

МЕТОД ЭПР В ИЗУЧЕНИИ БИЛИГАНДНЫХ ЭКСТРАКОМПЛЕКСОВ ХЕЛАТОВ МЕДИ

При изучении реакций внешнесферного комплексообразования в растворах центральной задачей является определение состава и констант устойчивости образовавшихся комплексов [1, 2]. В случае парамагнитных соединений меди (II) с этой целью широко используется метод ЭПР [3]. Обработка экспериментальных данных сравнительно проста, когда линии ЭПР исходного и вновь образующихся комплексов наблюдаются раздельно (случай медленного обмена лигандов в шкале времени ЭПР [4]). Более сложны для анализа данные ЭПР для реакций комплексообразования, протекающих в условиях быстрого обмена лигандом между экстракомплексом и раствором, так как в этом случае всегда наблюдается спектр ЭПР одного «средневзвешенного» состояния [5]. Методы обработки данных ЭПР для реакций этого типа с целью определения константы устойчивости экстракомплекса подробно рассмотрены для процесса, включающего внешнесферное присоединение только одного лиганда [5—8].

Настоящая работа посвящена разработке метода анализа данных ЭПР для определения констант устойчивости билигандных экстракомплексов хелатов меди. Пусть в реакционной среде последовательно протекают реакции присоединения к комплексу меди CuA сначала одного, а затем второго лиганда:



характеризующиеся константами равновесия K_1 и K_2 (константами устойчивости моно- и билигандного экстракомплекса соответственно):

$$K_1 = \frac{[CuA \cdot L]}{[CuA] \cdot [L]}, \quad K_2 = \frac{[CuA \cdot L_2]}{[CuA \cdot L] \cdot [L]}. \quad (2)$$

Полагаем, что обмен лигандом L между моно-, биэкстракомплексом и раствором протекает настолько быстро, что в эксперименте линии ЭПР частиц CuA , $CuA \cdot L$ и $CuA \cdot L_2$ по отдельности не регистрируются. В этом случае зависимость величины смещения контрольной линии в спектре ЭПР от концентрации лиганда выразится соотношением [6]:

$$\Delta B_i = N_I \cdot \Delta B_I + N_{II} \cdot \Delta B_{II}, \quad (3)$$

где N_I , ΔB_I — мольная доля в растворе монолигандного экстракомплекса и величина смещения его спектра ЭПР относительно спектра исходного комплекса CuA соответственно; N_{II} , ΔB_{II} — то же для билигандного экстракомплекса.

Из (2) получаем соотношения для равновесных концентраций моно- и биэкстракомплексов в реакционной смеси:

$$[CuA \cdot L] = K_1[CuA] \cdot [L] \text{ и } [CuA \cdot L_2] = \beta[CuA] \cdot [L]^2, \quad (4)$$

где $\beta = K_1 \cdot K_2$, а $[CuA]$ и $[L]$ — равновесные концентрации некоординированного комплекса и лиганда.

Разделив правые и левые части уравнений (4) на исходную концентрацию комплекса C_0 , находим:

$${}_1N = K_1 N_0 [L], \quad N_{II} = \beta N_0 [L]^2, \quad (5)$$

где N_0 — мольная доля некоординированного комплекса, которая с учетом материального баланса процесса (1):

$$C_0 = [CuA] + [CuA \cdot L] + [CuA \cdot L_2] = [CuA] + K_1[CuA] \cdot [L] + \beta[CuA] \cdot [L]^2 \quad (6)$$

равна:

$$N_0 = \frac{[CuA]}{C_0} = \frac{1}{1 + K_1[L] + \beta[L]^2} \quad (7)$$

Подставив (7) в (5) и полученные при этом выражения для мольных долей моно- и биекстракомплекса в (3), получим, что в случае одновременного протекания в реакционной смеси процессов (1) смещение контрольной линии спектра ЭПР ΔB_i для системы с концентрацией лиганда $[L]_i$ при условии $C_0 \ll [L]_i$ (это условие является довольно типичным, так как многие реакции комплексообразования изучаются при избытке лиганда [1]) определяется соотношением:

$$\Delta B_i = \frac{K_1[L]_i \Delta B_I + \beta[L]_i \Delta B_{II}}{1 + K_1[L]_i + \beta[L]_i^2} \quad (8)$$

Выражение (8) рекомендуется использовать на практике для определения с помощью ЭВМ значения K_2 и K_1 , проводя серию измерений ΔB_i для разных концентраций лиганда. Для облегчения расчетов величины K_1 и ΔB_I можно найти с использованием методики [7] по данным ЭПР для растворов с начальной концентрацией лиганда, т. е. при условиях, когда биекстракомплекс не образуется.

Критерием формирования в реакционной смеси билигандных экстракомплексов может служить анализ графиков зависимостей $\Delta B_i = f([L]_i)$ или $\Delta B_i/[L]_i = f(\Delta B_i)$. Если в растворе образуются только моноэкстракомплексы, то в широких пределах концентраций лиганда график первой функции представляет гладкую кривую без изломов, а второй — прямую линию [6, 7]. Изломы на графике зависимости ΔB_i от $[L]_i$ или отклонения от прямой функции $\Delta B_i/[L]_i = f(\Delta B_i)$ указывают на то, что в реакционной смеси реализуется равновесие (1).

