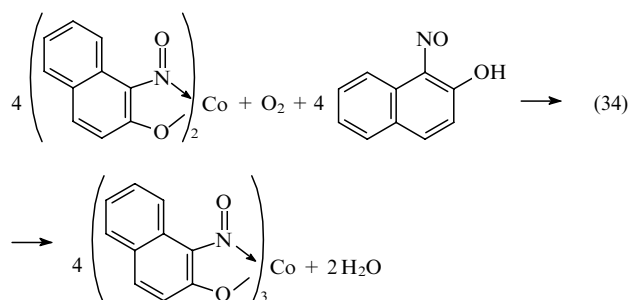
лигандами только в одном состоянии окисления (а именно II), кобальт способен образовывать два достаточно стабильных гексацианоферратных комплекса ($\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) и довольно устойчивые комплексы с указанными выше лигандами, в которых он находится в состояниях окисления II и III. В этой связи представляется целесообразным рассмотреть комплексообразование в системах $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ и $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ.

1. Комплексообразование в системах Co(II)/Co(III) –(N,O)-лиганд

Судя по величине орбитальной электроотрицательности в водных растворах (+0.52 эВ),⁹² Co(II) является несколько более жесткой пирсоновской кислотой по сравнению с Ni(II) и Cu(III) . Кобальт(II) входит в число жестких кислот Пирсона.¹²⁹ Оба эти иона имеют довольно высокое сродство к азоту. Поэтому они весьма легко образуют координационные соединения с достаточно большим кругом (N,O)-донорноатомных лигандов.^{96, 139} К настоящему моменту, однако, более или менее подробные данные о комплексообразовании в ГЦФМ–ЖИМ имеются лишь для систем Co(II) –1-нитрозо-2-нафтол^{24, 37} и Co(II) –2-нитрозо-1-нафтол.^{24, 36, 37} При контакте $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ со щелочными растворами этих лигандов ($\text{pH} \approx 12$) первоначально происходит щелочная деструкция гексацианоферрата(II) кобальта(II) по уравнениям



Нетрудно заметить, что уравнения (32), (33) аналогичны уравнениям (25), (26), описывающим деструкцию $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ под воздействием OH^- -ионов. В дальнейшем полимерный гидроксид кобальта(II) взаимодействует как с 1-нитрозо-2-нафтолом, так и с его изомером 2-нитрозо-1-нафтолом; единственным продуктом является при этом CoL_2 (см.^{24, 36, 37}). В цитируемых работах показано, что при $c_F < 0.15 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $c_L^0 > 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $t \geq 10 \text{ мин}$ в обеих системах происходит частичное окисление CoL_2 кислородом воздуха в соответствующий хелат кобальта(III). В частности, в случае 1-нитрозо-2-нафтола этот процесс протекает согласно уравнению²⁴



По характеру зависимостей $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ системы Co(II) –8-оксихинолин и Co(II) – α -бензоиноксим близки к системам Co(II) –1-нитрозо-2-нафтол или 2-нитрозо-1-нафтол. Вероятно, в них протекают аналогичные процессы комплексообразования.³⁷ В системе $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ при контакте со щелочным раствором диметилглиоксима желатиновый слой первоначально приобретает фиолетовую окраску, которая через 20 с исчезает. По мнению авторов работы³⁷, это необычное явление связано с окислением первоначально образующегося хелата $\text{Co}(\text{HL})_2$ с диметилглиоксимом (фиолетового цвета) в соответствующий бесцветный и растворимый в воде хелат $\text{Co}(\text{HL})_3$,

который удаляется из матрицы в контактирующий с ней раствор лиганда.

В отличие от уже рассматривавшихся систем Co(II) –(N,O)-лиганд, ни в одной из систем Co(III) –(N,O)-лиганд (где (N,O)-лиганд — 1-нитрозо-2-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол, 8-оксихинолин, α -бензоиноксим) комплексообразования в $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ зарегистрировано не было. Предполагается, что причина такого явления коренится в весьма высокой термодинамической устойчивости гексацианоферрата(II) кобальта(III) и в затрудненности лигандного обмена между внутренней сферой кобальт(III)гексацианоферрата(II)ного координационного полимера и (N,O)-лигандами.²⁴

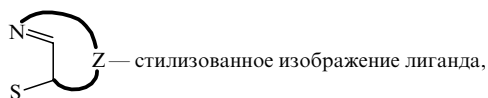
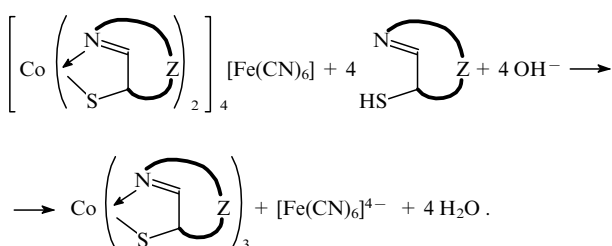
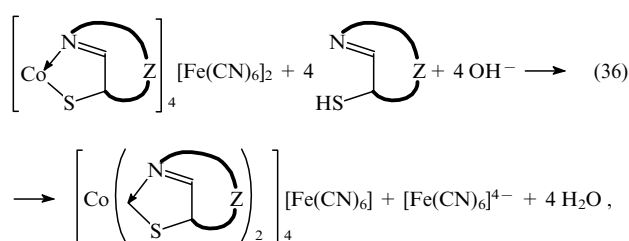
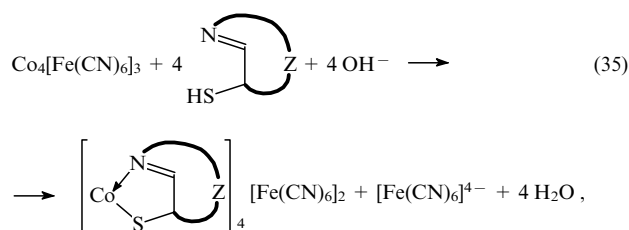
2. Комплексообразование в системах Co(II)/Co(III) –(N,S)-, (O,S)-, (S,S)-лиганд

