

Комплексы d -элементов с хелатными и макроциклическими лигандами как перспективные компоненты несеребряных фотографических систем

О.В.Михайлов

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. Карла Маркса, 68, факс (843–2) 76–5403

Систематизированы и обсуждены данные, касающиеся важнейших аспектов использования координационных соединений d -элементов с азот-, кислород-, серосодержащими хелатными и макроциклическими лигандами в качестве «рабочего материала» для построения несеребряных фотографических изображений на галогенсеребряных светочувствительных материалах посредством их дополнительной обработки, в цветном фотопроцессе с диффузионным переносом изображения, а также в качестве действующего начала несеребряных светочувствительных систем.

Библиография — 235 ссылок.

Оглавление

I. Введение	735
II. Хелатные и макроциклические координационные соединения как носители несеребряных изображений, формируемых на «традиционных» AgHal-фотоматериалах	736
III. Металлохелаты и металломакроциклы в цветном фотопроцессе с диффузионным переносом изображения	742
IV. Хелатные и макроциклические комплексы в качестве «действующего начала» несеребряных фотографических систем	744
V. Заключение	746

I. Введение

В настоящее время для современной координационной химии наряду с постоянным расширением круга изучаемых соединений характерна также тенденция к расширению сферы их практического применения. В последние 10–15 лет наметилась тенденция к использованию координационных соединений в качестве компонентов несеребряных фотографических систем, что будет способствовать замене серебра на другие, менее дорогие и недефицитные химические соединения.¹

В принципе экономия серебра может быть достигнута двумя путями: использованием координационных соединений либо в качестве «носителей» фотографических изображений на традиционных галогенсеребряных светочувствительных материалах, либо в качестве чувствительных к излучению компонентов несеребряных фотографических систем. Следует отметить, что первый путь в настоящее время получил значительное распространение в процессах рекуперации серебра, в ходе которой на галогенсеребряных материалах наряду с соединениями серебра возникают интенсивно поглощающие в видимой зоне спектра красители, формирующие после удаления из фотослоя серебро-

содержащих соединений несеребряные фотографические изображения.² Наиболее известными красителями подобного типа являются азоткислородсодержащие органические красители.^{2,3} Однако эти красители малоустойчивы к воздействию света и агрессивных агентов окружающей среды, вследствие чего содержащие их фотографические несеребряные изображения сравнительно быстро выцветают.⁴ Этому недостатка лишены красители на базе металлохелатов и особенно металломакроциклов $3d$ -элементов с азот-, азоткислород- и азотсеросодержащими лигандами. Есть все основания полагать, что последние окажутся весьма перспективными носителями несеребряных фотографических изображений, причем независимо от того, сформированы они на несеребряных или же на галогенсеребряных светочувствительных материалах.

К концу 1980-х годов по вопросу использования металлохелатов и металломакроциклов d -элементов в качестве носителей несеребряных фотографических изображений на AgHal-фотоматериалах и собственно светочувствительных компонентов фотографических слоев был накоплен значительный материал, который был обобщен в обзоре⁵. Однако за прошедший с момента его появления период времени (почти 10 лет) появилось немало новых исследований. Среди них следует выделить работы, посвященные использованию металлохелатных и макроциклических координационных соединений в качестве «рабочего материала» для формирования несеребряных изображений на AgHal-фотоматериалах; в качестве цветных компонентов в галогенсеребряных фотопроцессах с диффузионным переносом изображения; в качестве «действующего начала» фотографических систем.

О.В.Михайлов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник КГТУ. E-mail: omikh@chit.ksu.ras.ru

Область научных интересов: координационные соединения, процессы комплексообразования, фотохимия координационных соединений.

Дата поступления 17 сентября 1996 г.

II. Хелатные и макроциклические координационные соединения как носители несеребряных изображений, формируемых на «традиционных» AgHal-фотоматериалах

Известно,^{1,2,4} что в серебряном изображении, которое возникает на AgHal-фотоматериалах после их экспонирования и последующей химико-фотографической обработки по стандартной схеме (проявление + фиксирование), остается до 30% серебра, содержащегося первоначально в данном фотоматериале. Таким образом, замена серебряного изображения на несеребряное способна дать достаточно значительные дополнительные резервы экономии серебра в химико-фотографической индустрии, поэтому эту задачу нельзя оставить без внимания. Уже давно известен процесс преобразования серебряного изображения в несеребряное при использовании носителей на основе азо- и азометиновых красителей. Этот процесс позволяет в принципе фактически полностью извлекать серебро из обрабатываемого AgHal-фотоматериала, однако получаемые при этом несеребряные изображения весьма нестойки при хранении и легко «выцветают» под действием как света, так и агрессивных агентов окружающей среды.² В то же время хелатные и макроциклические координационные соединения *d*-элементов обладают большей инертностью по отношению к воздействию указанных факторов,⁶ поэтому можно ожидать, что использование их в качестве носителей несеребряных фотографических изображений позволит обеспечить более высокую сохраняемость изображения. Это обстоятельство стимулировало поиск таких технологий преобразования серебряных изображений на AgHal-фотоматериалах, которые могли бы привести к формированию именно металлокомплексных несеребряных изображений. Суть их сводится к следующему. Содержащееся в первоначальном изображении элементное серебро под воздействием специфического обрабатывающего раствора трансформируется в смесь соединений серебра(I) (в частности, AgHal) и какого-либо иного *d*-элемента. Далее фотослой, содержащий подобное «смешанное» изображение, обрабатывается раствором, который переводит соединения Ag(I) в растворимое в воде соединение серебра(I), но не взаимодействует с другим компонентом «смешанного» изображения. В результате получается несеребряное фотографическое изображение, носителем которого является неорганическое соединение, образовавшееся ранее в фотослое вместе с соединением Ag(I). При обработке последнего соответствующим раствором в результате специфических реакций комплексообразования формируется конечное металлохелатное несеребряное изображение. Описанный процесс обычно включает три этапа.^{5,7}

1. Отбеливание серебряного изображения, первоначально сформированного на AgHal-фотоматериале в результате стандартной химико-фотографической обработки (проявление + фиксирование), сопровождаемое осаждением в фотослое комплекса гексацианоферрата(II) какого-либо *3d*-элемента. Обычно эти два процесса удается совместить, для чего фотослой с серебряным изображением выдерживают в водном растворе, содержащем гексацианоферрат(III) калия, какую-либо окислительную (обычно лимонную, щавелевую или винную) и(или) ее соль и растворимую соль иона *3d*-элемента (обычно хлорид или сульфат). В некоторых случаях, однако, такое совмещение оказывается невозможным и отбеливание и осаждение соответствующего гексацианоферрата(II) приходится осуществлять в двух различных растворах (это имеет место, например, в случае $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

2. Фиксирование отбеленного изображения, в результате которого происходит удаление из фотослоя тех соединений Ag(I), которые образовались в нем после стадии отбеливания. Эта стадия осуществляется посредством выдерживания

фотослоя с отбеленным изображением в водном растворе тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

3. Тонирование изображения, прошедшего две указанные выше стадии, в результате которого формируется металлохелатное несеребряное фотографическое изображение. Эта стадия осуществляется посредством выдерживания фотоматериала в растворе, содержащем какие-либо хелатообразующие органические соединения и щелочной агент (обычно NaOH, KOH или Na_2CO_3).

Протекающие на первых двух этапах процессы имеют некаталитический характер.³ Вследствие этого при исчерпывающей полноте их проведения количество образующегося в фотослое гексацианоферрата(II) *3d*-элемента определяется исключительно содержанием серебра в первоначальном фотографическом изображении. Третий этап представляет собой ни что иное, как процесс комплексообразования в *3d*-металлгексацианоферратных желатин-иммобилизованных матричных системах.^{8,9} Количество образующегося хелатного комплекса будет зависеть прежде всего от концентрации гексацианоферрата(II) соответствующего иона металла в фотографическом слое и концентрации хелатообразующих соединений в контактирующем с ним «тонирующем» растворе. В этой связи естественно ожидать, что именно третий этап окажется решающим в процессе формирования несеребряного изображения с носителями из хелатных и макроциклических координационных соединений. При этом важное значение приобретает такой фактор, как растворимость формирующегося на этапе тонирования комплекса: если она превысит некоторый критический уровень, то станет возможным вымывание этого комплекса из фотослоя обрабатываемого материала, что в той или иной степени приводит к разрушению самого металлохелатного несеребряного изображения.

Количественно процесс формирования изображений на третьем этапе может быть описан посредством следующих зависимостей: $D' = f(\lg H)$, $D' = f(D^{\text{Ag}})$, или $D' = f(c_F, c_L^0, t)$, где D' — оптическая плотность металлохелатного изображения, полученного после обработки из первоначального серебряного изображения с плотностью D^{Ag} , H — уровень экспозиции, обеспечивающий после проведения стандартной химико-фотографической обработки получение серебряного изображения с плотностью D^{Ag} , c_F — концентрация гексацианоферрата(II) соответствующего иона *3d*-элемента в фотографическом слое, достигаемая после отбеливания и фиксирования серебряного изображения, c_L^0 — концентрация лиганда в растворе, применяемом на стадии тонирования, t — продолжительность тонирования.

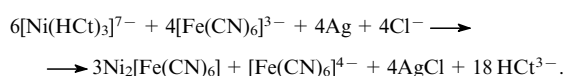
Теоретическое описание кинетики протекающих при этом процессов и процедура математической обработки экспериментальных зависимостей $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ для определения стехиометрических коэффициентов реакций комплексообразования и констант их скоростей представлены в работе¹⁰.

К настоящему моменту для построения несеребряных фотографических изображений на AgHal-фотоматериалах апробировано уже свыше 30 различных координационных соединений Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II) и Cu(II) с N,O-, N,S- и N,O,S-хелатными и макроциклическими лигандами.^{11–81} Повышенное внимание именно к хелатам указанных ионов металлов напрямую связано с такими факторами, как легкость их формирования в желатиновых слоях AgHal-фотоматериалов, весьма значительная интенсивность поглощения в видимой области спектра и достаточно высокая термодинамическая устойчивость.¹² В качестве возможных носителей металлохелатных несеребряных изображений наиболее часто упоминаются хелаты Ni(II),^{13–42} в меньшей степени — хелаты Cu(II)^{43–64} и в еще меньшей — Co(II) и Co(III),^{65–75} Fe(II) и Fe(III).^{76–81} В большинстве случаев процесс формирования металлохелатных фотографических изображений протекает весьма сложно и состав несеребряного изображения зависит от концентрационно-временного

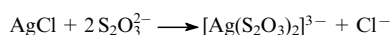
режима (т.е. от конкретных значений параметров c_F , c_L^0 и t).^{29, 30, 58, 74} Следует, однако, отметить, что в ряде случаев, например, в системах Ni(II)–8-меркаптохинолин (или его 5-замещенные),^{31, 39, 40} Ni(II)–*N,N'*-дифенилдитиооксамид,^{19, 29, 30} Fe(II)–изонитрозоацетон,⁷⁷ Fe(II)–8-меркаптохинолин⁷⁸ зарегистрировано формирование только одной комплексной формы с соотношением ион металла:лиганд, равным 1:2, 1:2, 1:2 и 1:3 соответственно.

Получению несеребряных изображений из хелатных и макроциклических координационных соединений Ni(II) предшествует стадия отбеливания серебряного изображения с осаждением $Ni_2[Fe(CN)_6]$. Во всех описанных в литературе случаях эта стадия проводится с использованием композиции следующего состава: 15.0 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + 88.0 г Na_3HCT (или K_3HCT) + 14.0 г $K_3[Fe(CN)_6]$ + H_2O (до 1 л) (HCT^{3-} — трианион лимонной кислоты $^-O_2CCH(OH)CH(CO_2^-)CO_2^-$).

