

ОРДЕНА ЛЕНІНА ТА ОРДЕНА ДРУЖБИ НАРОДІВ
АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ОРДЕНА ТРУДОВОГО ЧЕРВОНОГО ПРАПОРА
ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ
ім. Л. В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО

На правах рукопису

ФЕСЕНКО
Олена Валентинівна

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НОВИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ЗОЛОТА
З СІРКУВМІСНИМИ МАКРОЦИКЛАМИ

02.00.01 — неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового
ступеня кандидата хімічних наук

Київ — 1993

76 27.34

Робота виконана за вказівкою Трудового Червоного Прапора
Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського Академії наук України

Науковий керівник:

член-кореспондент АНУ,
доктор хімічних наук Л. І. Бударін

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Ю. О. Сергучов
кандидат хімічних наук В. В. Павліщук

Провідна установа:

Одеський фізико-хімічний інститут
ім. О. В. Богатського АНУ

Захист відбудеться « 1 » червня 1993 р. о 14 годині на засіданні Спеціалізованої вченої Ради Д. 016.13.01 в ордену Трудового Червоного Прапора Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського АНУ (Київ-28, проспект Науки, 31)

3 дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ІФХ АНУ

Автореферат розісланий « 29 » листопада 1993 р.

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00814213 (J)

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої Ради,
доктор фіз.-мат. наук,
професор

Е. М. Король

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Сіркувмісні макроцикли та їх комплекси з d-перехідними металами, зокрема з золотом, є практично невивченими, незважаючи на те, що вони мають ряд важливих властивостей. Так, сіркувмісні макроциклічні ліганди мають здатність до екстракції та концентрування важких металів, а комплекси сіркувмісних макроциклів з золотом, згідно з літературними даними, перспективні як каталізатори, а також як лікарські засоби, основи для іон-селективних електродів та ін.

Особливо ефективне застосування сіркувмісних макроциклів як сенсibilізаторів галогенсрібних фотографічних емульсій. А комбінація сенсibilізації сполуками, які містять сірку в сенсibilізаційних сполуках золота є одним з дійсних шляхів збільшення світлочутливості. Але відсутність даних про особливості проходження процесів комплексоутворення золота з сіркувмісними макроциклами, про стійкість, будову та властивості утворених комплексів, перешкоджає розширенню їх застосування.

Патентна література та попередні дані, одержані у нашому відділі, свідчать про те, що 18-члени сіркувмісні макроцикли є найбільш ефективними сенсibilізаторами фотоемульсій. Тому як вихідні макроциклічні ліганди нами були взяті I,10-дітіа-18-корона-6 та ряд синтезованих на її основі макроциклів з закономірно змінюваною будовою, що мусить впливати на процеси комплексоутворення з золотом та на властивості утворених комплексів.

Мета роботи. Мета даного дослідження полягала у синтезі та вивченні фізико-хімічних властивостей нових координаційних сполук золота з рядом 18-члених сіркувмісних макроциклів, вивчені термодинамічних та кінетичних параметрів процесів комплексоутворення в залежності від властивостей вихідних сполук та дослідження ролі отриманих комплексів на процеси посилення фотографічного зображення.

Наукова новизна. В процесі виконаної роботи встановлені наступні результати:

- синтезовані 8 нових координаційних сполук золота з сіркувмісними макроциклами. У результаті дослідження яких методами

елементного аналізу, ІЧ-, ЯМР-, УФ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу та потенціометричного титрування встановлені їх склад, будова, в окремих випадках стійкість та показан вплив структури ліганда на фізико-хімічні властивості утворених координаційних сполук золота з сіркувмісними макроциклами.

-встановлені кінетичні закономірності проходження реакцій комплексоутворення золота з сіркувмісними макроциклами, зафіксовані окремі стадії реакції, визначені лімітуючі стадії, величина константи швидкості та енергії активації процесу комплексоутворення, на основі одержаних даних запропонован імовірний механізм процесу.

-виявлений вплив досліджених комплексів на властивості галогенсрібних фотоматеріалів та показано значення способу координації металу до донорного атому ліганда та імовірність утворення біядерних комплексів з сріблом на процес посилення фотографічного зображення. Виявлена перспективність застосування комплексів золота з тіамacroциклами як хімічних сенсори-лізаторів.

Практичне значення роботи. На основі одержаних в роботі результатів запропонован новий тип хімічних сенсори-лізаторів та випущена дослідна партія малосрібних детекторів, містять як добавки комплекси золота з I,10-дітіа-18-короною-6, замість використаної звичайно в виробництві комбінації золото-тіосульфат натрію. Виробництво дослідної партії здійснено на Київському заводі світлочутливих матеріалів "Фотон".

