

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1974 г.

ТОМ XLIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.402;547.481

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНА
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ*А. Н. Несмеянов и Н. С. Кочеткова*

Со времени открытия ферроцена — дициклопентадиенилжелеза прошло немногим более 20 лет. Химия ферроцена получила достаточно широкое развитие. Мы являемся современниками начала практических работ по применению ферроцена и его соединений.

В обзоре не рассмотрено применение ферроценсодержащих полимеров.

Библиография — 81 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1513
II. Поглотители излучений: термо- и светостабилизаторы	1514
III. Ферроценовые красители	1516
IV. Регуляторы горения (антидетонаторы, антинагарные, антидымные средства, катализаторы горения)	1518
V. Лекарственные вещества	1518
VI. Электронообменные смолы и другие редокс-системы	1520

I. ВВЕДЕНИЕ

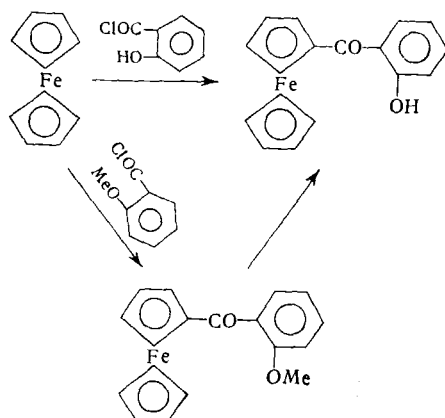
Практическое использование ферроцена и его производных¹⁻⁴ группируется по следующим основным направлениям: поглотители различных видов излучений, в том числе и космических; регуляторы процессов горения; высокоэффективные нетоксические лекарственные вещества; компоненты различных редокс-систем и некоторые другие.

В настоящее время широкий набор различных производных ферроцена может быть получен в количествах, необходимых для их практического использования. О том, каким ассортиментом продажных производных ферроцена располагают, например США, дает некоторое представление реклама американской фирмы Research Organic Inorganic Chemical Corp.⁵ Покупателю предлагаются гомологи ферроцена, моно- и диацилферроцены, ферроценкарбоновые кислоты и ряд других соединений. Возможность осуществления для ферроцена классических реакций органической химии¹⁻⁴ и возможности использования типовой химической

аппаратуры позволяют надеяться, что в ближайшее время промышленная химия производных ферроцена получит самое широкое развитие. Ниже дается краткий обзор основных направлений практического использования ферроцена и его производных.

II. ПОГЛОТИТЕЛИ ИЗЛУЧЕНИЙ: ТЕРМО- И СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРЫ

Ряд ароильных производных ферроцена, содержащих в орто- или пара-положении ароматического кольца ОН-группы и другие заместители, оказались эффективными ингибиторами против светового старения полимеров. Наилучший из них — *о*-оксибензоилферроцен — получен нами⁶ из хлорангидрида салициловой кислоты и Шаафом⁷ из хлорангидрида метоксисалициловой кислоты, с последующим замещением метоксигруппы на гидроксил:



Опубликовано интересное сообщение⁸ о том, что полимеры, содержащие добавки *о*-оксибензоилферроцена могут быть использованы для покрытия космических кораблей с целью защиты от различных видов излучений. Как видно из табл. 1, наилучший эффект достигается при введении ингибитора в меламиналкидную смолу. Авторы высказывают предположение о том, что действие этого ингибитора связано с его спо-

ТАБЛИЦА 1

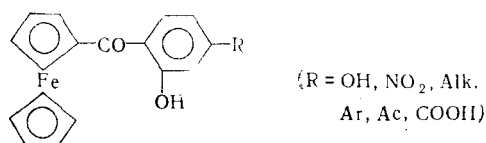
Светостабилизаторы полимеров

Полимерная смола	Ингибитор	Экспериментальное значение РЕ*
Меламиналкидная	1% 2-Оксибензоилферроцена	5000
Меламинформальдегидная	5% 2-Метоксибензоилферроцена	375
Поливинилбутираль	5% 2-Оксибензоилферроцена	320
Модифицированный меламином поливинилбутираль	5% 2-Оксибензоилферроцена	275
Меламиналкидная	1% Дибензоилферроцена	260
Силиконалкидная	1% 2-Оксибензоилферроцена	200
Силиконалкидная	5% 2-Оксибензоилферроцена	200
Силиконалкидная	5% Дибензоилферроцена	200
Меламинформальдегидная	5% 2-Окси-4-метоксибензоилферроцена	154
Меламинформальдегидная	5% Дибензоилферроцена	160

* РЕ — условные единицы эффективности УФ — абсорбера, выражающие способность ингибировать распад полимерных материалов.