Согласно данным работы²⁴, характер зависимостей $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ в системах Co(II) –дитиооксамид, Co(II) – N,N' -дифенилтиооксамид, Co(II) – N,N' -дифенилдитиооксамид, Co(II) –хиноксалин-2,3-дитиол и Co(II) –8-меркаптохинолин при комплексообразовании в системе $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ является таким же, как в обсуждавшихся выше системах Co(II) –(N,O)-донорноатомный лиганд. Соответственно во всех этих системах в процессе контакта $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -матрицы с растворами перечисленных (N,S)-лигандов наблюдается щелочная деструкция $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ по схемам (32) и (33), образование хелатов состава $\text{Co}(\text{HL})_2$ (HL^- — однократно депротонированный лиганд) и последующее их окисление кислородом воздуха в соответствующие хелаты $\text{Co}(\text{HL})_3$. Однако в отличие от комплексообразования в ГЦФМ–ЖИМ в системах Co(II) –(N,O)-лиганд, в случае (N,S)-лигандов комплексы Co(II) фактически оказываются интермедиатами и не накапливаются в матрицах в сколько-нибудь заметных количествах при любых значениях c_F и c_L^0 и t (см.^{24, 35}). В этой связи следует отметить, что, согласно данным целого ряда работ^{116, 118, 119, 127, 140, 141}, при образовании комплексов Co(II) с дитиооксамидом, его N,N' -замещенными и хиноксалин-2,3-дитиолом в растворах образуются достаточно устойчивые к окислению хелаты $\text{Co}(\text{HL})_2$ или CoL_2 . Тот факт, что при комплексообразовании в $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ хелаты CoL_2 регистрируются лишь как интермедиаты, связывают²⁴ с высокой дисперсностью гексацианоферрата(II) кобальта(II) в матрице и высокой концентрацией OH^- -ионов в системе, что увеличивает вероятность окисления Co(II) в Co(III) в ГЦФМ–ЖИМ по сравнению с растворами. Как и в $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ, комплексообразование в $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ протекает по псевдо- S_N1 механизму.^{25, 35} По тем же причинам, что и в случае $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ, при комплексообразовании в системах Co(II) –(N,S)-, (O,S)- и (S,S)-лиганды в $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ –ЖИМ не возникают какие-либо координационные соединения с анионами OH^- или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ во внутренней сфере.^{24, 25, 35}

Ситуация с комплексообразованием в системах Co(III) –(N,S)-, (O,S)- или (S,S)-лиганд в кобальт(III)гексацианоферрат(II)ной ЖИМ в целом является гораздо более сложной.^{25, 35} Наиболее наглядное тому свидетельство — комплексообразование в системе Co(III) –дитиооксамид, детально рассмотренное в работах^{25, 38, 65}. Отмечено, что комплексообразование в указанной системе протекает по S_N2 механизму и сопровождается поэтапным элиминированием аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ из внутренней сферы кобальт(III)-гексацианоферрата(II)ного координационного полимера. В результате происходит ступенчатое комплексообразование с возникновением труднорастворимых хелатов $[\text{Co}(\text{HL})_4][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $[\text{Co}(\text{HL})_2]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Co}(\text{HL})_3$ (HL^- — однократно депротонированный лиганд). Количественное соотношение между этими комплексами в матрице зависит

как от значений c_F , c_L^0 и t , так и от степени дисперсности элементарного серебра в тех серебросодержащих матрицах, из которых были получены кобальт(II)гексацианоферрат(II)ные матрицы.^{25, 38, 65} Поэтому прогнозировать конечный результат комплексообразования при определенной совокупности параметров c_F , c_L^0 , t крайне трудно.

Ситуация осложняется еще и тем, что при достаточно высоких концентрациях лиганда в растворе и при продолжительном контакте матрицы с раствором в системе Co(III)–дитиооксамид появляется также растворимый комплекс $[\text{Co}(\text{HL})_2(\text{HL})_2]^-$. Постулирована октаэдрическая структура этого соединения с двумя моно- и двумя бидентатными молекулами лиганда.³⁸ При этом бидентатные молекулы координированы по отношению к Co(III) через атомы азота и серы, а монодентатные — через атомы серы. Аналогичные труднорастворимые хелаты с отношениями ион металла : лиганд = 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 были обнаружены также в системах Co(III)– N,N' -дифенилтиооксамид, Co(III)– N,N' -дифенилдитиооксамид^{25, 38} и Co(III)–8-меркаптохинолин.^{24, 25} Согласно данным работы²⁵, процессы их формирования могут быть описаны следующими обобщенными уравнениями:



Z — открытая или замкнутая группа атомов

Следует отметить, что хелаты состава 1:1 и 1:2 при комплексообразовании в растворе и в твердой фазе до сих пор не были зарегистрированы.^{106, 140} Помимо этих трех типов комплексов, в системе Co(III)– N,N' -дифенилтиооксамид постулировано также формирование комплекса состава $(\text{Co}_2\text{L})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (см.³⁸). В этой связи обращает на себя внимание следующее любопытное обстоятельство. Как уже указывалось выше, Ni(II) и Cu(II) образуют достаточно стабильные хелатные координационные соединения с L^{2-} -формами дитиоокасида и N,N' -дифенилтиоокасида. Однако Co(III) обладает большим зарядом и имеет меньший радиус по сравнению с Ni(II) и Cu(II), а следовательно,

хелаты Co(III) с HL^- -формами обоих этих лигандов, как и с такими же формами N,N' -дифенилдитиоокасида, должны быть лучшими донорами протонов, чем аналогичные хелаты Ni(II) и Cu(II). В этой связи можно ожидать, что вероятность образования хелатов Co(III) с L^{2-} -формами всех трех названных лигандов будет значительно превышать вероятность образования соответствующих хелатов Ni(II) и Cu(II).