Стадию отбеливания проводят обычно в течение 20–25 мин при 20–25°C. Гексацианоферрат никеля образуется по реакции

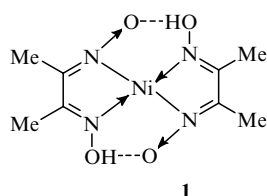


После «отбеливания» изображения



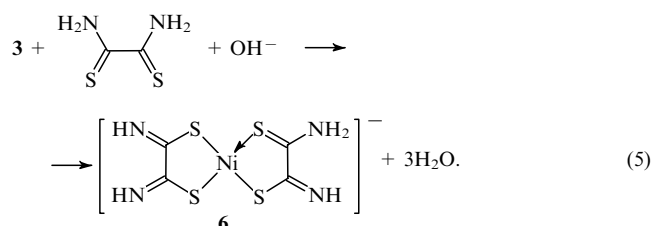
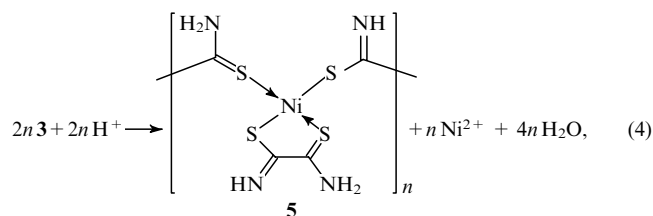
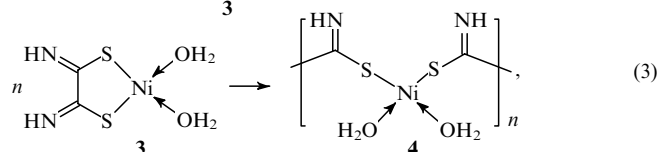
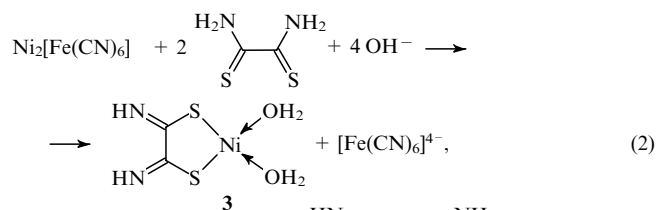
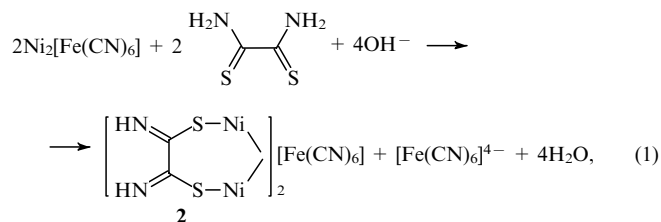
в фотослое остается только гексацианоферрат никеля, придающий ему слабую желто-зеленую окраску. Варьируя далее состав тонирующего раствора и режим тонирования, можно получить разнообразные никельсодержащие несеребряные фотографические изображения.^{11, 12}

Наиболее известным координационным соединением, которое может быть использовано для формирования несеребряного фотографического изображения на AgHal-светочувствительных материалах, является бис(диметилдиоксимат)никель(II).⁸²



Получение изображений с таким носителем описано в работах^{11, 12, 15, 16}. В них отмечалось, что предложенные выше зависимости оптической плотности $D' = f(\lg H)$, $D' = f(D^{Ag})$ и $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ имеют монотонный характер, лишены экстремумов и с ростом c_L^0 и t при фиксированном D^{Ag} (и, соответственно, c_F) стремятся к некоторому предельному значению. Получаемые несеребряные изображения, окрашенные в розовый или розово-красный цвета, представляют определенный практический интерес, поскольку при их рассматривании в зеленом свете (к которому, как хорошо известно, наиболее чувствителен глаз), имеет место значительный прирост оптических плотностей D по сравнению с оптическими плотностями первоначального серебряного изображения D^{Ag} .^{15, 16}

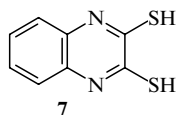
Подробно изучено формирование несеребряных изображений на основе хелатов Ni(II) с дитиооксамидом, что связано с имеющими здесь место весьма интересными цветовыми переходами и богатством возникающих координационных соединений.^{8, 11, 12, 14, 21, 22, 29, 30, 32–34} При взаимодействии гексацианоферрата никеля(II), образовавшегося в фотослое после реализации этапов 1 и 2, с растворами дитиооксамидов (рН 12.0) получают пять различных комплексов 2–6.^{8, 29, 30, 32–34}



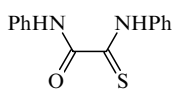
Соединения 2–5 нерастворимы в воде и придают фотографическому слою зеленовато-синюю с серым оттенком ($\lambda_{max} = 590–610$ нм), розово-фиолетовую ($\lambda_{max} = 580$ нм), фиолетовую ($\lambda_{max} = 570$ нм) и темно-синюю ($\lambda_{max} = 640$ нм) окраску соответственно, а соединение 6, будучи растворимым в воде, легко диффундирует из фотослоя в контактирующий с ним тонирующий раствор. Именно с образованием соединения 6 связано уникальное и с практической точки зрения очень ценное свойство: процесс формирования несеребряных изображений из хелатов никеля(II) с дитиооксамидом при достаточно больших концентрациях указанного органического реагента в тонирующем растворе ($8.0 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) не только не сопровождается приростом вуали по сравнению с таковой для первоначального серебряного изображения, а напротив, имеет место ее уменьшение. (Известно, что при концентрациях дитиооксамидов в тонирующем растворе $c_L^0 > 0.1$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ несеребряное изображение не образуется вовсе.²⁹) Это обстоятельство было использовано в свое время для повышения чувствительности прямых позитивных фотоматериалов.²⁶ В ранней работе¹⁴ отмечалось, что процесс формирования указанных изображений может быть с успехом применен для изготовления так называемых синих слайдов, которые в последнее время все чаще используются при демонстрации иллюстративных материалов на конференциях, симпозиумах и т.д. Процесс изготовления «синих слайдов» с носителями из хелатов никеля(II) с дитиооксамидом был детально изучен в работах^{21, 22, 29}. Отмечается, что этот процесс менее трудоемок, и, что особенно важно, гораздо менее критичен к

внешним условиям по сравнению с традиционной технологией изготовления «синих слайдов» на базе органических красителей, один из вариантов которой описан в работе⁸³. В этой связи заслуживает внимания то обстоятельство, что получаемые в нашем случае голубые или синие металлохелатные изображения имеют большую чистоту светлых линий и контрастность, чем описанные в работе⁸³. Любопытно, что ни один из процессов (1)–(3) в системе Ni(II)–дитиооксамид при комплексообразовании в растворе до сих пор не зарегистрирован.^{32,33}

Принимая во внимание совокупность процессов образования соединений 2–6, нетрудно объяснить своеобразный ход зависимостей оптических плотностей несеребряного изображения от времени на третьем этапе: при $c_L^0 > 8.0 \cdot 10^{-1}$ моль $\cdot$ л⁻¹ значения D' с ростом t вначале растут, достигая некоторого максимального значения, а затем падают.^{11,12,29,30} Согласно уравнению (4) в кислой среде возможен переход 4 → 5 с изменением колера фото-слоя с фиолетового на темно-синий, с которым, собственно, и связан завершающий этап технологического процесса изготовления «синих слайдов».^{14,26,29,30} Аналогичный ход зависимостей $D' = f(D^{Ag})$ и $D' = f(c_F, c_L^0, t)$ отмечен и для процессов формирования несеребряных фотографических изображений с носителями из хелатов никеля(II) с хиноксалин-2,3-дитиолом (7) и *N,N'*-дифенилтиооксамидом (8).^{19,28,35}

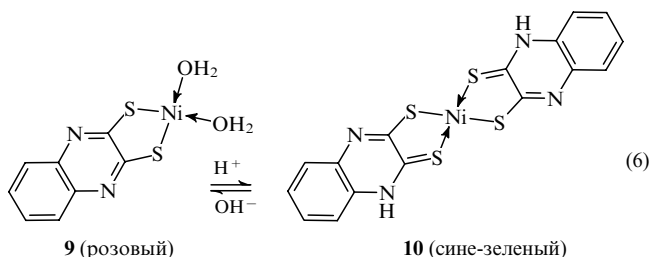


7



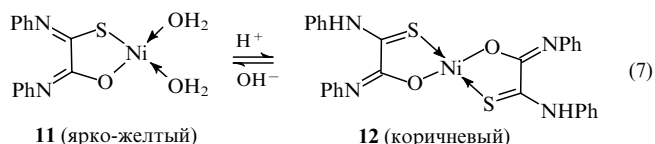
8

где, кстати, также наблюдается переход от хелатов с полной депротонизацией лигандов к хелатам с частичной депротонизацией последних, что сопровождается резким изменением окраски металлохелатного фотографического изображения (с розовой на сине-зеленую — в случае хиноксалин-2,3-дитиола и с ярко-желтой на коричневую — в случае *N,N'*-дифенилтиооксамида).^{29,35,37} Примечательно, что в отличие от процесса формирования темно-синего несеребряного изображения из хелата Ni(II) с дитиооксамидом (переход 4 → 5), аналогичные процессы формирования сине-зеленого и коричневого изображений с хиноксалин-2,3-дитиолом и *N,N'*-дифенилтиооксамидом обратимы и при обработке их щелочными растворами с pH > 9.0 их первоначальная окраска (розовая и ярко-желтая соответственно) немедленно восстанавливается.^{35–37} при этом отмечается весьма значительное (на 50–55%) снижение оптических плотностей как розового, так и ярко-желтого металлохелатных изображений. Если комплекс 5 является координационным полимером, то комплексы Ni(II) с хиноксалин-2,3-дитиолом и *N,N'*-дифенилтиооксамидом — координационными мономерами, поскольку имеющиеся в молекулах хиноксалин-2,3-дитиола и *N,N'*-дифенилтиооксамида стерические препятствия не позволяют образоваться полимерным соединениям. В этой связи процессы формирования металлохелатных изображений в случае хиноксалин-2,3-дитиола и *N,N'*-дифенилтиооксамида могут быть описаны реакциями (6) и (7)



9 (розовый)

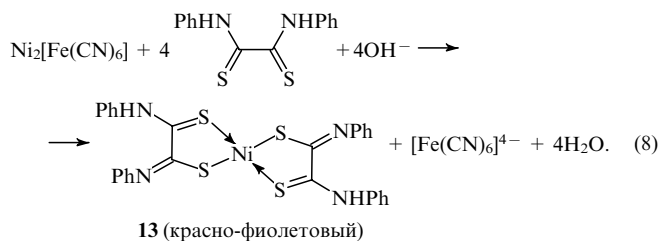
10 (сине-зеленый)



11 (ярко-желтый)

12 (коричневый)

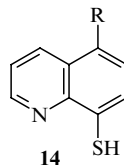
При формировании несеребряных металлохелатных изображений из координационных соединений Ni(II) с близким дитиооксамиду и *N,N'*-дифенилтиооксамиду лигандом — *N,N'*-дифенилдитиооксамидом PhNHC(S)C(S)NPh — реакции (1)–(7) не идут; в данном случае процесс описывается уравнением (8).³⁵



13 (красно-фиолетовый)

Причину такого различия следует искать как во влиянии диффузионных факторов, так и в плохих протондонорных свойствах и плохой растворимости *N,N'*-дифенилдитиооксамида по сравнению с дитиооксамидом и *N,N'*-дифенилтиооксамидом.

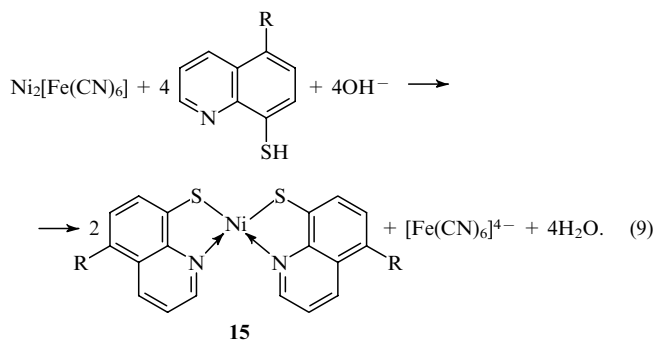
В работах^{23,24,32,38–40} описана технология получения несеребряных фотографических изображений из хелатов Ni(II) с 8-меркаптохинолином и рядом его 5-замещенных общей формулы 14.



14

R = H, SH, SMe, Cl, Br.

В этом случае процесс формирования несеребряного изображения происходит в соответствии с уравнением (9).