Основні положення, що виносяться на захист:

1. Синтез, будова та властивості комплексів золота(I) та золота(III) з макроциклічними сіркувмісними лігандами.
2. Кінетичні закономірності процесу комплексоутворення, послідовність стадій, ідентифікація проміжних продуктів.
3. Роль золота як металу комплексоутворювача у стабілізації цис-структури сульфоксидного макроциклічного ліганда.
4. Хімічна сенсори-лізація фотоемульсій макроциклічними тіоетерами, обумовлена комплексоутворенням з іонами золота та срібла.

Апробація роботи. Матеріали роботи доповідалися на IX Українській конференції в неорганічній хімії (1988 р.), XXVI Всесоюзній Чугаєвській нараді в хімії комплексних сполук (Мінськ, 1990 р.), XV Міжнародному симпозіумі в хімії макроциклічних сполук (Одеса, 1990 р.), на конференціях молодих вчених ІФХ АНУ

(1966-88 pp.).

Публікації. По темі дисертації опубліковані 7 статей та тези 10 доповідей на міжнародних та всесоюзних конференціях.

Об'єм та структура роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, огляду літератури, п'яти глав експериментальної частини, обговорення результатів, висновків, списку літератури та доповнення, яке включає до себе основні технічні вимоги та Акт про виробництво дослідної партії фотопаперу. Робота викладена на 110 сторінках, ілюстрована 19 малюнками і 11 таблицями. Віблиографія 82 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми, визначається мета досліджень та наводиться коротка характеристика роботи.

В огляді літератури проаналізовані дані про будову та властивості сполук деяких d-перехідних металів в макроциклічними лігандами. Обговорюються особливості проходження процесів комплексоутворення золота в сіркувмісними лігандами, кінетика та механізм реакцій за участю золота. Показано, що в літературі практично відсутні дані про комплекси золота сіркувмісними макроциклами. Також оглянуті дані про застосування ополук золота як сенсубілізаторів галогенсрібних фотоемульсій.

В експериментальній частині описані методіки, застосовані в роботі та спосіб визначення параметрів процесів комплексоутворення різними фізико-хімічними методами, а також методіки статистичної обробки експериментальних даних.

ІЧ-спектри були одержані на спектрофотометрі "ІЧО-29" та "Perkin-Elmer-325" у таблетках KBr та CsI.

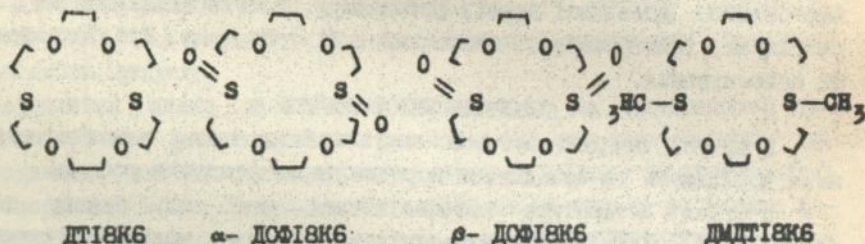
Рентгеноструктурний аналіз проводили в Інституті прикладної фізики АН Молдови, на дифрактометрі РЕД-4 з керуванням ЕЛМ-6000 на MoK_α -випромінюванні.

Кінетичні виміри виконували на приборі "Dionex" методом "зупиненої струмнини" зі спектрофотометричною регистрацією. Робота виконувалась в Інституті хімічної фізики АН СРСР.

Для потенціометричних вимірів використовували Cl-селективний електрод типу "Radelkis-OP-07II-P" та визначали константи стійкості утворених комплексів методом витискування лігандів на потенціометрі "Radelkis" тип OP- 206/I-C з приставкою - універсальним цифровим вольтметром В7-21.

Вивчення взаємодії золота з сірковмісними макроциклами

Сірковмісні макроцикли, в яких вивчалися процеси комплексоутворення, представлені на мал.І.



Мал.І. Структурні формули досліджених макроциклів

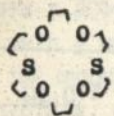

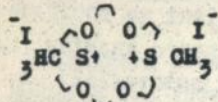
Ліганд ДТІАНК6 синтезований нами за відомою літературною методикою інші ліганди були синтезовані в IOX АНУ та передані нам для дослідження. Ізомери α- та β-форми ДОСІАНК6 відрізняються положенням сульфоксидних груп відносно середньої порожнини макроциклу (α -транс-ізомер в температурі топлення 170-171°C, β -форма - цис-ізомер в температурі топлення 154-155°C). Сполука ДМДТІАНК6 в літературі не вивчалась.

