

УДК 547.402; 547.481

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. С. Кочеткова, Ю. К. Крынкина

Обзор посвящен основным направлениям практического использования металлоценов (дициклопентадиенилметаллов); наиболее широко представлены основные направления практического использования ферроцена и его производных. Практическое использование других циклопентадиенилметаллов лишь начинается и количество работ в этой области невелико. Рассмотрены работы, опубликованные по 1977 год.

Библиография — 162 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	934
II. Термо- и светостабилизаторы	935
III. Красители и фотоматериалы	936
IV. Присадки к топливам и маслам	937
V. Лекарственные вещества	939
VI. Ионнообменные смолы, редокс-системы, полупроводники и изоляторы	941
VII. Ферромагнитные материалы на основе продуктов распада ферроцена	942
VIII. Химические реакции с использованием металлоценов	942

I. ВВЕДЕНИЕ

Практическое использование дициклопентадиенилметаллов (металлоценов) стало возможным благодаря успешному развитию синтетических исследований в этом направлении. Открытый немногим более двадцати лет назад ферроцен положил начало химии металлоценов. Несмотря на то, что к настоящему времени известны циклопентадиенильные соединения почти всех металлов и многих неметаллов, химия производных металлоценов наиболее широко изучена пока только для ферроцена^{1, 2}; для осмоцена и рутеноцена она стала развиваться лишь сравнительно недавно, так же как и для солей кобальтциния, никелецена, ванадоцена и др.^{2, 3}. Более подробно изучены производные дициклопентадиенилтитана, циркония и несколько меньше гафния⁴. Из моноциклопентадиенильных соединений наиболее изучены в химическом отношении циклопентадиенилмарганецтрикарбонил (ЦТМ) и циклопентадиенилрений (трикарбонил) (ЦТР)⁴.

Развитие синтетических исследований моно- и дициклопентадиенильных производных металлов явилось тем фундаментом, на котором базируется развитие прикладных работ в этой области. В настоящем обзоре, посвященном практическому использованию металлоценов, основное внимание уделено практическому использованию ферроцена и его производных и лишь упомянуты работы, связанные с циклопентадиениль-

ными производными других металлов. Данный обзор является продолжением опубликованного ранее обзора⁵, который посвящен практическиму использованию ферроцена и его производных.

Характерной особенностью применения металлоценов, проявившейся в последнее время, является возможность использования их в различных, казалось бы, противоположных областях: например, ферроцен применяется и как ингибитор старения полимеров, и как катализатор для саморазрушения полимеров; или, например, частично окисленные производные ферроцена являются весьма эффективными полупроводниками и в то же время добавки ферроцена успешно применяются при изготовлении электроизоляторов. По-видимому, большую роль играют условия использования металлоценов, их концентрация, растворители, условия обработки и пр.; поэтому применение комплексов металлов требует весьма тщательного соблюдения разработанных условий их использования. Необходимы широко поставленные исследования свойств металлоценов с привлечением всех химических и физико-химических методов; отметим, что количественные исследования к настоящему времени практически отсутствуют.

В обзоре лишь кратко упомянуты работы по изучению механизма стабилизации термостойких полимеров под действием металлосодержащих ингибиторов.

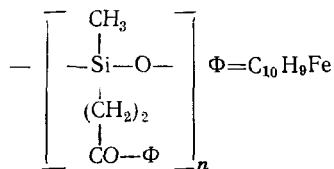
II. ТЕРМО- И СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРЫ

Сравнительно недавно найдены эффективные светостабилизаторы для полимеров, в частности, *орто*-оксибензоилферроцен (I)^{6,7}, причем имеется упоминание о возможности его использования для покрытия космических кораблей⁸. Ингибирующее действие ферроценоильного остатка связано, по-видимому, со способностью соединений такого типа поглощать свет как в видимой, так и в УФ-области⁹. Не исключено, что эффект усиливается также ароматической частью молекулы, так как производные бензоилбензола являются хорошо известными светостабилизаторами¹⁰. Термо- и светостабилизаторами могут служить также и другие соединения, содержащие ферроценоильный фрагмент в молекуле: например фенилен, замещенный в положение 4¹¹. Описаны ингибиторы светового старения полипропилена¹².

Для модификации текстильных волокон на основе поливинилового спирта, улучшения их механических свойств при прядении и повышения светостойкости предложены также продукты взаимодействия диацетилферроцена с формальдегидом, названные авторами «диацетилферроцен-формальдегидными смолами»¹³. Светостабилизатором может быть также диметилловый эфир ферроцендикарбоновой кислоты¹⁴. Снижение механической усталостной прочности при прядении волокна может вызвать введение в ацетилцеллюлозу 0,5—1 *вес. %* формилферроцена¹⁵, который также придает устойчивость к излучению и увеличивает адгезию полиамидов к резине^{16,17}.

Ферроцен предложен в качестве термостабилизатора для полиэтилена: при испытании экранов толщиной в 2 мм (при нагревании в течение трех дней до 100° С) напряжение на разрыв снижается до 82,2% по сравнению с 69,3% для контрольного образца¹⁸. Аналогично действуют добавки небольших количеств ферроцена (0,5 *вес. %*) на этилен-пропиленовые и диеновые каучуки¹⁹. Полиэтиленовая пленка стабилизируется к УФ-излучению добавлением 10%-ного бензальдегидферроценового сополимера в хлористом метиле²⁰.

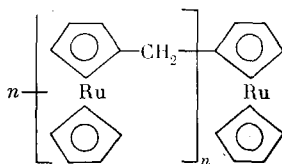
Описаны⁵ в качестве УФ-абсорберов и светостабилизаторов полиферроценсилоксаны типа:



где в боковой цепи содержится тот же ферроценильный остаток.

Среди других производных ферроцена, предложенных в качестве термостабилизаторов и антиоксидантов, упоминаются парааминоарилферроцены²¹. Интересную группу стабилизаторов антиокислительного старения полимеров представляют собой кремнийорганические производные ферроцена, в которых атом кремния связан непосредственно с кольцом ферроцена: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Fe}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Fe}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5]_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Fe}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OC}_8\text{H}_{17}]_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Fe}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_6\text{H}_5]_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Fe}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. В этом ряду наиболее эффективны диэтиламиносилильные соединения²², которые можно использовать в качестве антиоксидантов для теплоносителей, применяемых в холодильных машинах²³.