15

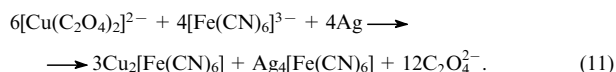
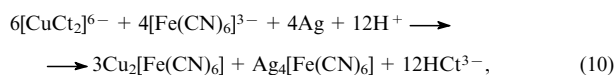
Цвет получаемых при этом изображений варьирует от розово-красного до темно-коричневого. Для комплексов Ni(II) с незамещенным 8-меркаптохинолином характерен очень резкий наклон кривых $D' = f(D^{Ag})$ в диапазоне малых значений оптических плотностей первоначального серебряного изображения. Это обстоятельство предложено использовать для усиления очень слабых фотографических изображений на радиографических материалах.^{31,39} Весьма значительное увеличение D' по сравнению с D^{Ag} было отмечено также для несеребряных металлохелатных изображений на базе соединений Ni(II) с 5-хлор-8-меркаптохинолином.^{38,40}

Представляют также интерес несеребряные изображения хелатов меди(II) с N,O-, N,S-, N,O,S- и S,S-донорными

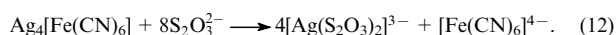
лигандами. Их поглощение в видимой зоне спектра в большинстве случаев превышает поглощение аналогичных хелатов Ni(II). Формально это обстоятельство делает координационные соединения Cu(II) более предпочтительными для формирования несеребряных металлохелатных фотографических изображений по сравнению с таковыми для Ni(II). По-видимому, этим объясняется более широкий ассортимент хелатных комплексов меди(II) по сравнению с комплексами никеля(II).¹²

Процессу формирования медьхелатных изображений также предшествуют стадии отбеливания и фиксирования первоначального серебряного изображения. При этом отбеливание осуществляется либо в растворе состава 7 г CuSO₄·5H₂O + 90 г Na₃HCT (или K₃HCT) + 6 г K₃Fe(CN)₆ + H₂O (до 1 л) (см. работу⁵³), либо в растворе состава 7 г CuSO₄·5H₂O + 50 г K₂C₂O₄ + 4 г K₂CO₃ + 4 г K₃Fe(CN)₆ + H₂O (до 1 л) (см. работу⁶²).

В обоих случаях процесс отбеливания проводят при 20–25°C в течение 20 мин. Процессы формирования несеребряного изображения описываются уравнениями (10) и (11).

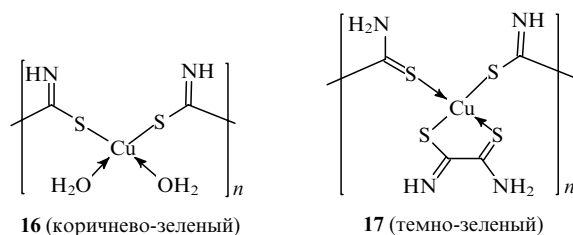


С целью фиксирования «отбеленного» изображения здесь, как и в случае Ni₂[Fe(CN)₆], применяют обработку изображения в водном растворе Na₂S₂O₃ в течение 3–5 мин; протекающий при этом процесс описывается уравнением (12).

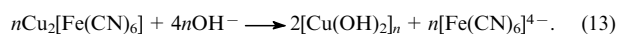


После отбеливания и фиксирования в фотослое остается гексацианоферрат меди(II), придающий фотографическому изображению красную или красно-коричневую окраску. Оптические плотности такого интермедиатного несеребряного изображения довольно высоки и при наблюдении его за синим светофильтром даже превосходят плотности первоначального серебряного изображения.^{11, 12} Имеются сведения, что отбеливание «медногексацианоферратоксалатным» отбеливателем обеспечивает более высокие оптические плотности интермедиатного металлгексацианоферратного изображения, нежели отбеливание «медногексацианоферратцитратным» отбеливателем.⁸⁴ Причина этого различия пока не выяснена, но, несомненно, она никак не связана с различием в кроющей способности слагающего это изображение Cu₂[Fe(CN)₆], поскольку в дальнейшем при тонировании в одинаковых условиях плотности получаемых металлохелатных несеребряных изображений оказываются различными. Можно полагать, что в случае «медногексацианоферратцитратного» отбеливателя имеет место незначительное растворение образующегося в ходе отбеливания Cu₂[Fe(CN)₆], тогда как в случае «медногексацианоферратоксалатного» оно либо отсутствует вовсе, либо выражено в значительно меньшей степени, поскольку цитрат-анион образует с Cu(II) более прочные координационные соединения, нежели оксалат.⁸⁵

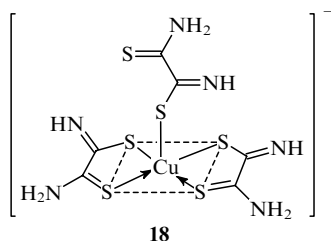
Наиболее изученным является процесс формирования несеребряных изображений из координационных соединений Cu(II) с дитиооксамидом.^{44, 53, 60, 61} Согласно данным^{44, 53, 60, 61}, при контакте фотослоя, содержащего Cu₂[Fe(CN)₆], со щелочным (pH ≈ 12) раствором дитиооксамида образуются нерастворимые в воде координационные полимеры



аналогичные в структурном отношении полимерам 4 и 5, и полимерный гидроксид меди(II). Последнее соединение возникает в результате щелочной деструкции Cu₂[Fe(CN)₆]

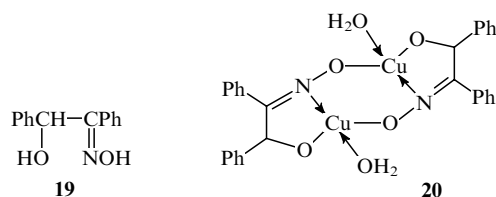


Следует отметить, что гидроксид меди накапливается в заметных количествах в желатиновом слое обрабатываемого фотоматериала только при весьма низких (< 10⁻⁵ моль·л⁻¹) концентрациях дитиооксамида в тонирующем растворе, контактирующем с этим материалом.⁶¹ Оптические плотности D' несеребряных изображений на основе Cu(II) с дитиооксамидом значительно выше оптических плотностей изображений на основе хелатов Ni(II) (ср. данные работ^{29, 30} и работы⁵³). Однако изображение на основе хелатов Cu(II) с дитиооксамидом также легко разрушается при достаточно высоких концентрациях лиганда в тонирующем растворе (~ 1.5 · 10⁻² моль·л⁻¹), как и изображение на основе хелатов Ni(II), вследствие образования растворимого комплекса 18 состава 1:3, которому приписана структура



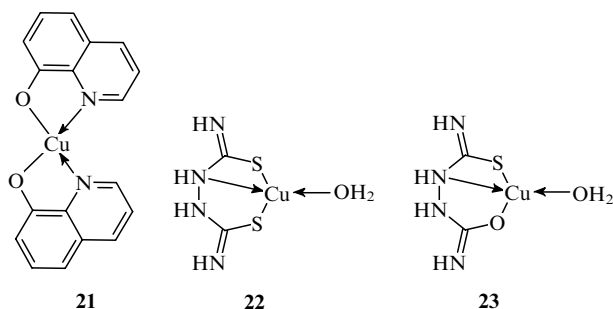
Это обстоятельство должно привести к появлению максимумов на кривых D' = f(c_F, c_L⁰, t).^{60, 61} Различие между ходом кинетических кривых в системах Ni(II)–дитиооксамид и Cu(II)–дитиооксамид состоит лишь в том, что деструкция металлохелатного изображения Cu(II) начинается при более высоких концентрациях лиганда в тонирующем растворе, нежели деструкция хелата Ni(II)–дитиооксамида.

Комплексы аналогичного состава и строения образуются и в процессе формирования несеребряных изображений из хелатов меди(II) с хиноксалин-2,3-дитиолом.^{45, 60} Согласно данным⁶⁰ димерные хелаты Cu(II) с указанным лигандом имеют состав 2:2 и 2:4 (в зависимости от степени депротонирования лиганда). В литературе были описаны также несеребряные изображения на основе хелатов меди(II) с α-бензоиноксимом (19), отличающиеся очень высокой разрешающей способностью, не уступающей таковой для первоначального серебряного изображения.^{46, 86} Судя по всему, в этом случае в фотослое формируется димерный хелат 20 ярко-зеленого цвета.



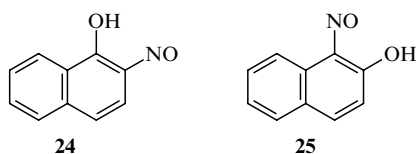
Описаны также комплексы Cu(II) с 8-оксихинолином желто-зеленого цвета (21),⁴⁸ 8-меркаптохинолином, бис(тио-

карбамоил)гидразином черного цвета (**22**) и 1-карбамоил-2-тиокарбамоилгидразином (**23**) черно-коричневого цвета.^{50, 60, 62}

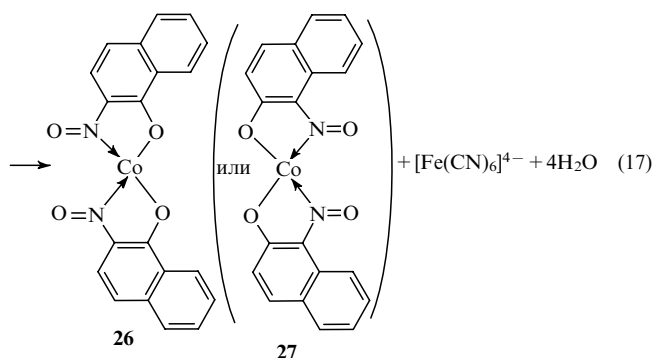
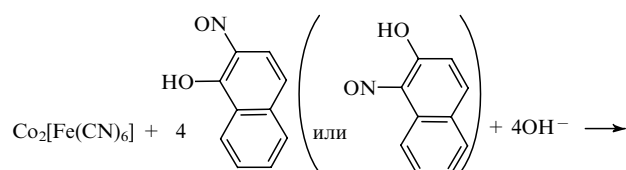
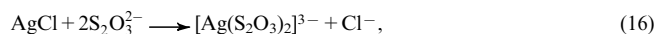
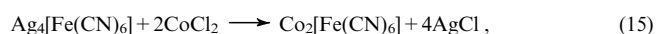


В двух последних случаях получают несеребряные фотографические изображения, колер и оптические характеристики которых весьма близки к таковым для первоначального серебряного изображения. Несколько работ было посвящено исследованию несеребряных изображений на основе хелатов Cu(II) с различными 3-бензоилтиомочевинами $RHN-C(S)-NH-C(O)Ph$, где R — арильный радикал с объемными заместителями.^{55–59} В большинстве случаев фотографические изображения бывают окрашены в «теплые» тона, оттенки которых определяются как природой хелатообразующего агента, так и концентрационно-временным режимом стадии тонирования.^{7, 8, 60}

К настоящему моменту известны только два координационных соединения Co(II), используемые в качестве носителей несеребряных фотографических изображений, а именно, хелаты с 2-нитрозо-1-нафтолом (**24**)^{65, 71, 73} и изомерным ему 1-нитрозо-2-нафтолом (**25**).⁷³

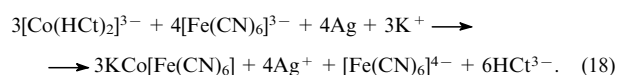


Согласно данным работ^{65, 71, 73}, формирование таких изображений осуществляется в четыре этапа: отбеливание (4%-ный водный раствор $K_3Fe(CN)_6$, 10–12 мин, 20–25°C); промежуточное тонирование (5%-ный водный раствор $CoCl_2$, 10 мин, 20°C); фиксирование (25%-ный водный раствор $Na_2S_2O_3$, 3–5 мин, 20–25°C); получение несеребряного изображения (1–10 мин, 20°C). Первые три этапа соответствуют получению интермедиатного изображения. Протекающие при этом процессы описываются уравнениями (14)–(17) соответственно



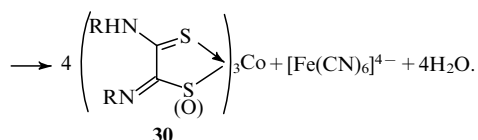
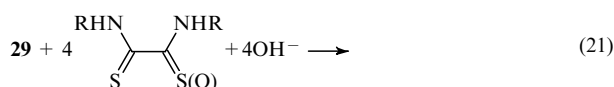
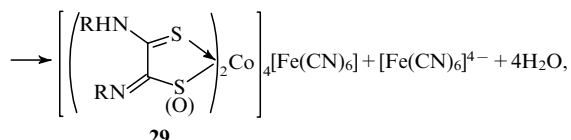
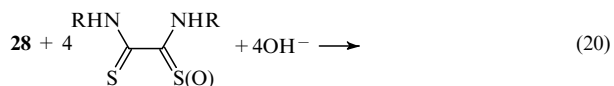
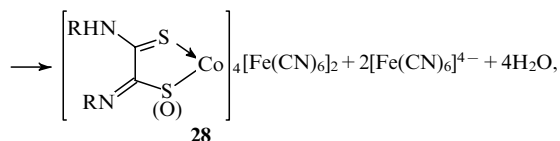
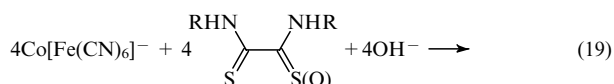
Интермедиатное изображение из $Co_2[Fe(CN)_6]$ имеет светло-зеленую окраску, тогда как хелатные изображения **26** и **27** — темно-красную и кирпично-красную окраску соответственно^{65, 71, 73} с весьма высокими оптическими плотностями в зеленом и синем свете. С ростом продолжительности четвертого этапа (тонирования), равно как и с ростом концентраций обоих изомерных нитрознафтолов в тонирующем растворе плотности D' монотонно нарастают, стремясь к некоторым предельным значениям.⁷³