Координація золота(III) до ліганду ДТІАНК6 здійснюється через донорні атоми сірки, що було доквано методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії. При переході до сульфоксидних лігандів координації через сірку не відбувається, а комплекси з золотом утворюються за рахунок зв'язку металу з киснем однієї з сульфоксидних груп.

Про координацію золота до ліганду ДМДТІАНК6 методи ІЧ-та ЯМР-спектроскопії не дали однозначних результатів. Крім того, було встановлено, що в процесі синтезу комплексу золота(III) з ДТІАНК6 при підвищенні температури (до 50°C) здійснюється відновлення золота(III) у комплексі до золота(I). Ступень окислення золота(III) у комплексах з α- та β-ДОСІАНК6 лігандів до ДМДТІАНК6, як це ілюструє таблиця І.

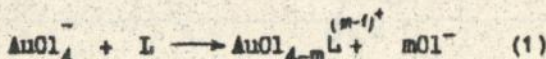
Таблиця I

Положення сигналів протонів у ПМР спектрах лігандів ДТІВКБ,
ρ-ДСФІВКБ та ДМДТІВКБ

Ліганд	Протони 1	Протони 2	Протони 3
	2,7-2,90	3,70	3,90-3,98
	3,02-3,30	3,73	3,90-3,98
	3,68	3,75	3,98

Спостерігаємо всує сигналів протонів, найближчих до атомів сірки циклу в бік слабких полів при переході до ДМДТІВКБ пов'язаний із збільшенням заряду на атомах сірки. Враховуючи ці дві обставини будови ДМДТІВКБ (блокування циклічної порожнини в обох сторін метильними групами та наявність позитивних зарядів на атомах сірки), ми припустили, що в цьому випадку неможливе утворення комплексу з прямою взаємодією макроцикл-метал. Але враховуючи на те, що золото входить до складу комплексного аніону золотохлористоводневої кислоти треба очікувати утворення комплексу за рахунок електростатичної взаємодії метал (в складі аніону) - макроцикл (катіон).

Наші припущення про утворення плоско-квадратного комплексу золота(III) з ДТІВКБ підтверджено дослідження стійкості його у розчині методом потенціометричного титрування в Cl-селективним електродом.



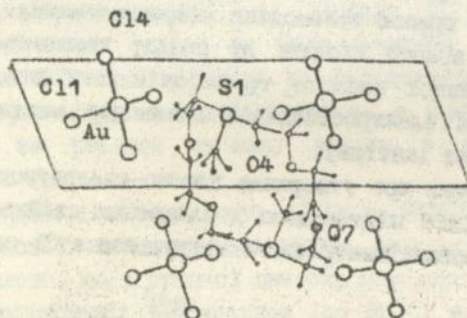
де L- ДТІВКБ. Результати розрахунків наводяться нижче, у таблиці 2.

Таблиця 2

Результат розрахунків величини стійкості та складу комплексу золота з ДМДТІВКБ за результатами потенціометричного титрування

Сполука	Число іонів хлору, витеснених з коорд. сфери золота, n	$\lg \rho$
Au(III)-ДМДТІВКБ $C_{12}H_{24}O_4S_2AuCl_2$	2	$5,71 \pm 0,10$

Треба відмітити, що в таблиці 2 наведені дані тільки для одного з досліджених лігандів. Це пов'язано з тим, що наприклад, для ДМДТІВКБ при надміру макроциклу (однієї з умов для ввистосування методу витискування лігандів) у процесі потенціометричного титрування спостерігається випадання осаду чорного кольору. Осад був виділений в індивідуальному стані та досліджен методами елементного аналізу та рентгеноструктурного аналізу. Ця індивідуальна сполука являє собою комплекс золота(III) з макроциклічним катіоном ДМДТІВКБ. Дослідження його структури дозволило припустити відсутність у комплексі прямих взаємодій макроцикл-метал, та припустити у ньому лише зовнішньоферну взаємодію реагуючих молекул, здійснюване через хлорид-аніон $AuCl_4^-$ та сірку макроциклу. Будову одержаної сполуки представлено на мал.2.