Однако во внутренней сфере практически всех синтезированных в процессе комплексообразования в кобальт(III)гексацианоферрат(II)ной ЖИМ соединений Co(III) с дитиоокасидами, N,N' -дифенилтиоокасидами и N,N' -дифенилдитиоокасидами находятся именно HL^- , а не L^{2-} -формы перечисленных лигандов. Отмеченный парадокс можно объяснить тем, что в образовании комплексов с Co(III) как более жесткой кислотой Пирсона по сравнению с Ni(II) и Cu(II) теоретически должна участвовать не *цис*- HL^- или *цис*- L^{2-} -форма этих лигандов (с двумя донорными атомами серы), как это имеет место в случае Ni(II) и Cu(II), а *транс*- HL^- или *транс*- L^{2-} -форма с донорными атомами азота и серы.²⁴ Участие же в комплексообразовании *транс*- L^{2-} -формы автоматически предполагает тетраденатность любого из указанных выше лигандов, а следовательно, оно должно теоретически привести к формированию полимерных хелатов. Однако у Co(III), для которого характерна исключительно октаэдрическая координация, формирование полимерных структур с тетраденатными *транс*- L^{2-} -формами таких лигандов стерически затруднено, тогда как образование хелатов с бидентатными *транс*- HL^- -формами подобных затруднений не встречает. Во всех полученных в ходе комплексообразования в кобальт(III)гексацианоферрат(II)ной матрице хелатах Co(III) с дитиоокасидами, N,N' -дифенилтиоокасидами и N,N' -дифенилдитиоокасидами координация лигандов относительно иона металла осуществляется через атомы азота и серы.^{24, 35} В этой связи можно ожидать, что в системе Co(II)–хиноксалин-2,3-дитиол, где лиганд является жестко-структурным аналогом дитиоокасида и содержит в качестве донорных центров только атомы серы, комплексообразование в ГЦФМ–ЖИМ не должно иметь места. Именно так и оказалось в действительности.^{24, 35, 38}

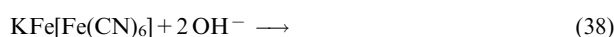
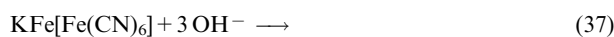
В заключение следует отметить, что характер комплексообразования в кобальт(III)гексацианоферрат(II)ных ЖИМ во всех изученных системах Co(III)–(N,S)-лиганд не зависит от числа образуемых лигандом форм с различной степенью депротонизации.^{24, 25, 35, 38} В этом состоит резкое различие комплексообразования в кобальт(III)гексацианоферрат(II)ной ЖИМ, с одной стороны, и в никель(II)- и медь(II)гексацианоферрат(II)ных матрицах, с другой, где, как можно было видеть (см. разделы III.2 и IV.2), подобная зависимость выражена вполне отчетливо. Можно также констатировать, что в целом особенности комплексообразования в кобальт(III)гексацианоферрат(II)ной ЖИМ наглядно подтверждают справедливость прогноза о возможности формирования в специфических условиях ГЦФМ ЖИМ интермедиатных координационных соединений, которые не регистрируются в «традиционных» условиях (см. раздел II.2).

VI. Комплексообразование в железо(III)гексацианоферрат(II)ной матрице

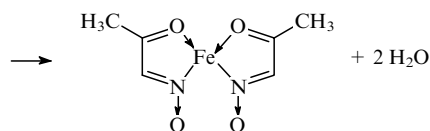
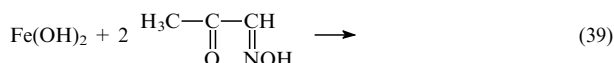
Уникальность ситуации состоит в том, что в составе металл-содержащего компонента данной ГЦФМ ЖИМ присутствуют ионы одного и того же $3d$ -элемента в различных степенях окисления (Fe(II) и Fe(III)). Каждый из них потенциально способен к образованию комплексов, причем в основном с «жесткими» донорными центрами.

1. Комплексообразование в системах Fe(II,III) – (N,O)-лиганд

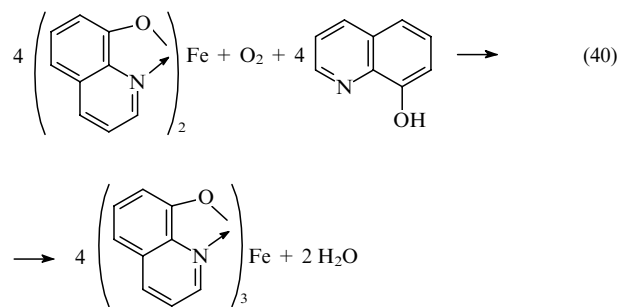
Содержащиеся в $KFe[Fe(CN)_6]$ атомы железа Fe(II) и Fe(III) относятся к категории умеренно жестких и жестких пирсоновских кислот соответственно¹²⁹ (их орбитальные электроотрицательности в водных растворах составляют +0.69 и +2.22 эВ соответственно).⁹² Известны их весьма стабильные комплексы с такими N,O-лигандами, как 8-оксихинолин, нитрозоафтолы и их производные,¹⁰⁵ с оксимами,¹⁰⁴ комплексами.^{100, 101} Однако в процессах комплексообразования в $KFe[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ до сих пор были использованы лишь два из них — 8-оксихинолин^{70, 72} и изонитрозоацетон $H_3CC(O)CH=NOH$. Изучение комплексообразования в системе $KFe[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ весьма серьезно ограничивается тем обстоятельством, что образуемые комплексы Fe(II) и Fe(III) с азоткислородсодержащими лигандами обычно весьма слабо поглощают в видимой области спектра, характеризуются относительно низкими константами устойчивости и заметно растворяются в воде.^{29, 72} Как показано в цитируемых работах, при контакте $KFe[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ со щелочными растворами указанных лигандов ($pH \geq 12$) первоначально происходит щелочная деструкция металлосодержащего компонента ГЦФМ–ЖИМ по уравнениям



В результате в ЖИМ образуется смесь оксидгидроксидов Fe(II) и Fe(III), количественное соотношение между которыми, вероятно, весьма существенно зависит как от условий эксперимента, так и от степени дисперсности гексацианоферрата(II) железа(III) в иммобилизованной матрице.²⁴ Во взаимодействие с каждым из двух указанных выше лигандов вступают, однако, только гидроксокомплексы Fe(II).^{29, 70} Кривые зависимостей $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ в системе Fe(II)–изонитрозоацетон весьма просты: с ростом c_F и c_L^0 (при фиксированных c_F) оптические плотности полимерного слоя матрицы монотонно нарастают, стремясь к некоторым предельным, зависящим от c_F , значениям.⁷⁰ По мнению авторов работы⁷⁰, процесс комплексообразования описывается уравнением



