

4. Данильченко Е. М., Свиридов В. В. О возможности получения обращенных изображений на палладийсодержащих фотослоях на основе ПВС.— Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2, 1980, № 1.
5. Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. Г. О. Беккера.— Л.: Химия, 1976.
6. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса.— Л.: Химия, 1980.
7. Ерофеев Б. В., Белькевич П. И., Волкова А. А. Кинетика термического распада оксалата серебра.— Журн. физ. химии, 1946, т. 20, с. 1103.
8. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. Электронно-микроскопическое исследование физического бессеребряного проявления. 3. Проявление палладиевых центров скрытого изображения.— Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2, 1977, № 2.
9. Ерошкин В. И., Трофимов А. С., Шелковников В. В. Об аномальном соотношении фотографической чувствительности и скорости проявления при никель-гипофосфитном физическом проявлении.— В кн.: Тез. докл. на Всесоюз. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск: БГУ, 1981.
10. Воробьева Т. Н., Данильченко Е. М., Свиридов В. В. Электронно-микроскопическое исследование фотографического процесса с бессеребряным проявлением на палладийсодержащих слоях со связующим.— ЖНиПФпК, 1982, т. 27, № 2.
11. Воробьева Т. Н., Бобровская В. П., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. Электронно-микроскопическое исследование физического бессеребряного проявления. 2. Проявление палладиевых центров скрытого изображения.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, 1975, № 3.
12. Неницеску К. Общая химия.— М.: Мир, 1968.

Поступила в редакцию 30 марта 1983 г.

УДК 771.531 : 541.14

В. И. ЕРОШКИН, В. В. ШЕЛКОВНИКОВ

(Новосибирск)

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМОПРОЯВЛЯЕМЫХ СЛОЯХ НА ОСНОВЕ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ АМИНОКИСЛОТ

При разработке способов фотографической регистрации информации все большее внимание сейчас уделяется материалам с сухим способом проявления. Такие материалы обладают большой оперативностью обработки, не требуют сложного оборудования и являются фактически безотходными. В разрабатываемом процессе «Dry silver», в котором изображение получается путем термопроявления серебряными солями жирных кислот, расход серебра, к сожалению, является большим из-за плохой его регенерации из фотослоя. В то же время на галоидосеребряных материалах с химическим проявлением удается достичь высокой степени регенерации серебра. Поэтому поиск несеребряных светочувствительных систем, способных к термопроявлению, представляет актуальную задачу бессеребряной фотографии. В данной работе исследована бессеребряная система, в которой роль светочувствительного и термопроявляемого соединения играют медные комплексы аминокислот (МКА).

Термическое разложение МКА (глицинат, α -аланинат, β -аланинат, сериат, пролинат меди) было предварительно изучено в [1]. Термораспад этих соединений происходит при температурах от 190 до 250 °С в зависимости от аминокислотного лиганда. Кинетические кривые термораспада изученных МКА имеют типичную S-образную форму. Для выявления возможности получения изображения путем термопроявления на слоях, содержащих МКА, нами исследовано влияние предварительного УФ-облучения на термораспад данных комплексов. На рис. 1 приведены кинетические кривые терморазложения облученных (штриховые кривые) и необлученных (сплошные кривые) образцов. Облучение проводилось

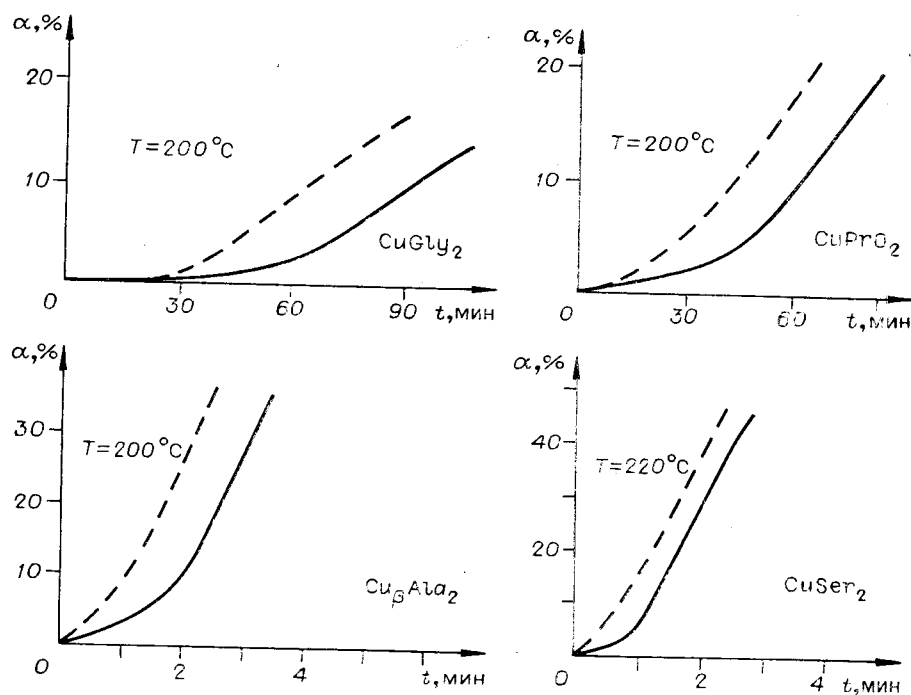


Рис. 1.