Термо- и радиационноустойчивыми оказались полимеры, полученные²⁴ на основе рутеноцена



которые предложены для специальных защитных покрытий.

В недавно опубликованном обзоре²⁵ рассмотрены два общих пути ингибирования процессов разрушения полимеров: 1) ингибирование цепных процессов путем введения в систему веществ, обрывающих цепь; 2) удаление из системы химических агентов (присутствующих в полимерной композиции или образовавшихся в результате старения), слабых связей и т. п. В этом же обзоре показано, что дезактивация активных центров под влиянием металлосодержащих ингибиторов протекает как процесс нецепного ингибирования. По-видимому, значение энергии диссоциации связи $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5$ является мерой термостабильности соединений. При термораспаде могут образоваться либо чистые мелкодисперсные металлы, либо легко окисляющиеся продукты, которые и будут принимать участие в реакциях обрыва цепи при термохимической деструкции.

III. КРАСИТЕЛИ, ФОТОМАТЕРИАЛЫ

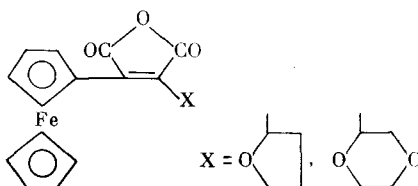
В литературе последних лет появилось мало данных о ферроценовых красителях: возможно, это в первую очередь объясняется их малой светопрочностью; более ранние работы в этой области рассмотрены в⁵.

В последнее время появились данные о возможности применения металлоорганических соединений в фотографических, в частности, в электрофотографических, процессах. Так, в²⁶ предложены светочувствительные композиции, содержащие элементоорганические соединения и, в частности, циклопентадиенилметаллы. Электрофотографический материал получают поливом поливинилпроводящих подложек композициями,

содержащими фотопроводники, полигалогензамещенное органическое соединение (для образования свободных радикалов под действием света), основание красителя (для образования сенсibiliзирующего красителя под действием свободных радикалов) и элементоорганические добавки. После предварительного активирования этих композиций светом или после полива поливиниловых подложек композициями такого состава и последующего облучения всего поливинилпроводникового слоя светом образуется позитивное изображение. Затем материал заряжают от источника коронного разряда, облучают светом вольфрамовой лампы и проявляют жидким позитивным проявителем, получая позитивное изображение. В качестве металлоорганической добавки применяется тетраэтилсвинец; упоминаются в качестве возможных добавок цикlopентадиенилметаллы.

Недавно предложены²⁷ фотоматериалы на основе винилферроцена, органических галогенидов и ароматических аминов или их производных. Негативное изображение на бумаге получено при освещении ртутной лампой светочувствительной композиции, состоящей из стиролвинилферроценового сополимера, трибромметана, паранитрофенилсульфона и дифениламина.

Соединения, содержащие продукты конденсации малеинового ангидрида с ТГФ или 1,4-диоксаном, предложены в качестве антидетонаторов, а также как растворимые в органических растворителях чернила²⁸:



IV. ПРИСАДКИ К ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ

Производные ферроцена и цикlopентадиенилмарганецтрикарбонила (ЦТМ) являются регуляторами различных процессов окисления, происходящих в топливе. Они могут служить антидымными и антинагарными средствами, антидетонаторами, регуляторами скорости горения, способствовать более полному окислению топлива и снижению вредных выбросов продуктов сгорания, и даже ингибировать процессы горения, придавая веществам огнеупорность. В связи с актуальностью всех перечисленных проблем, с многотоннажным производством топлива различных видов, а также с важностью проблемы защиты окружающей среды, возможность применения металлоценов в этом направлении представляет значительный практический интерес.

1. Антидымные присадки

В качестве антидымных присадок к моторному топливу предложен ферроцен, диэтилферроцен, *трис* (ацетилацетонат) железа²⁹, ЦТМ, полимеры на основе винил-ЦТМ, метил-ЦТМ³⁰.

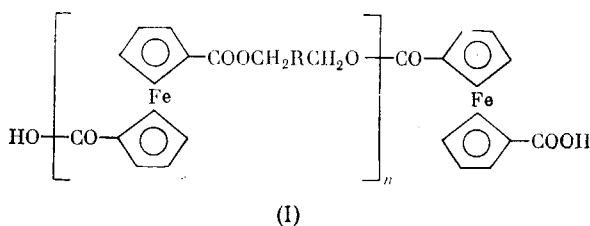
Успешное применение металлоорганических антидымных присадок возможно только в тех случаях, когда небольшие добавки к топливу (0,05—0,1 вес. %) могут обеспечить высокий эффект увеличения полноты сгорания топлива и снижения дымности. Увеличение количества антидымной присадки может привести к другим нежелательным явлениям — нагарообразованию на рабочих деталях двигателя и т. д.

2. Антидетонаторы

Производные ЦТМ* и ферроцена являются эффективными антидетонаторами. Однако достаточно высокое нагарообразование, сопровождающее применение производных ферроцена, не позволяет до настоящего времени использовать эти соединения на практике. Испытания антидетонационных свойств этого класса соединений показали^{31, 32}, что наибольшей эффективностью обладают ферроценилметилтриметиламмоний иодид, *бис*(ферроценил)пропенон, ферроценилфторфенилпропенон. Наименьший нагар давали соединения, содержащие галоген и азот, однако не выявлено, образуются ли в выхлопных газах окислы азота.

3. Регуляторы скорости горения

Из новых работ в этой области следует упомянуть полимерные ферроценсодержащие вещества, например, продукты поликонденсации гетероаннулярной ферроцендикарбоновой кислоты и дигликолей (IX)^{33, 34}



сополимеры изопропилферроцена или 1-дивинилферроцена с бутадиеном, изопреном, хлоропреном³⁵, а также бутилферроцена с формальдегидом³⁶, винилферроцена с бутадиеном³⁷ или хлоропреном^{38, 39}.