Несмотря на то, что Co(III) образует гораздо большее число координационных соединений с хелатными и макроциклическими N,O-, N,S- и N,O,S-донорными лигандами, по сравнению с Co(II), в качестве носителей фотографических несеребряных изображений были использованы лишь очень немногие из них.^{66–70, 72, 74} Синтез несеребряных изображений на основе хелатов Co(III) из стартовых серебряных может быть осуществлен в три этапа. Первые два отвечают образованию в фотослое интермедиатного изображения из гексацианоферрата кобальта(III), а третий — целевого металлохелатного. Отбеливание осуществляют в течение 20–25 мин при 20–25°C в растворе 10 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ + 50 г Na_3H_2Ct (или K_3H_2Ct) + 4 г H_4Ct + 4 г $K_3Fe(CN)_6$ + 0.2 г L-метионина + H_2O (до 1 л). Фиксирование проводят в 25%-ном растворе $Na_2S_2O_3$ при 20–25°C в течение 3–5 мин. Согласно данным^{66, 70, 74} протекающие при этом процессы могут быть описаны уравнениями (18) и (16) соответственно



Оптические плотности получаемого при этом интермедиатного несеребряного изображения при измерении за синим, зеленым и желтым светофильтрами значительно превосходят плотности первоначального серебряного изображения.⁸⁴ Интересно отметить, что зависимости $D' = f(D^{Ag})$ таких изображений на негативных фототехнических пленках имеют отчетливо выраженный максимум,^{84, 87} тогда как на радиографических пленках подобный максимум отсутствует. Это различие было связано⁸⁷ с различной степенью задубленности фотослоев указанных материалов.

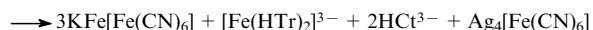
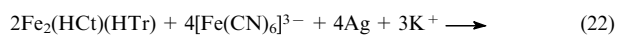
Наиболее детально процессы формирования несеребряных изображений из хелатов Co(III) были проанализированы в работе⁷⁴, в которой, в частности, отмечался весьма сложный ход зависимостей $D' = f(D^{Ag})$ при формировании изображений с носителями из хелатов Co(III) с такими лигандами, как дитиооксамид, N,N'-дифенилдитиооксамид и N,N'-дифенилтиооксамид. Согласно мнению автора,⁷⁴ такой ход кривых может быть достаточно адекватно интерпретирован с использованием концепции ступенчатого комплексообразования в соответствии с уравнениями (19)–(21).



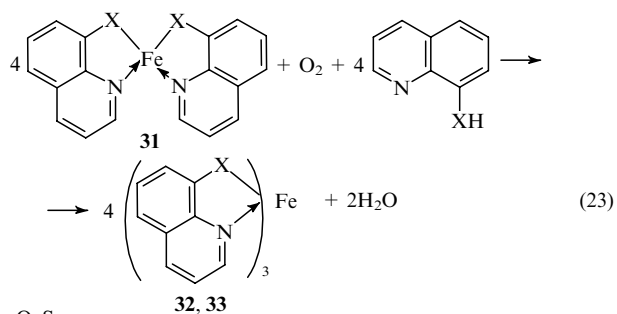
Следует отметить, что при формировании несеребряных изображений из хелатов Co(III) с дитиооксамидом, в отличие от хелатов Ni(II) и Cu(II), наблюдается зависимость характера кривых $D' = f(\lg H)$ и $D' = f(D^{\text{Ag}})$ от типа фотоматериала, на котором было сформировано первоначальное серебряное изображение. Так, в случае радиографических или прямых позитивных пленок эти кривые имеют один максимум,^{66,74} а в случае негативных фототехнических — два максимума,^{66,70} первый из них соответствует максимуму, который наблюдается на этих фотоматериалах для интермедиатных кобальт(III)гексацианоферратных изображений, второй же расположен в области более низких значений $D^{\text{Ag}}(\lg H)$. Еще более любопытно то, что второй максимум наблюдается только при измерениях за синим светофильтром.⁶⁶ Характерно также то, что сразу же по достижении второго максимума происходит резкая смена окраски изображения с янтарно-желтой на кирпично-красную, что непосредственно связано с процессами (20) и (21).^{66,70,74} Подобный ход зависимостей $D' = f(D^{\text{Ag}})$ является совершенно уникальным и не имеет каких-либо аналогов среди других процессов формирования несеребряных фотографических изображений. Особо следует подчеркнуть, что рассматриваемые несеребряные изображения обладают очень высоким поглощением в видимой зоне спектра, благодаря чему при их формировании фотографическая чувствительность обрабатываемого AgHal-материала может возрасти по сравнению с таковой для первоначального серебряного изображения в 30–50 раз и даже более,^{72,74} что имеет несомненный практический интерес. В работе⁶⁹ описаны несеребряные фотографические изображения на основе хелатов Co(III) с 8-меркаптохинолином, которые как и изображения на основе хелатов Co(III) с дитиооксамидом и его аналогами, окрашены в темно-коричневый цвет; однако эти изображения до сих пор не изучены.

В качестве «рабочего материала» для несеребряных изображений на основе координационных соединений 3d-элементов наибольший интерес должны представлять хелаты Fe(II) или Fe(III), поскольку железо и его соединения являются наиболее дешевыми и доступными. К сожалению, большинство комплексов Fe(II) и Fe(III) малоприспособно для построения несеребряных фотографических изображений

вследствие слабого поглощения в видимой зоне спектра и заметной растворимости в воде. Поэтому перечень координационных соединений железа, использованных в качестве носителей несеребряных изображений, крайне ограничен. В литературе описаны лишь изображения на основе хелатов Fe(II) с 8-оксихинолином^{76,79,81} и изонитрозоацетоном;⁷⁷ соотношение «ион железа(II): однократно депротонированная форма лиганда» равно 1:20 и Fe(III) с 8-меркаптохинолином (соотношение 1:3).⁷⁸ Такие изображения получают в три стадии: 1) отбеливание в растворе состава 5 г $\text{NH}_4\text{FeCl}_3 + 2.0$ г H_4Tr (H_4Tr — винная кислота) + 4.5 г $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2.5$ г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (до 1 л) (см. работу⁷⁸) или в растворе состава 5 г $\text{NH}_4\text{FeCl}_3 + 1.8$ г $\text{H}_4\text{Tr} + 4.0$ г $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1$ г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (до 1 л) (см. работу⁷⁷); 2) фиксирование в 25%-ном водном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 3) трансформирование возникающего на стадии отбеливания интермедиатного изображения в металлохелатное. Интермедиатное изображение окрашено в голубой или синий цвет и имеет весьма значительные оптические плотности при красном свете.⁸⁹ Оно вполне могло бы иметь самостоятельное практическое значение, если бы не его малая стойкость к фотодеструкции под воздействием УФ- и видимого излучения, а также под воздействием щелочных агентов. Процесс получения такого изображения может быть описан посредством уравнений (22) и (12).



Наиболее перспективным лигандом для построения фотографических железохелатных изображений является 8-оксихинолин, образующий с Fe(II) соединение **31** черно-коричневого цвета, которое придает желатиновому слою фотоматериала окраску, весьма близкую к колеру первоначального серебряного изображения, но с более высокими оптическими плотностями.⁷⁹ В процессе формирования несеребряных изображений с таким носителем параллельно (в незначительном количестве) образуется соединение **32**.^{76,79}



При формировании несеребряных изображений из хелатов Fe(II) с изонитрозоацетоном (окрашенных в синий цвет) подобной реакции не зафиксировано.⁷⁷ Однако в формировании несеребряных изображений из хелатов железа с 8-меркаптохинолином (оранжевого цвета) окислительно-восстановительная реакция (23) является решающей. Согласно данным⁷⁸, слои содержат исключительно трис(8-меркаптохинолинато)железо(III) (**33**), тогда как бис(8-меркаптохинолинато)железо(II) в сколько-нибудь заметных количествах в фотослое обнаружено не было.

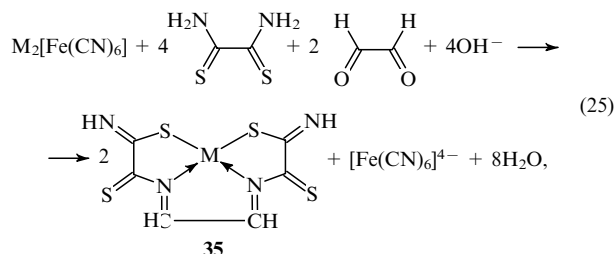
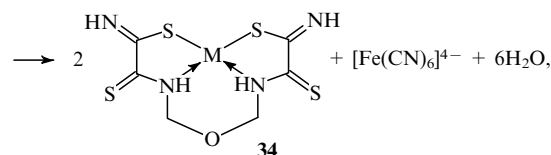
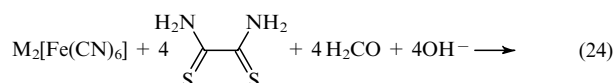
Подводя итоги, следует отметить, что конкретный результат трансформации серебряного изображения в металлохелатное несеребряное — усиление или же ослабление по сравнению с первоначальным серебряным — существенно зависит не только от природы слагающего это изображение хелата и концентрационно-временного режима процессов тонирования, но также и от типа фотоматериала. Замечено, что на фотослоях радиографических AgHal-материалов

обычно регистрируется усиление изображения, тогда как на фотослоях негативных фототехнических и прямых позитивных пленок — напротив, его ослабление.^{13–20, 43–51, 65–67} Это обстоятельство связывается с более высокой «кроющей способностью» (отношение оптической плотности изображения к концентрации содержащегося в нем носителя) серебра в изображениях на двух последних типах фотоматериалов, вследствие чего одной и той же оптической плотности в случае фототехнических и прямых позитивных пленок отвечают более низкие концентрации серебра в первоначальном изображении по сравнению с таковой в случае радиографических пленок, и, как следствие, меньшие количества гексацианоферрата(II) соответствующего металла, осаждающегося вместе с соединениями Ag(I) в ходе отбеливания.