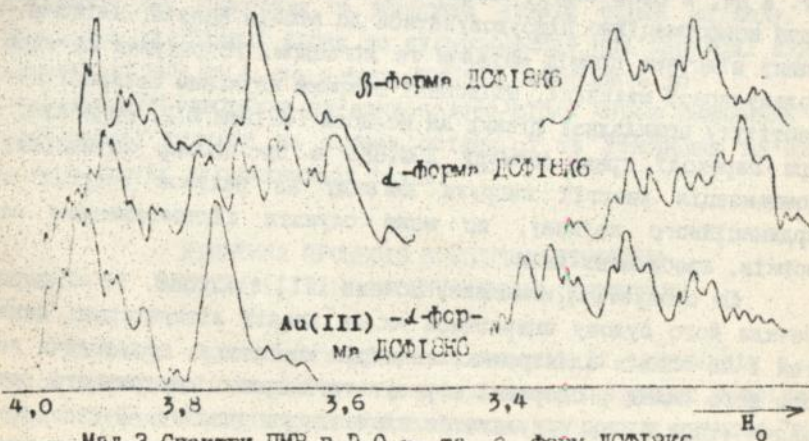


Мал.2 Проекція кристалічної структури комплексу золота(III) з ДМДТІВКБ на площину xy

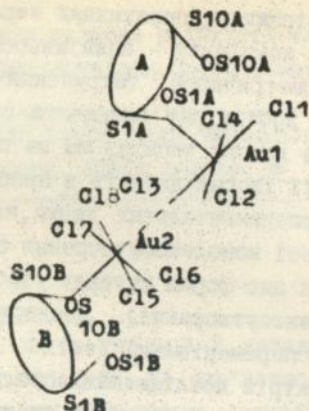
Таким чином, на прикладі ДМДІВК6 виявлено вплив будови ліганду (положення замісників, позитивний заряд на донорних атомах) на тип утвореного комплексу - зовнішньосферний.

Методом потенціометричного титрування з Cl-селективним електродом не вдалося достовірно визначити стійкість комплексів золота в ДФВІВК6, бо в даному випадку ми не спостерігали достатніх змін у концентрації хлорид-аніонів в процесі титрування. Між тим по сукупності експериментальних даних, наведених нижче, ми припустили, що в процесі комплексоутворення з золотом(III) відбувається стабілізація цис-форми ліганду (тобто перехід α -форми в β -форму при комплексоутворенні). Доказом здійснення цього процесу є наступні експериментальні дані:

а) Порівняння ПМР спектрів досліджених сполук, наведених на мал.3. Положення сигналів як і форма та число смуг у спектрі α -форми з золотом(III) значно відрізняються від аналогічних в спектрі комплексу α -форми з золотом, які в свою чергу, по положенню і формі смуг подібні до спектру вільної β -форми ДФВІВК6.
 б) Результати рентгеноструктурних досліджень показали, що вільна β -форма є цис-ізомером, а дослідження будови комплексу золота(III) з α -формов, виконані в даній роботі показали, що ліганд у комплексі має цис-будову (структура представлена на мал.4), на відміну від будови комплексу α -форми в сріблом(I) та міддю(II), в яких ліганд зберігає свою транс-конфігурацію.



Мал.3. Спектри ПМР в D_2O α - та β - форм ДФВІВК6 та комплексу α -форми з золотом(III)

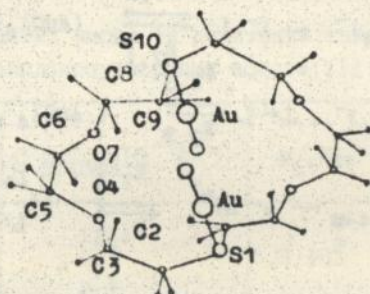


Мал.4 Будова комплексу золота(III) з
α-формов ДФІВК6

Таким чином, сукупність наведених експериментальних даних дозволила зробити висновок про можливу інверсію сульфоксидних груп макроциклу у процесі комплексоутворення з золотом(III). Ми відносимо цей факт на рахунок інтенсивної взаємодії нуклеофільних хлорид-аніонів золотохлористоводневої кислоти з іоном металу, що призводить до віддалення останніх від донорних атомів макроциклу. А це, в свою чергу, вимушує донорні атоми кисня сульфоксидних груп конформаційно підбудовуватися до атомів золота, здійснивши ефективну відстань проміж металом та лігандом. Розрахунки методом молекулярної механіки, здійснені старшим науковим співробітником Інституту прикладної фізики АН Молдови Ганієм Д.Г. показали, що при переході транс-ізомеру ДФІВК6 в цис-ізомер здійснюється компенсація енергії напруги ліганду за рахунок енергії координаційного зв'язку, що може служити підтвердженням висновків, зроблених вище.

Що стосується комплексу золота(III) з ДТІВК6, то ми передбачили його будову спираючись як на аналіз літературних даних, так і на аналіз електронних спектрів комплексу, враховуючи дані про його склад, одержані в результаті потенціометричного титрування (табл.2) та результатів елементного аналізу. Певно іон золота в комплексі не входить в порожнину макроциклу, анаслідок сильної зігнутої останнього, а утворює хелат з двома донорними

атомами сірки макроциклу, які розташовані поза порожнини, а два атоми хлору доповнюють координаційну сферу металу до плоско-квадратної, яка властива більшості комплексів тривалентного золота. З хелатного комплексу з плоско-квадратною координацією і здійснюється відновлення золота до одновалентного, що супроводжується розкриттям хелатного циклу та утворенням структури, яка представлена на мал.5, отриманій внаслідок рентгеноструктурного експерименту.