Малолетучий катализатор горения, полученный путем конденсации *трет*-бутилферроцена с метилалем⁴⁰ и добавленный к карбоксилатному бутилкаучуку, вулканизирующему агенту, перхлорату аммония и диоктиладипинату, обеспечивает увеличение скорости горения в 2—2,5 раза.

В различных странах ведутся сейчас интенсивные работы по очистке окружающего воздуха от выхлопных газов. Так, ферроцен предложено использовать в качестве добавки к топливу (0,05 *вес. %*), что способствует дожиганию CO до CO₂⁴¹. Композиции, дающие при сгорании меньше вредных веществ, получены из поливинилхлорида, алифатического пластификатора, CaCO₃, с небольшими добавками ферроцена, а также стеарата и сульфата свинца.

4. Ингибиторы окисления

Производные ферроцена могут быть не только катализаторами, но и ингибиторами окисления. Так, в ряде работ^{42–44} предложены огнеупорные композиции, в которых ферроцен и его производные сочетаются с галогенсодержащими полимерными материалами. Например, из композиции, содержащей полихлорвинил-*бис*(2-этилгексил)фталат, сульфат и стеарат свинца, ферроцен и MgCO₃, изготовляют огнестойкие экраны (толщиной 2 мм). Такие экраны делают также из ферроценсодержащих сополимеров с анизилальдегидом и *n-n'*-бензохинондиоксидом в сочетании с бутилкаучуком и окисью цинка. Предлагаются аналогичные огнестойкие композиции на основе полиэтилена с добавкой ферроцена⁴².

* Подробно этот вопрос рассмотрен в монографии³⁰.

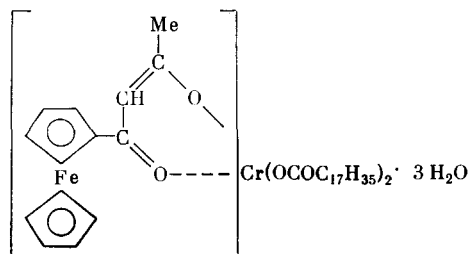
Возможно, что ингибиторы окисления образуются из ферроцена и его производных при термообработке в присутствии компонентов данных огнестойких композиций.

5. Ускорители распада полимеров

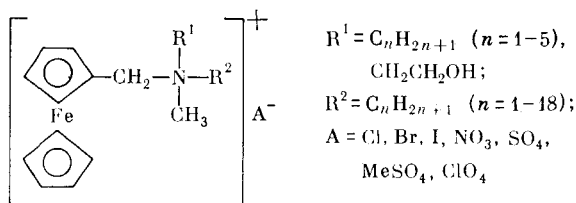
Проблема загрязнения окружающей среды отходами полимеров, трудно поддающимися разрушению, к настоящему времени становится все более острой. Ферроцен и его производные оказались не только ингибиторами старения полимеров, но и катализаторами их разрушения⁴⁴.

6. Антистатические присадки к топливу

Актуальной проблемой является перевозка топлива на большие расстояния и хранение его достаточно продолжительное время. В связи с этим возникает необходимость поиска антистатических присадок к топливу. Среди производных ферроцена и ЦТМ предложены солеобразные соединения, содержащие, кроме атомов железа или марганца, еще атом хрома^{45, 46}:

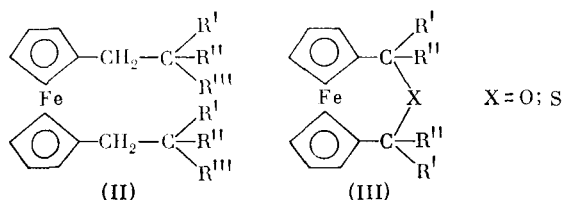


Недавно предложено⁴⁷ использовать в качестве антистатической присадки алкиламмониевые соли диалкиламинометилферроцена типа



V. ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

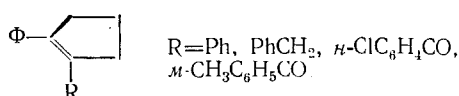
Соединения ферроцена оказались эффективным средством для борьбы с заболеваниями, вызванными недостатком железа в организме, т. е. с различными видами анемии. Антианемическим действием обладают диалкилферроцены (II)⁴⁸⁻⁵¹, кислород-^{52, 53} и серосодержащие^{54, 55} ферроценофаны типа (III):



причем кислородсодержащие соединения обладают еще кроворазжижающим действием.

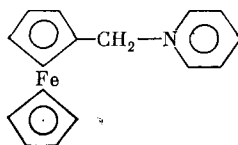
Натриевая соль *o*-карбоксибензоилферроцена (ферроцерон)⁵⁶⁻⁶⁰ является первым ферроценсодержащим лекарственным препаратом, разрешенным для применения в широкой медицинской практике. Характерным его отличием является нетоксичность, легкая растворимость в воде и быстрая всасываемость организмом. Он не требует для своего применения использования кислот и поэтому особенно удобен для приема как больными, страдающими заболеваниями желудочно-кишечного тракта, так и детьми. Он излечивает различные формы анемии и тяжелое заболевание носоглотки — азену, которое до настоящего времени практически не поддавалось лечению.

Для лечения железодефицитной анемии предложены замещенные ферроценилциклопентены⁶¹:

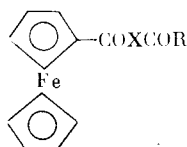


Недавно было предложено комплексное лекарство, состоящее из (1,1-диэтил, α, α -тиа-бис-циклопентадиенил) железа и железодекстрана⁶⁴. Оказалось, что, подобно ферроцерону⁵⁶⁻⁶⁰, железо этого препарата адсорбируется в печени.