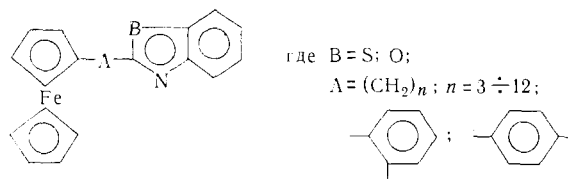
способностью интенсивно поглощать излучение в области 200—500 нм; возможно, что стабилизирующую роль обеспечивает не только ферроценовая часть молекулы, но и остаток *o*-кетофенола, так как общеизвестны светостабилизаторы — производные бензоилбензола, а также салициловой кислоты. Замена одного из фенильных колец бензоилбензола на остаток ферроцена приводит к усилению ингибирующей способности этих веществ.

Для стабилизации полиолефинов используются замещенные *o*-оксибензоилферроцена⁹, где заместитель находится в пара-положении.

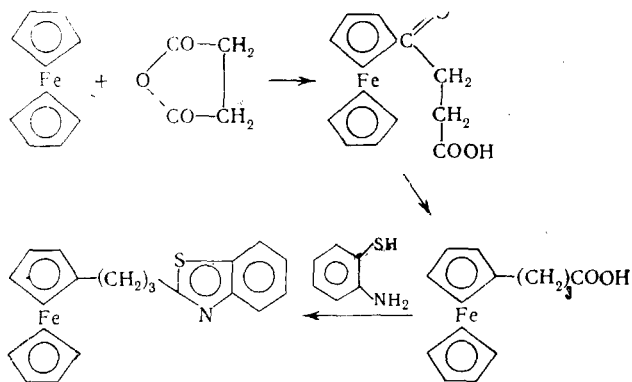


Предложены также продукты конденсации ферроцена с метилэтилкетон¹⁰ и ряд других¹¹.

Гетероциклические производные ферроцена могут служить осветляющими агентами в текстильной промышленности, а также сцинтилляторами. Например, ряд патентов¹² защищает соединения общей формулы:



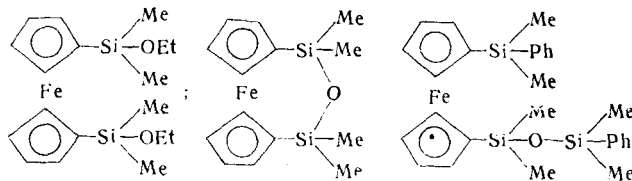
Ниже приводится пример синтеза одного из этих соединений; 1-ферроценил-3-бензтиазолилпропана:



Среди соединений, указанных в патенте¹², имеются замещенные нафтадиазола, нафтоксазола, антрадиазола, антроксазола.

Другим типом стабилизаторов служат элементоорганические производные ферроцена. Например, стабилизаторы — антиоксиданты¹³, которые относятся к группе тетраферроценильных производных элементов IV группы периодической системы.

Кремнийорганические производные ферроцена являются термостабилизаторами кремнийорганических полимеров ¹⁴.



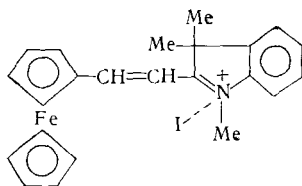
В их присутствии кремнийорганические материалы выдерживают более длительное нагревание без заметных признаков разложения. В этом направлении за последнее время опубликован ряд сообщений ¹⁵⁻¹⁸.

III. ФЕРРОЦЕНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

1. Цианиновые и индолениновые красители

Как известно, среди цианиновых красителей наибольший интерес представляют те вещества, которые способны поглощать свет в далекой видимой области: подобные соединения являются эффективными сенсбилизаторами, повышающими чувствительность фотографических материалов к световым колебаниям большей длины волны. Эти красители, как правило, содержат достаточно длинные полиметиновые цепи, их устойчивость на воздухе невелика; срок службы фотографических материалов на их основе исчисляется уже не годами, как обычно, а днями и даже часами. Все это создает большие трудности как при синтезе, так и при использовании подобных фотоматериалов. Введение ферроценового хромофора в молекулу цианиновых красителей приводит к заметному bathochromному сдвигу полос поглощения в спектрах этих соединений, что открывает новые перспективы в развитии химии ферроценосодержащих органических сенсбилизаторов.