полным спектром лампы ПРК-2М с мощностью потока излучения $2,5 \times 10^{-3}$ Вт/см² в течение 10 мин. Из рисунка видно, что облучение различных комплексов сокращает индукционный период термораспада МКА и не влияет на скорость термического разложения после индукционного периода.

Эффект влияния предварительного облучения можно наблюдать визуально на слоях, содержащих МКА, по изменению окраски облученных участков при термораспаде, что и было использовано для получения изображения. Фотослой с МКА изготавливались пропиткой фильтра в насыщенном (0,2 М) растворе комплекса и высушивались при комнатной температуре. Экспонированные фотослой проявлялись нагреванием в сушильном шкафу при соответствующих температурах. Температуры проявления комплексов были выбраны на основании предварительных данных, полученных методом ДТА [1]. Фотографические характеристики и значения температуры проявления приготовленных фотослоев приведены в таблице. Как видно из таблицы, фотографическая чувствительность (ФЧ) слоев, содержащих МКА, для данной температуры проявления коррелирует с температурой термораспада этих соединений. Спектральная чувствительность фотослоев с МКА находится в УФ-области спектра (до 300 нм) и определяется шириной полосы переноса заряда с лиганда на металл.

Формула вещества	Температура проявления, °С	Фотографическая чувствительность, Дж/см ²	Максимальная оптическая плотность на отражение	Температура пика ДТА, °С
CuGly ₂	240	$3,6 \cdot 10^{-1}$	0,67	228
Cu _α Ala ₂	240	$5 \cdot 10^{-1}$	0,5	236
CuSer ₂	200	$2,2 \cdot 10^{-1}$	0,7	195
Cu _β Ala ₂	200	$3 \cdot 10^{-1}$	0,65	200
CuPro ₂	200	$6 \cdot 10^{-1}$	0,45	205

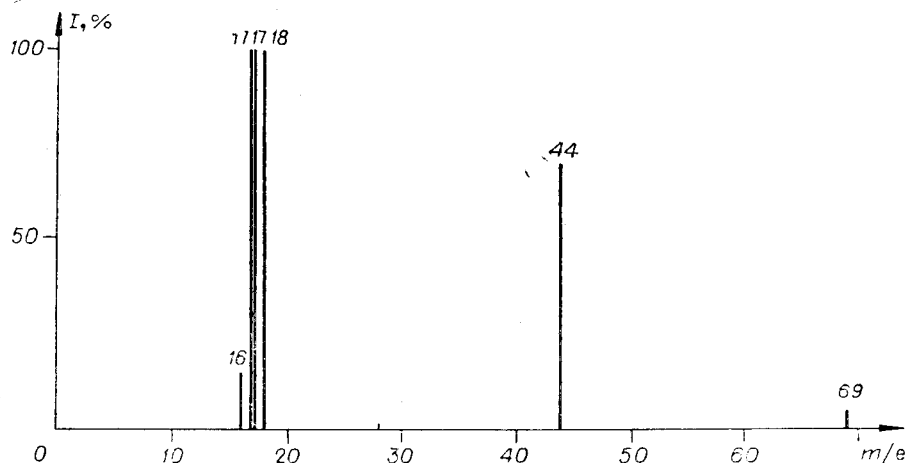
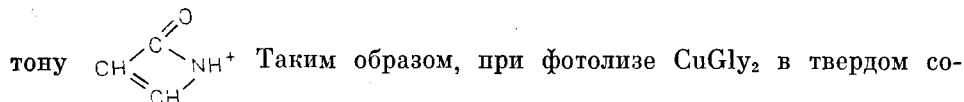
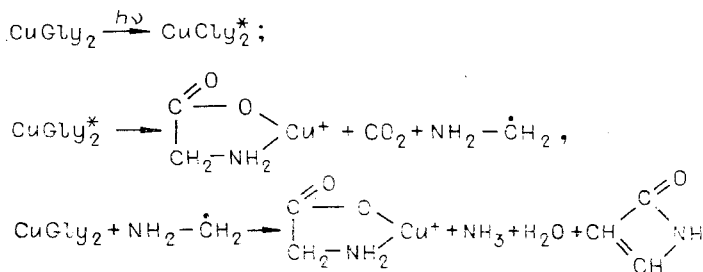


Рис. 2.