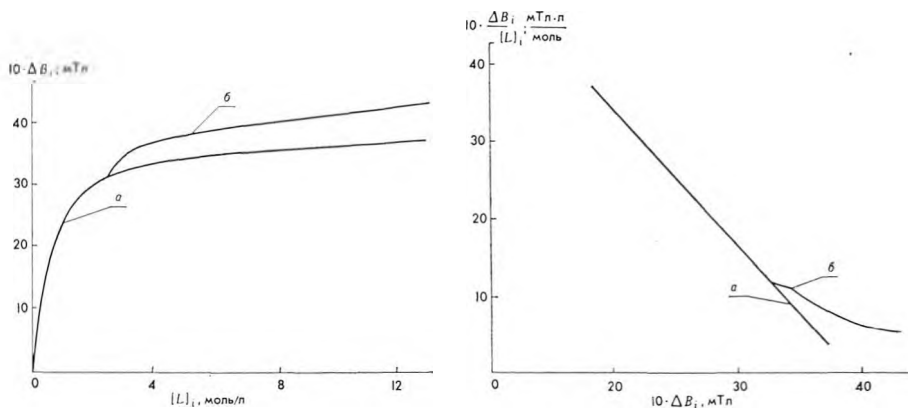


Рис. 1. График функции (8) для случаев образования в растворе моно- (а), а также моно- и билигандных (б) экстракомплексов

Рис. 2. График функции (9) для случаев формирования в растворе моно- (а), а также моно- и билигандных (б) экстракомплексов

В качестве примера (рис. 1, 2) приведены рассчитанные на ЭВМ графики рассматриваемых функций для случаев образования только монолигандных (см. рис. 1, а, 2, а) и как моно-, так и билигандных (см. рис. 1, б, 2, б) экстракомплексов. При расчетах концентрация лиганда варьировалась в пределах 0—12,5 моль/л с шагом 0,5 моль/л; значения K_1 и ΔB_I принимались равными 2,00 л/моль и 3,75 мТл (такие величины данных параметров получены экспериментально при изучении моноэкстракомплексов порфиринов меди [6] с азотсодержащими органическими основаниями). Полагали, что $K_2 \ll K_1$ и $K_2 \approx 10^{-2} K_1$, $\Delta B_{II} \approx 2 \cdot \Delta B_I \approx 7,50$ мТл*, а присоединение второго лиганда начинается при $[L]_i \geq 3,0$ моль/л.

* Такое соотношение между ΔB_{II} и ΔB_I следует из того, что для комплексов меди амплитуда увеличения g_{II} в спектрах ЭПР при образовании биекстракомплексов примерно вдвое больше, чем для моноэкстракомплексов [9].

Нелинейность зависимости $\Delta B_i/[L]_i$ от ΔB_i для систем с процессом (1) объясняется тем, что она включает члены $\beta[L]_i \cdot \Delta B_i$. В этом легко убедиться, преобразовав выражение (8) к виду:

$$\frac{\Delta B_i}{[L]_i} = K_1(\Delta B_i - \Delta B_{i1}) + \beta[L]_i(\Delta B_{i1} - \Delta B_i). \quad (9)$$

Отметим, что при $K_2=0$ соотношения (8) и (9) переходят в уравнения, описывающие зависимости ΔB_i от $[L]_i$ и $\Delta B_i/[L]_i$ от ΔB_i только для случая образования монолигандных экстракомплексов [6, 7].

В заключение подчеркнем, что выражения, подобные (8) и (9), можно записать также для g -фактора и константы СТС от меди.

Список литературы

1. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. // Донорно-акцепторная связь. М., 1973. С. 400.
2. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М., 1983. С. 360.
3. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений М., 1979. С. 268.
4. Маров И. Н., Петрухин О. М., Жуков В. В., Калипченко Н. Б. // Журн. неорганич. хим. 1978. Т. 23. № 10. С. 2702.
5. Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф. // Журн. структур. хим. 1975. Т. 16. № 6. С. 1082.
6. Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф. Там же. 1971. Т. 12. № 4. С. 601.
7. Врублевский А. И., Глазков Ю. В., Зотова М. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1985. № 2. С. 3.
8. Сенюкова Г. А., Курганов А. А., Никитаев А. Т., Даванков В. А., Замараев К. Н. // Координац. хим. 1975. Т. 1. № 3. С. 400.
9. Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф., Огородников В. Д. // Журн. структур. хим. 1973. Т. 14. № 6. С. 994.

УДК 77.023.71 : 621.386.84 : 778.33

Г. М. КОРЗУН, С. К. РАХМАНОВ, Г. В. ШИШКО, Ю. Д. СИДОРОВ

ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ ЖЕЛАТИНОВОГО ЭМУЛЬСИОННОГО СЛОЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ УСИЛЕНИЯ РАДИОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ МЕТОДОМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА

Благодаря высокой эффективности и технологичности процесс усиления радиографического изображения методом диспергирования серебра (МДС) [1—3] находит все более широкое применение для целей дефектоскопического контроля изделий и конструкций из металлов [4, 5]. Вместе с тем, будучи основанным на повышении дисперсности составляющего черно-белое изображение серебра [1, 2, 6], он представляет значительный научный интерес в силу непосредственной связи с фундаментальной проблемой зависимости оптических свойств изображения от морфологии и размеров составляющих его частиц серебра.

Сущность рассматриваемого процесса усиления изображения сводится к химическим реакциям окисления составляющего его серебра, образования растворимых комплексов серебра и восстановления последнего в виде мелкодисперсной фазы [1, 2, 6], протекающим в желатиновой матрице. В соответствии с этим результат усиливающей обработки должен зависеть не только от состава обрабатываемых растворов [1, 2], но и от свойств желатинового слоя, включая степень его жесткости (задубленности). Это связано с тем, что последняя, определяясь числом поперечных связей в макромолекулах желатины, образуемых в результате взаимодействия ее соответствующих функциональных групп с некоторыми неорганическими и органическими соединениями (дубителями) [7], существенно влияет на способность растворенных химических соедине-