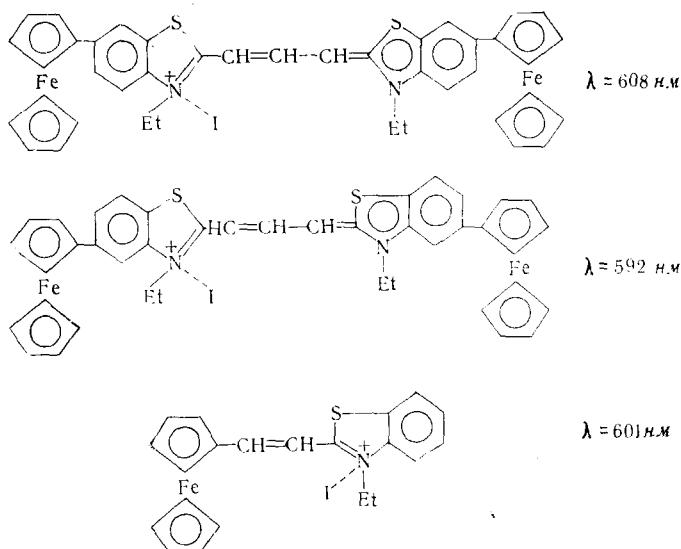
Титов, Лисицына, Шемтова синтезировали индолениновый краситель зеленого цвета ¹⁹.



Возможно, что в этом соединении роль второго положительно заряженного атома сопряженной системы играет α -ферроценилуглеродный атом сопряженной цепи, подобно тому, как это было показано в работах Несмеянова, Сазоновой и Постнова ²⁰⁻²².

Интерес к такого типа красителям — сенсбилизаторам для светочувствительных слоев иллюстрируют французский и американский ^{23, 24} патенты.

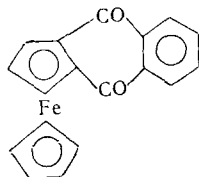
Известны цианиновые красители — тиакарбоцианины, содержащие ферроценовый заместитель в бензольном кольце бензтиазола, а также красители, содержащие ферроценильный заместитель в основной цепи. Это синие-зеленые вещества, в спектрах растворов этих веществ имеются полосы поглощения в видимой области 600—610 нм ²⁵.



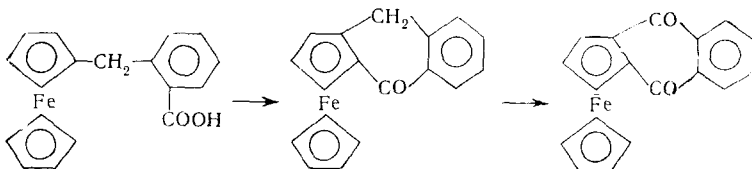
Также имеется упоминание о негативном репродукционном материале на основе незамещенного или замещенного ферроцена²⁶.

2. Ферроккоантрахинон

Другим типом ферроценосодержащих красителей являются соединения ряда ферроккоантрахинона; в них молекула антрахинона модифицирована таким образом, что одно бензольное кольцо заменено цикlopентадиенильным кольцом системы ферроцена.



Синтез таких соединений осуществлен Вильчевской и нами²⁷⁻²⁹ циклизацией *o*-карбоксибензилферроцена полифосфорной кислотой,

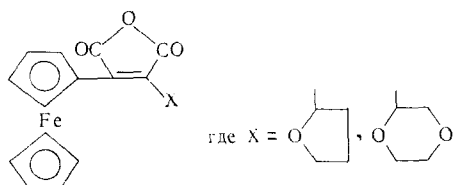


с последующим окислением активированной двуокисью марганца. Эти соединения окрашивают шерсть, шелк и искусственные ткани в различные оттенки розового и коричневого цветов без применения протравы, что представляет в последнем случае большой интерес.

3. Другие красители

Патент США³⁰ предлагает желтые пигменты — нерастворимые, неплавкие до 360° продукты конденсации ферроцена со фталевым ангидридом.