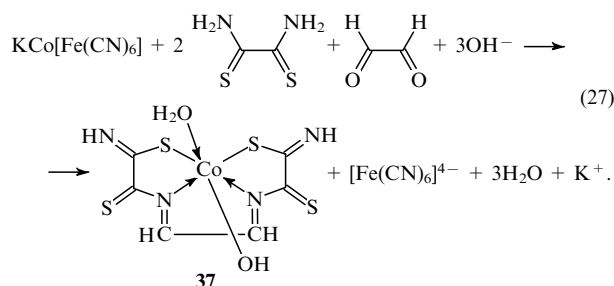
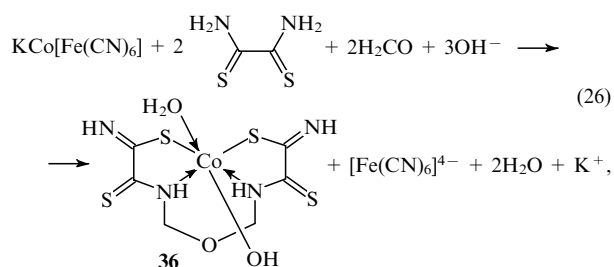
Следует отметить, что в ряде случаев несеребряные изображения на AgHal-фотоматериалах могут быть получены коротким путем: для этого вначале экспонированный фотоматериал проявляют, а затем его без фиксирования (стадия фиксирования использовалась в работах^{11–81}) сразу же обрабатывают по описанной выше процедуре преобразования серебряного изображения в металлохелатное несеребряное. При этом, помимо сокращения общей продолжительности обработки, удается сделать более быстрым и полным процесс отбеливания серебра, образовавшегося в фотослое после стадии проявления. Однако на такую возможность указывается лишь в публикациях патентного характера.^{88–92}

В работе⁸⁶ были измерены некоторые структурометрические характеристики металлохелатных несеребряных изображений, и, в частности, их разрешающая способность. Эти измерения показали, что в большинстве случаев данные параметры весьма мало отличаются от аналогичных показателей для первоначального серебряного изображения. Это свидетельствует о возможности использования таких изображений даже для дефектоскопических целей, в частности, в медицинской радиографии. Данные о разрешающей способности несеребряных изображений на основе хелатов Cu(II) с α -бензоинноксимом⁸⁶ дают основания надеяться, что входящие в их состав носители могут быть рекомендованы для построения изображений на голографических материалах, где, как известно, предъявляются наиболее жесткие требования к разрешающей способности фотоматериалов.¹ Характерно, что падение разрешающей способности несеребряных металлохелатных изображений по сравнению с таковой для первоначального серебряного отмечается преимущественно в тех случаях, когда в ходе комплексообразования происходит частичная деструкция слагающего изображение хелата вследствие его депротонирования или вследствие присоединения дополнительных молекул лиганда, сопровождаемого формированием растворимых комплексов.⁸⁶

В последнее время в литературе появились сведения о возможности получения несеребряных фотографических изображений, состоящих из координационных соединений *d*-элементов с макроциклическими лигандами в процессе так называемого мягкого темплатного синтеза в металлгексацианоферратных желатин-иммобилизованных матричных системах.^{41, 42, 63, 64, 93–95} Носителями таких несеребряных изображений являются координационные соединения Co(III), Ni(II) и Cu(II) с 2,8-дитио-3,7-диаза-5-оксанонандитиоамидом-1,9 и 2,7-дитио-3,6-диазаокта-3,5-диендитиоамидом-1,8 (комплексы **34–37**), возникающие при контакте фотослоев, содержащих гексацианоферраты Co, Ni и Cu, с тонирующими растворами дитиооксамид–формальдегид или дитиооксамид–глиоксаль. Согласно данным^{41, 42, 63, 64, 93–95}, в этом случае реализуются процессы (24)–(27)



M = Ni, Cu;



Получение на AgHal-фотоматериалах несеребряных изображений с подобными носителями позволяет добиться значительного повышения фотографической чувствительности (почти на два порядка) по сравнению с таковой для первоначального серебряного изображения.^{64, 93–95} Судя по данным^{41, 42, 63, 64, 93–95}, использование реакций темплатного синтеза открывает новые возможности для синтеза металлохелатных несеребряных изображений, и здесь явно необходимы широкомасштабные исследования.

Существуют указания на возможность получения полихромных металлохелатных несеребряных изображений, в которых в качестве желтой, пурпурной и голубой компонент выступают уже упоминавшиеся выше координационные соединения Ni(II) с *N,N'*-дифенилтиооксамидом, диметилглиоксимом и дитиооксамидом, хотя, к сожалению, такая возможность пока осталась нереализованной на практике.⁹⁶

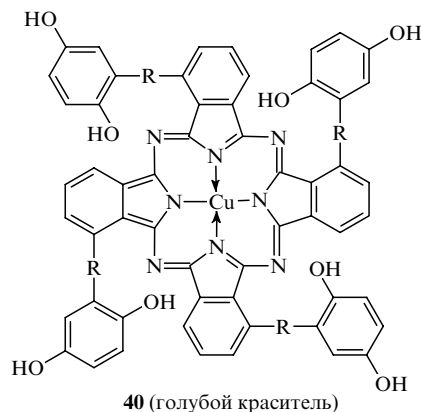
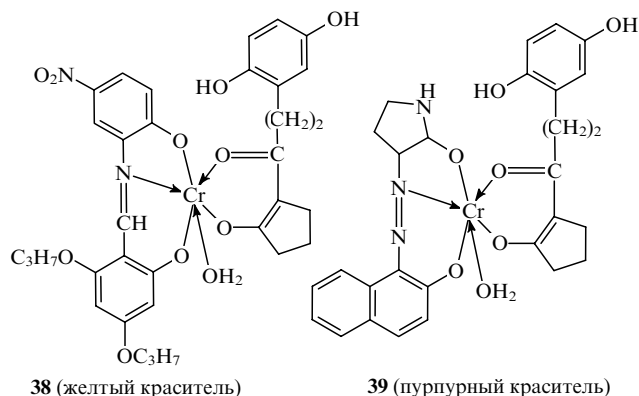
III. Металлохелаты и металломакроциклы в цветном фотопроцессе с диффузионным переносом изображения

В рассмотренных в гл. II фотографических процессах несеребряные фотографические изображения с носителями из металлохелатов возникали в фотографическом слое исходного AgHal-фотоматериала в результате трансформации первоначально сформированного на нем серебряного изображения в целевое несеребряное посредством серии специфических химических реакций. При этом отдельные этапы

процесса преобразования серебряного изображения в несеребряное разделены как в пространстве, так и во времени. Однако можно представить себе AgHal-фотографическую систему, в которой эти металлохелаты или же их производные уже присутствуют изначально в «чистом виде», при этом процесс формирования несеребряного изображения реализуется в одну стадию. Такой вариант одноступенчатого AgHal-фотопроцесса, где одновременно происходят экспонирование и химико-фотографическая обработка, был предложен в 1947 г. американским изобретателем Э.Лэндом.⁹⁷ В предложенном им процессе светочувствительный слой экспонированного фотоматериала сразу же входил в контакт с фотобумагой, содержащей специальный лаковый слой. В ходе химико-фотографической обработки частички металлохелатного красителя, создающего на фотоматериале негативное изображение, оставались на экспонированных участках, тогда как частицы красителя, находившиеся на неэкспонированных местах фотоматериала, диффундировали в приемный слой фотоматериала на непрозрачной подложке (обычно фотобумаги), где и создавалось позитивное окрашенное изображение.

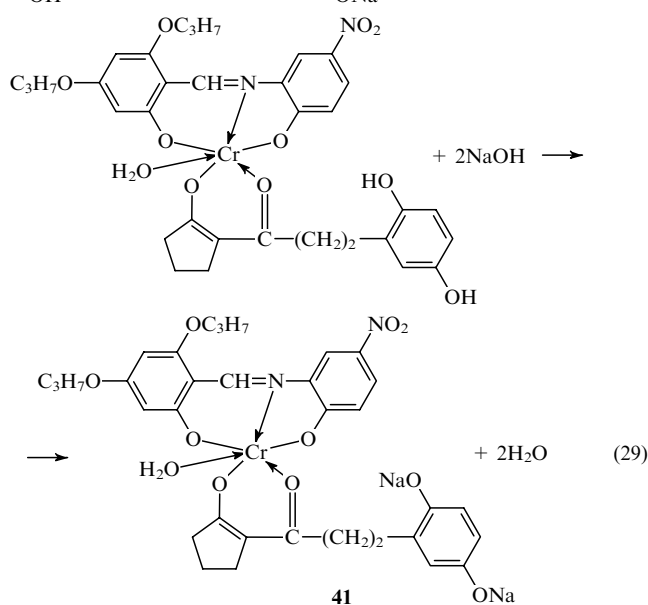
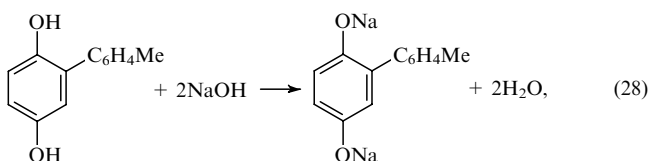
В фотопроцессе с диффузионным переносом изображения обычно используются фотоматериалы, состоящие из трех слоев, каждый из которых разделен в свою очередь на два подслоя: верхний светочувствительный, содержащий AgHal и избирательно реагирующий на красный, зеленый или синий свет, и нижний с интенсивно окрашенным металлохелатом, цвет которого является «дополнительным» к цвету зональной чувствительности верхнего подслоя (а именно, голубой, пурпурный и желтый). Несеребряное изображение складывается из смеси указанных выше красителей, количественное соотношение между которыми в итоговом изображении зависит прежде всего от уровня экспозиции и спектрального состава экспонирующего излучения, поэтому изображение практически всегда оказывается полихромным. Чаще всего носители этих изображений представляют собой не что иное, как интенсивно окрашенные координационные соединения 3d-элементов с N-, N,O- или N,S-содержащими хелатными или макроциклическими лигандами.^{98–137} Такой AgHal-фотопроцесс получил название цветного диффузионного фотопроцесса; ему посвящены обзорные статьи^{106, 110, 138–140}.

В настоящее время наиболее популярен AgHal-фотопроцесс, где пурпурный и желтый красящие компоненты представлены координационными соединениями Cr(III) с азометиновыми или азокрасителями, а голубой — хелатом Cu(II) с макроциклическим фталоцианином, образующимся в ходе темплатного синтеза.^{98–109} Так, в работе¹⁰¹ были использованы хелаты **38–40**. Широкой известностью пользуется фотоматериал с диффузионным переносом фотографического изображения SX-70 фирмы Polaroid (США), в котором в качестве цветных компонентов применяют красители указанного выше или близкого к нему состава.¹⁰⁵ Судя по всему, комбинация хелатных комплексов **38–40** вообще является одной из наиболее удачных.

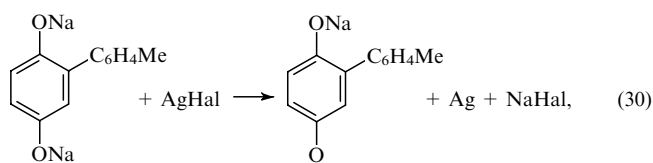


В качестве агентов для построения несеребряных металлохелатных изображений предлагались и другие координационные соединения хрома(III), но, насколько нам известно, сколько-нибудь заметного практического распространения они так и не получили.

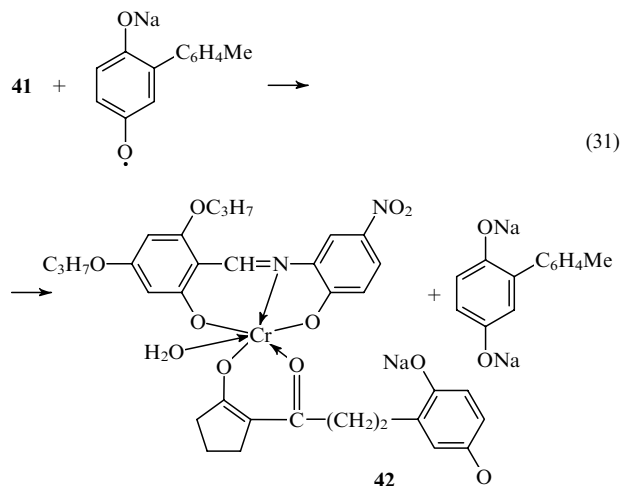
Процессы формирования несеребряных изображений в цветном диффузионном фотопроцессе детально описаны в работах^{106, 110}. Для химико-фотографической обработки фотоматериалов с диффузионным переносом фотографического изображения используют композиции, обязательным элементом и действующим началом которых является NaOH, KOH или другой щелочной агент. Диффундируя в ходе фотографической обработки в светочувствительный слой, щелочной агент ионизирует находящиеся в фотослое проявляющее вещество (обычно это метилфенилгидрохинон, выполняющий здесь ту же самую функцию, что и в стандартном AgHal-фотопроцессе) и красящие компоненты. Ниже приведен пример ионизации желтого красителя.



На экспонированных участках метилфенилгидрохинонат натрия(или калия) восстанавливает AgHal (уравнение (30)), переходя при этом в соответствующий ион-радикал:



который далее, отбирая электрон у ионизированной формы красителя, трансформирует ее в семихинонную форму. Ниже приведена схема образования семихинонов для желтого красителя.



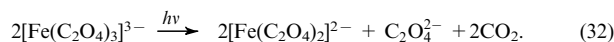
Семихиноны довольно легко переходят в нерастворимые красители, неспособные к диффузии и не вступающие в контакт с приемным слоем. На неэкспонированных участках фотоматериала, где семихиноны не образуются, растворимые формы красящих компонентов (ионизированные формы) проникают в приемный слой и входят в контакт с фотобумагой, переходя при этом обратно в нерастворимые формы. В результате на фотобумаге формируется несеребряное металлохелатное изображение.