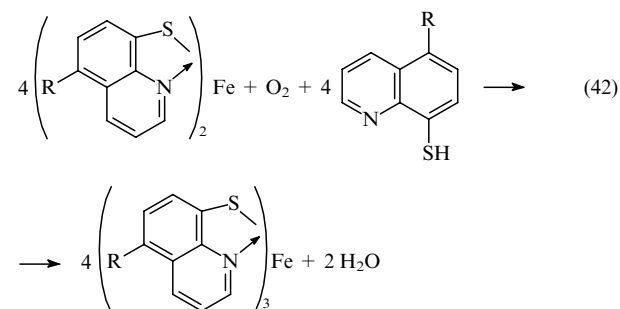
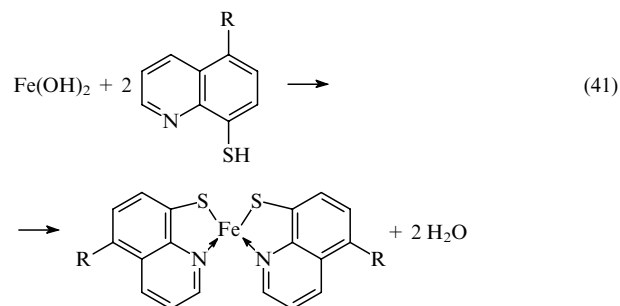
Хелат FeL_2 является практически единственным продуктом комплексообразования и в системе Fe(II)–8-оксихинолин.⁷⁰ Однако в данном случае зависимости $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ несколько сложнее, чем в системе Fe(II)–изонитрозоацетон: в частности, при $c_F < 0.3$ моль · дм⁻³ и $c_L^0 > 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹ по мере увеличения t величины D' , достигнув некоторого максимального значения, начинают уменьшаться.^{70, 72} В исследованиях^{29, 70, 98, 142} это обстоятельство связывали с протеканием в рассматриваемой системе редокс-процесса $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ согласно брутто-схеме



Имеются указания на то, что характеры кривых $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ для систем Fe(II)–1-нитрозо-2-нафтол и Fe(II)–2-нитрозо-1-нафтол сходны с таковыми для системы Fe(II)–изонитрозоацетон, но более детально эти системы не охарактеризованы.^{24, 70}

2. Комплексообразование в системах Fe(II,III) – (S,S)-, (N,S)- или (O,S)-лиганд

Примеры комплексообразования в системах Fe(II)–(N,S)-лиганд в специфических условиях, имеющих место в $KFe[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ, также пока весьма немногочисленны. Есть сведения о комплексообразовании в железо(III)гексацианоферрат(II)ной матрице при контакте данной ЖИМ с водно-щелочными растворами 8-меркаптохинолина и его 5-бром- и 5-тиометилзамещенных.²⁴ Во всех трех случаях в процессе комплексообразования происходит поэтапное присоединение трех молекул лиганда на один фрагмент $Fe(OH)_2$, причем третья молекула присоединяется гораздо медленнее, чем первые две. Предполагается, что первоначально во всех указанных системах ион железа(II)–лиганд возникают комплексы Fe(II) с соответствующими лигандами, которые, однако, моментально окисляются кислородом воздуха в соответствующие координационные соединения Fe(III).



Характерно, что хелаты FeL_3 во всех этих случаях формируются именно из $Fe(OH)_2$, а не из $FeOOH$ или какого-либо иного оксидгидроксида железа(III).²⁴ В то же время следует отметить, что при контакте $KFe[Fe(CN)_6]$ –ЖИМ со щелочными растворами таких лигандов, как дитиооксамид, N,N' -дифенилдитиооксамид или N,N' -дифенилдитиооксамид,

хиноксалин-2,3-дитиол, 1,2-дитиокарбамилгидразин и 1-карбамил-2-тиокарбамилгидразин, регистрируется лишь щелочная деструкция гексацианоферрата(II) железа(III) и калия и никаких координационных соединений Fe(II) и Fe(III) с указанными лигандами не возникает.^{25, 29} В отличие от комплексообразования в $M_2[Fe(CN)_6]$ – ЖИМ ($M = Ni(II), Cu(II), Co(II)$) и $KCo[Fe(CN)_6]$ – ЖИМ, при комплексообразовании в $KFe[Fe(CN)_6]$ -матрицах ни в одной из рассмотренных систем не удалось зарегистрировать появления каких-либо новых координационных соединений, которые не были бы обнаружены ранее при взаимодействии Fe(II) с соответствующими лигандами в растворах или в твердой фазе.^{35, 70, 98} В качестве вероятных причин подобного феномена называли высокую лабильность высокоспиновых хелатов Fe(II) и Fe(III), а также малую вероятность образования как железом(II), так и железом(III) ди- и полимерных комплексных форм с рассматриваемыми лигандами.^{24, 29}

В первом приближении все описанные в литературе системы ион $3d$ -элемента – хелатообразующий (N,O)-, (N,S)-, (O,S)- или (S,S)-лиганд можно достаточно определенно отнести к одному из двух типов комплексообразования: в первом из них процесс протекает по формальному S_N2 -механизму (системы, в которых металлсодержащим компонентом являются гексацианоферраты(II) никеля(II) и кобальта(III)), во втором — по формальному псевдо- S_N1 механизму (системы, в которых металлсодержащим компонентом являются гексацианоферраты(II) меди(II), железа(III) и кобальта(II)). В системах первого типа могут образовываться как гомо-, так и гетеролигандные (т.е. содержащие в своем составе молекулы лиганда с той или иной степенью депротонизации и анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$) хелатные комплексы. В системах второго типа образуются только гомолигандные координационные соединения, и несмотря на то, что теоретически здесь возможно существование комплексов, содержащих во внутренней координационной сфере какую-либо из форм указанных выше лигандов и OH^- -группу, их появление в процессе комплексообразования в ГЦФМ ЖИМ ни в одной из рассмотренных в литературе систем зафиксировано не было.