В работе [2], где изучался фотолит глицината меди в водном растворе, авторы наблюдали выделение CO_2 и NH_3 в ходе фотолит. Для анализа газообразных продуктов фотолит CuGly_2 в твердом состоянии нами был использован метод масс-спектрометрии. В полученном масс-спектре продуктов фотолит (рис. 2) наиболее интенсивные пики можно отнести к следующим ионам: NH_2^+ (16), OH^+ (17), NH_3^+ (17), H_2O^+ (18), CO_2^+ (44), а частицу с массовым числом 69 — к гетероциклическому кетону



происходят процессы декарбоксилирования и дезаминирования, аналогичные наблюдавшимся при фотолит водных растворов CuGly_2 в [2]. В данном случае вода, выделяемая при фотолит CuGly_2 , может иметь кристаллизационную природу, однако следует учитывать, что ее выделение возможно и при реакции промежуточных продуктов фотолит с образованием пептидных связей. Образование наблюдаемых продуктов фотолит CuGly_2 можно представить следующей схемой:



Центры скрытого изображения (ЦСИ) в данном процессе будут образовываться при агрегации ионов одновалентной меди, связанной с аминокислотным лигандом. При нагревании такие агрегаты могут подвергаться дальнейшему разложению с восстановлением одновалентной меди до металлической.

Появление иона Cu^+ при фотолит CuGly_2 и других МКА также наблюдалось с помощью аналитического метода. На экспонированных участках фотослоя при обработке в растворе фенантролина происходит образование комплекса Cu^+ с фенантролином, который имеет характерную полосу с максимумом поглощения при 420 нм. Эта аналитическая реакция использована нами при определении коэффициента усиления

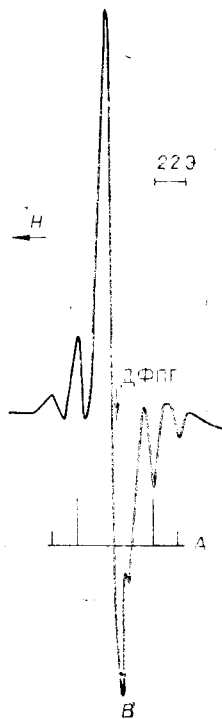


Рис. 3.

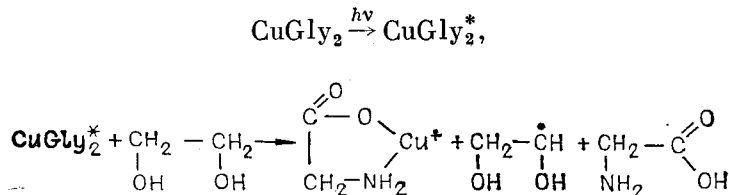
процесса термопроявления на исследуемых фотослоях. Фотослой изготавливался пропиткой фильтра в смешанном водном растворе глицината меди (0,2 М) и фенантролина (0,4 М). На таком фотослое непосредственно в ходе фотолиза наблюдалось образование комплекса CuPhen, при этом соответственно изменялся спектр отражения фотослоя. По изменению спектров отражения в ходе фотолиза строилась кинетическая кривая, и экстраполяцией по кинетической кривой фотолиза проводилась оценка количества ионов Cu^+ в ЦСИ. Абсолютное значение концентрации ионов Cu^+ определялось при экспозициях, заведомо больших, чем необходимо для образования ЦСИ, по спектрам поглощения комплекса CuPhen, экстрагированного из фотослоя в ацетонитрил. Концентрация меди в проявленном изображении находилась с использованием методики [3]. Коэффициент усиления, найденный как отношение количества меди в термопроявленном изображении к количеству ионов Cu^+ в ЦСИ, равен 100.

Исследуемые фотослои, как видно из таблицы, обладают невысокой ФЧ, сравнимой с чувствительностью диазотипных материалов [4]. Для повышения ФЧ исследовано влияние добавок восстановителей (аскорбиновая кислота, SnCl_2) и солей благородных металлов (PdCl_2 , AgNO_3) на фотографические характеристики фотослоя. Восстановительная сенсбилизация, или сенсбилизация солями благо-

родных металлов, является довольно распространенным подходом в практике бессеребряной фотографии [5]. Введение указанных добавок не привело, однако, к повышению чувствительности. Кроме того, при термопроявлении происходило вуалирование фотослоев и качество изображения ухудшалось. Повысить ФЧ фотослоев, содержащих МКА, удалось при введении в фотослой многоатомных спиртов, таких как этиленгликоль, глицерин. Добавление этих многоатомных спиртов понижает температуру проявления до 170—180 °С и повышает чувствительность в 2—3 раза. Например, температура проявления глицината меди снизилась с 240 до 180 °С, и фотографическая чувствительность возросла с $3,6 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ Дж/см². Такое влияние многоатомных спиртов можно объяснить тем, что они облегчают процесс восстановления Cu^{2+} в изучаемых комплексах при термопроявлении. Введение в фотослой этиленгликоля или глицерина может привести также и к изменению механизма фотохимического процесса.