Помимо координационных соединений **38–40** возможно, конечно, использование и других представителей данного класса комплексов. Так, предлагалось применять комплексы Co(II) и Ni(II) с фталоцианинами¹¹⁹ и хелаты ряда *d*-элементов с β-кетоацетидами¹²⁰ обладающие очень высокой стойкостью к действию излучения и агрессивных агентов окружающей среды. В ряде работ последних лет рассматривалась возможность использования в цветном диффузионном фотопроцессе координационных соединений Ni(II),^{121–125, 131, 133, 135} Co(III),¹²⁸ а также ионов металлов платиновой группы, в частности Rh(III)¹²⁹ и Pd(II).^{123, 125, 131, 137} Судя по всему, для реализации цветного фотопроцесса с диффузионным переносом изображения пригодны очень большое число координационных соединений с громоздко-структурными N,N-, N,O- и N,S-хелатными и особенно макроциклическими лигандами с высокими коэффициентами экстинкции в видимой области спектра,^{129, 131} а применение соединений **38–40** связано прежде всего с их доступностью и низкой стоимостью.^{110, 138, 139}

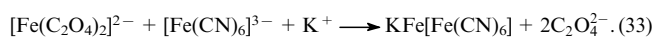
IV. Хелатные и макроциклические комплексы в качестве «действующего начала» несеребряных фотографических систем

Еще за несколько десятилетий до появления на свет галоген-серебряного фотографического процесса, а именно в 1831 г., Деберейнер обнаружил, что трис(оксалато)феррат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ обладает весьма высокой чувствительностью к ультрафиолетовому и синему излучению. Наблюдение Деберейнера долго не привлекало к себе внимания исследователей даже несмотря на то, что в 1842 г. Дж.Гершель создал на его

базе принципиально новый для того времени метод регистрации информации — так называемую цианотипию. Суть его сводилась к тому, что на участках бумаги, пропитанных раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и подвергшихся освещению квантами ультрафиолетового или видимого (синяя зона) диапазона электромагнитного излучения, имел место фотолитический редокс-процесс

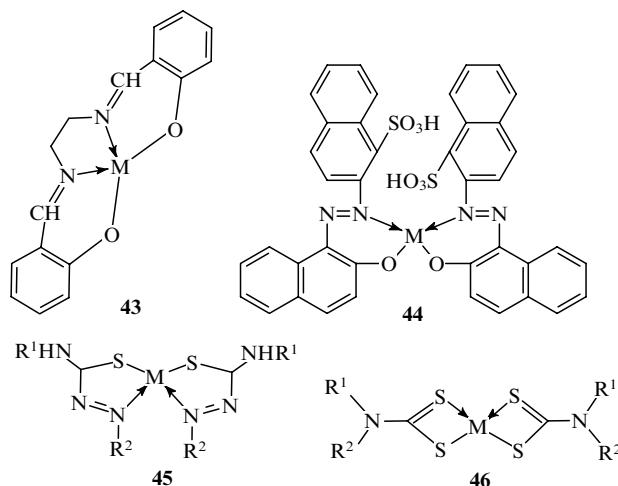


«Рабочим материалом» для построения видимого изображения здесь служил гексацианоферрат $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, который формировался на экспонированных участках при обработке фотоматериала водным раствором гексацианоферрата калия согласно схеме (33)

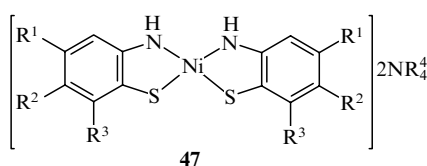


Места, не подвергшиеся экспонированию, после обработки экспонированного фотоматериала раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ оставались неизменными. В результате получалось синее изображение на белом фоне. Этот процесс применялся на практике (в основном для выполнения копировальных работ) вплоть до 1960-х годов; в настоящее время он вытеснен гораздо более совершенными методами (прежде всего ксерокопированием) и потому имеет лишь исторический интерес. Однако вопрос о поисках систем, не уступающих по своей чувствительности к видимому излучению галогенидам серебра, остается актуальным.¹ В этой связи внимание исследователей привлекают координационные соединения *d*-элементов с хелатными и макроциклическими лигандами; не исключено, что в будущем фотоматериалы на их основе окажутся способными составить серьезную конкуренцию AgHal-светочувствительным системам.^{141–145}

В качестве агентов, пригодных для регистрации УФ- и видимого излучений, предлагались координационные соединения с N,O- и N,S-лигандами, в частности, с азометинами (**43**) и азокрасителями (**44**),^{146–150} с 8-оксихинолином, антрахиноном и их производными,¹⁵¹ с различными замещенными дитизона и дитиокарбаминовой кислоты (соединения **45** и **46**)^{152–154} и близкого им по структуре соединения **47**.¹⁵⁵

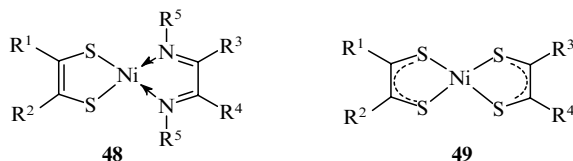


M — ион 3*d*-элемента; R¹, R² = Alk, Ar;

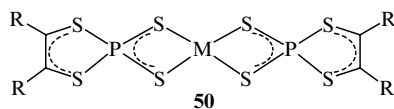


R¹, R², R³ = H, Alk, NO₂, Hal, NR₂,

а также ряд координационных соединений с дитиолатными лигандами (в частности, комплексы **48–50**)

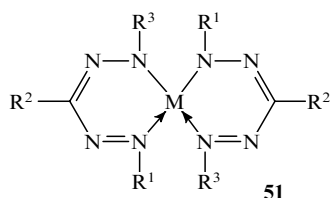


$R^1 - R^5 = \text{Alk}, \text{Ar}$;



$M = \text{V}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}$; $R = \text{Ph}, \text{Ar}, \text{AlkO}$

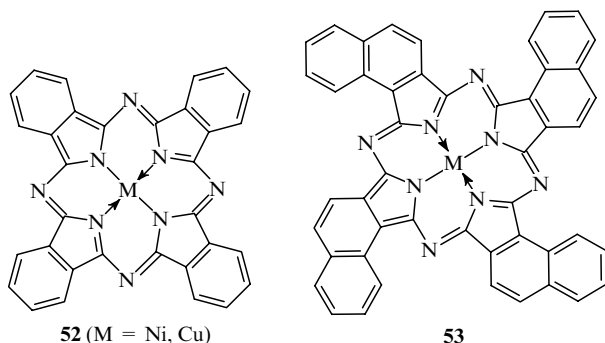
и N,N-донорными лигандами,^{162–189} среди которых особо следует выделить координационные соединения Zn(II) , Co(II) и Hg(II) с бензиндолинспиропиранами,¹⁶² Cu(II) с 1,2-этилендиамином и его аналогами состава $[\text{CuL}_n](\text{BR}_4)_2$ ($n = 2-4$, $R = \text{Ar}$)^{163, 164} и соединения **51**.¹⁶⁹



$M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Pt}$;

$R^1 - R^3 = \text{H}, \text{Hal}, \text{OH}, \text{COOH}, \text{Alk}, \text{AlkO}, \text{Ar}$.

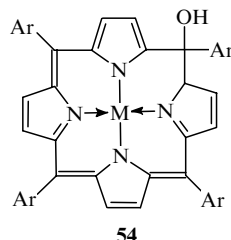
Однако наибольший интерес вызвали координационные соединения с различными фталоцианиновыми лигандами, простейшим из которых является комплекс **52**. Первоначально комплексы данного типа были использованы в качестве носителя несеребряного фотографического изображения;¹⁷⁰ роль же светочувствительных соединений выполняли координационные соединения типа $[\text{PdL}_m\text{X}_n]_k\text{Y}_l$ (L — стерически затрудненный полидентатный лиганд типа 1,1,7,7-тетраэтилдизетилтриамина; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}_3, \text{SCN}$; $Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}_3, \text{SCN}, \text{V(OP)}_4$; $m, n = 1, 2$; $k, l = 1-4$), а лейкоформы фталоцианиновых комплексов служили своеобразными «проявляющими веществами». В последние годы, однако, появились работы,^{171–186} где такие макроциклические координационные соединения использовались уже в качестве приемников излучения. Так, алкилфталоцианины Mn(III) и V(IV)O предложены для записи информации с применением полупроводникового лазера,¹⁷¹ 1,2-бензфталоцианины (**53**) — в оптических регистрирующих материалах,^{172, 176} фторалкилированные фталоцианины для регистрации излучения лазера.¹⁷⁷



52 ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$)

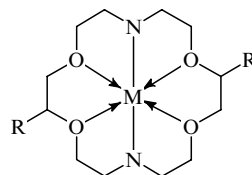
53

Описано также использование в качестве светочувствительных агентов координационных соединений $3d$ -элементов с родственными фталоцианиновыми лигандами, в частности, Co(II) , Ni(II) и Cu(II) с замещенными тетрапирозинпорфиринами,^{187, 188} Au(II) и Pd(II) с гидроксифлоридами (комплексы **54**).¹⁸⁹



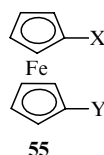
54

Известно немало случаев успешного использования координационных соединений металлов с оксикислотами (фотохромные свойства таких соединений известны уже весьма давно), а также другими O,O-лигандами, в частности, с β -дикетонами и краун-эфирами.^{190–200}



$M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$.

В литературе имеются также данные о довольно высокой чувствительности к квантам УФ- и видимого диапазонов электромагнитных колебаний карбонильных и цианидных комплексов,^{200–205} и, в частности, об их практическом применении в качестве действующего начала ряда фотохромных систем.^{206, 207} Весьма показательно использование в таком качестве ферроцена и его производных,^{208–215} например, продуктов его взаимодействия с солями четвертичных гетероциклических оснований.²⁰⁸ Так, на основе комплекса **55**



55

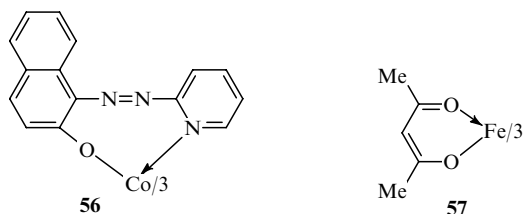
$X, Y = \text{CO}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Ar}$ ($n = 1, 2$)

удалось приготовить фотографические слои, регистрирующие излучение вплоть до сине-зеленой зоны видимого спектра.

В некоторых несеребряных системах на базе хелата Ti(IV) с 8-оксихинолином¹⁵² удалось добиться сравнительно высокой чувствительности фотослоев к квантам всего видимого диапазона излучения (400–700 нм), однако уровня чувствительности AgHal -фотоматериалов к этому же диапазону пока достичь не удалось. В большинстве случаев координационные соединения с хелатными и макроциклическими лигандами чувствительны лишь к излучению в УФ- и сине-фиолетовой (< 430 нм) зоне спектра; кроме того, предельно низкий уровень излучения на единицу поверхности фотографического слоя, который они еще способны воспринимать (который можно рассматривать в качестве некоей характеристики, эквивалентной фотографической чувствительности), составляет $\sim 10^{-3}$ Дж·см², тогда как для современных галогенсеребряных фотографических систем он близок к 10^{-7} Дж·см² (см.²¹⁴). Более обнадеживающими выглядят в этой связи данные о возможности использования координационных соединений металлов с хелатными и макроциклическими лигандами для регистрации потоков

быстрых электронов, рентгеновских лучей, γ - и другого высокоэнергетического излучения.^{216–229} С этой целью, в частности, использовались уже упоминавшиеся выше ферроценные комплексы **55**, а также аналогичные им комплексы Ni(II), Co(II), Cr(III) и Ti(IV), благодаря чему оказалось возможным регистрировать потоки электронов и рентгеновское излучение с энергией до 20 кэВ.

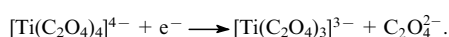
Еще более интересные данные получены о хелатах Co(III) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтольными лигандами (комплекс **56**),



которые по своей чувствительности к ионизирующему излучению вообще и к рентгеновскому в частности превосходят галогениды серебра. Довольно высокой чувствительностью к потокам электронов обладает и медный аналог комплекса **56** с соотношением ион металла:лиганд, равным 1:2.²²³ Действующим началом светочувствительных систем могут быть и координационные соединения Co(III) с другими тридентатными лигандами, в частности с 1-(2-пиридил)-, 1-(2-тиазолил)- и 1-(2-оксазолил)формазанами, а также с 1-(2-пиридил)-1-(2-хинолинил)дитиооксанидом.²²⁰ Сравнительно высокая чувствительность к рентгеновскому излучению была обнаружена и у хелата Fe(III) с ацетилацетоном **57**.²¹⁹

Этот же комплекс может быть использован для приема и кратковременной фиксации информации под воздействием излучения высокой интенсивности, в частности, лазерного. Не вызывает сомнений, что перечень координационных соединений *d*-элементов с хелатными и макроциклическими лигандами, обладающих подобными свойствами, может быть в будущем значительно увеличен. Если принять во внимание, что для регистрации жестких ионизирующих излучений в медицинской и особенно в промышленной радиологии используются галогенсеребряные фотоматериалы с весьма высокими концентрациями AgHal на единицу поверхности,²³⁰ то становится понятным интерес исследователей к таким материалам.