Своеобразные соединения, предложенные в патенте³¹, получены при конденсации ферроцена с малеиновым ангидридом в ТГФ, диоксане и других растворителях в присутствии перекисей.



Возможно, что здесь протекает реакция полирекомбинации, подобная осуществленной Коршаком и Сосиным³². Интересно, что вышеприведенные вещества запатентованы не только как растворимые в органических растворителях чернила, но и как антикоррозионные агенты, пестициды, фунгициды и даже антидетонаторы.

IV. РЕГУЛЯТОРЫ ГОРЕНИЯ

(антидетонаторы, антиагарные, антидымные средства, катализаторы горения)

По поводу этого раздела применения ферроцена и его производных имеется довольно большая, главным образом патентная, литература. Следует отметить, что одним и тем же соединениям присущи и антидымные³³, и антиагарные, и антидетонационные³⁴, и каталитические свойства³⁴⁻³⁷.

В патентах были упомянуты различные классы органических производных ферроцена: ферроцен^{34, 35}, гомологи ферроцена³⁹⁻⁴¹, винилферроцен⁴², циклопентенилферроцен⁴², карбинолы³⁵, формилферроцен³⁵, алкенферроцены^{36, 38}, ферроценкарбоновая кислота³⁵ и некоторые другие соединения³⁵.

Кроме отдельных соединений имеются сведения³⁸ о двух- и более компонентных смесях. Например, смеси ферроцена или его гомологов с циклопентадиенилнитрозилникелем состава: 85—50% $C_{10}H_8R_2Fe$, где $R=H$, Me , Et ; 15—50% C_5H_5NiNO и смесь ферроцена с циклопентадиенилталлием³⁸ употребляются как антидетонаторы. Однако до настоящего времени ферроцен и его производные еще не стали общепризнанными антидетонаторами. Причина в том, что все они обладают одним общим недостатком — *осаждение* окиси железа как продукта сгорания на деталях двигателя и в первую очередь на свечах карбюраторного двигателя сильно снижает рабочие параметры и ускоряет износ этих деталей⁴⁴.

В английских патентах предложены топливные композиции на основе нитроцеллюлозы с добавками ферроцена (1—2%), обладающие высокой пластичностью⁴³, а также композиции, содержащие 30—70% ферроцена, бензоилферроцена или дибензоилферроцена в присутствии азотной кислоты⁴⁴.

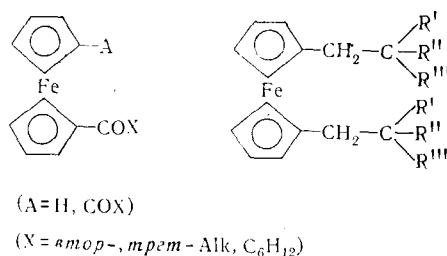
Получены пиротехнические составы на основе триферроценилфосфина и нитрата ртути⁴⁵.

V. ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Железо входит в состав гемоглобина — этой основы жизнедеятельности организма; поэтому различные препараты неограниченного железа использовались ранее для лечения болезней, связанных с дефицитом железа в организме. Однако большинство из них мало эффективно и обладает рядом побочных действий (раздражение желудочно-кишечного тракта и др.).

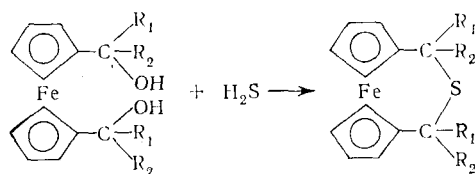
Производные ферроцена оказались гораздо более эффективными и мало токсичными лекарственными веществами.

Антианемическими свойствами обладают гомологи ферроцена, которые защищены патентами ⁴⁶⁻⁴⁸. Гомологи, содержащие вторичные, третичные алкильные и циклогексильный радикалы, соединенные с ферроценом через метиленовое звено, получены из соответствующих кетонов:



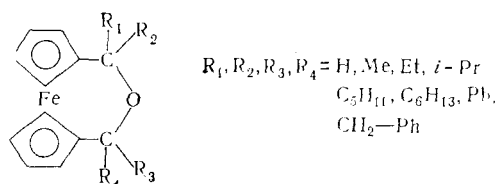
Гомологи с теми же алкильными радикалами, связанными непосредственно вторичным или третичным атомом углерода с цикlopentadiенильным кольцом, получены прямым алкилированием ферроцена ⁴⁹. Это густые красноватые жидкости, которые вводятся в организм в виде капсуль, масляных эмульсий и других лекарственных форм; в патентах ⁴⁸ упоминается также о применении производных ферроцена совместно с кроворазжижителями: нитросоединениями, ТГФ и др.