Как правило, для каждой из рассматривавшихся металлгексацианоферрат(II)ных ЖИМ характерен лишь один вариант комплексообразования, при котором в зависимости от природы иона $3d$ -элемента (но независимо от природы лиганда) формирование указанных выше гетеролигандных комплексов либо происходит всегда (при комплексообразовании в кобальт(III)гексацианоферрат(II)ной ЖИМ), либо, напротив, — никогда (при комплексообразовании в кобальт(II)-гексацианоферрат(II)ной ЖИМ). Исключение представляет лишь $Ni_2[Fe(CN)_6]$ – ЖИМ, комплексообразование в которой в зависимости от природы лиганда может происходить как по одному, так и по другому варианту. Первый реализуется в случае азотсеросодержащих лигандов, способных в условиях комплексообразования генерировать как минимум две формы с различной степенью депротонизации, второй — в случае азотсеросодержащих лигандов, образующих лишь одну депротонированную форму, и в случае азоткислородсодержащих лигандов. В этой связи можно констатировать, что характер различий между комплексообразованием в растворах и в металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных системах вполне согласуется с тем, который можно было бы прогнозировать, исходя из соображений, изложенных в разделе II.2.

VII. Возможности практического использования комплексообразования металлгексацианоферратных матриц

1. Получение несеребряных фотографических изображений на галогенсеребряных светочувствительных материалах

Процесс формирования несеребряных фотографических изображений состоит из трех этапов: 1) отбеливание серебряного изображения, полученного на фотоматериале посредством его стандартной обработки^{26–28} в растворе, содержащем гексацианоферрат(III)калия, растворимую соль иона $3d$ -элемента (как правило, хлорид или сульфат) и какую-либо органическую оксикислоту (лимонную, щавелевую или винную); 2) фиксирование отбеленного изображения посредством воздействия на фотослой водного раствора тиосульфата натрия; 3) тонирование изображения посредством обработки фотослойа щелочным раствором соответствующего хелатообразующего органического соединения. По составу обрабатываемых растворов и химизму протекающих процессов первые две стадии соответствуют синтезу ГЦФМ – ЖИМ, третья — комплексообразованию в таких ЖИМ.³⁵ Следует отметить, что в ряде случаев несеребряное фотографическое изображение из металлохелатов может быть получено и более коротким путем: вначале экспонированный галогенсеребряный фотоматериал проявляют, а затем обрабатывают, осуществляя последовательно операции 1–3. При этом удается сократить время получения несеребряного металлохелатного изображения и, кроме того, сделать более эффективным и быстрым процесс окисления элементарного серебра в соответствующие соединения серебра(I) (гексацианоферрат(II) или же хлорид).¹⁴³ В литературе описано уже несколько десятков технологических процессов подобного типа. Основная часть публикаций посвящена синтезу несеребряных изображений из хелатов никеля(II),^{40, 41, 43, 49, 53, 57, 58, 60, 66, 68, 69, 71, 72, 74, 77, 78, 81} несколько меньшая — синтезу изображений из хелатов меди(II),^{36, 39, 42, 46, 50, 51, 54, 55, 58, 62, 67, 72, 75, 76, 79, 80} случаи же использования в качестве носителей несеребряных изображений хелатов других $3d$ -элементов встречаются значительно реже.^{36–38, 44, 47, 48, 56, 63, 65, 72} Разработаны, в частности, технологии получения несеребряных изображений посредством таких носителей, как хелат Ni(II) с диметилглиоксимом,^{40, 77} дитиооксамидом и его N,N' -дифенилзамещенным,^{41, 57, 58, 64, 66, 69, 71} а также с N,N' -дифенилтиооксамидом,^{53, 78} хелат Cu(II) с α -бензоиноксимом,^{46, 60} 8-оксихинолином⁵⁰ и дитиооксамидом,^{39, 64, 72, 79} Co(II) с нитрознафтолами,^{36, 37, 44} хелаты Co(III) с дитиооксамидом^{38, 45, 65} и Fe(II) с 8-оксихинолином.^{45, 70}

Наиболее интересным является процесс формирования несеребряных изображений из хелатов никеля(II) с дитиооксамидом.^{40, 58, 64, 66, 69, 71, 72} Он, в частности, может быть использован для изготовления «синих слайдов».⁵⁸ Этот способ изготовления «синих слайдов» менее трудоемок и главное значительно менее требователен к внешним условиям по сравнению с известными традиционными процессами на базе органических красителей,¹⁴³ а получаемые в этом случае темно-синие или голубые изображения из хелатов $[Ni(HL)_2]_n$ с дитиооксамидом отличаются гораздо большей чистотой светлых линий, контрастностью и светостойкостью. Еще одним важным качеством этого способа является то, что, в отличие от всех других известных до сих пор процессов усиления фотографических изображений,²⁶ он во многих случаях не увеличивает, а, напротив, уменьшает вуаль по сравнению с первоначальным серебряным изображением.^{40, 58, 64} Причина этого явления тесно связана с протеканием процесса (23).

Отмеченное явление достаточно типично для технологий синтеза несеребряных изображений из хелатов 3d-элементов. Оно наблюдается, в частности, также в случае формирования изображений из хелатов Cu(II) с дитиооксамидом (темно-зеленого цвета),^{39, 64, 79} Cu(II) с 1,2-дитиокарбамоилгидразином (черного цвета),^{50, 82} Cu(II) с 1-карбамоил-2-тиокарбамоилгидразином (черно-коричневого цвета)^{51, 82} и Co(III) с дитиооксамидом (янтарно-желтого цвета).^{38, 48, 65} Обращает на себя внимание, что изображение, создаваемое хелатами Cu(II) с 1,2-дитиокарбамоилгидразином^{50, 82} и Fe(III) с 8-оксихинолином,^{45, 70} весьма близко к нейтрально-серым первоначальному серебряным изображениям. Он особенно хорош в тех случаях, когда после усиления желательно сохранить черный или серо-черный цвет изображения.

Следует особо отметить, что использование всех этих технологий позволяет широко варьировать фотографические характеристики обрабатываемых материалов. В частности, изменяя концентрационно-временной режим стадии тонирования, можно как уменьшить, так и увеличить фотографическую чувствительность, достигнутую при формировании первоначальному серебряного изображения.⁷² По рассматриваемому вопросу опубликованы обзорные статьи^{72, 143}.

