

удовлетворительное согласие между расчетной и экспериментальной величинами поверхностной энергии.

Недавно появилось сообщение [5], что теплота сгорания порошка ультрадисперсного графита, не имевшего контакта с воздухом, на 70—140 кДж/моль превосходит теплоту сгорания компактного графита. В [5] к тому же показано, что ультрадисперсный графит состоит из пластинок толщиной около 1 и диаметром около 3 нм, содержащих примерно 800 атомов углерода. Если эти пластинки представить в виде гексагональных призм высотой в 5 графитовых слоев и диаметром 11 графитовых гексагонов, такая призма будет содержать всего 790 атомов, из них 420 поверхностных. Энтальпия атомизации углерода составляет 717 кДж/моль [5], и в предположении, что поверхностный атом графита имеет одну свободную связь, получим запасенную энергию такого порошка графита, равную 190 кДж/моль в согласии с экспериментальной величиной, приведенной выше.

Очевидно, что предлагаемый подход может быть распространен и на химические соединения, если имеются термодинамические данные, с помощью которых можно рассчитать энергию атомизации соединения.

Список литературы

1. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. М., 1972. Вып. 6.
2. Там же. 1974. Вып. 7.
3. Скоров Д. М., Дашковский А. И., Маскалец В. Н., Хижный В. К. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М., 1973.
4. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М., 1962.
5. M a m t a n o N. J. // Journ. Solid. State Chem. 1986. V. 65. P. 89.

УДК 541.67

А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ, П. В. КУЗОВКОВ

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРЫ ЭПР КОБАЛЬТЭТИОПОРФИРИНА II

Параметры спектров ЭПР плоскоквадратных комплексов Со (II) с основным электронным состоянием A_1 проявляют особую чувствительность к природе растворителя [1]. Относящиеся к этому типу порфирины кобальта очень удобны как модельные объекты при изучении влияния среды на состояние биологически важных тетрапиррольных молекул (хлорофилл, гемоглобин). Подобные исследования проведены в основном для комплексов кобальта с тетрафенилпорфинами [2—5]. Следует отметить, что в работах не выяснены окончательно характер взаимодействия комплексов со стерически затрудненными аксиальными лигандами, состояние пигмента в формально некоординирующихся растворителях, зависимость константы СТС донорного атома аксиального лиганда от природы аксиального возмущения. Расширение круга используемых растворителей и кобальтпорфиринов представляется важным для дальнейших исследований.

В настоящей работе представлены результаты изучения спектров ЭПР ранее не изученного кобальтэтиопорфирина II (СоЭП) в тетрагидрофуране (ТГФ), хлороформе, хлористом метиле, бензоле, а также в смесях ТГФ с пиридином (Py), пиперидином (Pip) и трифенилфосфином (ТФФ). Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре Е-12 для вакуумированных образцов при 77 К. Значения параметров спектров измерялись по линиям СТС Mn^{2+}/MgO с использованием методики [3].

Спектры ЭПР СоЭП в некоторых матрицах (рис. 1, 2) описываются аксиально-симметричным спин-гамильтонианом (СГ) общего вида:

$$\hat{H} = \beta \tilde{H} g \tilde{S} + \tilde{S} \tilde{A}^{Co} \tilde{I}^{Co} + \sum_{i=1, 2} \tilde{S} \tilde{A}^N \tilde{N}_i$$

где $S = 1/2$; $I^{Co} = 7/2$; $I^N = 1$. Последний член этого выражения описывает сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с атомами азота Ru или Pp и не равен нулю только для системы с добавками исследуемых лигандов: $i = 1$ для моноаддуктов, $i = 2$ для биаддуктов.

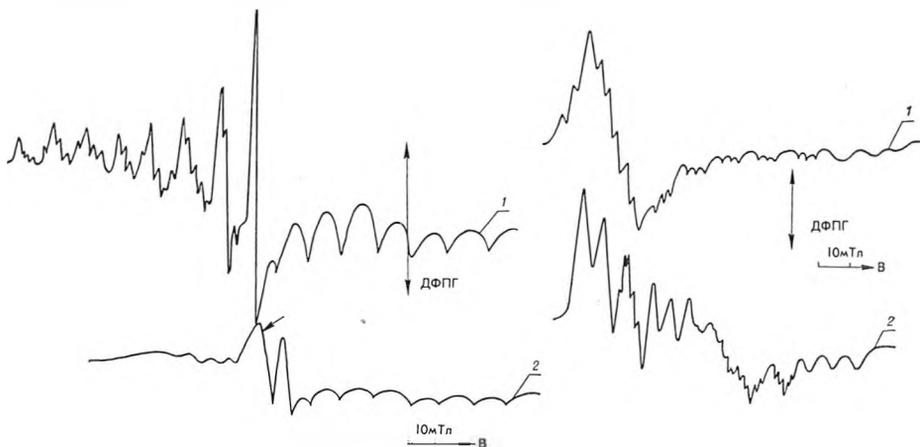


Рис. 1. Спектры ЭПР СоЭП в ТГФ (1) и хлороформе (2) при 77 К

Рис. 2. Спектры ЭПР СоЭП в смесях ТГФ с 0,05 моль/л Ру (1) и 6,0 моль/л Ру (2) при 77 К