Физиологическим действием обладает пиперидинметилферроцен⁶⁷:

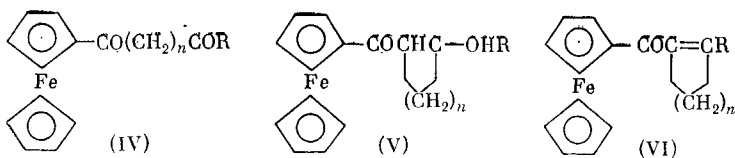


Для лечения расстройств, вызванных недостатком железа в организме, предложены производные ферроцена типа:



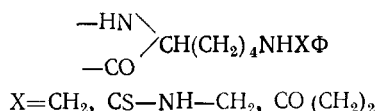
Здесь X — насыщенный углеводородный радикал C_2-C_{10} , R — алкил, ядро тиофена, фурана, фенил или фенил, замещенный одним или несколькими галлоидными атомами или алкинами.

Предложены также моно-(IV), diketоны (V) и кетоспирты (VI) типа⁶³:



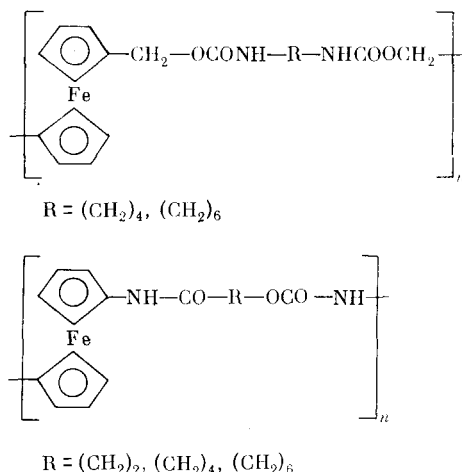
С остатком лизина, входящим в состав белка на основе ферроценил-уксусной и (ω -ферроценил)капроновой кислот, были получены привитые

молекулы типа ⁶⁶:



Модифицированные протеины такого вида можно использовать в флюоресцентной микроскопии; вследствие повышенной электронной плотности их можно видеть в электронный микроскоп.

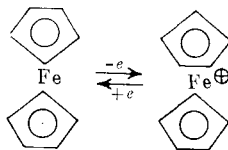
Полимеры, полученные на основе ферроценилендиуксусной кислоты и диаминоферроцена, могут быть использованы для изучения газовой диффузии через мембраны ⁶⁷.



а также микроорганизмов: *Candida pseudotropicalis*, *Mycobacteria BCG* *M. fortuitum*. В работе ⁶⁹ отмечается, что наибольшей бактериоцидной эффективностью обладают соединения, в которых имеется возможность легкого элиминирования галогенводорода; при этом возможно образование двойной связи в конъюгированном с СО-группой положении. Характерно, что 3-хлорпропионил- и 4-хлорбутироилферроцен вовсе не эффективны.

VI. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, РЕДОКС-СИСТЕМЫ, ПОЛУПРОВОДНИКИ И ЭЛЕКТРОИЗОЛЯТОРЫ

На способности ферроцена и его производных к обратимому окислению до солей феррициния основано его использование в различных редокс-системах



Впервые электронообменные смолы на основе ферроцена были получены в работах ^{70, 71}. Предложен ферроценовый электрод, ферроценсодержащие полимеры — редокситы, а также жидкие редокс-системы на осно-

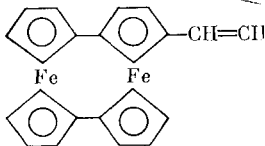
ве алкилферроценов^{72–77}. Электронообменными свойствами обладают сополимеры стирилферроцена и стирола⁷⁸. Ионообменные смолы были получены путем прививки ферроценильных остатков (в виде амида ферроцендикарбоновой кислоты или формилферроцена) на волокно, полученное на основе поливинилового спирта⁸¹.

Биологическая редокс-система на основе обратимой реакции ферроцен-феррициний при pH 7 была использована для перевода цитохрома С в цитохром С оксидазу⁸⁰ и обратно.

Ионообменные смолы-аниониты нового типа на основе солей кобальт-тиция предложены в⁸¹.

* * *

Показано, что тщательно очищенные полимеры на основе ферроцена не обладают парамагнитными свойствами^{1, 82, 84}. Совершенно новым направлением в химии ферроцена являются исследования частично окисленных ферроценсодержащих полимеров, которые обладают полупроводниковыми свойствами, например, полимеров, полученных на основе винилферроцена и карбазола⁸⁵. При частичном (на 60%) окислении полимера, полученного из винил-бис(фульвелен) железа



образуется продукт, имеющий наибольшую удельную магнитную восприимчивость из известных для органических полупроводниковых материалов⁸⁶. По-видимому, в настоящее время открывается возможность использования ферроцена и его производных в качестве металлоорганических полупроводников; в этом направлении интенсивно работают исследователи ряда стран^{84, 87, 88}.

В подробных работах по исследованию физико-химических свойств бис(фульвелен) железа, его моно- и дикатиона получено доказательство, что монокатион является делокализованным резонансно-стабилизированным ионом^{89, 90} представителем так называемых смешанно-валентных соединений. Таким образом, роль системы ферроцен — феррициний в образовании полупроводниковой проводимости очевидна.

* * *

Исследование частично окисленных производных ферроцена в качестве полупроводников стимулировало, по-видимому, работы по применению диамагнитных соединений ферроцена в качестве изоляторов. Так, добавки ферроцена (или его гомологов), а также полимеров на основе кетонов и альдегидов ферроцена к полиэтилену повышает величину напряжения пробоя для полученных диэлектриков с 9,8 до 14,0 и 18,6 киловольт соответственно⁹². Еще более эффективен электроизоляционный материал на основе полиэтилена, ферроцена и изопрена ГМ⁹³.

VII. ФЕРРОМАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ РАСПАДА ФЕРРОЦЕНА

При нагревании до 70—300° С с последующим медленным охлаждением до 25° полимеры ферроцена⁹⁴ приобретают ферромагнитные свойства. Порошки, твердые материалы, тонкие экраны из них могут исполь-

зоваться в магнитных сердечниках и телеграфах для записывающих и воспроизводящих устройств, а также в магнитно-экранирующих устройствах. Подробно о применении металлоорганических соединений в электронике см. монографию⁹⁵.