К сожалению, в настоящее время имеется мало работ, в которых детально изучались бы механизмы формирования несеребряных изображений в светочувствительных системах из координационных соединений с хелатными и макроциклическими лигандами.^{175, 195, 231–233} В работе¹⁷⁵ рассматривается механизм формирования изображений в фотослоях, содержащих органополисиланы и фталоцианин титанила(IV) в результате воздействия на него УФ-излучения. Изучался процесс фотоокрашивания и фотообесцвечивания координационных соединений Ti(IV) с оксикислотами под воздействием УФ- и видимого излучений; авторы¹⁷⁵ считают, что наблюдаемый здесь фотохромизм связан с редокс-процессом



В пользу такого предположения свидетельствует хотя бы тот факт, что цвет фотохромного раствора исчезает не только в темноте, но и при окислении, например, кислородом воздуха.¹⁷⁵

Заслуживает внимания также небольшая, но весьма интересная статья²³², в которой рассмотрен механизм поглощения излучения координационными соединениями Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с азокрасителями, в частности, с 2-гидроксифенилазо-2-нафтолом, 2-карбоксихи-4-метилфенилазо-4,5-дифенилдиазолом. Установлена взаимосвязь между способностью данных соединений к регистрации излучения и образованием в их присутствии синглетного

кислорода. В работах^{212, 215} рассматривался процесс формирования изображений в фотослоях на основе ферроцена и отмечался эффект обращения изображения под воздействием небольшого количества агентов, которые способны образовывать прочные координационные соединения с Fe(II) и Fe(III). В этой связи высказывалось предположение,²¹² что подобные агенты, связывая Fe(II) и(или) Fe(III), исключают их из автокаталитического процесса восстановления ферроцена и фактически играют роль своеобразных ингибиторов (уже при весьма малых их концентрациях, а именно ~ 0.003 моль $\cdot$ дм⁻³, наблюдается практически полное ингибирование процесса проявления).

В работе²³³ сделана попытка интерпретировать светочувствительные свойства трис(2,2-дипиридил)рутения в фотоиндуцированных пленочных шаблонах из органических пигментов, а в работе²³¹ рассмотрены фотографические системы с «действующим началом» из координационных соединений Cu(I) и Co(III); в отдельных случаях представлены схемы формирования изображений на соответствующих фотоматериалах.

В целом необходимо отметить, что даже несмотря на наличие довольно значительного массива обзорных статей и монографий (см., например,^{138–145, 234, 235}), исследования механизма формирования фотографических изображений на несеребряных светочувствительных материалах носят узкоспецифический и разрозненный характер. Кроме того, для несеребряных фотографических систем на базе координационных соединений *d*-элементов с хелатными и макроциклическими лигандами остаются совершенно нераскрытыми резервы сенсibilизации (подобно тому, как это имеет место у AgHal-фотометриалов), вследствие чего подлинными потенциальными возможностями подобных светочувствительных систем остаются по существу совершенно неизвестными. Неясными до сих пор остаются и те сенситометрические характеристики несеребряных фотоматериалов, которые могли бы реализоваться на практике в результате варьирования процессов их химико-фотографической обработки. Недостаточно изучены также механизмы формирования каталитических центров в несеребряных светочувствительных системах на базе координационных соединений с хелатными и макроциклическими лигандами (вблизи которых, как известно,^{2, 3} в первую очередь и протекает реакция проявления, сопровождающаяся формированием в фотослое носителя несеребряного изображения). Для успешного решения этих проблем необходима координация усилий специалистов двух весьма далеких друг от друга областей науки — фотохимии процессов регистрации информации и координационной химии. С сожалением приходится констатировать и то, что в последние годы интерес к поиску и исследованию несеребряных фотографических систем на базе хелатных и макроциклических координационных соединений заметно упал, и это несмотря на то, что никакого реального прироста добычи серебра в мире нет и в обозримом будущем, судя по всему, не предвидится.

V. Заключение

Рассмотренные в настоящем обзоре несеребряные фотографические системы и фотографические изображения, носителями которых являются координационные соединения *d*-элементов с хелатными и макроциклическими лигандами, представляют значительный интерес как для фотографической науки, так и для химии координационных соединений. Получение металлохелатных фотографических изображений способно во многих случаях существенно повысить информативность светочувствительных материалов. Более того, в перспективе можно ожидать и создания цветофотографического процесса, аналогичного современной цветной галогенсеребряной фотографии, носителями изображения в котором будут координационные соединения *d*-элементов с

хелатными и макроциклическими лигандами. Благодаря им будет обеспечена высочайшая устойчивость фотографических материалов к воздействию света и агрессивных агентов окружающей среды. Есть все основания полагать, что по мере накопления новых экспериментальных данных эта глобальная задача современной фотографии будет успешно решена.

Что касается химии координационных соединений, то синтез комплексов 3d-элементов с хелатными и макроциклическими лигандами знаменует собой появление самостоятельного научного направления — исследование реакционной способности полимер-иммобилизованных координационных соединений с фиксацией вещества под действием межмолекулярных сил и выявление закономерностей комплексообразования с участием подобных соединений.⁹

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96–03–32112).

Литература

- В.И.Шеберстов, В.Л.Зеликман, В.С.Чельцов. В кн. *Основы технологии светочувствительных материалов*. Химия, Москва, 1977. С.427
- Т.Х.Джеймс. *Теория фотографического процесса*. Химия, Ленинград, 1980
- Н.И.Кириллов. *Основы процессов обработки кинофотоматериалов*. Искусство, Москва, 1977
- А.М.Катушев, В.И.Шеберстов. В кн. *Основы теории фотографических процессов*. Искусство, Москва, 1954. С.381; 384
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Координац. химия*, **15**, 147 (1989)
- Ю.Н.Кукушкин. *Химия координационных соединений*. Высшая школа, Москва, 1985
- О.В.Михайлов. *Журн. науч. и прикл. фото-кинематогр.*, **36**, 344 (1991)
- О.В.Mikhailov, G.K.Budnikov. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 4016 (1989)
- О.В.Михайлов. *Успехи химии*, **64**, 704 (1995)
- О.В.Михайлов. *Координац. химия*, **18**, 1173 (1992)
- О.В.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *Bild Ton*, **41**, 250 (1988)
- О.В.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Imaging Sci.*, **35**, 258 (1991)
- А. с. 1187138 СССР; *Бюл. изобрет.*, (39), 210 (1985)
- А. с. 1191875 СССР; *Бюл. изобрет.*, (42), 186 (1985)
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов никеля(II) с диметилглиоксимом*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим, № 744-хп86
- О.В.Mikhailov. *J. Photogr. Sci.*, **41**, 199 (1993)
- 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
- 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
- О.В.Mikhailov. *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 125 (1994)
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов никеля(II) с N,N'-дифенилдитиооксамидом*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим, № 859-хп87
- О.В.Mikhailov, V.K.Kalent'ev, V.K.Polovnyak. *Bild Ton*, **40**, 315 (1987)
- О.В.Mikhailov, V.K.Polovnyak, V.K.Kalentyev. *Kep- and Hangtech.*, **33**, 183 (1987)
- О.В.Михайлов, Г.К.Будников, Л.Г.Шайдарова. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов никеля(II) с 8-меркаптохинолином*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХим, № 518-хп88
- О.В.Mikhailov, T.B.Tatarintseva, Yu.A.Bankovsky, A.P.Sturis. *J. Inf. Rec. Mater.*, **22**, 99 (1994)
- А. с. 1467529 СССР; *Бюл. изобрет.* (11), 187 (1989)
- А. с. 1503039 СССР; *Бюл. изобрет.* (31), 233 (1989)
- А. с. 1539723 СССР; *Бюл. изобрет.*, (4), 186 (1990)
- А. с. 1617405 СССР; *Бюл. изобрет.*, (48), 185 (1990)
- О.В.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Inf. Rec. Mater.*, **18**, 21 (1990)
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Нихон Сясин Гаккайси*, **54**, 25 (1991)
- О.В.Mikhailov, V.K.Polovnyak, H.C.Budnikov. *J. Inf. Rec. Mater.*, **19**, 389 (1991)
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2050 (1990)
- О.В.Mikhailov. *Indian J. Chem.*, **30A**, 252 (1991)
- О.В.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *Monatsh. Chem.*, **121**, 601 (1990)
- О.В.Михайлов. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1754 (1991)
- О.В.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *Indian J. Chem.*, **30A**, 807 (1991)
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Журн. общ. химии*, **60**, 2805 (1990)
- А. с. 1810875 СССР; *Бюл. изобрет.*, (14), 135 (1992)
- А. с. 1529969 СССР; *Бюл. изобрет.*, (46), 276 (1991)
- О.В.Mikhailov, T.B.Tatarintseva, V.K.Polovnyak, Yu.A.Bankovsky. *J. Imaging Sci. Technol.*, **39**, 362 (1995)
- А.И.Хамитова. *Мягкий темплатный синтез никеля(II) с дитиооксамидом и формальдегидом на желатин-иммобилизованных матрицах*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ, № 2491-B95
- А.И.Хамитова. *Несеребряные фотографические изображения, полученные при комплексообразовании в системе никель(II)–дитиооксамид–глиоксаль*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ, № 2490-B95
- А. с. 1187137 СССР; *Бюл. изобрет.*, (39), 210 (1985)
- О.В.Mikhailov. *J. Inf. Rec. Mater.*, **21**, 79 (1994)
- 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
- О.В.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Inf. Rec. Mater.*, **22**, 91 (1994)
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с 8-оксихинолином*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим № 380-хп87
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов меди(II) с бис(тиокарбамоил)гидразином*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим № 382-хп87
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов меди(II) с N,N'-дифенилдитиооксамидом*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим № 668-хп87
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов меди(II) с (1-карбамил-2-тиокарбамоил)гидразином*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим № 683-хп87
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Н.Н.Романов, К.В.Федотов. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов меди(II) с N,N'-дифенилдитиооксамидом*. Черкассы, 1987; деп. в ОНИИТЭХим № 685-хп87
- О.В.Михайлов, Г.К.Будников, Л.Г.Шайдарова. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов меди(II) с 8-меркаптохинолином*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХим № 607-хп88
- О.В.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *Kep- and Hangtech.*, **35**, 24 (1989)
- О.В.Михайлов, В.К.Половняк, Г.К.Будников. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов меди(II) с 5-S-метил-8-меркаптохинолином*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХим № 596-хп89
- А. с. 1810872 СССР; *Бюл. изобрет.*, (14), 134 (1992)
- А. с. 1810873 СССР; *Бюл. изобрет.*, (14), 134 (1992)
- А. с. 1810874 СССР; *Бюл. изобрет.*, (14), 135 (1992)
- О.В.Mikhailov, T.B.Tatarintseva, V.K.Polovnyak, N.S.Akhmetov, N.A.Mukmeneva, O.A.Cherkasova. *J. Imaging Sci. Technol.*, **36**, 550 (1992)
- О.В.Mikhailov, T.B.Tatarintseva, V.K.Polovnyak, N.A.Mukmeneva, O.A.Tscherkasova. *J. Inf. Rec. Mater.*, **20**, 577 (1993)
- О.В.Mikhailov. *Monatsh. Chem.*, **122**, 595 (1991)
- О.В.Михайлов. *Журн. неорг. химии*, **37**, 362 (1992)