В случае ТГФ регистрировались спектры ЭПР (см. рис. 1, а), в которых число линий СТС от кобальта при g_{\perp} (низкополевая часть спектра) гораздо больше ожидаемого (8 компонент) и составляет ~ 40 линий. Для концентраций комплекса $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л положение, относительная интенсивность и количество компонент СТС при g_{\perp} меняются. Следовательно, характер спектра ЭПР СоЭП в ТГФ обусловлен резонансом ряда наборов молекул комплекса, различающихся строением сольватной оболочки. Подобные результаты для ТГФ наблюдались в случае витамина B₁₂ [6].

Высокополевые части спектров (область g_{\parallel}) СоЭП в хлороформе и хлористом метиле (рис. 1, б) и ТГФ схожи, а при g_{\perp} заметно выделяются интенсивность и ширина компоненты СТС при $g = 2,345$ (на рис. 1, б эта компонента отмечена стрелкой). Интенсивность спектра ЭПР в этих двух растворителях при той же концентрации гораздо ниже, чем в ТГФ. При добавлении к хлороформу (хлористому метиле) спиртов, эфиров интенсивность спектров резко возрастает, исчезают также отмеченные особенности линии при $g = 2,345$. На примере порфиринов меди и серебра показано [7], что добавки этих растворителей к инертным реагентам приводят к разрушению полиассоциатов за счет экстраординации. Можно полагать, что и в случае кобальтпорфиринов в замороженных хлороформе, хлористом метиле понижение интенсивности спектров ЭПР обусловлено эффективными спин-спиновыми взаимодействиями в полиассоциатах.

Малоинтенсивные спектры ЭПР СоЭП регистрируются и в замороженном бензоле. В этом растворителе СТС от кобальта вообще не разрешается, и спектр представляет одиночную асимметричную линию при $g = 2,345$. Следовательно, в замороженном бензоле состояние кобальтпорфирина также характеризуется образованием полнассоциатов.

Как и для кобальттетрафенилпорфинов [3], нами для СоЭП в матрицах с различной концентрацией Ру или Pp зафиксированы два типа спектров ЭПР, показанных на рис. 2 для Ру. Эти спектры характеризуются хорошим разрешением линий азотной СТС на некоторых компонентах кобальтовой структуры при g_{\parallel} . Данное обстоятельство позволяет надежно установить состав аддукта: при числе линий азотной СТС, рав-

ных трех или пяти, спектр ЭПР отвечает резонансу соответственно моно- и би-аддукта СоЭП с Ру или Рір. Установлено, что спектр моноаддукта (см. рис. 2, а) регистрируется при концентрации Ру $\approx 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л (содержание комплекса $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), а для Рір при концентрациях лиганда примерно в сто раз меньших. Для более высоких содержаний Ру или Рір, согласно данным ЭПР, образуются билигандные аддукты (см. рис. 2, б).

В смесях ТГФ со стерически затрудненным лигандом ТФФ спектр ЭПР моноаддукта появляется только при содержании ТФФ $\sim 10^{-2}$ моль/л, а в чистом виде спектр моноаддукта регистрируется только при концентрации лиганда $\geq 0,5$ моль/л. Образование билигандного аддукта СоЭП с ТФФ, по данным ЭПР, не установлено. Эти результаты указывают, что аддуктообразование со стерически затрудненным лигандом, трифенилфосфином, протекает гораздо менее эффективно, чем со стерически не затрудненными Ру и Рір; СТС от фосфора в спектре моноаддукта СоЭП с данным лигандом не разрешается. Это, очевидно, обусловлено неэффективным перекрыванием d_{z^2} орбитали кобальта с подходящими по симметрии орбиталями фосфора за счет расталкивания фенильных колец с π -системой порфирина. Отметим, что для аддуктов кобальтпорфиринов с менее стерически затрудненными трифенилэтилом, трибутоксифенилом [2] СТС от атомов фосфора в спектрах ЭПР разрешается.

Параметры спектров ЭПР в различных растворителях

Растворитель	$g_{ }$ $\pm 0,003$	g_{\perp} $\pm 0,003$	$A_{ }^{Co}$ ± 3 Гс	A_{\perp}^{Co} ± 3 Гс	$A_{ }^N$ $\pm 0,3$ Гс	A_{\perp}^N $\pm 0,3$ Гс
ТГФ*	2,027	2,664	112	107	—	—
Хлороформ, хлористый метилен	2,023	2,507	110	65	—	—
ТГФ+0,5 моль/л ТФФ (моноаддукт)	2,002	2,286	87	27	—	—
ТГФ+0,05 моль/л Ру (моноаддукт)	2,027	2,328	85	10	16,5	—
ТГФ+6,0 моль/л Ру (биаддукт)	2,061	2,238	60	50	12,5	8,0
ТГФ+0,005 моль/л Рір (моноаддукт)	2,026	2,317	87	12	16,3	—
ТГФ+0,06 моль/л Рір (биаддукт)	2,060	2,225	61	54	12,4	7,0