VIII. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

1. Применение в аналитической химии и в методических работах по химии

В последнее время ферроцен находит все более широкое применение в аналитической химии. Сообщается об использовании ферроцена в потенциометрическом определении молибдена в металлах, сплавах и сталях⁹⁶, о фотометрическом определении молибдена в водно-органической среде⁹⁷. При прямом амперометрическом окислительно-восстановительном титровании Re(VII) в водно-органических средах показана возможность использования ферроцена в смесях с ледяной уксусной и концентрированной соляной кислотами; анализу не мешает целый ряд катионов и анионов⁹⁸.

Ферроцен становится не только общепринятым реактивом, имеющим большое значение в практике. В самое последнее время он стал применяться как методический материал для обучения студентов приемам получения чистых веществ, использованию метода ИК-спектроскопии для определения структуры, методу газожидкостной хроматографии, полярографии, потенциометрии и др.⁹⁹

2. Катализаторы химических процессов

При окислении фенола перекисью водорода в присутствии ферроцена или диацетилферроцена образуется почти с количественным выходом смесь гидрохинона и пирокатехина в соотношении 1 : 2,3¹⁰⁰. Сополимеры ферроцена и дихлорбензола способны вызывать дегидрогенизацию и дегидратацию спиртов¹⁰¹.

Облучение раствора азулена в присутствии ацетата натрия и ферроцена в смеси четыреххлористый углерод — этанол¹⁰² дает 1-карбэтоксизулен. Отмечается, что облучение той же смеси в отсутствие ферроцена или, наоборот, в присутствии производных ферроцена с электронодонорными (этилферроцен) или электроноакцепторными (ацетилферроцен) заместителями не дает положительных результатов.

Никелецен $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni})_2$ является катализатором ряда химических процессов. Так, комплекс типа $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni} \cdot \text{MX}_n$ (где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb}$; $\text{X} = \text{Cl}$; $n = 3-5$) полимеризует бутадиев с образованием полибутадиев с 1,4-*цис*-звеньями¹⁰³⁻¹⁰⁴. Никелецен в растворе бензола или циклогексана катализирует гидролиз лигнина до фенола¹⁰⁵. Гидролиз лигнина приобретает в настоящее время большое значение в связи с проблемой очистки окружающей среды от отходов целлюлозной промышленности. Известно восстановительное комплексообразование фосфинсульфидов никелеценом¹⁰⁶.

Широко исследуются в самое последнее время реакции гидроциркулирования, протекающие в присутствии гидрида дициклопентаденилхлорида циркония^{107, 108}. Окись углерода внедряется по связи углерод — цирконий, происходит окислительная гидрогенизация олефинов и, в зависимости от способа дальнейшего разложения цирконийорганического соединения, могут быть получены альдегиды, кислоты или эфиры карбоновых кислот.

катализа, которая сможет в дальнейшем приблизить нас к пониманию процессов, происходящих в живом организме с огромными скоростями при комнатной или близких к ней температурах, при атмосферном давлении и стереоспецифично. По-видимому, именно здесь, на границе органической, элементоорганической и биологической химии находится будущее металлоценов.

За время подготовки рукописи к печати появилось большое количество новых работ по термо- и светостабилизаторам¹¹⁹⁻¹²⁴; по фотоматериалам¹²⁵⁻¹³¹; по присадкам к топливам и маслам¹³²⁻¹⁴⁰; по лекарственным веществам¹⁴¹⁻¹⁴⁷; по полупроводникам и изоляторам¹⁴⁸⁻¹⁵⁴; по ферромагнетикам¹⁵⁵; по применению в аналитической химии¹⁵⁶⁻¹⁶³; по катализаторам химических процессов¹⁶⁴⁻¹⁶⁵.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Химия ферроцена, «Наука», М., 1969.
2. M. Rosenblum, Chemistry of the Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene, Intersci. N. Y., 1965.
3. Е. В. Леонова, Н. С. Кочеткова, Успехи химии, 42, 616 (1973).
4. А. Н. Несмеянов, Т. В. Никитина, О. В. Ногина, Э. М. Брайнина, А. А. Пасынский, Г. К.-И. Магомедов, А. А. Иогансон, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, З. П. Валуева, Н. С. Вязанкин, Р. Н. Шелоков, О. А. Круглая, Г. Т. Болотова, Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, лантанониды, актиноиды, «Наука», М., 1974.
5. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, Успехи химии, 43, 1513 (1974).
6. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, В. Д. Вильчевская, Ю. Н. Шейнкер, Л. Б. Селявина, М. И. Стручкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1990.
7. R. L. Schaaf, J. Org. Chem., 27, 107 (1962).
8. R. L. Schaaf, Chem. Eng. News, 39, 21 (1961).
9. А. Н. Несмеянов, Б. М. Яворский, Г. Б. Заславская, Т. П. Гамбарян, Н. С. Кочеткова, Опт. и спектроск., 26, 945 (1969).
10. Краткая химическая энциклопедия, т. 4, Изд-во Советская энциклопедия, М., 1965, стр. 1015.
11. Пат. США 666502 (1968); С. А., 71, 31044 (1969).
12. Л. Даукшайте, К. Кайкариена, Н. С. Кочеткова, В. Д. Васильчевская, Ю. А. Ершов, Материалы республиканской конференции, г. Вильнюс, Вып. 13, 1973, стр. 79.
13. С. Д. Слатина, Т. Н. Калинина, Л. А. Вольф, Е. А. Каленников, Сб. трудов Ленинградск. ин-та текстильной и легкой промышленности, вып. 14, ч. 1, 1973, стр. 103.
14. Е. А. Каленников, Г. И. Бочков, Ю. К. Крыленко, Д. А. Каушанский, Хим. волокна, 2, 27 (1964).
15. Л. А. Вольф, Б. О. Полищук, В. В. Котецкий, Ю. К. Кириленко, А. И. Меос, И. Д. Власова, Т. П. Вишнякова, Авт. свид. СССР № 339601 (1972); Бюлл. изобр., 1972, № 17, 82.
16. А. И. Волжин, Л. Ю. Верховодка, Э. Т. Крутько, Е. А. Каленников, Я. М. Паушкин, Э. М. Эйзенштейн, Л. П. Репина, Авт. свид. СССР № 403702 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 43, 72.
17. Е. Н. Каленников, В. С. Юрин, Я. М. Паушкин, А. Н. Переверзев, Вещи АН БССР, сер. хим., 1975, 57.
18. К. Hiroshi, Яп. пат. 74119934 (1974); С. А., 83, 29108 (1975).
19. К. Hiroshi, Яп. пат. 74119941 (1974); С. А., 83, 29553 (1975).
20. К. Hiroshi, Яп. пат. 74119879 (1974); С. А., 83, 11466 (1975).
21. Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, В. Г. Шершун, А. Н. Соколов, Авт. свид. СССР № 341810 (1972); Бюлл. изобр., 1972, № 19, 103.
22. А. И. Сиднев, Б. К. Кабанов, В. А. Зайцев, Н. А. Кондрашова, Т. Н. Агапова, Л. М. Константиненко, Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, Тамбов, 1970, вып. 4, стр. 216.
23. М. В. Соболевский, Д. В. Назарова, Г. В. Воропаева, В. Цирлин, В. И. Сапронов, Н. М. Мишина, Я. З. Мальцер, Т. С. Демлюк, Т. Н. Демидова, Ю. П. Рамьям, И. Н. Шварц, А. В. Цукерман, Р. В. Павлов, А. И. Степанов, М. Вайсберг, В. М. Шилова, Авт. свид. СССР № 414292 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 5, 90.
24. W. Neuse, J. Organometal. Chem., 6, 92 (1966).
25. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Успехи химии, 45, 1695 (1975).
26. E. Iitro, Y. Akio, Яп. пат. 43-32147; РЖХим., 1975, 6Н329П.
27. K. Katsue, Яп. пат. 74123017 (1974); С. А., 83, 35753 (1975).