2. Синтез тест-объектов для измерения оптических спектров поглощения

С использованием комплексообразования в системах ГЦФМ–ЖИМ разработан принципиально новый вариант изготовления тест-объектов, смысл которого сводится к тому, что анализируемое вещество синтезируется в желатиновом слое в результате серии специфических химических реакций.^{144–146} Таким образом, в частности, были препарированы тест-объекты координационных соединений Ni(II) с диметилглиоксимом, Cu(II) с дитиооксамидом, Co(II) с 2-нитрозо-2-нафтолом, Fe(II) с 8-оксихинолином. В принципе, заложенные в этом методе идеи можно использовать для изготовления тест-объектов и ряда других неорганических соединений, в частности оксидов и сульфидов.¹⁴⁴ Вероятно, этот метод достаточно перспективен и для изготовления тест-объектов некоторых органических соединений, интенсивно поглощающих в видимой зоне спектра.¹⁴⁵

3. Моделирование комплексообразования в полимерных массивах

В литературе имеются указания на то, что комплексообразование в системе ГЦФМ–ЖИМ может служить полезной моделью для интерпретации стабилизирующего воздействия некоторых антиоксидантов полимерных материалов, в частности, производных 3-бензоилтиомочевина. Такое стабилизирующее воздействие сводится к «закомплексыванию» микропримесей, содержащихся в полимерных массивах ионов 3d-элементов, например Cu(II) (см.^{138, 147}). Исследование данного вопроса, однако, находится в зачаточной стадии.

VIII. Заключение

Как следует из сказанного выше, комплексообразование в металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных системах представляет собой специфическое явление в химической науке вообще и в координационной химии в частности. Возникает новое научное направление — исследование реакционной способности полимер-иммобилизованных координационных соединений с фиксацией вещества под действием межмолекулярных сил и изучение закономерностей комплексообразования с участием таких соединений. В этом направлении сделаны, в сущности, лишь первые шаги, однако уже сейчас очевидно, что комплексо-

образование в описанных выше нетрадиционных условиях способно привести к формированию таких координационных соединений, о существовании которых исследователи подчас даже не подозревали. Нет сомнения, что по мере расширения круга систем металл–лиганд, используемых в рамках «классического» комплексообразования, богатейшие потенциальные синтетические возможности комплексообразования на металлгексацианоферрат(II)ных ЖИМ, равно как и ресурсы его практического приложения, раскроются в значительно большей степени.

Литература

1. А.Д.Помогайло. *Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы*. Наука, Москва, 1988
2. Yu.I.Yermakov. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **13**, 77 (1976)
3. Г.В.Лисичкин, А.Я.Юффа. *Гетерогенные металлокомплексные катализаторы*. Химия, Москва, 1981
4. Ю.И.Ермаков, В.А.Захаров, Б.Н.Кузнецов. *Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе*. Наука, Новосибирск, 1980
5. D.G.H.Ballard. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2191 (1975)
6. N.K.Mathur, R.E.Williams. *J. Macromol. Sci., C*, **15**, 117 (1976)
7. F.R.Hartley. *Supported Metal Complexes. A New Generation of Catalysis*. Reidel, Dordrecht, 1985
8. *Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе*. (Под ред. П.Ходжа, Д.Шеррингтона). Мир, Москва, 1983
9. Дж.Кайнели, Ф.Манескальги, М.Контенто. В кн. *Органические синтезы сегодня и завтра*. (Под ред. Б.Троста, К.Хатчисона). Мир, Москва, 1984. С.31
10. D.J.Erlich, J.Y.Tsao. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 969 (1983)
11. A.Malovikova, R.Kohn. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **48**, 3154 (1983)
12. M.Hanack. *Chimia*, **37**, 238 (1983)
13. В.В.Канаев, И.В.Соколова, А.П.Федорова. *Журн. физ. химии*, **58**, 1147 (1984)
14. *Полимерные комплексы и катализаторы*. (Под ред. Е.А.Бектурова, Л.А.Бимендиной, Е.А.Кудайбергенова). Наука, Алма-Ата, 1982
15. А.Д.Помогайло. Дис. д-ра хим. наук. Ин-т химической физики АН СССР, Москва, 1981
16. A.Scorobogaty, T.Smith. *Coord. Chem. Rev.*, **53**, 55 (1984)
17. F.Higashi, C.S.Cho, H.Kakonoki, O.Sumita. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 313 (1979)
18. J.Y.Lee, H.Tanaka, H.Takezoe. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 795 (1984)
19. S.Matsuda. *Хёмен*, **21**, 48 (1983)
20. *Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. (Материалы симп.)*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1980
21. *V Международ. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. (Тез. докл.)*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1986
22. *Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. (Материалы Всесоюз. совещ. «Синтез и каталитические свойства комплексов переходных металлов, закрепленных на поверхности носителей»)*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1977
23. С.Ш.Рашидова, Т.И.Календарева. *Узб. хим. журн.*, (4), 70 (1983)
24. О.В.Михайлов. Дис. д-ра хим. наук. КГТУ, Казань, 1993
25. O.V.Mikhailov, G.K.Budnikov. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 4016 (1989)
26. Н.И.Кириллов. *Основы процессов обработки кинофотоматериалов*. Искусство, Москва, 1977
27. К.Миз, Т.Джеймс. *Теория фотографического процесса*. Химия, Ленинград, 1973
28. Т.Х.Джеймс. *Теория фотографического процесса*. Химия, Ленинград, 1980
29. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *Indian J. Chem.*, **31A**, 54 (1992)
30. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *Monatsh. Chem.*, **121**, 601 (1990)
31. O.V.Mikhailov. *Monatsh. Chem.*, **122**, 595 (1991)
32. А.Н.Глебов, Ф.В.Девятов, Ю.И.Сальников. *Полимерные комплексы в растворах*. Изд-во КГУ, Казань, 1990
33. Ю.И.Сальников, Ф.В.Девятов, Н.Е.Журавлева, Д.В.Голодницкая. *Журн. неорг. химии*, **29**, 2273 (1984)

34. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Координац. химия*, **15**, 147 (1989)
35. О.В.Михайлов. Автореф. дис. д-ра хим. наук. КГТУ, Казань, 1993
36. O.V.Mihajlov, V.K.Polovnyak. *Kep- & Hangtech.*, **35** (6), 169 (1989)
37. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Inf. Rec. Mater.*, **18**, 225 (1990)
38. O.V.Mikhailov. *J. Imaging Sci. Technol.*, **37**, 197 (1993)
39. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с дитиооксамидом*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 744-хп86
40. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов никеля(II) с диметилтиоксимом*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 762-хп86
41. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов никеля(II) с дитиооксамидом*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 763-хп86
42. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с хиноксалин-2,3-дитиолом*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 898-хп86
43. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов никеля(II) с хиноксалин-2,3-дитиолом*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 899-хп86
44. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов кобальта(II) с β-нитрозо-α-нафтолом*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 900-хп86
45. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов железа(II) с 8-оксихинолином*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 901-хп86
46. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с α-бензоинксимом*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 1332-хп86
47. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов железа(II) с изонитрозоацетоном*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 1333-хп86
48. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов кобальта(III) с дитиооксамидом*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 1334-хп86
49. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов никеля(II) с дитиооксамидом, образующихся в кислой среде*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 1337-хп86
50. О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с 8-оксихинолином*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим, № 380-хп87
51. О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с бис(тиокарбамил)гидразином*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим, № 382-хп87
52. О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с N,N'-дифенилдитиооксамидом*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим, № 668-хп87
53. О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов никеля(II) с N,N'-дифенилдитиооксамидом*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим, № 669-хп87
54. О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с (1-карбамил-2-тиокарбамил)гидразином*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим, № 683-хп87
55. О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с N,N'-дифенилдитиооксамидом*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим, № 685-хп87
56. О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов кобальта(III) с N,N'-дифенилдитиооксамидом*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим, № 858-хп87
57. О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов никеля(II) с N,N'-дифенилдитиооксамидом*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим, № 859-хп87
58. O.V.Mihajlov, V.K.Kalentyev, V.K.Polovnyak. *Bild Ton*, **40**, 315 (1987)
59. О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов кобальта(III) с N,N'-дифенилдитиооксамидом*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим, № 1247-хп87
60. О.В.Михайлов, Г.К.Будников, Л.Г.Шайдарова. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов никеля(II) с 8-меркаптохинолином*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХим, № 518-хп88
61. О.В.Михайлов, Г.К.Будников. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов железа(III) с 8-меркаптохинолином*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХим, № 605-хп88
62. О.В.Михайлов, Г.К.Будников, Л.Г.Шайдарова. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с 8-меркаптохинолином*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХим, № 607-хп88
63. О.В.Михайлов, Г.К.Будников. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов кобальта(III) с 8-меркаптохинолином*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХим, № 608-хп88
64. O.V.Mihajlov, V.K.Polovnyak. *Bild Ton*, **41** (8), 250 (1988)
65. O.V.Mihajlov, G.K.Budnuyikov. *Kep- & Hangtech.*, **34** (6), 189 (1988)
66. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов никеля(II) с дитиооксамидом, образующихся при высоких концентрациях лиганда*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХим, № 1075-хп88
67. O.V.Mihajlov, V.K.Polovnyak. *Kep- & Hangtech.*, **35** (1), 24 (1989)
68. О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Г.К.Будников. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов никеля(II) с 5-S-метил-8-меркаптохинолином*. Черкассы, 1989; деп. в ОНИИТЭХим, № 595-хп89
69. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Inf. Rec. Mater.*, **18**, 21 (1990)
70. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Inf. Rec. Mater.*, **18**, 143 (1990)
71. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Нихон сясин гаккайси*, **54**, 25 (1991)
72. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Imaging Sci.*, **35**, 258 (1991)
73. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Inf. Rec. Mater.*, **19**, 319 (1991)
74. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak, H.C.Budnikov. *J. Inf. Rec. Mater.*, **19**, 389 (1991)
75. O.V.Mikhailov, T.B.Tatarintzeva, V.K.Polovnyak, N.A.Mukmeneva, O.A.Tscherkasova. *J. Inf. Rec. Mater.*, **20**, 577 (1992)
76. O.V.Mikhailov, T.B.Tatarintzeva, V.K.Polovnyak, N.S.Akhmetov, N.A.Mukmeneva, O.A.Cherkasova. *J. Imaging Sci. Technol.*, **36**, 550 (1992)
77. O.V.Mikhailov. *J. Photogr. Sci.*, **41** (6), 199 (1993)
78. O.V.Mikhailov. *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 158 (1994)
79. O.V.Mikhailov. *J. Inf. Rec. Mater.*, **22**, 79 (1994)
80. O.V.Mikhailov. *J. Inf. Rec. Mater.*, **22**, 91 (1994)
81. O.V.Mikhailov, T.B.Tatarintzeva, Yu.A.Bankovsky, A.P.Sturis, G.E.Yansons. *J. Inf. Rec. Mater.*, **22**, 99 (1994)
82. O.V.Mikhailov, T.B.Tatarintzeva, V.K.Polovnyak. *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 343 (1994)
83. О.В.Михайлов, Т.В.Татаринцева, В.К.Половняк. *Комплексообразование Cu(II) с 5-замещенными 8-меркаптохинолинами на $Cu_2[Fe(CN)_6]$ -железистин-иммобилизованных матрицах*. Москва, 1994; деп. в ВИНТИ, № 1178-B94