* Для наиболее интенсивного набора СТС

Анализ значений параметров СГ (I) (см. таблицу) свидетельствует о существенной зависимости магнитных констант от природы матрицы. Наиболее характерно эти зависимости проявляются для значений g_{\perp} , $A_{||}^N$ и заключаются в следующем: а) при повышении донорной способности аксиального лиганда в ряду ТГФ-Ру-Рір [8] величина g_{\perp} последовательно уменьшается; б) для билигандных экстракомплексов параметр g_{\perp} систематически меньше, чем для монолигандных; в) в случае биаддуктов с Ру или Рір константа СТС $A_{||}^N$ меньше, чем для моноаддуктов.

Для плоскоквадратных комплексов Со (II) симметрии D_{4h} с основным электронным состоянием A_1 выражение для g_{\perp} имеет вид [1]: $g_{\perp} = 2,0023 - 6\lambda/\Delta_{\perp}$, где λ — константа спин-орбитального взаимодействия, равная для свободного иона кобальта 515 см^{-1} [9]; Δ_{\perp} — разность энергий электронных состояний A_1 и E (в случае металлопорфиринов энергия состояния A_1 больше, чем энергия состояния E [10]).

При образовании аксиальных аддуктов энергия состояния A_1 повышается и тем существеннее, чем больше донорная сила лиганда [3]. При соединении второй молекулы лиганда еще больше повышает энергию состояния A_1 , поэтому для биаддуктов $CoЭП$ с Pu или Pip g_{\perp} меньше, чем в случае моноаддуктов.

Меньшее значение константы СТС от азота аксиального лиганда для биаддуктов по сравнению с моноаддуктами (см. данные таблицы для Pu и Pip) легко объяснить с привлечением рентгеноструктурных данных по длинам связи $Co-N$ в случае аддуктов кобальтпорфиринов с азотистыми гетероциклами. Согласно результатам исследований [11—13], длины этих связей для моно- и биаддуктов 0,2157 и 0,2436 нм соответственно. Удлинение связи $Co-N$ при переходе к билигандному аддукту ухудшает условия для перекрывания d_{z^2} орбитали кобальта с орбиталью неподеленной пары электронов азота Pu или Pip и приводит к наблюдаемому в эксперименте уменьшению константы СТС от азота.

Согласно теории [1], g_{\parallel} для комплексов кобальта рассматриваемого типа должно быть равно двум. Отклонения от этой величины для изученных спектров ЭПР (см. таблицу) обусловлены, по-видимому, небольшой примесью $d_{x^2-y^2}$ орбитали к орбитали неспаренного электрона d_{z^2} [14]. Это предположение подтверждается большим значением g_{\parallel} для спектров биаддуктов по сравнению с моноаддуктами, поскольку при повышении энергии d_{z^2} орбитали величина примеси $d_{x^2-y^2}$ орбитали (из-за уменьшения разности энергий состояний A_1 и B_1) увеличивается.

Явная зависимость сверхтонких констант A_{\parallel}^{Co} , A_{\perp}^{Co} от донорных свойств лиганда не просматривается. По-видимому, это связано с зависимостью сверхтонких взаимодействий в аддуктах как от σ -, так и от π -донорно-акцепторных свойств лигандов.

Список литературы

1. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М., 1970. С. 117.
2. Wayland B. B., Abd-Elmageed // Journ. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 15. P. 4809.
3. Walker F. Ibid. 1970. V. 92. № 14. P. 4235.
4. Wayland B. B., Minkiewicz J. V. Ibid. 1974. V. 96. № 9. P. 2795.
5. Wayland B. B., Monajev D. // Journ. Chem. Soc. (D). 1972. № 9. P. 776.
6. Hush N. S., Woosley I. S. Ibid. 1974. № 1. P. 24.
7. Mac-Graff A., Storm C. B., Koski W. S. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 7. P. 1470.
8. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964.
9. Болтон Дж., Вертц Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975.
10. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, 1968.
11. Sheidt R. W. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 96. № 1. P. 84.
12. Sheidt R. W. Ibid. 1973. V. 96. № 1. P. 90.
13. Dwyer P. N., Madura P., Sheidt R., W. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 97. № 15. P. 4815.
14. Nowlin T., Subramanian S., Cohn K. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 12. P. 2907.

УДК 771.531.37:778.33-741

Г. М. КОРЗУН, В. В. БЕЛЕНКОВ, С. К. РАХМАНОВ,
Р. С. БИКТИМИРОВ, Л. П. РОГАЧ, Ю. Д. СИДОРОВ

ВОЗМОЖНОСТИ УМЕНЬШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА В ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ РАДИОГРАФИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ЗА СЧЕТ УСИЛЕНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ ПО МЕТОДУ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА

Радиографические пленки технического и медицинского назначения — наиболее серебромкие галогенсеребряные регистрирующие материалы. Постоянно растущий объем выпуска этих пленок в условиях дефицитного