28. R. Bozak, Пат. США 3322793 (1967); С. А., 67, 64546 (1967).
29. А. Н. Несмеянов, М. А. Марданов, К. Г. Велиев, Н. С. Кочеткова, Л. М. Миргашимова, Н. П. Палицын, Г. Ханляров, Химия и технология топлив и масел, 3, 40 (1975).
30. Марганцевые антидетонаторы, отв. ред. А. Н. Несмеянов, «Наука», М., 1971.
31. I. Gursky, V. Vesely, E. Patzelt, Ropa a uhle, 14, 550 (1972).
32. V. Vesely, S. Toma, I. Gursky, E. Patzelt, Там же, 15, 194 (1973).
33. C. U. Pittman, J. Polym. Sci., A1, 1687 (1968).
34. C. U. Pittman, J. Paint Technol., 39, 585 (1967).
35. S. F. Reed, Пат. США 3813304 (1974); С. А., 81, 155358 (1974).
36. Пат. США 3840461 (1974); С. А., 81, 605472 (1974).
37. F. S. Reed, Пат. США 3813306 (1974); 1974; С. А., 81, 155357 (1974).
38. F. S. Reed, Пат. США 3886192 (1974); С. А., 83, 180744 (1975).
39. Пат. США 3874957 (1970); С. А., 83, 63048 (1975).
40. T. P. Rudy, H. L. Hyer, Пат. США 3864178 (1975); С. А., 83, 12977 (1975).
41. K. Shichiro, T. Norio, S. Masami, Яп. пат. 74111952 (1974); С. А., 83, 11474 (1975).
42. K. Hiroshi, Яп. пат. 74119942 (1974); С. А., 83, 29109 (1975).
43. K. Hiroshi, Яп. пат. 74119934 (1973); С. А., 83, 11472 (1976).
44. H. Barzynski, D. Saenger, Пат. ФРГ 2331676 (1975); С. А., 82, 171953 (1975).
45. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, Ф. Ф. Мачус, И. Д. Курашева, И. Ф. Крылов, Труды Моск. ин-та нефтехимии и газ. промысл. им. Губкина, 1967, вып. 72, стр. 46.
46. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, И. Д. Курашева, И. Ф. Крылова, Ф. Ф. Мачус, Авт. свид. СССР № 203126 (1966); Бюлл. изобр. 1967, № 20, 81.
47. Ю. Н. Василенок, В. А. Копелев, В. Н. Лагунова, Н. С. Козлова, В. А. Сержанина, М. А. Крот, Н. Ю. Юрашевич, Авт. свид. СССР № 429072 (1974); Бюлл. изобр., 1974, № 19, 79.
48. T. Leigh, Англ. пат. 819108 (1959); С. А., 54, 7732 (1960).
49. T. Leigh, Англ. пат. 828965 (1960); С. А., 54, 15402 (1960).
50. T. Leigh, Англ. пат. 858078 (1961); С. А., 55, 17537 (1961).
51. T. Leigh, J. Chem. Soc., 1964, 3294.
52. J. E. Robertson, Пат. США 3377248 (1968); С. А., 69, 96878 (1968).
53. P. Elečka, P. Foltinova, L. Salisovad, E. Salcaniova, S. Toma, Chem. Zvesti, 28, 94 (1974).
54. J. T. Suh, Пат. США 3557143 (1971); С. А., 75, 6111 (1971).
55. J. T. Suh, Пат. США 3553241 (1971); С. А., 75, 493440 (1971).
56. А. Н. Несмеянов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Н. П. Палицын, Ю. Ю. Гореликова, В. Х. Сюндюкова, Авт. свид. СССР № 400597 (1971); Бюлл. изобрет., 1973, № 40, 70.
57. Н. П. Палицын, А. Н. Несмеянов, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Авт. свид. СССР № 179309 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 5, 21.
58. A. N. Nesmeyanov, L. G. Bogomolova, N. S. Kochetkova, W. D. Wilchevskaya, N. P. Palitsyn, Yu. Yu. Gorelikova, W. Ch. Syundyukova, Англ. пат. 1320046 (1973); С. А., 80, 78966 (1973).
59. Ферроцерон, Проспект ЦБНТИ Мединской промышленности, Внешторгиздат, М.
60. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Богомолова, И. Г. Андрианова, В. Д. Вильчевская, Н. С. Кочеткова, Хим. фарм. ж., 6, 61 (1972).
61. J. Hocke, Пат. ФРГ 2458977 (1975); С. А., 83, 114640 (1975).
62. Франц. заявка 2251318 (1975); Изобрет. за рубежом, 13, вып. 24 (1975).
63. Франц. заявка 2251317 (1975); Изобрет. за рубежом, 13, вып. 47 (1975).
64. J. Hocke, J. Edwards, R. Ursillo, Brit. J. Haematol., 28, 445 (1974).
65. R. D. Stivastava, S. L. Kalra, A. N. Landy, Labdev. Pharm., 11, 29 (1970).
66. T. J. Gill, L. T. Mann, J. Immunolog., 96, 902 (1966).
67. P. Petrovich, H. Valot, Compt. rend. S263, 214 (1966).
68. Пат. США 3888040 (1975); РЖХим., 1975, 21С515П.
69. P. Eleck, P. Foltinova, M. Salisova, E. Salcaniova, S. Toma, Chem. Zvesti, 28, 94 (1974).
70. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН СССР, 109, 543 (1956).
71. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, П. В. Петровский, Э. И. Федин, Там же, 152, 375 (1968).
72. Л. Н. Некрасов, Н. Н. Нефедова, А. Д. Корсун, Электрохимия, 5, 889 (1969).
73. Б. П. Никольский, Э. М. Семенова, М. А. Трофимова, А. А. Пендин, Там же, 7, 1557 (1971).
74. Э. М. Семенова, С. Н. Масленицкий, А. А. Пендин, Там же, 7, 1446 (1971).
75. Р. А. Абакумова, Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Е. А. Каленников, Б. П. Никольский, Я. М. Паушкин, В. В. Пальчевский, А. А. Пендин, Т. А. Соколовский, Высокомолекуляр. соед., 13А, 2049 (1971).
76. О. Б. Хачатурян, Н. Е. Хомутов, Б. С. Жиганов, Л. А. Кастюрина, III Конф. по аналит. химии неводных растворов и их физ.-хим. свойствам, Горький, 1973, стр. 129.