84. Т.Б.Татаринцева, В.К.Половняк, О.В.Михайлов. *Гетерогенное комплексообразование меди(II) с 2,7-диметил- и 2,4,6-триметил-8-меркаптохинолин на медь(II)-гексацианоферрат(II)ных матрицах в тонких желатиновых слоях*. Москва, 1994; деп. в ВИНТИ, № 1179-B94
85. *Энциклопедия полимеров*. Т.1. (Под ред. В.А.Каргина и др.). Советская энциклопедия, Москва, 1972
86. *Энциклопедия полимеров*. Т.3. (Под ред. В.А.Кабанова и др.). Советская энциклопедия, Москва, 1977
87. G.N.Ramachandran, In *Treatise on Collagen*. V.1. Academic Press, New York, 1967. P.187
88. H.Boedtker, P.Doty. *J. Phys. Chem.*, **58**, 968 (1954)
89. A.Rich, F.H.C.Crick. *Nature*, **176**, 915 (1955)
90. P.M.Cowan, S.McGavin, A.C.T.North. *Nature*, **176**, 1062 (1955)
91. В.И.Тананаев, Г.Б.Сейфер, В.Г.Кузнецов, А.П.Корольков. *Химия ферроцианидов*. Наука, Москва, 1971
92. Ю.Н.Кукушкин. В кн. *Химия координационных соединений*. Высшая школа, Москва, 1985. С.174
93. Ю.Н.Кукушкин. В кн. *Химия координационных соединений*. Высшая школа, Москва, 1985. С.131
94. J.D.Ferry. In *Advances in Protein Chemistry*. V.4. Academic Press, New York, 1948. P.1
95. О.В.Михайлов. *Координац. химия*, **18**, 1173 (1992)
96. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. *Современная неорганическая химия*. Т.3. Мир, Москва, 1969
97. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2050 (1990)
98. О.В.Михайлов. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1753 (1991)
99. Г.М.Панченков, В.М.Лебедев. В кн. *Химическая кинетика и катализ*. Химия, Москва, 1985. С.290
100. Дж.Перрин. *Органические аналитические реагенты*. Мир, Москва, 1967
101. И.М.Коренман. *Органические реагенты в неорганическом анализе*. Химия, Москва, 1980
102. В.М.Пешкова, В.М.Савостина. *Аналитическая химия никеля*. Наука, Москва, 1966
103. В.М.Пешкова, Н.В.Мельчакова. *β -Дикетоны*. Наука, Москва, 1986
104. В.М.Пешкова, В.М.Савостина, Е.К.Иванова. *Оксимы*. Наука, Москва, 1977
105. А.В.Виноградов, С.В.Елинсон. *Оксихинолин*. Наука, Москва, 1979
106. Ю.А.Банковский. *Химия внутрикомплексных соединений 8-меркаптохинолина и его производных*. Зинатне, Рига, 1978
107. Ю.А.Банковский. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 174 (1987)
108. О.Г.Матюхина, Я.К.Озола, Б.Т.Ибрагимов. *Журн. структ. химии*, **22**, 144 (1981)
109. А.П.Стурис, Ю.А.Банковский. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 259 (1990)
110. O.V.Mikhailov. *Indian J. Chem.*, **30A**, 252 (1991)
111. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. In *Proc. of 29th Int. Conf. on Coordination Chemistry. (Abstracts of Posters)*. Lausanne, 1992. P.18
112. P.Ray. *J. Indian Chem. Soc.*, **3**, 118 (1926)
113. P.Ray. *Z. Anal. Chem.*, **79**, 94 (1930)
114. K.A.Jensen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **252**, 227 (1944)
115. L.Farady, A.Janoshii. *Magy. Kem. Foly.*, **63**, 19 (1957)
116. Д.П.Малюга. *Журн. анал. химии*, **10**, 107 (1955)
117. J.Xavier. *Sci. Cult.*, **20**, 455 (1955)
118. J.Xavier, P.Ray. *Sci. Cult.*, **21**, 11 (1956)
119. В.М.Пешкова, В.М.Савостина. *Аналитическая химия никеля*. Наука, Москва, 1966
120. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *Indian J. Chem.*, **30A**, 807 (1991)
121. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Журн. общей химии*, **60**, 2804 (1990)
122. D.A.Scoog, M.Lai, A.Furst. *Anal. Chem.*, **30**, 365 (1958)
123. R.W.Burke, J.H.Joe. *Anal. Chem.*, **34**, 1378 (1962)
124. C.K.Bhaskare, U.D.Jagdale. *Z. Anal. Chem.*, **278**, 127 (1976)
125. R.W.Burke, E.R.Deardorff. *Talanta*, **17**, 255 (1970)
126. H.Janota, S.B.Choy. *Anal. Chem.*, **46**, 670 (1974)
127. G.H.Ayres, R.R.Annand. *Anal. Chem.*, **35**, 33 (1963)
128. J.Kavier, P.Ray. *Sci. Cult.*, **21**, 170 (1956)
129. R.J.Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963)
130. Р.Пршибил. *Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений*. Мир, Москва, 1975
131. A.J.Bruno, S.Chaberek, A.E.Martell. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2723 (1956)
132. Н.М.Дятлова. *Комплексоны*. Химия, Москва, 1970
133. К.Лэнгфорд, Г.Грей. *Процессы замещения лигандов*. Мир, Москва, 1969
134. К.Накомото. *Инфракрасные спектры поглощения неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991
135. Я.Инцеди. *Применение комплексов в аналитической химии*. Мир, Москва, 1979
136. В.Н.Подчайнова, Л.Н.Симонова. *Медь*. Наука, Москва, 1990
137. E.Popper, L.Roman, R.Craciuneanu. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **100**, 991 (1963)
138. Т.Б.Татаринцева. Дис. канд. хим. наук. КГТУ, Казань, 1994
139. Дж.Хьюи. *Неорганическая химия*. Мир, Москва, 1987
140. И.В.Пятницкий. В кн. *Аналитическая химия кобальта*. Наука, Москва, 1965. С.37
141. J.R.Barcelo. *Spectrochim. Acta*, **10**, 245 (1958)
142. J.Epperlein, S.Spigel. *Bild Ton*, **31** (1), 19 (1978)
143. О.В.Михайлов. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **36**, 344 (1991)
144. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Зав. лаб.*, **55** (12), 34 (1989)
145. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *Ind. Lab.*, **55**, 1387 (1990)
146. O.V.Mikhailov. *Appl. Spectrosc.*, **46**, 1240 (1992)
147. Т.Б.Татаринцева, О.В.Михайлов, О.А.Черкасова, В.К.Половняк, Н.А.Мукменева, W.Habicher. In *Proc. of 29th Int. Conf. on Coordination Chemistry. (Abstracts of Posters)*. Lausanne, 1992. P.147

COMPLEXING REACTIONS PROCEEDING INTO 3D-METALLOHEXACYANOFERRATE(II) GELATIN IMMOBILIZED MATRICES

O.V.Mikhailov

Kazan' State Technology University

68, Ul. K.Marksa, 420015 Kazan', Russian Federation, Fax + 7(8432)76-5403

The data are systematized and generalized on the unusual reactions occurring in iron(II, III)-, cobalt(II, III)-, nickel(II)-, and copper(II)-hexacyanoferrate(II) gelatin-immobilized matrixes, where immobilized substance is fixed by intermolecular forces. the reactions proceed upon the contact between the matrix and aqueous solutions of nitrogen-, oxygen-, and sulfur-containing polydentate ligands. The possibilities of practical applications of the complexation in metal-hexacyanoferrate(II) gelatin immobilized matrixes are showed.

Bibliography — 147 references.

Received 9th January 1994