В США для тех же целей предложены простые эфиры и тиоэфиры — производные ферроцена; например, предложено использовать тиоэпоксиферроцен ⁵⁰, который получен взаимодействием карбинолов с сероводородом:



и ряд других соединений ^{51, 52}.

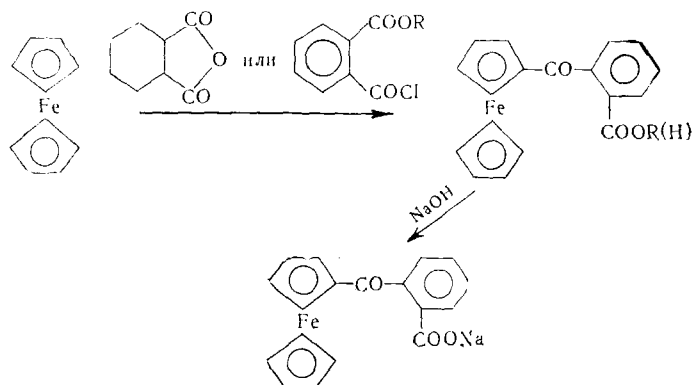
Был рекомендован эпоксиферроцен ^{53, 54}, который совмещает в себе одновременно антианемическое и кроворазжижающее действие на организм:



Характерной особенностью перечисленных здесь производных ферроцена является их нерастворимость в воде. Возможно, именно поэтому они требуют одновременного применения кроворазжижающих средств, причем рекомендуются столь ядовитые соединения, как нитропроизводные, ТГФ и др.

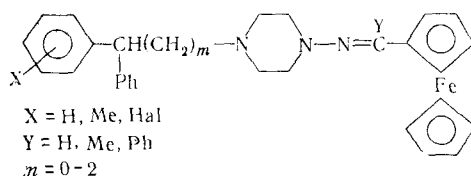
До последнего времени на мировом рынке не были известны лекарственные препараты — производные ферроцена. Первым таким препаратом оказался препарат, — синтезированный в СССР, — «ферроцерон».

Ферроцерон — натриевая соль *o*-карбоксибензоилферроцена — разработан Вильчевской и Палицыным и нами совместно с Ленинградским институтом гематологии и переливания крови^{55–61}. Синтез его осуществлен из ферроцена и полуэфира — полухлорангидрида фталевой кислоты, а также из ферроцена и фталевого ангидрида^{58, 59} по схеме:

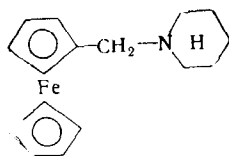


Ферроцерон растворим в воде, не токсичен, и легко усваивается организмом; обладает широким диапазоном действия. Он излечивает различные формы железодефицитной анемии^{55, 57}, тяжелое заболевание носоглотки — азену⁵⁶ и другие. Ферроцерон выпускается в виде таблеток и применяется перорально, что представляет большие удобства для больного, особенно при поражениях желудочно-кишечного тракта.

Производные ферроцена не только рекомендованы для лечения различных железодефицитных заболеваний. Ряд других болезней также предлагается лечить производными ферроцена. Рекомендован, например, антиязвенный препарат⁶².

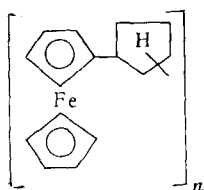


Есть также краткое упоминание о физиологическом действии аминопроизводных ферроцена⁶³ состава:

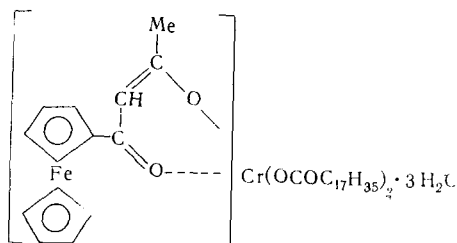


VI. ЭЛЕКТРОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ И ДРУГИЕ РЕДОКС-СИСТЕМЫ

Способность ферроцена к обратимой реакции окисления-восстановления дала возможность практически использовать эту систему в различных редокс-процессах. Первым представителем железоорганических электронообменных смол явился полученный нами при распаде ферроцена в присутствии хлористого алюминия^{64, 65} — полиферроценилциклопентен:



Этот олигомер нерастворим в воде; при окислении бихроматом калия в присутствии серной кислоты емкость редоксита в статических условиях составляет 2,00—2,38 мг·экв/1 г воздушно-сухой смолы. Восстановление проведено аскорбиновой кислотой. Цикл повторен трехкратно, что не оказывает заметного влияния на величину емкости. В настоящее время химия ферроценосодержащих полимеров-редокситов получила достаточно широкое развитие^{66–71}. Известен ферроценовый электрод^{72–76}, а также ферроценосодержащие антистатические средства. Смешанная хромовая соль — хелат ферроценоил ацетона



предложена как антистатическое средство^{77, 78}. О возможном применении металлоорганических соединений в электронике см. монографию⁷⁹.

Таким образом, известные пути практического использования ферроцена и его производных группируются по следующим направлениям: одно из них основано на свойстве ферроцена и его производных поглощать различные виды излучений. Ферроценовый хромофор придает веществам яркую окраску от желто-оранжевой до сине-зеленой; как правило, эти продукты прочно закрепляются различными материалами, в том числе синтетическими. Все это позволяет использовать производные ферроцена как красители нового типа, а также как фотоматериалы и светостабилизаторы.

Другое важное направление основано на способности ферроцена и его производных регулировать различные процессы горения. Это открывает возможность использовать их в качестве антидымных, антинагарных, антидетонационных средств, катализаторов горения.

Железо — жизненно важная составная часть организма. Недостаток этого элемента ведет к тяжелым заболеваниям. Малая токсичность ферроцена и его производных, способность излечивать заболевания, связанные с недостатком железа в организме, а также ряд других заболеваний, дает третье важное направление практического применения — изготовление лекарственных препаратов на основе производных ферроцена.

Ферроцен способен в мягких условиях к обратимой реакции окисления-восстановления. Это свойство дало возможность предложить мало-растворимые в воде производные ферроцена в качестве электронообменных смол — «редокситов», а также в виде других редокс-систем.

Заканчивая этот краткий обзор, следует отметить, что в настоящее время известны циклопентадиенильные и другие производные почти всех

переходных и непереходных металлов. Ряд этих соединений вполне устойчив на воздухе и имеет доступные способы получения.