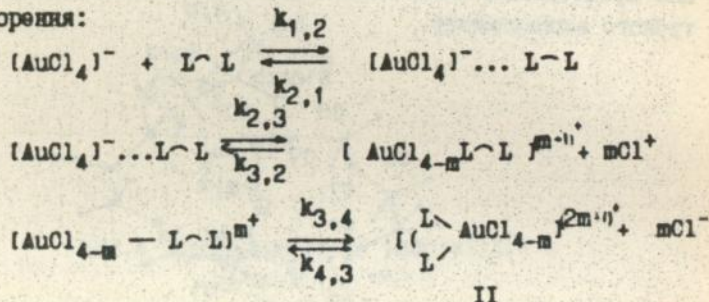
Мал.5 Будова комплексу золота(I)-ДТІВК6
за результатами рентгеноструктурного
дослідження

Мабуть відновлення золота здійснюється за рахунок перенесення електрону на іонметалу з донорних атомів сірки ліганду. Окислення сульфідної сірки до сульфоксидної при переході від ліганду ДТІВК6 до α - та β -форм ДОФІВК6 призводить до неможливості утворення зв'язку золото-сірка через зменшення електронної густини на атомах останньої та утворенню зв'язку золото-кисень сульфоксидної групи.

КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЗОЛОТА(III) З МАКРОЦИКЛІЧНИМИ ТІОЕФІРАМИ

Дані про будову лігандів, властивості їх комплексів з золотом дозволили інтерпретувати результати кінетичних досліджень процесів комплексоутворення. Дослідження проводили методом "зупиненої струмнини" з спектrophотометричною реєстрацією результатів. Встановлено, що реакція комплексоутворення проходить через ряд послідовних стадій, які відрізняються в залежності від типу

вихідного ліганду. Так для ліганду ДМДТІВКБ лімітуючої є стадія утворення зовнішньоферного комплексу в аніоні золотохлористоводневої кислоти. Для α- та β-форм ДОФІВКБ - стадія утворення першого координаційного зв'язку, а для ДТІВКБ - стадія утворення другого координаційного зв'язку (утворення хелату). Для останнього ліганду, в урахуванням даних для ДМДТІВКБ та ДОФІВКБ, запропонована наступна схема проходження процесу комплексоутворення:



Веручи до уваги те, що реакція утворення зовнішньоферного комплексу є самою швидкою і $K_{\text{утв.}} = \frac{k_{1,2}}{k_{2,1}}$ та зневажаючи реакцію зруйнування хелату II ($k_{4,3}$ мала) спільна швидкість процесу може бути представлена наступним рівнянням:

$$\frac{d(\text{II})}{dt} = \frac{K_{\text{утв.}} \cdot k_{2,3} \cdot k_{3,4}}{k_{3,2} + k_{4,3}} \text{[AuCl}_4\text{]}^- \cdot \text{[L-L]}$$

Вважаючи, що реакція відбувається в умовах псевдопершого порядку (надмір ліганду) ми за експериментальними даними змінювання оптичної густини реагуючого розчину золотохлористоводневої кислоти від часу проходження реакції визначали ефективні константи швидкості процесу. Потім, використовуючи залежність отриманих величин констант від різних вихідних концентрацій ліганду, ми змогли одержати значення наведених констант швидкості процесу утворення першого координаційного зв'язку, згідно з рівнянням швидкості процесу:

$$W = k_1[M] + k_2[M][L]$$

де $[M]$ та $[L]$ - концентрації золотохлористоводневої кислоти та вихідного макроциклічного ліганду. k_2 - константа швидкості другого порядку, яка залежить від природи макроциклу, k_1 - константа швидкості першого порядку, яка відповідає паралельному

шляху реакції, який не залежить від природи макроциклу та враховує вплив розчинника як реагенту. З урахуванням того, що макроциклічний ліганд був у надміру, рівняння швидкості приймає вид:

$$W = k_{\text{еф}} \cdot [M]$$

де $k_{\text{еф}} = k_1 + k_2[L]$

Вихідні дані та розраховані за ними величини наведені в таблиці 3

Таблиця 3

Концентраційні умови та константи швидкості для процесу комплексоутворення золота(III) з ДТІВКБ

$C_{\text{HаuCl}_4} \cdot 10^5 \text{ M}$	$C_{\text{ДТІВКБ}} \cdot 10^3 \text{ M}$	$k_1, \text{сек}^{-1}$	$k_2, \text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
1,0	1,0	$5,3 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^5$
	0,5		
	0,1		
2,0	0,5	$0,8 \cdot 10^2$	$5,4 \cdot 10^5$
	0,2		
	0,1		

Природа макроциклічного ліганду, зокрема його будова, має значний вплив на сумарну швидкість процесу комплексоутворення: введення замісників до атомів сірки, що призводить до збільшення об'ємності ліганду, замедляє процес, так як і наявність позитивних зарядів на атомах сірки.