Для изучения фотолиза CuGly_2 в присутствии этиленгликоля использовался метод ЭПР. Глицинат меди растворялся в этиленгликоле, замораживался в кварцевой ампуле при температуре жидкого азота и облучался УФ-светом лампы ДРШ-500 в кварцевом сосуде Дьюара при 77 К. При облучении сигнал ЭПР от Cu^{2+} глицината меди исчезал и появлялись два новых сигнала А и В (рис. 3). Сигнал А — квартет с распределением интенсивностей 1:3:3:1, сигнал В — асимметричный синглет. Подобные сигналы рассмотрены в [6] при изучении превращения радикалов в γ -облученных замороженных растворах этих многоатомных спиртов. То, что сигналы А и В относятся к радикалам матрицы, т. е. этиленгликоля, подтверждается также тем, что они возникают при облучении комплексов меди с совершенно различными аминокислотными лигандами (сравнивались глицинат и пролинат меди). При облучении же глицината меди в твердом состоянии при 77 К или в застеклованном при 77 К водном растворе хлористого лития никаких новых сигналов не наблюдалось. Согласно данным работы [6] квартетный сигнал относится к радикалу $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{NOH}$, а синглет — к радикалу $\text{CH}_2-\text{CH}_2\dot{\text{O}}$. Образование

этих радикалов при фотоллизе CuGly_2 в этиленгликоле происходит в результате отрыва атома водорода от многоатомного спирта фотовозбужденной молекулой комплекса. При этом двухвалентная медь в комплексе восстанавливается до одновалентной, и, видимо, образуется исходная аминокислота по схеме



Таким образом, фотохимическое превращение МКА без добавления многоатомных спиртов происходит путем внутримолекулярного переноса электрона с последующим распадом карбоксильного радикала. В присутствии многоатомных спиртов наблюдается межмолекулярное взаимодействие возбужденной молекулы комплекса и молекулы многоатомного спирта с отрывом атома водорода от молекулы спирта. Нам представляется вполне вероятным, что такое изменение механизма фотоллиза, наблюдаемое в модельных условиях, происходит и в реальных фотослоях. Возможность протекания реакции межмолекулярного переноса атома водорода при фотоллизе слоев, содержащих МКА, может быть использована для нового подхода к повышению ФЧ и спектральной сенсбилизации данных фотослоев.

Выражаем благодарность Н. М. Бажину за интерес, проявленный к этой работе, В. Ф. Плюснину и Н. П. Грицан за помощь в проведении эксперимента при низких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ерошкин В. И., Шелковников В. В., Тронов А. Б., Дурасов В. Б. Термическое разложение медных комплексов аминокислот.— Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 10.
2. Шагисултанова Г. А., Илюкевич Л. А. О фотоллизе некоторых соединений меди.— Журн. неорг. химии, 1966, т. 11, № 4.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии.— М.: Мир, 1975.
4. Алфимов М. В. О современном состоянии и путях развития бессеребряной фотографии.— Черноголовка, 1981. (Препринт/АН СССР, Ин-т хим. физики).
5. Еремин Л. И. и др. Влияние добавок на усиление скрытого и видимого изображения в фотографических системах с химическим проявлением.— В кн.: Всесоюз. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск: БГУ им. В. И. Ленина, 1981.
6. Макаров И. Е., Ершов Б. Г. Исследование методом ЭПР фотопревращений радикалов в многоатомных спиртах, γ -облученных при 77 К.— Изв. АН СССР, 1970, № 3.

Поступила в редакцию 30 марта 1983 г.

УДК 773.79 : 577.15.087.9

М. И. ДОБРИКОВ, Г. В. ШИШКИН

(Новосибирск)

ФОТОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОТОИММОБИЛИЗОВАННЫХ ФЕРМЕНТОВ. ЗАВИСИМОСТЬ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОТ СПОСОБА ФОТОИММОБИЛИЗАЦИИ

Иммобилизация ферментов на полимерных носителях повышает стабильность ферментов и резко расширяет возможности практического использования их в биотехнологии. Среди способов ковалентной иммобилизации особый интерес представляют фотохимические методы, сущность