Таким образом, открываются чрезвычайно широкие возможности поисков практического использования этих соединений в самых различных направлениях^{80, 81}.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Химия ферроцена, «Наука», М., 1969.
2. M. Rosenblum, Chemistry of the Iron group metallocenes ferrocene, ruthenocene, osmocene Wiley N.—Y.—London, 1965.
3. M. I. Bruce, Organometal. Chem. Rev., 5, 379 (1965); 6, 665 (1970); 10, 75 (1972).
4. E. G. Perevalova, T. V. Nikitina, Organometal. react., 4, 165 (1972).
5. Например, см. J. Organometal. Chem., 35, № 2, 38, № 2, 40, № 2 (1972).
6. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, В. Д. Вильчевская, Ю. Н. Шнейнкер, Л. В. Сенявина, М. И. Стручкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1911.
7. R. L. Schaaf, J. Org. Chem., 27, 107 (1962).
8. R. L. Schaaf, Chem. Eng. News, 39, 21 (1961).
9. G. Newland, G. Lappin, Def. Publ. U. S. Pat. Offis 666502, Offis Gaz., 1968, (3) 695; С. А., 71, 31044 (1969).
10. Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, Т. А. Соколинская, И. П. Лосев, А. И. Соколов. Авт. свид. СССР 248200 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 23.
11. Л. А. Даукиайте, З. А. Кайкачене, Н. С. Кочеткова, В. Д. Вильчевская, Ю. А. Ершов. Материалы 13-й республ. научно-технической конф., Вильнюс, 1973, вып. 13, стр. 79.
12. C. Rei, Пат. США 3461287 (1969); С. А., 71, 81541 (1969).
13. H. Rosenberg, Пат. США 3410885 (1968); С. А., 70, 29052g (1969).
14. Т. С. Тубянская, Р. И. Кобзова, Е. М. Опарина, В. А. Зайцев, А. А. Егоров, Б. К. Кабанов, Пласт. массы, 69, № 10, 21 (1969).
15. А. И. Сиднев, Б. К. Кабанов, В. А. Зайцев, Н. А. Кондратова, Т. А. Агапова, Л. М. Константиненко, Высокомол. соед., А13, 2526 (1971).
16. М. В. Соболевский, А. И. Скороходов, В. Е. Дицент, Л. В. Соболевская, Синт. и исслед. эффективности химикатов для полимерн. мат., НИИХимполимер, Тамбов, 1970, в. 4, стр. 195.
17. C. Jouin, M. Bert, A. Gugot, J. Chim. Phys. Physicochim Biol., 69, 810 (1972).
18. H. R. Lucas, Пат. США 3655606 (1972); С. А., 77, 35585 (1972).
19. А. И. Титов, Е. С. Лисицына, М. Р. Шемтова, ДАН, 130, 341 (1960).
20. А. Н. Несмеянов, В. Н. Постнов, В. А. Сазонова, В. А. Добряк, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1968, 2371.
21. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Постнов, И. Ф. Лещева, О. П. Юрченко, ДАН, 186, 555 (1968).
22. А. Н. Несмеянов, В. Н. Постнов, И. Ф. Лещева, Б. А. Сурков, В. А. Сазонова, ДАН, 200, 858 (1971).
23. Франц. пат. 19584042 (1970); С. А., 73, 82523 (1970).
24. Пат. США 3577238 (1970); С. А., 75, 50436 (1971).
25. И. К. Ушенко, К. Д. Жихарева, Ф. З. Родова, ЖОХ, 33, 798 (1969).
26. G. O. Schenck, E. A. Hackmann, A. Ernst, J. Munder, Пат. США 3490970 (1970); С. А., 72, 105872 (1970).
27. А. Н. Несмеянов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Ю. Ю. Гореликова, Авт. свид. СССР 176923 (1965); Бюлл. изобр., 1965, № 24.
28. А. Н. Несмеянов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Ю. Ю. Гореликова, Авт. свид. СССР 183768 (1965); Бюлл. изобр., 1966, № 14, Авт. свид. СССР 184879 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 16.
29. А. Н. Несмеянов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 938.
30. W. B. Hardy, E. Klingsberg, Пат. США 2900401 (1959); С. А., 54, 569с (1960).
31. R. E. Bazak, Пат. США 3322793 (1967); С. А., 67, 64546g (1967).
32. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, ДАН, 132, 360 (1960).
33. А. Н. Сидоров, И. П. Кравченко, Б. М. Антонов, В. М. Сухарецкий, Авт. свид. СССР 210720; Бюлл. изобр., 1968, № 6, 171.
34. W. Uhlmann, R. Geling, Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden, 17, 15 (1968); С. А., 70, 196857 (1969).
35. D. C. Sayls, Пат. США 3447981 (1969); С. А., 71, 40924 (1969).
36. Пат. США 3353938 (1967); С. А., 68, 61470d (1968).
37. В. З. Махов, Изв. учебн. завед. машиностр., 8, 82 (1969).
38. Пат. США 3336751 (1967); С. А., 67, 101571 (1967).