Знаючи результати рентгеноструктурних досліджень будови комплексу золота(III) з α -формов ДСФІВКБ та враховуючи однакові кінетичні параметри процесу утворення першого координаційного зв'язку для ДСФІВКБ та ДТІВКБ лігандів ($k_{\text{еф}} \approx 10^2 \text{ сек}^{-1}$) можна зробити висновок про п'ятикоординаційну проміжну сполуку у реакції заміщення, яка має будову тетрагональної піраміди, що раніше являлось предметом дискусії.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОГРАФІЧНОЇ АКТИВНОСТІ КОМПЛЕКСІВ
ЗОЛОТОХЛОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ З МАКРОЦИКЛИЧНИМИ ТІОФІРАМИ

Аналіз літературних даних по змішаній сенсibiliзації сполуками золота дозволив нам сформулювати ряд вимог, яким повинен задовольняти змішаний сенсibiliзатор.

1. Необхідно, щоб значення логарифму константи стійкості утвореного комплексу було більше двох, що перешикодить сполучення золота з комплексами з білковими фрагментами желатини фотоемulsії.
2. Координація металу до ліганду повинна здійснюватися через донорні атоми сірки макроциклу.
3. При підвищенні температури реакційної суміші до 323°K повинно відбуватися відновлення золота до одновалентного.
4. Сіркувмісний комплекс золота повинен мати можливість утворювати асоціати і з сріблом фотографічної емulsії.

З досліджених сполук цим умовам задовольняє комплекс золота в ДТІВКБ, для якого нами встановлені слiдувчі характеристики:

1. Значення $\lg K_{\text{ст.}} = 5,79$.
2. Координація металу здійснюється через донорні атоми сірки макроциклу.
3. При підвищенні температури розчину до 323°K здійснюється відновлення золота(III) до золота(I) у комплексі, що супроводжується розкриттям хелатного циклу і утворенням комплексу лінійного типу.
4. Комплекс ДТІВКБ з золотом(I) здатний утворювати асоціати і з сріблом(I), утворюючи біядерну сполуку. Для доказу цього допущення нами був синтезований комплекс AgNO_3 з ДТІВКБ з локалізацією атому одновалентного срібла усереднені порожнини циклу та координацій до донорних атомів сірки макроциклу. Структура була досліджена методом рентгеноструктурного аналізу.

Далі нами був синтезований біядерний комплекс Au(I)-Ag(I) -ДТІВКБ, індивідуальність якого була доказана методом елементного аналізу та віставленням параметрів елементарної ячейки біядерного комплексу і комплексів Au(I)-ДТІВКБ , Ag(I)-ДТІВКБ та самого ліганду ДТІВКБ, які рівняються промеш себе. Мають утворення комплексу подібної будови і забезпечує зростання фото-

чутливості, бо золото(I), яке входить до його складу є ефективним акцептором електронів, а срібло(I) стабілізовано всередині макроциклічної порожнини.

Результати сенситометричних випробувань підтвердили наші допущення. Досліджені сполуки вводили при синтезі фотоемulsії на стадії хімічного дозрівання замість серійно використовуваного тіосульфату натрію. Як вихідну фотоемulsію використовували емulsію РТБ-3 для радіографічного паперу. Результати сенситометричних досліджень представлені у таблиці 4.

Таблиця 4.

Результати сенситометричних досліджень нових типів хімічних сенсбілізаторів

Показники Сполука	Конц., М	S світлочутл. од.ГОСТу	L фотограф. широта	D густина вуалі
ДТІВК6-золото	10^{-5} - $5 \cdot 10^{-4}$	22,0	1,0	не більше 0,07
ДМДТІВК6-золото	$5 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-4}	12,0	1,5	0,07
α -ДОФІВК6-золото	$5 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-4}	10,4	1,6	0,08
контроль:золото- тіосульфат	$5 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-3}	13,2	1,6	до 0,08.

Як можна бачити в таблиці, збільшення світлочутливості зразків в порівнянні з контрольним, як ми і передбачали відбувається тільки для комплексу з лігандом ДТІВК6. Але заслуговує на увагу той факт, що зі збільшенням концентрації сенсбілізаторів в жодному з досліджених зразків не спостерігалось зростання густини вуалю в зрівнянні в контролём. Ми пояснюємо цей факт різним механізмом дії тіосульфату натрію та його комплексу с золотом та комплексів золоту в макроциклами. Сенсбілізація тіосульфатом призводить до утворення сульфідів срібла, які і є центрами вуалю. У випадку ДТІВК6 утворення сульфідів срібла не відбувається, бо в цьому випадку срібло локалізовано усередині порожнини макроциклу.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовані, виділені в індивідуальному стані та досліджені методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії в нових комплексах золота(I), золота(III) та срібла(I) з макроциклічними тіоетерами. Показана можливість відновлення золота(III) в комплексі в ДТІВКБ, пов'язана з можливістю передачі електронів з донорних атомів сірки макроциклу, які координовані до металу.
2. Методами потенціометричного титрування, ЯМР-, ІЧ-, УФ-спектроскопії визначені засоби координації та стійкість комплексів золота(III) та золота(I) з макроциклічними тіоетерами. Позитивні заряди на атомах сірки в сполучі ДМДТІВКБ запобігають прямої взаємодії макроциклу з золотом, приводячі до утворення зовнішньоосферного адукту; окислення сірки до сульфоксидної такої запобігає утворенню зв'язку золото-сірка та призводить до утворення координаційного зв'язку через кисень сульфоксидної групи (α - та ρ -ДОФІВКБ). І тільки у ліганді ДТІВКБ координація здійснюється через донорні атоми сірки макроциклу.
3. На основі порівняльного аналізу спектрів комплексів α - та ρ -форм з золотом(III) як в розчині, так і в твердому стані (ІЧ-ЯМР-, рентгеноструктурний аналіз) показана можливість стабілізації цис-ізомеру ДОФІВКБ при комплексоутворенні з золотом(III) (перехід транс-ізомеру в цис).
4. На основі даних рентгеноструктурного аналізу доведена можливість утворення комплексу тільки зовнішньоосферного типу, для ліганду ДМДТІВ, обумовлена як будовою ліганду (порожинка блокована метильними групами) так і наявністю позитивних зарядів на донорних атомах сірки макроциклу.
5. На основі дослідження кінетики процесів комплексоутворення ідентифіковані деякі проміжні стадії реакції, розраховані величини ефективних констант швидкості цих стадій, запропонований імовірний механізм процесу комплексоутворення, який належить від будови вихідних сполук.
6. Показана можливість утворення комплексу срібла (I) в ДТІВКБ в локалізації іону металу усередині макроциклічної порожнини та одночасною локалізацією іонів золота(I) до сірки макроциклу зовні порожнини. За рахунок утворення біядерного комплексу подібної будови пояснена дія хімічного сенсоризатора, який

- містять сірку (макроцикл) та золото на фотоемулсії.
7. Вивчена дія нових хімічних сенсоризаторів на основі комплексів тіомакроциклів з золотом на радіографічні фотоемулсії та показана відмінність в їх дії, у порівнянні з серійно використаним тіосульфатом натрію, що пов'язано в будові вихідних лігандів та утворення комплексів.
8. На основі отриманих у роботі результатів випущена дослідна партія малосрібних детекторів, які містять дошки комплексів I, 10-18-корони-6. Випробування детекторів здійснювали в Інституті електрозварювання ім. С. О. Патона, за результатами яких отримано позитивне рішення по заявці на авторське свідоцтво.