77. J. W. Dagg, A. J. Parker, *Electrochim. Acta*, **18**, 975 (1973).
78. I. Courtol-Couper, M. Le Demezet, A. Leouenan, C. Madec, *J. Electroanal. Chem.*, **29**, 21 (1970).
79. Y. Tuiuhira, T. Kuwana, Ch. Hartzell, *Biochem. Biophys. Commun.*, **61**, 538 (1974).
80. B. Sansoni, O. Sigmund, *Angew. Chem.*, **73**, 299 (1961).
81. T. Ito, T. Kenjo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 614 (1968).
82. Ю. С. Каримов, И. Ф. Щеголев, *ДАН СССР*, **146**, 1370 (1961).
83. Ch. U. Pittman, P. L. Grube, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2269 (1974).
84. W. Cowan, J. Park, Ch. U. Pittman, Y. Sasaki, T. Mukherjee, N. Diamond, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5112 (1972).
85. Ch. U. Pittman, *Govt. Rep. Announce U. S.* (1974) **74** (25), 73; *C. A.*, **83**, 11246 (1975).
86. Ch. U. Pittman, B. Suryanarayanan, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7916 (1974).
87. W. Morrison, jr., D. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **14**, 2331 (1975).
88. V. Morrison, jr., D. Hendrickson, *Там же*, **13**, 2279 (1974).
89. C. Le Vanda K., Bechgaard, D. O. Cowan, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2964 (1977).
90. C. Le Vanda, K. Bechgrad, D. O. Cowan, U. T. Mueller-Westerhoff, P. E. Albracht, G. A. Gaudela, P. L. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3181 (1976).
91. D. O. Cowan, C. Le Vanda, J. Park, F. Kaufman, *Acc. Chem. Res.* **G 1** (1973).
92. Яп. пат. 74119936 (1974); *C. A.*, **83**, 12399 (1975).
93. K. Hiroshi, Яп. пат. 74119937 (1974); *C. A.*, **83**, 12400 (1975).
94. Яп. пат. 74113931 (1973); *C. A.*, **83**, 52413 (1975).
95. Г. А. Разуваев, Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев, Б. А. Соломатин, *Применение металлоорганических соединений в электронике*, «Наука», М., 1972.
96. В. Т. Соломатин, П. Я. Яковлев, Т. Н. Артемова, Л. А. Лапшина, *Ж. аналит. химии*, **28**, 2197 (1973).
97. В. Т. Соломатин, Т. Н. Артемова, *Там же*, **29**, 489 (1974).
98. В. Т. Соломатин, П. Я. Яковлев, Л. А. Лапшина, Т. Н. Артемова, *Там же*, **30**, 114 (1975).
99. B. Gino, C. Benedetto, B. Corain, *Chim. Ind. (Milan)* **57**, 194 (1975).
100. Пат. ГДР 3407398 (1974); *C. A.*, **81**, 151787 (1974).
101. Я. М. Паушкин, Я. М. Бурова, М. А. Воронина, Т. П. Вишнякова, Т. А. Соколинская, Л. А. Алиев, *ДАН СССР*, **186**, 108 (1969).
102. I. Ishigami, T. Akiyama, H. Watanabe, T. Kato, A. Suqimori, *Chem. Commun.*, **1973**, 871.
103. В. О. Рейфельд, Б. И. Леин, К. Л. Маковецкий, *ДАН СССР*, **190**, 125 (1970).
104. Т. Г. Голенко, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск, *V Междунар. конгресс по химии металлоорганических соединений, Тезисы докладов, т. 2, М., 1971*, стр. 481.
105. P. Hoffman, W. Schweers, *Holzforchung*, **29**, 73 (1975).
106. W. Hart, T. F. Brackburn, J. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 679 (1975).
107. Ch. Bertelo, J. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 229 (1975).
108. B. Kauzner, P. C. Wailes, H. Weigold, *Chem. Commun.*, **1969**, 1105.
109. J. Tomas, K. T. Brown, *J. Organometal. Chem.*, **111**, 297 (1976).
110. Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель, *Комплексные металлоорганические катализаторы*, «Химия», Л., 1969.
111. D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 81 (1959).
112. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, *ДАН СССР*, **156**, 1102 (1964).
113. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, *Вестник АН СССР*, **34**, № 1, 51 (1965).
114. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур и др., *ДАН СССР*, **194**, 577 (1970).
115. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1964**, 1728.
116. А. К. Шилова, С. В. Шульгин, Г. И. Сотникова, *Высокомолекуляр. соед.*, **A9**, 808 (1967).
117. T. Saegusa, T. Hariguchi, T. Tsuda, *Macromolecules*, **8**, 112 (1975).
118. B. W. Rockett, G. Mar, *J. Organometal. Chem.*, **123**, 205 (1976).
119. K. Hirashi, Яп. пат. 74119941 (1973); *C. A.*, **83**, 29553 (1975).
120. K. Hirashi, Яп. пат. 74119932 (1973); *C. A.*, **83**, 29108 (1975).
121. K. Hirashi, Яп. пат. 74119880 (1973); **82**, 141133 (1975).
122. K. Hirashi, Яп. пат. 74119879 (1973); **83**, 11466 (1975).
123. Е. А. Калеников, Я. М. Паушкин, Л. В. Туркина, А. С. Джафаров, А. Е. Перегудов, Л. М. Мардукина, *ДАН БССР*, **20**, 717 (1976).
124. Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, М. А. Осипова, Л. С. Сосин, *Вестник Научно-исследовательского института полимерных продуктов, Ереван, Арм. хим. ж.*, **29**, 346 (1976).
125. K. Kyoji, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1547 (1976).
126. A.-G. Kalle, *Нидерланд. пат.* 6504126 (1965); *C. A.*, **64**, 10642 (1965).
127. K. Katsue, G. Toshinao, T. Harunobu, Яп. пат. 74123017 (1974); *C. A.*, **83**, 35755 (1975).
128. G. Toshinao, K. Katsue, Яп. пат. 74123019 (1974); *C. A.*, **83**, 35755 (1975).