39. Англ. пат. 2763550 (1956); С. А., 51, 3334 (1957).
40. Пат. ФРГ 961916 (1957); С. А., 54, 15921 (1960).
41. V. Vesely, S. Toma, J. Gursky, L. Patzele, Ropa a uhlie, 15, № 4, 194 (1973).
42. Пат. США 2694721 (1954); С. А., 49, 15955в (1955).
43. Е. М. Принс, Англ. пат. 1279961 (1972); С. А., 77, 141976 (1972).
44. Англ. пат. 1282271 (1972); С. А., 78, 6089 (1973).
45. G. P. Sollott, W. R. Peterson, Пат. США 3673015 (1972); С. А., 77, 128636 (1972).
46. T. Leigh, Англ. пат. 819108 (1959); С. А., 54, 7732 (1960).
47. T. Leigh, Англ. пат. 828965 (1960); С. А., 54, 15402 (1960).
48. T. Leigh, Англ. пат. 858078 (1961); С. А., 55, 17537 (1961).
49. T. Leigh, J. Chem. Soc., 1964, 3294.
50. J. T. Suh, Пат. США 3382267 (1968), С. А., 69, 59378 (1968).
51. J. T. Suh, Пат. США 3557143 (1971), С. А., 75, 6111 (1971).
52. J. T. Suh, Пат. США 3553241 (1971); С. А., 75, 493440 (1971).
53. J. E. Robertson, Пат. США 3377248 (1968); С. А., 69, 96878с (1968).
54. J. E. Robertson, Пат. США 3370248 (1968); С. А., 69 (1968).
55. А. Н. Несмеянов, И. Г. Андрианова, Материалы итоговой научной сессии Ленинградского Ин-та гематологии и переливания крови, Ленинград, 1969, стр. 93.
56. Т. М. Остроухова, Э. О. Дембо, Там же, стр. 95.
57. А. Н. Филатов, И. Г. Андрианова, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Хим-фарм. ж., 6, 61 (1972).
58. А. Н. Несмеянов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Н. П. Палицын, Ю. Ю. Гореликова, В. Х. Сjunдикова, Авт. свид. СССР 400597 (1971); Открыт. Изобр. Пр. образцы тов. знаки, 40, 70 (1973).
59. A. N. Nesmeyanov, L. G. Bogomolova, N. S. Kochetkova, V. D. Vilchevskaya, N. P. Palitsyn, Yu. Yu. Gorelikova, I. G. Andrianova, O. P. Belozeroва, V. Kh. Syundyukova, Англ. пат. 1320046 (1973); С. А., 79, 78966 (1973).
60. Н. П. Палицын, А. Н. Несмеянов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Авт. свид. СССР 179309 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 5.
61. Пат. ФРГ 1287740 (1969); С. А., 70, 80851m (1969).
62. Пат. США 3265687 (1966); С. А., 65, 13764 (1966).
63. R. D. Srivastava, Labdev Pharm A. C. S., 74, 128564 (1971).
64. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, 109, 543 (1956).
65. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, П. В. Петровский, Э. И. Федин, ДАН, 152, 375 (1968).
66. J. Lubach, W. Drewth, Rec. trav. chim., 92, 403 (1973).
67. Г. Ж. Кассиди, К. А. Кун, Окислительно-восстановительные полимеры, «Химия», М., 1967.
68. Е. Е. Ергожин, Ф. Г. Шостак, Окислительно-восстановительные полимеры, Усп. химии, 34, 2220 (1965).
69. С. И. Жданов, А. Есимжанова, Из сборника Адсорбция и двойной электрический слой, под ред. А. Н. Фрумкина, «Наука», М., 1972, стр. 197, 127.
70. Г. А. Лайтинский, Химический анализ, гл. Окислительно-восстанов. смолы, «Химия», Л., 1966, стр. 390.
71. Б. П. Никольский, Т. П. Вишнякова, С. П. Губин, Я. М. Паушкин, А. А. Пендин, Т. А. Соколинская, И. А. Голубева, ДАН, 181, 1149 (1968).
72. А. А. Абакумов, Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Е. А. Колейникова; Б. П. Никольский, Я. М. Паушкин, Е. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Т. А. Соколинская, Высокотемп. соед., 13А, 2049 (1971).
73. Н. К. Леонтьевская, Т. А. Соколинская, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, А. А. Пендин, Т. П. Никольский, ДАН, 188, 1324, (1969).
74. А. А. Пендин, П. К. Леонтьевская, А. Д. Корсун, Электрохимия, 5, 889 (1969).
75. С. И. Жданов, А. Есимжанова, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 3990 (1971).
76. Э. М. Семенова, С. Н. Масленицкий, А. А. Пендин, Электрохимия, 7, 1446 (1971).
77. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, И. Д. Власова, Ф. Ф. Мачус, ЖОХ, 39, 2379 (1969).
78. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, И. Ф. Крылова, И. Д. Власова, Ф. Ф. Мачус, Авт. свид. СССР 203126 (1967); Бюлл. изобр., 1967, № 20.
79. Г. А. Разуваев, Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев, Б. А. Соломатин, Металлоорганические соединения в электронике, «Наука», М., 1972.
80. Марганцевые антидетонаторы, под ред. А. Н. Несмеянова, «Наука», М., 1971.
81. Дж. Харвуд, Промышленное применение металлоорганических соединений, «Химия», Л., 1970.