ПУБЛІКАЦІЇ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Фесенко О. В., Бударін Л. І., Недув А. М. Вивчення процесів комплексоутворення золота(III) з сіркувмісними макроциклічними лігандами. // Коорд. хімія. - 1986. - т. 12. - № 7. - С. 891-894.
2. Сімонов Д. А., Бударін Л. І., Дворкін А. А., Малиновський Т. М., Фесенко О. В. Будова 1:1 комплексу AuCl_4^- з 4,7,13,16-тетраокса-1,10-дісульфооктооктадеканом. // Кристалографія. - 1987. - т. 332. - вип. 4. - С. 906-910.
3. Сімонов Д. А., Дворкін А. А., Бударін Л. І., Фесенко О. В., акад. Малиновський Т. М. Кристалічна та молекулярна структура 4,7,13,16-тетраокса-1,10-дітіоциклооктадекан-1,10-диметиліодиду. // Допов. АН СРСР. - 1988. - т. 300. - № 1. - С. III-III4.
4. Дворкін А. А., Фесенко О. В., Малиновський Т. М., Сімонов Д. А., Бударін Л. І. // Будова комплексу 1:2 I, 10-діметіл-1,10-дітіа-4,7,13,16-тетраоксоциклооктадекана з AuCl_4^- . // Кристалографія. - 1990. - т. 35. - вип. 2. - С. 342-345.
5. Дворкін А. А., Фесенко О. В., Бударін Л. І., Сімонов Д. А., акад. Малиновський Т. М. Будова μ -1,10-дітіо-4,7,13,16-тетраоксоциклооктадекандіхлораурату (I). // Допов. АН СРСР. - 1990. - т. 311. - № 5. - С. II25.
6. Дворкін А. А., Сімонов Д. А., Бударін Л. І., Фесенко О. В., Калінін В. М. Будова комплексу 1:1 AgNO_3 з 1,10-дітіо-4,7,13,16-тетраоксоциклооктадеканом. // Кристалографія. - 1990. - т. 35. - вип. 6. - С. I460-64.
7. Фесенко О. В., Бударін Л. І., Левченко К. С. Особливості синтезу та будови комплексів золота(III) з сіркувмісними краун-ефірами. // Теор. та експ. хімія. - 1990. - № 6. - С. 637-640.

8. Фесенко О.В., Бударін Л.І., Калінін В.М. // Тез. доп. V Всесоюзної наради по хімії неводних розчинів неорг. та комплексних сполук. - Ростов-на-Дону. - 1985. - С. 182.

9. Павлова С.В., Бударін Л.І., Фесенко О.В. Комплексоутворення металів I-B групи з макроциклічними лігандами та область їх практичного застосування. // Тез. доп. II Всесоюзної конференції по хімії макроциклів. - Одеса. - 1984. - С. 151.

10. Бударін Л.І., Павлова С.В., Фесенко О.В., Сімонов Д.А. Структура комплексів золота(III) та срібла(I) з макроциклічними сіркувмісними поліефірами. // Тез. доп. XI Української республіканської конференції з неорг. хімії. - Ужгород. - 1986. - С. 22.

11. Сімонов Д.А., Малиновський Т.М., Дворкін А.А., Павлова С.В., Фесенко О.В., Бударін Л.І. Будова комплексів золота та срібла в окисненому формов дітіо-18-краун-6. // Тез. доп. III Всесоюзної конференції з хімії та біохімії макроциклічних сполук. - Іваново. - 1988. - С. 100.

12. Фесенко О.В., Бударін Л.І., Сімонов Д.А. Фізико-хімічні властивості комплексів металів I-B групи з тіокраунефірами. // Тез. доп. XVII Всесоюз. Чугаєвської наради з хімії комплексних сполук. - Мінськ. - 1990. - С. 199.

13. Фесенко О.В., Бударін Л.І., Сімонов Д.А. Вивчення комплексів металів з сіркувмісними краун-лігандами. // Тез. доп. XXVIII Міжнародної конф. з хімії коорд. сполук. - Гера, Германія. - 1990. - С. 2-26, ч. II.

14. Фесенко О.В., Бударін Л.І., Сімонов Д.А., Дворкін А.А. Фізико-хімічні властивості комплексів металів I-B групи з тіакраун ефірами. // Тез. доп. XVII Всесоюз. Чугаєвськ. наради з хімії комплексних сполук. - Мінськ. - 1990. - С. 199.

15. Фесенко О.В., Бударін Л.І., Павлова С.В., Сімонов Д.А. Синтез та будова комплексів срібла та золота з тіакраунефірами та аспекти їх практичного застосування у фотографії. // Тез. доп. I Всесоюз. наради з хімії та практичному застосуванню металокомплексів з краун-ефірами. - Батумі. - 1989. - С. 40.

16. Бударін Л.І., Фесенко О.В., Сімонов Д.А. Координаційні сполуки золота з тіакраунефірами та аспекти їх застосування у фотографії. // Тез. доп. XII Укр. респ. конференції з неорг. хімії. - Симферополь. - 1989. - С. 171.

17. Фесенко О.В., Бударін Л.І. Координаційні сполуки металів I-B групи з макроциклічними тіоефірами. // Тез. доп. 15 Міжнарод. симпозіуму з хімії макроциклів. - Одеса. - 1990. - С. 129.

Підписано до друку 16.03.93. Формат 60×84^{1/16}. Папір офс. Офсетний друк.
Ум. друк. арк. 0,93. Тираж 80 прим. Зам. 688в.

Ордена Трудового Червоного Прапора Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писар-
жевського, 252028 Київ 28, пр. Науки, 31

ВПІ корпорації УкрНТІ, 252171 Київ 171, вул. Гьького, 180.

465154

AB 27.349

Зам. 688в