62. O.V.Mikhailov, T.B.Tatarintseva, V.K.Polovnyak. *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 343 (1994)
63. А.И.Хамитова. *Мягкий темплатный синтез в системе медь(II) – дитиооксамид – глицераль и использование полученных комплексов в качестве носителей несеребряных изображений*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ, № 3088-B95
64. А.И.Хамитова. *Мягкий темплатный синтез в системе кобальт(II) – дитиооксамид – формальдегид на желатин-имобилизованных матрицах*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ, № 3086-B95
65. 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
66. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений, состоящих из хелатов кобальта(III) с дитиооксамидом*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим № 1334-хп86
67. 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
68. 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
69. О.В.Михайлов, Г.К.Будников. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов кобальта(III) с 8-меркаптохинолином*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХим № 608-хп88
70. O.V.Mikhailov, G.K.Budnikov. *Kep- and Hangtech.*, **34**, 189 (1988)
71. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *Kep- and Hangtech.*, **35**, 169 (1989)
72. А. с. 1525670 СССР; *Бюл. изобрет.*, (44), 189 (1989)
73. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Inf. Rec. Mater.*, **18**, 223 (1990)
74. O.V.Mikhailov. *J. Imaging Sci. Technol.*, **37**, 197 (1993)
75. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Inf. Rec. Mater.*, **19**, 333 (1991)
76. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов железа(II) с 8-оксихинолином*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим № 901-хп86
77. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов железа(II) с изонитрозоацетоном*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим № 1333-хп86
78. О.В.Михайлов, Г.К.Будников. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из хелатов железа(III) с 8-меркаптохинолином*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим № 605-хп86
79. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Inf. Rec. Mater.*, **18**, 145 (1990)
80. О.В.Михайлов. *Журн. общ. химии*, **61**, 1904 (1991)
81. O.V.Mikhailov. *Indian J. Chem.*, **31A**, 54 (1992)
82. Д.Перрин. *Органические аналитические реагенты*. Москва, Мир, 1964.
83. В.И.Филин, К.И.Андрианов, Т.Н.Белярова. *Полиграфия*, **1**, 26 (1970)
84. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *Фотографические характеристики несеребряных изображений из некоторых ферро- и феррицианидов 3d-элементов*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим № 684-хп87
85. А.Н.Глебов, Ф.В.Девятков, Ю.И.Сальников. *Полиядерные комплексы в растворах*. Изд-во КГУ, Казань, 1990
86. O.V.Mikhailov, V.K.Polovnyak. *J. Inf. Rec. Mater.*, **20**, 383 (1992)
87. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. *О явлении «псевдосоляризации» в процессе обработки серебряных изображений однорастворным усилителем, содержащим в качестве окислителя комплексы кобальта(III)*. Черкассы, 1986; деп. в ОНИИТЭХим № 743-хп86
88. А. с. 1264737 СССР; *Бюл. изобрет.* (38), 269 (1986)
89. А. с. 1306353 СССР; *Бюл. изобрет.* (15), 276 (1987)
90. А. с. 1299331 СССР; *Бюл. изобрет.* (11), 283 (1987)
91. А. с. 1340403 СССР; *Бюл. изобрет.* (35), 270 (1987)
92. А. с. 1433237 СССР; *Бюл. изобрет.* (39), 290 (1988)
93. А.И.Хамитова. *Несеребряные фотографические изображения, полученные в системе кобальт(II) – дитиооксамид – глицераль*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ № 3085-B95
94. А.И.Хамитова. *Мягкий темплатный синтез в системе кобальт(III) – дитиооксамид – формальдегид*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ № 2489-B95
95. А.И.Хамитова. *Мягкий темплатный синтез в системе кобальт(III) – дитиооксамид – глицераль и его использование для формирования несеребряных фотографических изображений*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ № 2489-B95
96. О.В.Михайлов, В.К.Половняк. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. по проблемам создания современных цветных кинофотоматериалов*. Отделение ин-та химической физики АН СССР, Черноголовка, 1987. С.186
97. Е.А.Июфис. *Фотокинетика*. Советская энциклопедия, Москва, 1981
98. Пат. 3697269 США (1972)
99. Пат. 3802881 США (1974)
100. В.Д.Майборода. *Журн. науч. и прикл. фото-кинематогр.*, **16**, 386 (1971)
101. Пат. 3816125 США (1974)
102. Пат. 3833370 США (1974)
103. Пат. 3856521 США (1974)
104. Пат. 3856522 США (1974)
105. J.Weisflog. *Bild Ton*, **29**, 273 (1976)
106. Пат. 3996050 США (1976)
107. Пат. 4060417 США (1977)
108. Пат. 4267252 США (1981)
109. Пат. 4267253 США (1981)
110. В.Д.Майборода. *Журн. науч. и прикл. фото-кинематогр.*, **21**, 459 (1976)
111. Пат. 1216412 Великобритания (1970)
112. Пат. 3544545 США (1970)
113. Пат. 403419 Австралия (1970)
114. Пат. 3563739 США (1971)
115. Пат. 1572028 ФРГ (1971)
116. Пат. 1572029 ФРГ (1971)
117. Пат. 14433 Япония (1971)
118. Пат. 1216411 Великобритания (1970)
119. Пат. 53.16773 Австралия (1975)
120. Пат. 1422467 ФРГ (1971)
121. Пат. 4183754 США (1980)
122. Пат. 4183755 США (1980)
123. Пат. 4207104 США (1980)
124. Пат. 4247455 США (1981)
125. Пат. 4250238 США (1981)
126. Пат. 3132333 ФРГ (1983)
127. Пат. 4407931 США (1983)
128. Пат. 4421846 США (1983)
129. Пат. 3617277 США (1971)
130. Пат. 59-31062 Япония (1984)
131. Пат. 4476207 США (1984)
132. Пат. 4481278 США (1984)
133. Пат. 3337118 ФРГ (1985)
134. Пат. 4529692 США (1985)
135. Пат. 4562139 США (1985)
136. Пат. 4563412 США (1986)
137. Пат. 4598030 США (1986)
138. C.C.Van de Sande. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **22**, 191 (1983)
139. V.K.Walworth. In *Kirk-Other Encyclopedia of Chemical Technology. Vol.6*. Wiley, New York, 1979. P.646
140. J.Bailey, D.N.Rogers. *Chem. Br.*, **21**, 251 (1985)
141. V.Balzani, V.Carassiti. *Photochemistry of Coordination Compounds*. Academic Press, Orlando, 1977
142. C.J.Ferraudi. *Elements of Inorganic Photochemistry*. Wiley, New York, 1987
143. *Photosensitive Metal-Organic Systems. Mechanistic Principles and Applications. (Advances in Chemistry Series, No. 238)*. (Eds C.Kutal, N.Serpoue). American Chemical Society, Washington, DC, 1993
144. H.Hennig. *J. Inf. Rec. Mater.*, **15**, 423 (1987)
145. H.Hennig. *Coord. Chem. Rev.*, **125**, 89 (1993)
146. Пат. 1562205 Франция (1969)
147. Пат. 3453107 США (1969)

148. Пат. 3701660 США (1972)
149. Пат. 3652438 США (1972)
150. Пат. 4324852 США (1982)
151. Пат. 3788853 США (1974)
152. Пат. 3519635 США (1974)
153. Пат. 28888 Япония (1970)
154. Пат. 3718467 США (1973)
155. Пат. 63-112592 Япония (1970)
156. Пат. 258605 ГДР (1988)
157. Пат. 4753923 США (1988)
158. Пат. 63-30564 Япония (1988)
159. Пат. 1-114467 Япония (1990)
160. Пат. 62-226133 Япония (1987)
161. Пат. 1-336608 Япония (1991)
162. Пат. 3510308 США (1970)
163. Пат. 3980654 США (1976)
164. Пат. 3880724 США (1976)
165. Пат. 3862842 США (1975)
166. Пат. 3897252 США (1975)
167. Пат. 4318977 США (1982)
168. Пат. 201735 ГДР (1983)
169. Пат. 60-254038 Япония (1986)
170. Пат. 4046459 США (1977)
171. Пат. 1-67516 Япония (1991)
172. Пат. 4960538 США (1990)
173. Пат. 64-23550 Япония (1990)
174. Пат. 1-209599 Япония (1991)
175. M.Kakai, K.Yokoyama, M.Yokoyama. *Chem. Lett.*, **5**, 867 (1991)
176. Пат. 65-2235 Япония (1991)
177. Пат. 64-103555 Япония (1990)
178. Пат. 62-331361 Япония (1989)
179. Пат. 63-114737 Япония (1989)
180. Пат. 63-67580 Япония (1990)
181. Пат. 64-1074 Япония (1990)
182. Пат. 1-64801 Япония (1990)
183. Пат. 63-57846 Япония (1990)
184. Пат. 63-57847 Япония (1990)
185. Пат. 63-261357 Япония (1990)
186. Пат. 4882428 США (1989)
187. Пат. 1-53327 Япония (1990)
188. Пат. 1-53328 Япония (1990)
189. Пат. 1-59892 Япония (1990)
190. Пат. 3377292 США (1968)
191. Пат. 3539941 США (1970)
192. Пат. 3656951 США (1972)
193. Пат. 3804621 США (1974)
194. Пат. 1345697 Великобритания (1975)
195. И.Шираи, К.Ишикава, И.Норитаки, М.Горо. *Нихон Сясин Гаккайси*, **39**, 14 (1976)
196. D.Callaby, M.Brotto. *J. Photogr. Sci.*, **18**, 8 (1970)
197. Пат. 4184874 США (1980)
198. Пат. 159224 ГДР (1983)
199. А. с. 943630 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 188 (1982)
200. Пат. 5006446 США (1991)
201. Пат. 3860500 США (1975)
202. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. *Современная неорганическая химия*. Мир, Москва, 1969
203. Пат. 1463816 Великобритания (1977)
204. А. с. 555367 СССР; *Бюл. изобрет.*, (15), 131 (1977)
205. Пат. 1566405 Великобритания (1980)
206. Пат. 3436144 США (1969)
207. Пат. 1204665 Великобритания (1970)
208. Пат. 3577238 США (1971)
209. Пат. 3551153 США (1970)
210. Пат. 3885076 США (1975)
211. Пат. 3335008 США (1967)
212. В.А.Зверьков, А.А.Петрова, А.В.Ванников. *Журн. науч. и прикл. фото-кинематогр.*, **36**, 171 (1991)
213. Пат. 1-116557 Япония (1990)
214. В.В.Свиридов, В.А.Кондратьев. *Успехи науч. фотогр.*, **19**, 48 (1991)
215. V.A.Zver'kov, A.A.Petrova, A.V.Vannikov. *J. Inf. Rec. Mater.*, **19**, 127 (1991)
216. Пат. 3687672 США (1972)
217. Пат. 3446619 США (1969)
218. G.N.Flannada. *Photogr. Sci. Eng.*, **12**, 177 (1968)
219. Пат. 2542680 ФРГ (1977)
220. Пат. 4075019 США (1978)
221. М.Цубои, И.Судзуки. *Нихон Сясин Гаккайси*, **41**, 386 (1978)
222. Пат. 4113163 США (1978)
223. Пат. 54-43894 Японии (1979)
224. Пат. 4195668 США (1980)
225. S.Ohno. *J. Photogr. Sci.*, **28**, 217 (1979)
226. Пат. 4201588 США (1980)
227. Пат. 4243737 США (1981)
228. Пат. 4247625 США (1981)
229. Пат. 4273860 США (1981)
230. С.В.Румянцев. *Радиационная дефектоскопия*. Атомиздат, Москва, 1974
231. М.Цубои. *Нихон Сясин Гаккайси*, **41**, 5 (1978)
232. H.M.Graves, L.G.Jonston, A.Reiser. *J. Photogr. Sci.*, **36**, 75 (1988)
233. H.Mizuno, K.Hoshino, H. Jun-khi, H.Kokado. *Chem. Lett.*, **6**, 751 (1992)
234. H.Hennig. *Coord. Chem. Rev.*, **61**, 1 (1985)
235. H.Hennig. *J. Signalaufzeichn. Mater.*, **9**, 269 (1981)

COMPLEXES OF *d*-ELEMENTS WITH CHELATE AND MACROCYCLIC LIGANDS AS PROMISING COMPONENTS OF NONSILVER PHOTOGRAPHIC SYSTEMS

O.V.Mikhailov

Kazan' State Technology University

68, Ul. Karla Marksa, 420015 Kazan', Russian Federation, Fax +7(843-2)76-5403

The data on principal aspects of using *d*-element coordination compounds with nitrogen-, oxygen-, sulfur-containing chelating and macrocyclic ligands as «working material» for the formation of nonsilver photographic images on silver halide light-sensitive materials by means of their additional treatment, in the colour process with diffusion transfer of image, and as active sources of nonsilver light-sensitive systems, have been summarised.

Bibliography — 235 references.

Received 17th September 1996