129. Яп. пат. 7379618 (1973); С. А., 80, 65494 (1974).
130. Яп. пат. 7369510 (1973); С. А., 80, 32508 (1974).
131. К. Hirashi, Яп. пат. 74133445 (1974); С. А., 82, 171943 (1975).
132. T. E. Stwens, S. F. Reed, Пат. США 3843700 (1974); С. А., 83, 132557 (1975).
133. Пат. США 3857870 (1974); С. А., 83, 79963 (1975).
134. P. Thomas, H. I. Hyer, Пат. США 3864178 (1975); С. А., 83, 12977 (1975).
135. R. O. Corley, F. M. Dewey, Пат. США 3874957 (1975); С. А., 83, 63048 (1975).
136. W. E. Hill, Пат. США 3962297 (1976); С. А., 85, 96633 (1976).
137. Ch. S. Combs, C. I. Ashmore, Пат. США 3886007 (1975); С. А., 84, 33349 (1976).
138. A. R. Hall, A. C. J'Anson, AIAA Pap. 75—235 (1975); С. А., 84, 46812 (1976).
139. K. Grill, H. Geisler, Пат. ГДР 2459957 (1976); С. А., 85, 95286 (1976).
149. A. M. Osman, M. A. El-Maghraby, Kh. M. Hassan, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2226 (1975).
141. J. T. Suh, Пат. США 3952036 (1974); С. А., 85, 46860 (1976).
142. R. Epton, G. Marr, G. K. Roberts, J. Organometal. Chem., 110, C42 (1976).
143. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Богомолова, Н. С. Кочеткова, В. Д. Вильчевская, Н. П. Палицын, Ю. Ю. Гореликова, И. Г. Андрианова, О. П. Белозерова, В. К. Сюндюкова, Пат. США 3957841 (1976); С. А., 85, 143305 (1976).
144. E. I. Edwards, E. Roger, G. Marr, J. Organometall. Chem., 107, 351 (1976).
145. Polym. Character Interdisciplinary Approaches Proc. Symp. 97-124 (1970); С. А., 83, 59415 (1975).
146. C. L. Pittman, I. C. Lai, Macromol. Synth., 3, 161 (1972).
147. K. Hirashi, M. Nobuyuki, Яп. пат. (1973); С. А., 83, 29201 (1975).
148. K. Hirashi, Яп. пат. 74119940 (1973); С. А., 83, 29552.
149. M. F. Froix, Ам. пат. 3975289 (1976); С. А., 85, 114570 (1976).
150. Авт. свид. СССР № 550568 (1977); С. А., 87, 62163 (1977).
151. V. S. Rao, C. Kaligas, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2957 (1975).
152. K. Hirashi, Яп. пат. 74119931 (1974); С. А., 83, 52413 (1975).
153. В. Т. Соломатин, П. Л. Яковлев, Т. Н. Артемова, С. П. Ржавичев, РЖМеталл., 1976, 3К45; С. А., 85, 71691 (1976).
154. G. Bontempelli, B. Corain, A. Paschetto, V. Perlessio, Chem. Ind., 57, 194 (1975).
155. K. Koichi, K. Hirashi, K. Masae, Bull. Chem. Soc. Japan 48, 1378 (1975).
156. В. Т. Соломатин, П. Л. Яковлев, Л. М. Бакалова. Стандартные образцы в черной металлургии, 3, 121 (1974).
157. В. Т. Соломатин, Л. А. Лапина, Т. Н. Артемова, Оптические методы контроля хим. состава материалов, 1974, 87.
158. В. Т. Соломатин, Т. Н. Артемова, Заводская лаборатория, 40, 1044, 1974.
159. В. Т. Соломатин, Т. Н. Артемова, Л. А. Лапина, Унификация и стандартизация методов анализа хим. состава материалов, 1976, 140.
160. В. Т. Соломатин, П. Я. Яковлев, Л. И. Харламова, РЖМеталл., 1976, 6К33.
161. H. Tamio, M. Takaya, M. Seiko, Y. Keiji, K. Makoto, Tetrahedron Letters. 14, 1133 (1976).
162. И. Н. Сидало, К. С. Просвирин, С. Я. Темкин, И. С. Семукин, Р. П. Бернштейн, Литейное производство, 7, 12 (1976).

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва