

УДК 547.928

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ АЗАПОРФИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

A. A. Берлин, A. И. Шерле

Обобщены и систематизированы данные по получению и основным свойствам полимеров с системой сопряжения, содержащих повторяющиеся азапорфиновые макроциклы. Показано изменение свойств при переходе от безметаллических полимеров к их металлокомплексам, с одной стороны, и соответствующим низкомолекулярным аналогам — с другой.

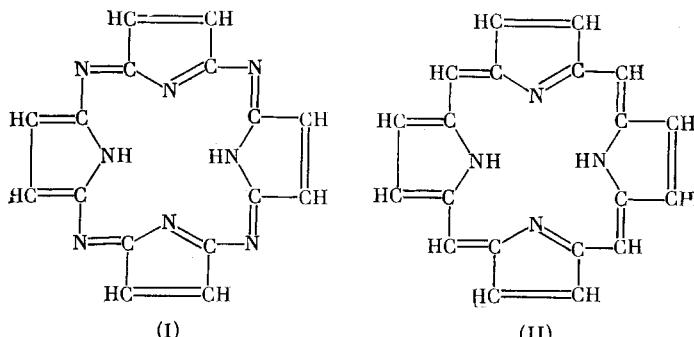
Библиография — 135 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2087
II. Основные методы синтеза	2093
III. Исследование структуры	2096
IV. Некоторые физико-химические, электрические и катализитические свойства	2098

I. ВВЕДЕНИЕ

Циклические системы (I), состоящие из четырех пиррольных колец, связанных между собой в α -положении атомами азота, называют азапорфинами* или порфиразинами в отличие от аналогичным образом построенных порфинов (II), связь в которых осуществляется с помощью метиновых групп.

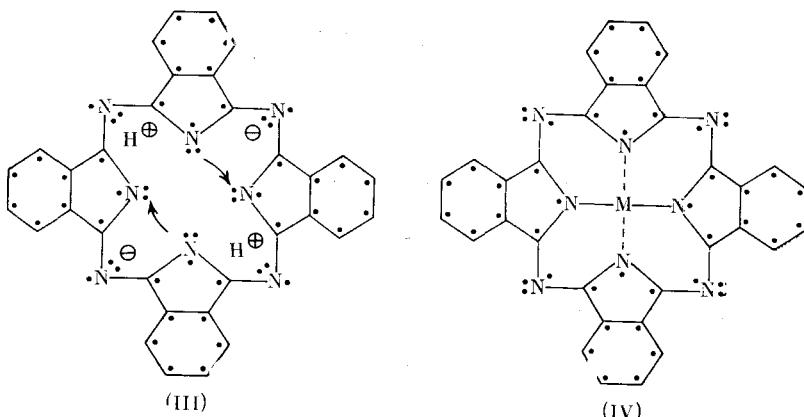


Пиррольные кольца, составляющие основу азапорфинового макроцикла, могут быть сконденсированы с ароматическими или гетероароматическими циклами. В зависимости от типа последних различают тетрабенз-, тетранафтало-, тетратиофено-, тетрафураноазапорфины (тетрафуранопорфиразины)^{1, 2}. Известны азапорфины, пиррольные циклы которых содержат (обычно в положениях 3, 4) различные заместители,

* Сокращенное от тетраазапорфинов.

например, октафенил-, дипропил-, октаметилпорфиразины². По аналогии с порфиринами³ такие соединения целесообразно было бы называть также азапорфиринами: октафенил-, дипропил-, октаметилазапорфирины.

Несмотря на многообразие порфиразинов, наибольшее число работ, среди которых главное место занимают работы Линстеда, Вартаняна, Березина, приходится на долю тетрабензазапорфинов или, как их принято называть, фталоцианинов. Ниже представлены структурные формулы безметаллического фталоцианина (III) и фталоцианина месди (IV)*.



Как видно из формулы (III), два протона имингруппы азапорфина в результате внутренней диссоциации попадают в симметричное электрическое поле, создаваемое неподеленными парами электронов атомов азота^{4,5}. Эти электроны не локализованы у противоположных экстрапищических атомов азота, а равномерно распределены по макрокольцу, так как их спаривание привело бы к нарушению сопряжения. Таким образом, 18 электронов движутся в плоскости макроцикла, создавая колцевой ток обобществленных π-электронов. Это придает ароматический** характер и высокую стабильность азапорфиновому циклу и определяет специфические физические и физико-химические свойства соединений, содержащих такие циклы.

Введение металла в «окно» макроцикла (IV) влечет за собой заполнение dsp^2 -гибридных или других орбит иона металла, что сопровождается изменением электронной плотности на периферических атомах азота и, как следствие этого, изменением свойств металлизированных комплексов по сравнению с безметаллическими аналогами. При этом чем ближе связь $>N-M-N<$ к ковалентной, тем выше стабильность колльца и больше различия в оптических, магнитных и электрических свойствах безметаллических и металлизированных порфиразинов⁷⁻⁸.

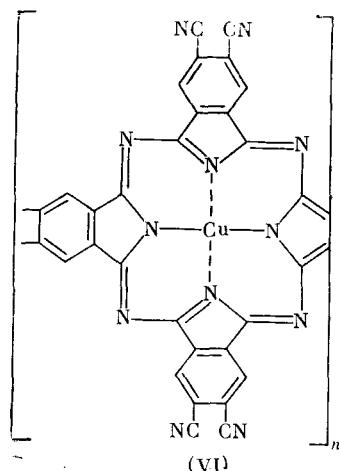
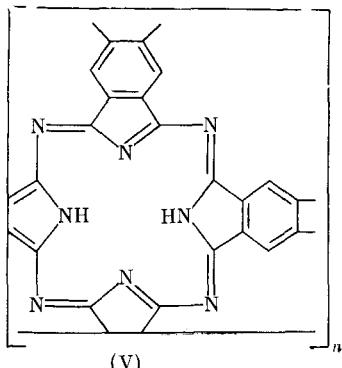
* В дальнейшем в работе используются следующие сокращения: ФЦ — безметаллический фталоцианин, ФЦ_M — фталоцианины различных металлов (где M = Cu, Fe, Ni и т. п.), ПФЦ-безметаллический полифталоцианин, ПФЦ_M — полифталоцианины металлов, ПТЦЭ — безметаллический политетрацианэтилен, ПТЦЭ_M — полимерные комплексы тетрацианэтилена с металлами, АА_M — ацетилацетонаты металлов.

** О крайне высоком ароматическом характере таких соединений говорит, в частности, тот факт, что магнитная анизотропия фталоцианина ~ в 15 раз выше, чем у бензола⁶.

Необычные свойства фталоцианинов⁹⁻¹² стимулировали развитие работ по синтезу полимеров, содержащих азапорфиновые макроциклы в своей структуре,— полиазапорфинов (ПА) или полипорфиразинов. Можно было рассчитывать на создание на основе таких полимеров ценных материалов, сочетающих специфические физико-химические и механические свойства высокомолекулярных соединений с присущими фталоцианинам химической и термической устойчивостью, каталитической активностью и полупроводниковыми свойствами.

Интерес к подобным системам обусловлен еще и тем, что ПА по своей структуре имеют наиболее близкое (из известных синтетических полимеров) сходство с природными соединениями, такими как гемоглобин, хлорофилл, простетические группы ряда ферментов, например каталазы и др. Это обстоятельство обуславливает исключительную важность ПА и как объектов для моделирования биологического действия природных соединений.

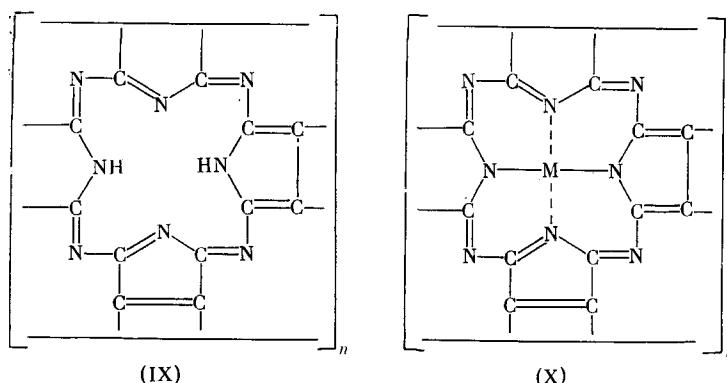
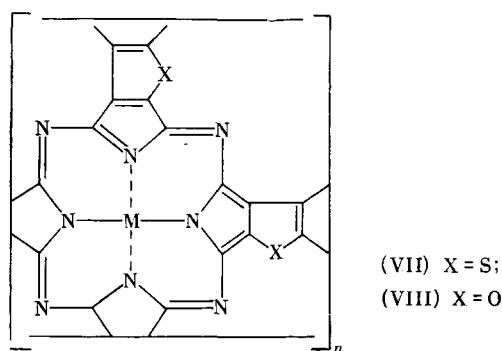
Все известные в настоящее время ПА целесообразно разделить на три группы, отличающиеся природой функциональных групп, соединяющих азапорфиновые циклы в макромолекулу. К первой группе относятся ПА, в которых повторяющиеся звенья соединены посредством сконденсированных с пиррольными циклами азапорфина ароматических или гетероарomaticеских колец; эти кольца являются общими для двух соседних звеньев. Для обозначения таких полимеров рационально использовать название соединительного цикла *, например полифтало-(V), (VI), полинафтало-, политиофено-(VII), полифураноцианины (VIII)



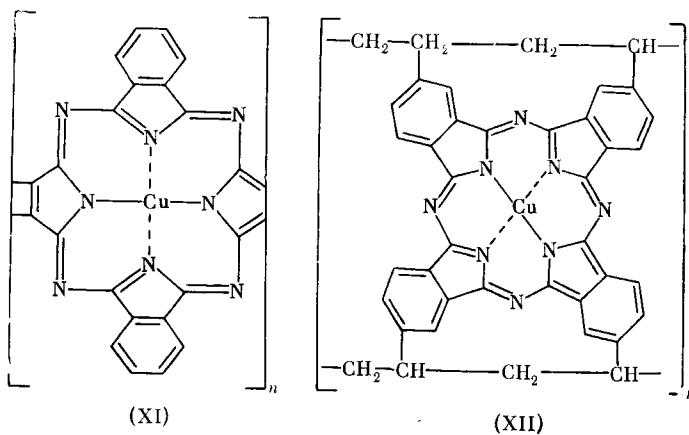
¹⁴⁻¹⁶. К этой же группе следует отнести ПА, элементарные звенья которых связаны друг с другом непосредственно пиррольными циклами азапорфина в положениях 3 и 4, например полимеры тетрацианэтилена¹⁷⁻¹⁸ (IX), (X), его сополимеры с малеинонитрилом, фталонитрилом (XI), и др.¹⁹.

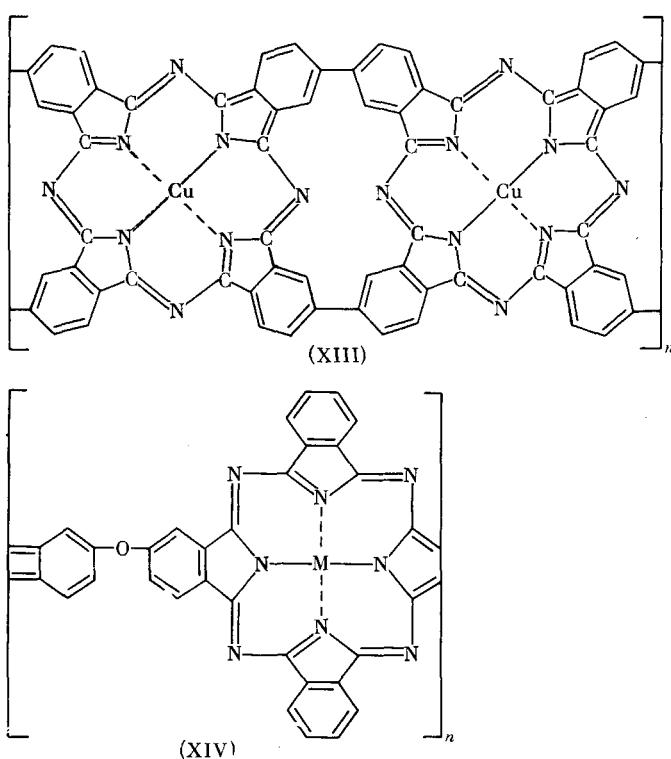
Отличительной особенностью ПА этой группы является наличие непрерывной цепи сопряжения по всей макромолекуле, независимо от того, имеют ли полимеры ленточное ((VI), (XI)) или плоско-сетчатое ((V), (VII), (X)) строение.

* Об иной номенклатуре ПА см.¹³.



В макромолекуле ПА второй группы каждый из ароматических (или тетероароматических) циклов, соединяющих азапорфины, принадлежит только одному звену. В некоторых случаях эти циклы могут соединяться в макромолекуле с помощью различных мостиковых групп, таких как $-\text{O}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_{n-2}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ и др. К ПА второй группы относятся полимеры, полученные при взаимодействии *N,N'*-бис (3, 4-дицианофенил) алкандиаминов с металлами или их солями²⁰, 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилсульфона с медью²¹, 3,4-дихлорстирилена с цианистой медью (XII)², 3,3',4,4'-тетрациандифенила с медью (XIII)², 2,3-дициангидрохинона с солями или окислами металла²², со-полимеры фталевого ангидрида и тетракарбоксидифенилового

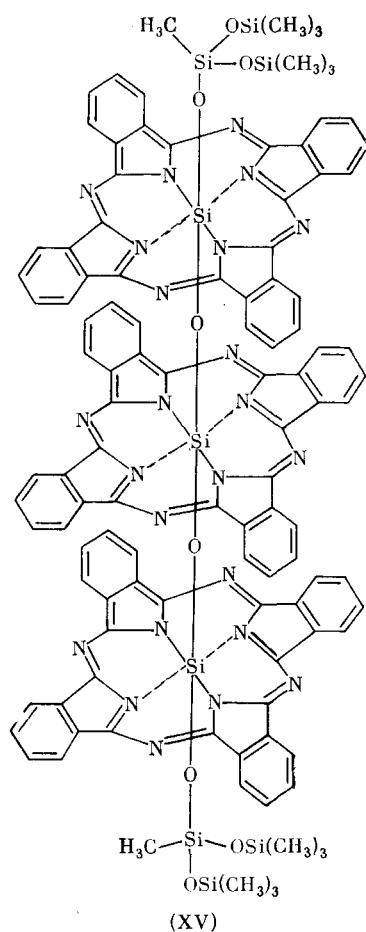




эфира (XIV)²³, фталонитрила и тетракарбоксидифенилсульфона²⁴ и др.

Степень делокализации π -электронов и тип сопряжения ПА этой группы различны и определяются природой мостиковых групп. Наряду с ПА, в которых сопряжение между звеньями почти не нарушается или нарушается незначительно, известны полимеры, с насыщенными связями в цепи макромолекулы, в которых азапорфиновые макроциклы имеются только на концах цепи²⁵ или в виде отдельных фрагментов, удаленных друг от друга на значительное расстояние^{20, 26–29}. Однако даже фрагментарно находясь в цепи макромолекулы, азапорфиновые макроциклы существенно изменяют ее свойства. Полимеры с такими циклами обладают повышенной электропроводностью, термической и химической устойчивостью, что позволяет использовать их в качестве специальных связующих, покрытий, адгезивов^{20, 28, 29}.

И, наконец, третью группу составляют ПА, отдельные звенья которых соединены через атомы кислорода, непосредственно связанные с атомами металла двух соседних колец^{30–32}. Это ПФЦ_{G₆}, ПФЦ_{S₁} (XV) и др., полученные при взаимодействии производных соответствующих фтaloцианинов. Отличительной особенностью таких полимеров является то, что отдельные звенья расположены в параллельных плоскостях и соединены друг с другом с помощью мостиков $—O—M—O—$, образуя в пространстве своеобразные «серповидные» стопки.



Приведенная систематика является в значительной степени условной, нуждающейся в дальнейшем совершенствовании. Тем не менее она способствует лучшей ориентировке среди обширного класса ПА, облегчает сопоставление свойств и выявление специфики полимеров каждой группы.

В последнее время получены полимеры, макроциклы которых представляют собой своеобразную модификацию азапорфина: одно или несколько пиррольных колец последнего заменены пиридином, пиразином или другими гетероциклами³³⁻³⁵. Из-за недостатка экспериментального материала эти полимеры, как и другие структурные аналоги ПА-полипорфирины³⁶ — в данной работе не рассматриваются; по той же причине очень мало места уделено ПА второй и третьей групп.

В данной работе обобщены результаты исследований в области синтеза и некоторых свойств полимеров с непрерывной системой сопряжения, макромолекулы которых состоят из повторяющихся азапорфиновых макроциклов — ПА первой группы, — выполненных за последние 15—18 лет.

II. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Большинство известных к настоящему времени ПА представляют собой олигомерные соединения с числом звеньев от 3 до 6—7, т. е. с молекулярной массой 1500—5000^{39, 40}. Для некоторых ПА степень полимеризации достигает 11 и даже 14³⁹*. По данным работы³⁹, степень полимеризации металлсодержащих полифталоцианинов зависит от природы металла. В случае металлов с пространственно-напряженной координацией (Ru, Os, Mo) она ниже, чем для металлов, координация которых не связана сискажением поля лиганда (например, Cu, Ga, Zn).

Содержащие металлы ПА получают полициклотетрамеризацией определенным образом построенных тетрафункциональных производных кислот жирного или ароматического ряда с металлами, их окислами или солями. В качестве исходных соединений в этой реакции используют: тетранитрил⁴¹ и диангидрид⁴² пиromеллитовой кислоты, дифталилкетон⁴³, тетрацианэтилен¹⁹, 2,3,4,5-тетрациантиофен и 2,3,4,5-тетрацианфурлан, 3,3',4,4'-тетракарбокси-⁴⁴ и 3,3',4,4'-тетрациан-¹⁶ дифениловые эфиры и др. Для синтеза ПА ленточного строения иногда проводят сополимеризацию названных мономеров с бифункциональными соединениями, такими как фталонитрил, динитрил малеиновой кислоты и др.

Процесс полициклотетрамеризации, сопровождающийся образованием ПА, называют часто реакцией «фталоцианинового синтеза» и проводят аналогично синтезу низкомолекулярных порфиразиновых комплексов. Исходные реагенты нагревают при температуре от 100 до 300—350° в растворе (нитробензол, этиленгликоль, циклогексанон, дифенил и др.) или в расплаве мономера в течение 10—20 час. Катализаторами реакции служат аммиак, мочевина, молибдат аммония и др., которые в ряде случаев не только ускоряют процесс, но и участвуют в образовании конечных продуктов. Низкомолекулярные примеси экстрагируют ацетоном, спиртом, бензолом в зависимости от природы исходных веществ, а также удаляют термообработкой в вакууме при 190—350° и 10⁻³—10⁻⁵ мм рт. ст. Для удаления следов неорганических примесей (не вступившие в реакцию металлы и их соли, остатки неорганических катализаторов и продукты их превращения) применяют кислотную обработку конечных продуктов. Выбор кислоты и условий этой обработки зависят от типа комплексующего агента. Аналогичным образом, используя смеси солей различных металлов, получают ди-, три- и полиметаллические комплексы — ПА с двумя и более различными металлами в макромолекуле^{16, 45}.

Полициклотетрамеризация указанных соединений в отсутствие металлов приводит к безметаллическим ПА^{46, 47}. Последние получают кроме того кислотной обработкой ПА_{Na}, ПА_{Ca} и др.^{42, 48} (см. гл. 4).

Применяя метод «фталоцианинового синтеза», следует учитывать следующее.

1. Структура полученных этим способом ПА, как правило, неоднородна по своему химическому составу и содержит значительную долю различных дефектов. К ним относятся незациклизованные участки макромолекулы, промежуточные продукты, присоединенные к цепи, остатки растворителя и низкомолекулярных соединений, прочно связанные с полимером. При этом чем выше химическая активность мономера, т. е.

* Хотя в литературе имеются указания на различные способы определения молекулярных масс ПА: спектроскопический³⁹, потенциометрическое титрование концевых групп^{39, 40} и др.— все они не дают точных сведений о величине молекулярной массы полимеров. Полученные с помощью этих методов данные следует рассматривать как сугубо ориентировочные.

чем в большей степени мономер склонен к различного рода химическим превращениям в процессе полимеризации, тем большего числа дефектов следует ожидать в структуре его полимеров. Действительно, сравнительное исследование полимеров, полученных из тетрацианэтилена и тетрацианбензола, показало, что структура первых гораздо более дефектна *.

Проведение сополимеризации химически активных мономеров с ма-лоактивными приводит к образованию более однородных по химическому составу сополимеров по сравнению с соответствующими гомополимерами (например, структура медных сополимерных комплексов тетрацианэтилен — фталонитрил и тетрацианэтилен — тетрацианбензол гораздо более однородна по химическому составу, чем ПТЦЭ_{Cu}⁵²).

2. Применение в качестве катализатора реакции молибдата аммония^{53—55} приводит к образованию наряду с основным продуктом фталоцианина молибденила⁵⁶. Хотя ПФЦ_{MoO₂} разрушается при длительном воздействии концентрированной H₂SO₄, использование этого катализатора усложняет выделение и загрязняет конечные продукты.

3. Кислотная очистка синтезируемых ПА сопровождается омылением свободных (концевых и обрамляющих) групп полимера и гидролизом различных промежуточных продуктов, образующихся в ходе синтеза, что еще больше увеличивает химическую неоднородность системы.

Неоднородность структуры ПА, полученных «фталоцианиновым синтезом», существенным образом отражается на их свойствах и затрудняет сравнительное изучение свойств ПА различных металлов, особенно, синтезированных разными авторами. В связи с этим ряд критических замечаний авторов¹⁴ по поводу работы⁴⁵ требует, по-видимому, дополнительной тщательной проверки.

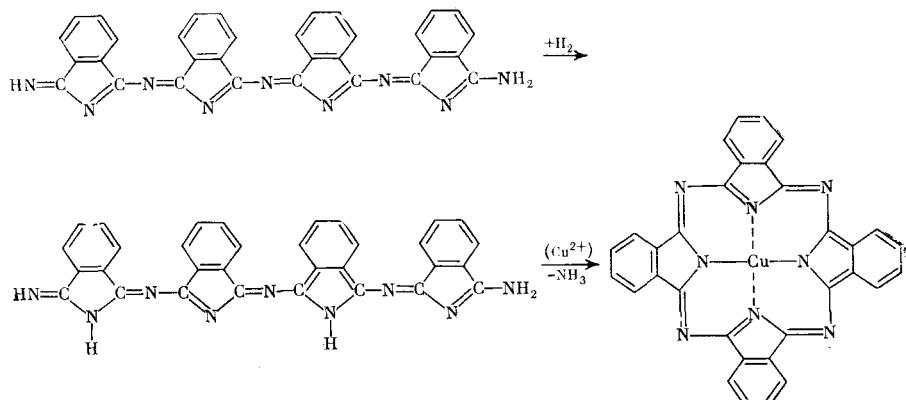
Для уменьшения дефектности структуры и увеличения степени ее однородности по химическому составу полимеры подвергают длительной термической обработке в вакууме. При этом происходит отщепление свободных функциональных групп, удаление остатков растворителя, мономера, низкомолекулярных промежуточных продуктов с одновременной сшивкой и дополнительной циклизацией, что приводит к увеличению участков сплошного сопряжения и росту молекулярной массы образца^{57—60}. Последнее подтверждается, в частности, изменением характера спектра поглощения термически обработанного полимера по сравнению с исходным. Спектр обработанного полимера имеет более пологую форму, что обусловлено, по-видимому, увеличением поглощения в длинноволновой области за счет молекул больших размеров, образующихся при сшивке⁶¹. Термообработка в вакууме может сопровождаться изменением параметров кристаллической решетки ПФЦ или аморфизацией их структуры. Как правило, полимеры после термообработки полностью теряют растворимость и прессуемость.

Наиболее эффективным путем повышения химической однородности структуры является метод полимеризации в парах мономера, разработанный в 1958—1960 гг. на примере синтеза полимерных комплексов тетрацианэтилена^{17, 19}. В дальнейшем он был использован для получения и других ПА. Для получения ПА по этому методу порошки, пленки или другие типы твердых металлических или неметаллических материалов прогревают в парах соответствующего мономера в присутствии малых количеств влаги, амиака или других инициаторов. Реакция идет на

* Тетрацианэтилен по сродству к электрону значительно превосходит тетрацианбензол (величина его энергии сродства к электрону составляет 1,6—1,8⁴⁹ или 2,8⁵⁰ эВ, тетрацианбензола — 0,4 эВ⁵¹) и обладает исключительно высокой химической активностью в реакциях замещения, Дильса — Альдера, окислительно-восстановительных и др.

поверхности с образованием как металлоконтактирующих, так и безметаллических ПА в виде пленок любого размера и профиля, зависящих от видоиспользуемых подложек. Этот метод лишен многих недостатков обычного «фталоцианинового синтеза». Он не требует применения кислот, щелочей, растворителей, что способствует образованию более однородных по химическому составу продуктов. При проведении реакции в парах мономера полимеры получаются в виде пленочных покрытий, что исключает необходимость переработки, крайне облегчает исследования и открывает пути практического использования ПА.

Несмотря на то, что прошло много лет с момента получения первых порфиразинов*, механизм их образования изучен недостаточно. Известно лишь, что переход от ароматических динитрилов, *o*-арилендикарбоновых кислот, их ангидридов и имидов к фталоцианинам протекает через 3-аминоиминоизондоленин, ряд последующих изменений которого приводит к азапорфину⁶². Конечную стадию реакции принято изображать следующей схемой:



Замена бифункциональных кислот на тетрафункциональные значительно усложняет реакцию. Полициклотетрамеризация в большей степени, чем реакция образования фталоцианинов, определяется природой исходных реагентов, особенно на ее первых стадиях. Так, показано, что полициклотетрамеризация тетрацианэтоксигена идет через анион-радикалы этого мономера, скорость возникновения которых симметрична скорости образования полимера^{64, 65}. Синтез полифталоцианинов протекает, по-видимому, через димидин пиromеллитовой кислоты, который был обнаружен при взаимодействии тетрацианбензола с аммиаком и послужил исходным сырьем при получении ПФЦ и ПФЦ_{Cu}⁶⁶. Вполне вероятно, что димидин пиromеллитовой кислоты играет такую же роль в реакциях полициклотетрамеризации, как 3-аминоиминоизондоленин при синтезе ФЦ.

Изучение процесса образования ПФЦ из тетрацианбензола показало, что на первых стадиях образуются растворимые в органических растворителях олигомерные порфиразины, которые лишь в ходе реакции переходят в нерастворимые плоско-сетчатые полимеры. При этом не имеет существенного значения, протекает ли реакция в расплаве или растворе мономера. Отмеченный в⁴⁷ факт получения нерастворимых ПФЦ связан, по нашему мнению, не с полимеризацией в растворе вообще, как

* Фталоцианины были открыты случайно в 1928 г. и вскоре (1929—1930 гг.) начались работы по их систематическому исследованию. Димер фталоцианина был получен в 1949 г. Первые публикации по синтезу ПА относятся к 1958—1959 гг.^{15, 17, 18, 23, 40}.

на это ошибочно указано в работе⁶⁷, а с природой используемого в реакции растворителя — формамида, выступающего в данном случае в качестве сшивающего агента. Показано, что полимеризация тетрацианбензола в присутствии определенных количеств инициатора приводит к растворимым в органических растворителях ПФЦ, которым приписывают ленточное строение.

Переход к нерастворимым ПФЦ плоско-сетчатого строения происходит постепенно и тем быстрее, чем выше температура реакции и больше инициатора введено в систему. По-видимому, аналогичным образом влияет на скорость перехода и увеличение давления реакционной смеси⁶⁸.

Образование металзамещенных ПА сопровождается кроме того окислительно-восстановительными превращениями. Об этом свидетельствует наличие разновалентных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в макромолекулах $\text{P}\Phi\text{C}_{\text{Fe}}$, полученных при взаимодействии тетрацианбензола с FeCl_3 ⁶⁹. Полициклотетрамеризация тетрацианэтилена в аналогичных условиях приводит к $\text{PTC}\mathcal{E}_{\text{Fe}}$ с Fe^{3+} в макроцикле и с Fe^{2+} в составе ион-радикальных солей, находящихся, по-видимому, на концах макромолекулы^{69, 70}.

Метод «фталоцианинового синтеза» исследован недостаточно. Тем не менее он является основным, широко используемым для синтеза ПА. Лишь несколько типов ПА из всех, изученных к настоящему времени, получены другими способами.

Полифталоцианины германия и кремния «серсовидного» строения синтезированы при взаимодействии производных соответствующих фталоцианинов^{30—32}. При сплавлении ΦC_{Cu} с серой, P_4S_{10} или SCl_2 при 460° получены $\text{P}\Phi\text{C}_{\text{Cu}}$ с сульфидными мостиками в макромолекуле⁷¹. Конденсационной полимеризацией фталоцианинов, содержащих функциональные группы, с различными диаминами получены новые полiamиды с азапорфиновыми макроциклами²⁶.

Особого внимания заслуживает получение металзамещенных ПА обработкой соответствующих безметаллических полимеров солями металлов^{19, 70}. Этот способ позволяет в сопоставимых условиях получать ПА различных металлов. С его помощью удалось впервые получить и разделить моновалентные комплексы $\text{P}\Phi\text{C}_{\text{Fe}}$ с двух- и трехвалентным железом в макроцикле^{69, 70}. Что же касается однородности структуры, то в этом случае она задается исходным безметаллическим полимером и при обработке солями металлов не претерпевает заметных изменений.

Более детальная разработка специфических для полимерных соединений методов, отличных от метода «фталоцианинового синтеза», откроет в дальнейшем новые способы образования ПА.

III. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

Изучение структуры ПА проводят в основном с целью выявить в синтезированных макромолекулах азапорфиновые макроциклы. Для этого, как правило, используют элементный и спектральный анализы. Однако это сложно из-за нерастворимости и неплавкости большинства ПА; наиболее достоверные результаты получены лишь для растворимых фракций полимеров.

Азапорфиновая структура синтезированных полимеров подтверждается наличием в спектрах этих полимеров полос, обычно приписываемых «скелету» азапорфина. В ИК-спектрах поглощения колебаниям «скелета» отвечают полосы при 745—750, 810—885, 945—950, 1045—

1060, 1080—1090, 1118—1123 см^{-1} ⁷²; в электронных спектрах поглощения — длинноволновая полоса в области 600—800 нм.

Совпадение спектров полимеров и соответствующих низкомолекулярных аналогов наблюдается для всех типов ПА, как безметаллических, так и металлизированных, независимо от природы металла и молекулярной массы ПА. При этом для ПА, как и для различных производных низкомолекулярных порфиразинов^{73, 74}, характер спектров существенно зависит от природы используемого растворителя (рис. 1).

Опубликованные недавно сообщения^{69, 75, 76} по исследованию фталоцианинов железа методом гамма-резонансной спектроскопии (ГР) свидетельствуют о появлении нового весьма эффективного метода изуче-

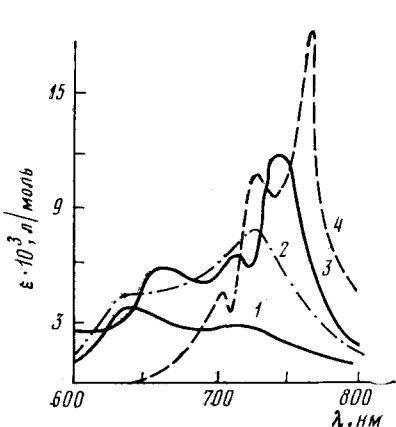


Рис. 1

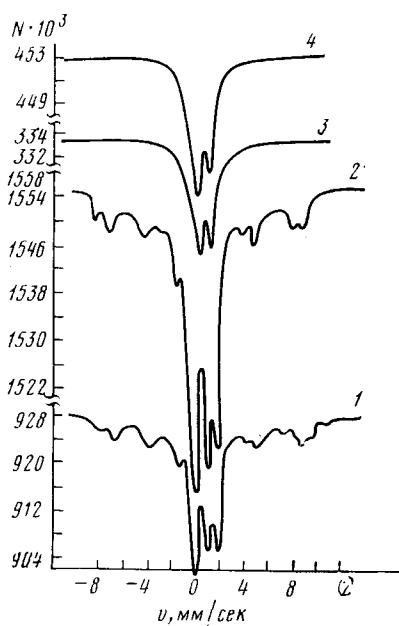


Рис. 2

Рис. 1. Электронные спектры поглощения ПФЦ; растворители: ацетон (1), диметил-ацетамид (2), концентрированная H_2SO_4 (3) и ПФЦ в концентрированной H_2SO_4 (4)

Рис. 2. Снятые при различных температурах ГР-спектры ПФЦ_{Fe}, полученного введением железа в ПФЦ; температура: 1 — 2, 2 — 4, 2, 3 — 90, 4 — 300 К; v — скорость движения источника относительно поглотителя, N — пропорционально числу импульсов

ния и идентификации структуры азапорфиновых комплексов, в том числе и нерастворимых плоско-сетчатых. Использование этого метода впервые позволило провести сравнительное исследование растворимых и нерастворимых ПА, сопоставить данные по различным типам ПА и выяснить влияние условий синтеза и обработки на структуру полученных полимеров. Исследование ГР-спектров ФЦ_{Fe}, растворимых и нерастворимых ПФЦ_{Fe}, полученных как «фталоцианиновым синтезом» (в растворе, в расплаве и парах мономера), так и из ПФЦ, а также ПТЦЭ_{Fe} обнаружило довольно хорошее совпадение величин их изомерного сдвига (δI) и квадрупольного расщепления (ΔE). Это указывает на присут-

ствие в структуре всех названных комплексов лигандов с одинаковым электронным строением^{69, 70}. Следовательно, все исследуемые полимеры имеют структуру, аналогичную ФЦ_{Fe}, т. е. содержат азапорфиновые макроциклы.

Следует отметить, что до последнего времени в литературе не было единого мнения относительно структуры полимерных соединений тетрацианэтилена, поскольку из-за плохой растворимости не удавалось получить надежные спектры этих полимеров. Их азапорфиновая структура подтверждалась лишь данными элементного и химического анализа^{19, 60, 77}. Однако имеются работы⁷⁸, в которых полимерным соединениям тетрацианэтилена приписывали иное строение. Совпадение значений ΔE и δI в ГР-спектрах ПТЦЭ_{Fe}, ФЦ_{Fe} и ПФЦ_{Fe} явилось убедительным подтверждением азапорфиновой структуры названного класса полимеров.

Применение метода ГР-спектроскопии позволило также определить валентность металла в полимерных азапорфинах железа и выявить условия образования ПФЦ_{Fe} с металлом определенной валентности^{69, 70}.

Как и для ФЦ_{Fe}^{75, 76}, для ПА_{Fe} значения E_b и δI слабо или вообще не зависят от температуры и содержания металла.

Исследование ПФЦ_{Fe} с разным количеством металла в макромолекуле⁷⁰ при 4,2 и 2° К обнаружило сверхтонкую структуру линий ГР-спектров (рис. 2), что говорит о наличии сильного спин-спинового механизма релаксации электронного спина Fe³⁺. Это, в свою очередь, наводит на мысль о существовании в таких системах обменного магнитного дипольного взаимодействия между ионами железа, находящимися в макромолекулах.

Более широкое применение ГР-спектроскопии позволит в дальнейшем пролить свет на многие, пока не выясненные вопросы, касающиеся не только структуры, но и механизма образования ПА.

IV. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

1. Физико-химические

Полиазапорфины — неплавкие, термически стойкие, темно-окрашенные соединения от сине-зеленого до черного цвета. В зависимости от метода синтеза и условий последующей обработки они могут быть получены в виде как аморфных, так и полностью кристаллических соединений^{16, 68, 79}. Термическая устойчивость ПА определяется химической структурой и степенью ее однородности, природой и количеством свободных функциональных групп, природой металла, находящегося в макроцикле. К сожалению, имеющиеся в литературе данные не позволяют провести полный анализ и обобщить закономерности термической устойчивости таких систем. Можно лишь констатировать (и то весьма приблизительно) температуру, до которой ПА можно нагревать без заметного разложения. Так, полимеры дифталилкетона выдерживают нагрев до 450°⁴³, некоторые образцы полимерных соединений тетрацианэтилена устойчивы на воздухе до 300—350° и в инертной атмосфере — до 500—550°⁵⁷.

В то же время полимерные соединения тетрациантрофена и тетрацианфурана разлагаются на воздухе при температуре ниже 300°¹⁶. Сравнительно низкая устойчивость последних связана, по-видимому, с наличием ацетилацетонатных группировок в их структуре. Присутствие таких группировок вместе с переменно-валентным металлом создает благоприятные условия для образования перекисных радикалов, инициирующих распад полимера, что было показано при исследовании термоста-

бильности ПГЦЭ_{Cu} , ПТЦЭ_{Fe} и др.⁵⁷. В случаях, когда удавалось исключить эти группировки из структуры, стабильность полимеров значительно возрастила. Увеличение химической однородности ПА также способствует росту их термостабильности, независимо от того, достигается ли такая однородность изменением условий синтеза или в ходе дополнительной обработки образца⁵⁷.

Сравнительное исследование термоокислительной деструкции $\Phi\text{Ц}_{\text{Co}}$ и его полимерного аналога, с одной стороны, безметаллических и металлизированных ПА — с другой, выявило меньшую скорость термолиза в случае ПФЦ_{Co} при неизменности других параметров реакции⁸⁰, и большую устойчивость на воздухе безметаллических полимеров сравнительно с ПФЦ_{Cu} и ПФЦ_{Fe} . Пониженная устойчивость комплексов переменно-валентных металлов при нагревании на воздухе связана с тем, что медь, железо и другие переменно-валентные металлы являются, как известно, прекрасными инициаторами образования перекисных радикалов, которые, в свою очередь, способствуют деструкции полимеров. Ряд устойчивости к термоокислительной деструкции, найденный для полимерных комплексов тетрацианэтилена¹⁹: $\text{ПТЦЭ} > \text{ПТЦЭ}_{\text{Mg}} > \text{ПТЦЭ}_{\text{Cu}} < \text{ПТЦЭ}_{\text{Fe}}$ может, по-видимому, повторяться и для других ПА.

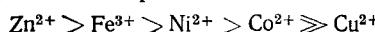
Растворимость ПА зависит от конфигурации цепи и «обрамления» азапорфиновых макроциклов. В то время как плоско-сетчатые полифталоцианины, называемые по¹³ поли(тетраметинпорфиразинами), не растворяются в органических растворителях, ленточные полифталоцианины (по¹³ — поли(диметиндibenзопорфиразины) частично растворяются в диметилформамиде, диметилацетамиде, пиридине. Растворимость их тем выше, чем больше «обрамляющих» концевых групп в макромолекуле. Большое количество функциональных групп в макромолекулах полимеров, как и объемистые заместители в молекулах низкомолекулярных порфиразинов^{81, 82}, препятствуют плотной упаковке таких систем, что способствует повышению их растворимости.

В последнее время получены олигомерные ПФЦ с большим числом обрамляющих нитрильных групп, растворимые в ацетоне; полученный на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилсульфона ПА, поли(дисульфонфталоцианин), растворим в воде²⁴.

Несмотря на то, что основность азапорфиновых соединений сильно понижена вследствие участия свободных электронных пар периферических атомов азота в построении металлоподобной молекулы, характерной особенностью этих соединений является их растворимость в концентрированной H_2SO_4 , сопровождаемая протонированием макромолекулы²³. Растворимость ПА в кислоте выше, чем растворимость их низкомолекулярных аналогов, и зависит от структуры полимера и от природы центрального атома металла. Так, в отличие от хорошо растворимых в кислоте ленточных ПА, плоско-сетчатые ПА растворяются в концентрированной H_2SO_4 лишь после длительной (вплоть до 5—6 суток) обработки. Растворимость металлокомплексов ПА в концентрированной H_2SO_4 тем больше, чем выше донорные свойства атома металла, находящегося в «окне» макроцикла.

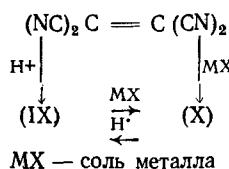
Кислотостойкость ПА определяется конфигурацией цепи полимера и природой центрального атома металла, находящегося в цикле. Как правило, ПА первой группы (см. гл. I) менее устойчивы в кислоте, чем их низкомолекулярные аналоги. Так, устойчивость в кислоте $\Phi\text{Ц}_{\text{Zn}}$ примерно в 10 раз выше, чем ПФЦ_{Zn} ⁸⁴, а константа скорости реакции деструкции $\Phi\text{Ц}_{\text{Co}}$ в H_2SO_4 при 25° на три порядка ниже, чем ПФЦ_{Co} ⁸⁵. Значительно уступают в кислотостойкости своим низкомолекулярным аналогам и комплексы кремния, хотя ПФЦ_{Si} третьей группы, «серсовидного» строения, гораздо устойчивее в кислоте, чем $\Phi\text{Ц}_{\text{Si}}$ ^{86, 87}.

В зависимости от природы центрального атома металла, ПА по их устойчивости к воздействию концентрированной H_2SO_4 , так же как и фталоцианины⁸⁸, можно, по-видимому, разделить на две группы: стабильные ПА, не претерпевающие заметного изменения при воздействии кислоты, и лабильные комплексы, которые после кислотной обработки теряют металл и превращаются в безметаллические полимеры. По степени удаления металла из макроцикла, обратно пропорциональной силе взаимодействия $M-N$, металлы располагают в следующий ряд²⁶:



Свойство ПА натрия, магния, кальция и др. терять металл в процессе кислотной обработки, как это уже отмечалось, нашло свое применение при синтезе безметаллических ПА. Способность безметаллических порфиразинов взаимодействовать с металлами или их солями при нагревании используют для получения металлизированных комплексов азапорфинов⁸⁹. При этом реакцию проводят как в растворах^{19, 70}, так и в суспензиях, обрабатывая порошок полимера раствором соли^{90, 91}.

Таким образом, ПА, так же, как и их низкомолекулярные аналоги, представляют собой своеобразные молекулярные сита, поглощающие и, в соответствующих условиях, выделяющие ионы металла. Иными словами, для них возможны переходы: полимерный комплекс — безметаллический полимер, как это схематически показано для полимерных соединений тетрацианэтилена⁴⁸:



Это свойство полизапорфинов, возможно, в дальнейшем откроет пути их использования в качестве комплексующих ионообменников и органических молекулярных сит, работающих при повышенных температурах.

2. Электрические свойства

Электрические свойства ПА, исследование которых было начато в 1959—1960 гг.^{41, 92}, неоднократно обсуждались при рассмотрении свойств органических полупроводников^{93—95}. В связи с этим ниже мы остановимся лишь на тех вопросах, которые не нашли достаточного отражения в названных монографиях.

Удельная электропроводность σ полизапорфинов на несколько порядков выше, чем для низкомолекулярных аналогов при значительно меньших величинах энергии активации электропроводности (E) у полимеров (см. таблицу). При этом для целого ряда комплексов обнаружена зависимость E от среды, в которой проводятся измерения (в среде азота она выше, а в среде аммиака ниже, чем на воздухе¹⁶), и симбатность изменения E энергии оптического возбуждения (см. таблицу).

Для пленок ПТЦЭ_{Cu}, полученных в парах мономера, обнаружена анизотропия проводимости: в направлении, параллельном поверхности пленки, σ на 3—7 порядков больше, чем в перпендикулярном направлении. Диэлектрическая постоянная и σ ПА экспоненциально зависят не только от температуры, но и от давления. Линейное уменьшение удельного сопротивления (ρ) с ростом давления связывают с увеличением межмолекулярного перекрывания, облегчающего перенос заряда в случае более плотной упаковки полимерных цепей и слоев⁹⁹.

Значения электрофизических параметров и положение наиболее длинноволнового максимума поглощения некоторых азапорфиновых соединений

№ п.п.	Образец *	$\sigma_{300\text{-}\text{nm}}^{\text{cm}^{-1}}$	$\sigma_0^{\text{cm}^{-1}}$	$E_{\text{эв}}$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{nm}}$	Ссылки
1	$\beta\text{-ФЦ}_{\text{Cu}}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^3$	1,95	—	71
2	$\Phi\text{Ц}_{\text{Cu}}$ -димер	—	—	1,0—0,7	—	12
3	ПФЦ_{Cu}	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,41	750	71
4	$\text{ПФЦ}_{\text{Cu}}^{**\text{***}}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	—	0,45	—	97
5	$\text{ПТТФЦ}_{\text{Cu}}^{**}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,45	—	96
6	$\text{ПТИЦ}_{\text{Cu}}^{**\text{***}}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,36	—	96
7	$\text{ПТИЦ}_{\text{Cu}}^{**}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	0,62	—	16
8	$\text{ПТИЦ}_{\text{Cu-Ni}}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,37	—	16
9	$\text{ПТИЦ}_{\text{Cu-Mg}}^{**}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,36	—	16
10	$\text{ПТЦЭ}_{\text{Cu}}^{**\text{***}}$	$18 \cdot 10^{-7}$	—	0,50	—	97
11	ПТЦЭ_{Cu}	10^{-5}	$10^{-0,4}$	0,32	—	19
12	$\text{ПТЦЭ}_{\text{Cu}}^{***}$	10^{-2}	10	0,18—0,1	—	19
13	Хлор ФЦ_{Zr}	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^2$	1,43	693	98
14	ПФЦ_{Zr}	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	0,54	746	98
15	ПФЦ_{Sc}	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	0,53	750	98
16	ПФЦ_{Co}	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$6,22 \cdot 10^{-4}$	0,62	726	98

* Все образцы, кроме №№ 7, 11 и 12, синтезированы в расплаве исходных реагентов. Образец № 7 в растворе циклогексанона, образцы № 11 и 12 — в парах тетрацис-этилена.

** Полимеры получены при взаимодействии соответствующих тетраитрилов с ацетилацетатами металлов.

*** Образцы подвергнуты предварительному прогреву при 200—300°.

Одной из существенных проблем при исследовании электрофизических свойств порфиразинов является вопрос о влиянии природы центрального атома металла и природы лиганда на величины электрофизических параметров. Незначительное уменьшение E при введении металла в ФЦ объясняется многими авторами тем, что проводимость таких систем определяется исключительно π -электронами сопряженной системы макроКольца. Между тем подвижность носителей тока и зависит от степени перекрывания орбиталей металла и макроцикла. Чем больше это перекрывание, тем выше значение μ (так, $\mu(\text{ФЦ}_{\text{Ag}}) > \mu(\text{ФЦ}_{\text{Cu}})$ ¹⁰⁰); следовательно, тем больше должна быть проводимость системы ($\sigma = en\mu$, где n — концентрация носителей тока). Действительно, σ и E полимерных комплексов тетрацианэтилена ряда металлов различны и отличаются от аналогичных параметров безметаллического полимера. Например, для ПТЦЭ, ПТЦЭ_{Cu} и ПТЦЭ_{Ag} получены значения E , равные соответственно 0,53, 0,32 и 0,18 эв ^{101*}.

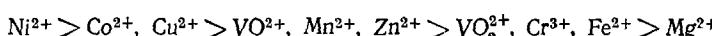
Зависимость электрофизических параметров от природы центрального атома металла проявляется и при исследовании биметаллических ПА ¹⁰² (см. таблицу).

В работе ¹⁶ предпринята попытка экспериментальные значения σ для полимерных комплексов тетрацианофена различных металлов сопоставить со значениями ионного радиуса и потенциала ионизации (рис. 3)

* Для полимеров, полученных в парах мономера.

их катиона. Обращает на себя внимание тот факт, что максимальные значения σ наблюдались у ПА, содержащих металлы, радиус катиона которых составляет $\sim 0,75$ Å. Если учесть, что катионы такого радиуса наиболее благоприятно размещаются в «окне» азапорфинового макроцикла¹⁰³, то становится очевидным влияние степени перекрывания электронных орбиталей металла и кольца на проводимость таких систем: наиболее полное перекрывание электронных орбиталей металла и кольца приводит к увеличению значения μ , а следовательно и σ .

Аналогичные зависимости были получены и для политетратиофульвленоцианинов (ПТТФЦ)⁹⁶. Найденные закономерности дают следующий ряд катионов металлов, расположенных по мере уменьшения электропроводности их полипорфиразиновых комплексов:



Сопоставление электрофизических свойств различных ПА_{Cu} выявило влияние и природы лиганда на величины σ и E . Было обнаружено, что величина E уменьшается параллельно уменьшению ароматического характера колец, связывающих азапорфиновые макроциклы в полимерную цепь,— от бензола через тиофен к фурану, т. е. в ряду ПФЦ_{cu}>ПТиЦ_{cu}>ПФУЦ_{cu}, где ПФУЦ_{cu}— полимерный комплекс тетрацианфурана с медью, ПТиЦ_{cu}— полимерный комплекс тетрациантиофена с медью¹⁶.

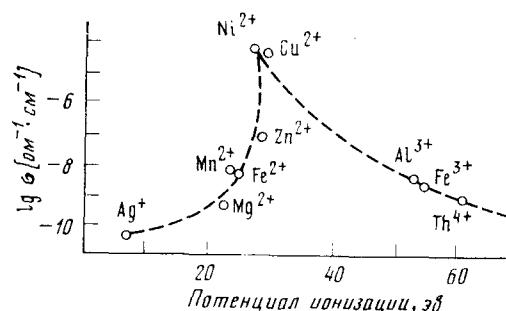


Рис. 3. Зависимость электропроводности политиофеноцианинов ряда металлов от потенциала ионизации катионов

Делать более глубокие выводы о влиянии природы лиганда и металла на электрофизические свойства ПА нам не представляется возможным, так как, несмотря на большой экспериментальный материал, в литературе отсутствуют данные о чистоте и однородности структуры рассматриваемых полимеров. Часто нет указаний на характер предварительной обработки образцов. В то же время, как видно из таблицы, изменение условий синтеза (ср. образцы № 6 и № 7, № 10 и № 11) и введение дополнительного прогрева (№ 11 и № 12) существенно сказываются на величинах электрофизических параметров ПА.

Многочисленные эксперименты показывают, что увеличение продолжительности синтеза, дополнительный прогрев полимеров в вакууме, полимеризация в парах мономера, а также сополимеризация с химически малоактивными мономерами способствуют образованию более однородных, а иногда и более упорядоченных структур, обладающих повышенной электропроводностью (см. таблицу). В связи с этим хотелось бы отметить, что метод синтеза металлизированных ПА с помощью ацетилацетонатов металлов, ранее предложенный авторами настоящей работы⁷⁹, представляется нам сейчас не совсем удачным. Действительно, полученные таким способом полимеры содержат в качестве концевых (а часто и обрамляющих) групп ацетилацетонатные группировки, кото-

рые как правило, ухудшают многие свойства ПА (см. гл. IV). Кроме того, и это самое главное, в ходе указанной реакции образуется значительное число нерастворимых побочных продуктов, трудно отделяемых от основной массы полимера и находящихся в образце в виде примесей. Это делает реакцию взаимодействия тетранитрилов кислот с ацетилацетонатами металлов непригодной для препаративного получения ПА, особенно, если ставится задача выявления связи между химической структурой и свойствами полимеров.

Для изучения механизма проводимости полупроводников обычно определяют температурные зависимости n , μ , термо-ЭДС (α) и др. Изменение термоэлектродвижущей силы показало, что известные в настоящее время ПА обладают различным типом проводимости. Политетратиофульволеноцианины меди и цинка обладают проводимостью p -типа⁹⁶, прогретые пленки полимерных комплексов тетрацианэтилена ряда металлов — n -типа¹⁰⁴. Для полифталоцианинов скандия, циркония, кобальта обнаружена электронная проводимость. Во всем интервале используемых температур знак носителей тока не менялся⁹⁸. Серусодержащие образцы ПФЦ_{Cu}, синтезированные из ФЦ_{Cu}, имели проводимость p -типа, в то время как полимеры, полученные из тетрацианбензола и специально обработанные серой, имели проводимость n -типа⁷¹.

Для композиций ПТЦЭ_{Fe} — металлическое железо и ПТЦЭ_{Ag} — металлическое серебро обнаружено изменение знака основных носителей тока в зависимости от условий приготовления системы. Получение композиции в течение 10—14 час приводило к системам, обладающим дырочной проводимостью, с увеличением продолжительности реакции до 15—20 час, знак носителей тока менялся¹⁰⁵. Величина α для ряда ПА составляет 50—70 мкВ/град^{96, 104}.

Наиболее детально механизм проводимости изучен для ПФЦ_{Cu}¹⁰⁶. При исследовании проводимости этого полимера обнаружены как положительные, так и отрицательные носители тока, концентрация которых практически не зависела от температуры при экспоненциальной зависимости α от температуры. Это позволило авторам¹⁰⁶ сделать вывод об активационном характере движения носителей тока в ПФЦ_{Cu}. При этом хотя знак основных носителей в ПФЦ_{Cu} и ФЦ_{Cu} совпал, значение μ полимера оказалось меньше, чем низкомолекулярного аналога*. Экстраполяция измеренной в работе подвижности к «бесконечной» температуре, которой соответствует отсутствие препятствий движению носителей тока в местах разрыва сопряжения, приводит к значению $\mu_\infty = 1,4 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$.

Полученные результаты позволяют считать, что сравнительно большая величина σ в подобных веществах связана с высокой концентрацией носителей тока, подвижность которых низка и экспоненциально зависит от температуры. На основании оценки концентрации носителей тока (10^{18} — 10^{19} см^{-3}) авторы данной работы считают, что требования к концентрации примесей в полимерах, подобных исследованным, могут быть снижены по крайней мере на 5—6 порядков по сравнению с неорганическими полупроводниками.

Измерить эффект Холла после неоднократных безуспешных попыток удалось лишь в работе⁴¹. Для ПФЦ_{Cu} авторы⁴¹ обнаружили два состояния: одно с $E = 0,26 \text{ эв}$ и $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, причем n зависит от температуры, и второе (термически обработанный полимер с проводимостью p -типа) с $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, постоянной в пределах измеряемых температур. Однако эти результаты в дальнейшем не подтвердились**. Оценивая чувстви-

* Согласно¹⁰⁷ μ для ФЦ_{Cu} составляет $0,1$ — $0,4 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$.

** Вполне вероятно, что для ПА, как и для целого ряда полупроводников с прыжковым механизмом проводимости, эффект Холла вообще нельзя измерить¹⁰⁸.

тельность установки, на которой измеряли эффект Холла для ПФЦ_{Сu}, авторы¹⁰⁶ приходят к выводу, что подвижность носителей тока в исследованных образцах при 18—250° не выше 0,3 см²/в·сек. Это, в свою очередь, означает, что сравнительно большая электропроводность образцов (например, $\sigma_{300} = 10^{-4}$ ом⁻¹·мм⁻¹) должна быть обусловлена высокой концентрацией носителей тока, превышающей $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³¹⁰⁶.

В настоящее время хорошо известно, что измерения, проводимые на постоянном токе, не могут дать единой картины механизма проводимости, который включает, по-видимому, два процесса: перенос носителей с одной области непрерывного сопряжения на другую и проводимость внутри самих областей. Для выяснения механизма проводимости следует проводить измерения частотных зависимостей электрических параметров, некоторые из которых для полимерных соединений тетрацианэтилена приведены в⁹³.

Исследование частотных зависимостей величин диэлектрической проницаемости и σ от напряженности электрического поля для ПФЦ показало, что эти полимеры представляют собой одномерные полупроводники, область проводимости которых простирается на 100—1000 Å⁹⁹.

3. Каталитические свойства

Изучение каталитических свойств ПА обнаружило у них, как и у ряда других органических полупроводников, повышенную активность по отношению к реакциям окислительно-восстановительного типа, таким как окисление алкилароматических углеводородов^{109, 110}, некоторых ароматических и насыщенных алифатических альдегидов¹¹¹, разложение муравьиной кислоты и перекиси водорода¹¹² и др.

По своей активности полимерные комплексы, как правило, превосходят свои низкомолекулярные аналоги. Исключение составляют ПФЦ_{Os(SO₄)₂}, каталазная активность которого в пять раз меньше, чем у ФЦ_{Os(SO₄)₂} и ПФЦ_{Ru(HSO₄)₂}, обладающий такой же активностью, как и ФЦ_{Ru(HSO₄)₂}¹¹³. Особенностью полимерных комплексов как катализаторов окислительно-восстановительного типа является их значительно более высокая селективность, чем у соответствующих низкомолекулярных аналогов, достигающая в ряде случаев 100%, например в реакциях дегидрирования муравьиной кислоты, окисления кумола¹¹⁰ и др.

Так же, как и некоторые другие катализаторы, ПА проявляют в реакциях двойственную функцию. В зависимости от количества ПА, введенного в реакцию, комплексы выступают в роли как инициатора, так и ингибитора процесса. Это свойство на примере действия ПФЦ_{Fe} в реакции окисления кумола проиллюстрировано на рис. 4.

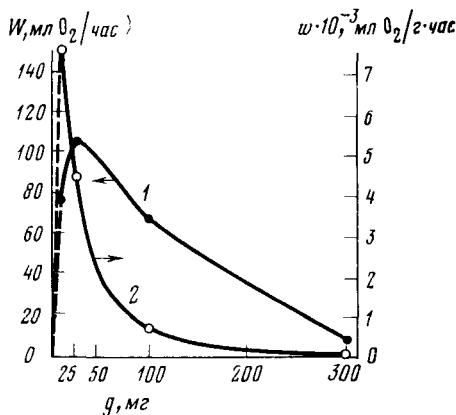
Вопрос о центрах, определяющих каталитическую активность порфиразинов, на первый взгляд решен не однозначно. С одной стороны, имеются указания на определяющее влияние природы металла на каталитическую активность фталоцианинов, с другой — на главенствующую роль периферических атомов азота макрокольца без какого-либо участия металла. Действительно, в то время как активность ПФЦ и ПТЦЭ в реакции окисления кумола незначительна, комплексы этих полимеров с железом и медью обладают достаточно высокой активностью, которая зависит от количества металла в макромолекуле и растет с его увеличением¹¹⁰. Однако введение второго металла не вызывает значительного увеличения каталитических свойств ПФЦ_{Сu} в этой реакции¹¹⁰, в отличие от эффекта, обнаруженного в¹⁰².

Зависимость каталитической активности от природы металла для фталоцианинов изучена гораздо шире, чем для ПА и показана на при-

мере различных реакций. Так, показано¹¹⁰, что в реакции окисления кумола фталоцианины металлов переменной валентности: меди, никеля, кобальта обладают гораздо большей активностью, чем фталоцианины цинка, ртути, серебра. В реакциях разложения муравьиной кислоты удельная активность $\Phi\text{Ц}_{\text{Cu}}$ более чем на порядок меньше, чем $\Phi\text{Ц}_{\text{Fe}}$; при разложении гидразина различия в удельных активностях этих фталоцианинов превышали 2 порядка, в то время как добавление $\Phi\text{Ц}$ практически не оказывало влияния на ход процесса¹¹⁴.

Интересно, что даже селективность фталоцианинов (но не ПА) связана с природой металла. Например, в реакции окисления кумола в гидроперекись фталоцианины марганца, железа, кобальта и никеля по своей селективности значительно уступают комплексам меди, цинка¹¹⁵.

Рис. 4. Влияние количества ПФЦ_{Fe} на скорость окисления кумола: 1 — общая скорость реакции (W), в расчете на навеску (g) катализатора, 2 — удельная скорость реакции (w), в расчете на 1 г катализатора



Тот факт, что в реакции разложения перекиси водорода ПФЦ_{Fe} , полученный без катализатора, оказался активнее «такого же» комплекса, синтезированного в присутствии молибденовокислого аммония⁵⁴, может служить дополнительным подтверждением зависимости каталитических свойств ПА от природы металла. Наличие в образце примесей $\text{ПФЦ}_{\text{MoO}_4}$, образующегося при каталитическом синтезе ПФЦ_{Fe} , снизило активность последнего в названной реакции. Этот факт еще раз указывает на то, что исследование каталитических свойств, как и электрофизических характеристик, следует проводить лишь на тщательно очищенных, химически однородных соединениях, лишенных неконтролируемых примесей.

Исходя из теоретических расчетов, подтвержденных экспериментальными данными при изучении реакции электровосстановления кислорода^{116, 117}, фталоцианины по мере уменьшения каталитической активности их металлических комплексов располагаются в следующий ряд: $\Phi\text{Ц}_{\text{Fe}} > \Phi\text{Ц}_{\text{Co}} > \Phi\text{Ц}_{\text{Ni}} > \Phi\text{Ц}_{\text{Cu}}$. Аналогичные закономерности наблюдаются и для полимерных комплексов. Влияние природы металла на каталитическую активность фталоцианинов обнаружено и в реакции электровосстановления кислорода на угольных электродах, наполненных указанными комплексами⁶⁷. Выявленный для этой реакции ряд активности фталоцианинов в зависимости от природы металла не совпал с подобными рядами для других реакций^{118, 119}.

Однако при определенных условиях различия в каталитической активности фталоцианинов ряда металлов отсутствуют. Из¹²¹ следует, что каталитическая активность фталоцианинов определяется кристаллической формой объектов в большей мере, чем природой металла. Наблюдающееся снижение активности $\Phi\text{Ц}_{\text{Cu}}$ в реакции окисления кумола объясняется в¹²² переходом катализатора из α - в β -форму, причем авторы

делают вывод о существенном значении π -сопряженной системы фталоцианина.

Спектральными методами показано^{123, 124}, что активными центрами адсорбции органических и неорганических кислот могут быть атомы азота фталоцианинового кольца, и что атом металла не является необходимым для образования комплекса фталоцианин — молекула кислоты. К аналогичным выводам приходят и исследователи полимерных соединений. Так, в¹²⁵ с помощью кинетического и ЭПР-методов показано, что в ПФЦ_{Cu} активные центры дейтерообмена, действующие при температурах выше 100°C, возникают в результате раскрытия двойных связей и не включают атомов меди. Авторы¹²⁵ провели термодинамическую оценку, которая показала, что хемосорбция водорода, а следовательно и каталитические процессы с его участием, возможны на неметаллических центрах органических полупроводников при ширине запрещенной зоны ниже некоторой граничной величины.

Исследование спектральными методами адсорбции муравьиной кислоты на ПФЦ_{Cu} при температурах, близких к началу каталитической реакции, показало уменьшение интенсивности полос валентных колебаний С—N-групп в ИК-спектре (1090—1310 cm^{-1}) и полос его спектра в видимой области (630 и 725 nm), соответствующих наличию системы сопряжения в полимере. Эти данные наряду с полученными ранее^{126, 127} свидетельствуют о том, что в полифталоцианинах активными центрами адсорбции и дегидрирования муравьиной кислоты могут быть периферические атомы азота азапорфиновых макроциклов полимера. Такой же вывод следует и из работ по изучению реакций *пара* — *ортопревращений* Н₂ и дейтерообмена на ПФЦ_{Cu}¹²⁸.

Ряд активности фталоцианинов в реакции окисления кумола: ФЦ_{Ru(HSO₄)₂}>ФЦ_{Os(SO₄)₂}>ФЦ_{Co}>ФЦ_{Ni}>ФЦ_{Cu}, по мнению авторов¹²⁹, указывает на то, что инициирование реакции не связано с взаимодействием кислорода или гидроперекиси с металлом фталоцианина, так как такая возможность в случае очень активного ФЦ_{Os(SO₄)₂} полностью отсутствует.

Приведенные данные о природе активных центров азапорфина свидетельствуют о том, что π -электроны макрокольца и *dsp*-электроны металла составляют единую сопряженную систему, свойства которой существенным образом зависят как от природы лиганда, так и от природы металла, находящегося в «окне» макроцикла.

Интересно, что повышенную активность в реакциях окислительно-восстановительного типа проявляют лишь полупроводниковые соединения при полном отсутствии какой-либо активности в названных реакциях у полимеров (например, полифенилена, полифенилацетилена и др.), являющихся изоляторами при температурах испытания. Это обычно связывают с наличием корреляции между каталитическими и полупроводниковыми свойствами таких соединений. Действительно, как и для целого ряда органических полупроводников, для ПА было замечено, что чем выше σ , тем больше активность соединения в модельных реакциях^{109, 110, 129, 130}.

Это особенно наглядно проявляется при сравнении каталитической активности ПА и их низкомолекулярных аналогов. Как уже отмечалось, по своим электрофизическим параметрам последние значительно уступают соответствующим полимерным комплексам (см. таблицу). То же самое наблюдается и при сравнении каталитических свойств. В реакции окисления кумола, например, ПФЦ_{Fe} и ПФЦ_{Cu} проявляют удельную активность более высокую, чем ФЦ_{Fe} и ФЦ_{Cu} соответственно¹¹⁰. Аналогичная картина наблюдается и для комплексов кобальта в процессе электровосстановления кислорода в присутствии ФЦ_{Co} и его полимерно-

го аналога⁶⁷. В реакции разложения перекиси водорода ПФЦ_{Cu} лишь в пять раз уступает по удельной активности одному из лучших катализаторов этой реакции — двуокиси марганца, тогда как ФЦ_{Cu} в этой реакции вообще не активен¹¹². Фталоцианины меди и железа уступают своим полимерным аналогам в удельной активности и в реакциях разложения гидразина¹³¹.

На корреляцию полупроводниковых и каталитических свойств указывает также симбатная зависимость катализической активности от концентрации парамагнитных центров, установленная для некоторых органических полупроводников¹³¹. Целый ряд химических реакций с участием катализаторов — органических полупроводников может быть объяснен лишь с учетом полупроводниковых свойств последних. Однако той четкой корреляции между электрическими и катализическими свойствами органических полупроводников, которую можно было бы ожидать в соответствии с электронной теорией катализа на полупроводниках¹³², на практике не наблюдается. Это привело некоторых авторов к выводу об отсутствии такой связи вообще¹³³. В работах^{134, 135}, например, катализические свойства полихелатов связывают не с полупроводниковыми свойствами этих систем, а с электронным состоянием металла в хелатном узле. Об отсутствии корреляции катализических и полупроводниковых свойств сообщается и в других работах.

Имеющиеся в литературе данные не позволяют в настоящее время делать какие-либо однозначные выводы относительно связи полупроводниковых и катализических свойств. По-видимому, более детальное исследование механизма катализического действия органических полупроводников наряду с изучением механизма их проводимости, сопоставление этих данных позволят в дальнейшем ответить на вопрос об основных факторах, влияющих на катализическую активность полупроводниковых систем. При этом следует учитывать и другие, не менее существенные факторы, определяющие катализическую активность полупроводников, а именно, локальные химические свойства их поверхности, их коллективные электронные свойства и др.

* * *

*

В заключение следует отметить, что за последние 15—18 лет накоплен большой экспериментальный материал по синтезу и исследованию полимерных азапорфинов — бесспорно одного из самых ярких представителей полимеров с системой сопряжения. Однако отсутствие надежных методов синтеза и очистки ПА привело к весьма ограниченному и крайне однообразному изучению их свойств и лишь качественной интерпретации получаемых при этом экспериментальных данных.

Между тем обнаруженные у этих полимеров необычные физические и физико-химические свойства делают их ценными объектами не только для разнообразных научных исследований, но и для создания на их основе химически и термически стойких специфических катализических систем, а также специальных полупроводниковых материалов с широким диапазоном электрофизических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Linstead, E. I. Noble, J. Chem. Soc., 1937, 911.
2. F. H. Moser, A. L. Thomas, Phthalocyanine Compounds, Reinhold, N. Y., 1963.
3. Porphyrins and Metalloporphyrins, ed. K. M. Smith, Elsevier, N. Y., 1975.
4. F. Endermann, Z. Phys. Chem., A190, 129 (1942).

5. Б. Д. Березин, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 2, 165 (1959).
6. K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc., A159, 149 (1937).
7. И. Б. Берсукер, А. Аблов, Химическая связь в комплексных соединениях, «Штиинца», Кишинев, 1962.
8. А. А. Гринберг, Успехи химии, 30, 735 (1961).
9. Е. Банёе, Юки госэй кагаку кё кай си, 30, 514 (1972).
10. С. Венкатарман, Химия синтетических красителей, т. 2, Госхимиздат, Л., 1957.
11. Б. Д. Березин, Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов, «Наука», М., 1977.
12. C. I. Hoffman, Quart. Rev., 18, 113 (1964).
13. А. С. Акопов, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 20, 1281 (1977).
14. D. R. Boston, I. C. Bailar, Inorg. Chem., 11, 1578 (1972).
15. C. S. Marvell, I. Rassweiler, J. Am. Chem. Soc., 80, 1197 (1958).
16. G. Manecke, D. Wonder, Macromol. Chem., 102, 1 (1967).
17. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Авт. свид. СССР № 26612 (1959), Бюлл. изобр., 1960, № 5, 38.
18. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Изв АН СССР, сер. хим., 1959, 2361.
19. А. И. Шерле, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1965.
20. I. R. Griffith, J. G. O'Rear, Пат. США 3993631 (1974); Экспресс-инф., Термостойкие пластики, 1977, № 23, 11.
21. А. С. Акопов, Т. Н. Ломова, Б. Д. Березин, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 19, 1176 (1976).
22. W. Witkevicz, R. Dabrowski, W. Waclawek, Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechnik Wroclawskiej N 7, Seria Konferencje N 1 (1974).
23. C. S. Marvell, M. M. Martin, J. Am. Chem. Soc., 80, 6600 (1958).
24. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Л. Г. Черкашина, А. И. Шерле, Chem. Prakt., 13, № 38, 601 (1963).
25. R. Kroker, K. Hamann, Angew. Makromol. Chem., 13, 1 (1970).
26. H. Shirai, S. Jagi, A. Suzuki, N. Hojo, Makromol. Chem., 178, 1889 (1977).
27. B. Lamure, Пат. ФРГ 1916175 (1969); С. А., 72, 112800 (1970).
28. D. Wöhrle, G. Kossmehl, G. Manecke, Makromol. Chem., 154, 111 (1972).
29. I. R. Griffith, J. G. O'Rear, T. R. Walton, Phtalonitrile, Resins Copolymers, Polyblends and Compositions Symp., Los Angelos, Calif. 1978, Washington, 1975, p. 458; Экспресс-инф., Термостойкие пластики, 1976, № 3, 11.
30. T. R. Janson, A. R. Kane, I. F. Sullivan, K. Knox, M. E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 91, 5210 (1969).
31. M. Hartmann, G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 176, 831 (1975).
32. G. Meyer, M. Hartmann, D. Wöhrle, Там же, 176, 1919 (1975).
33. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Л. А. Федоров, ДАН СССР, 195, 1113 (1970).
34. D. I. Packham, I. C. Haydon, Polymer, 11, 385 (1970).
35. Р. Н. Смирнов, Ю. Г. Воробьев, А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. В. Белова, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 18, 1451 (1975).
36. L. D. Rollman, J. Am. Chem. Soc., 97, 2132 (1975).
37. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», М., 1972.
38. А. А. Берлин, А. И. Шерле, Inorg. Macromol. Rev., 1, 235 (1971).
39. Б. Д. Березин, А. Н. Шляпова, Высокомол. соед., А15, 1671 (1973).
40. W. S. Drinkard, I. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc., 81, 4795 (1959).
41. A. Epstein, B. S. Wilde, J. Chem. Phys., 32, 324 (1960).
42. Л. П. Шорманова, Канд. дисс. ИХТИ, Иваново, 1960.
43. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, М. Г. Виноградов, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1473.
44. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов, Высокомол. соед., 4, 376 (1962).
45. H. Inoue, I. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc., 40, 184 (1967).
46. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, ДАН СССР, 140, 368 (1961).
47. W. Hanke, Z. Chem., 6, 269 (1966).
48. А. А. Берлин, А. И. Шерле, Г. В. Белова, О. И. Бореев, Высокомол. соед., 7, 88 (1965).
49. I. G. Brieglebe, Angew. Chem., 76, 326 (1964).
50. M. Batley, L. E. Lyene, Nature, 196, 573 (1962).
51. A. R. Lepley, I. P. Thelma, Tetrahedron, 22, 101 (1966).
52. А. И. Шерле, А. А. Берлин, Internat. Symposium on Makromolecular Chemistry, Prague, 1965, преп. 238.
53. Б. А. Жубанов, А. К. Жармагамбетов, Изв. АН Каз.ССР, сер. хим., 5, 83 (1972).
54. Л. П. Шорманова, И. О. Кофман, Б. Д. Березин, Высокомол. соед., 15Б, 910 (1973).
55. Л. Г. Кролик, Хим. наука и промышленность, 1958, 212.
56. А. Н. Шляпова, Канд. дисс., ИХТИ, Иваново, 1971.
57. А. А. Берлин, Г. В. Белова, А. И. Шерле, Высокомол. соед., 14А, 1970 (1972).

58. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Там же, 6, 832 (1966).
59. Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, Там же, 5, 1684 (1963).
60. В. С. Wildi, J. E. Kotop, J. Polym. Sci., 2A, 4709 (1964).
61. Л. И. Богуславский, Л. Д. Розенштейн, Электрохимия, 1, 713 (1965).
62. Р. Y. Brach, S. Y. Grammatica, O. A. Osawa, L. Weinberger, J. Heterocycl. Chem., 7, 1403 (1970).
63. F. Baumann, B. Binert, G. Kosh, H. Vollmann, W. Wolf, Angew. Chem., 68, 133 (1956).
64. А. А. Берлин, А. И. Шерле, В. В. Кузина, Г. В. Фомин, Высокомол. соед., 10A, 1013 (1963).
65. А. И. Шерле, Ю. Г. Асеев, Е. Л. Франкевич, А. А. Берлин, В. Н. Касаточкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1132.
66. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Высокомол. соед., 9, 336 (1967).
67. К. А. Радюшкина, О. А. Левина, М. Р. Тарасевич, Р. Х. Бурштейн, Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, О. И. Кофман, Электрохимия, 11, 989 (1975).
68. Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, Н. В. Еремина, Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, Высокомол. соед., 7, 1264 (1965).
69. Н. И. Шапиро, И. П. Суздалев, В. И. Гольданский, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Тезисы доклада на V Междунар. конф. по Мессбауэровской спектроскопии, Братислава, 1973, 186.
70. Н. И. Шапиро, И. П. Суздалев, В. И. Гольданский, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Теор. и экспер. химия, 11, 330 (1975).
71. C. Hammann, H. Schmidt, Plaust. Kaut., 16, 85 (1969).
72. А. Н. Сидоров, М. Р. Котляр, Оптика и спектроскопия, 11, 175 (1961).
73. Е. И. Ковшев, Е. А. Лукьянец, Ж. общ. химии, 42, 1593 (1972).
74. Л. Е. Маринина, С. А. Михайленко, Е. А. Лукьянец, Там же, 43, 2025 (1973).
75. В. W. Dale, R. J. P. Williams, P. R. Edwards, S. E. Jonson, J. Phys. Chem., 49, 3445 (1968).
76. L. M. Epstein, J. Chem. Phys., 36, 2733 (1962).
77. T. Naraba, J. Mizushima, H. Noake, A. Inamura, J. Igarashi, J. Torihashi, A. Nishioka, Japan. J. Appl. Phys., 4, 877 (1965).
78. I. Storbek, Internat. Symposium on Makromolecular Chemistry, Prague, 1965, преп. 417.
79. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. Д. Кострова, Высокомол. соед., 4, 880 (1962).
80. А. С. Акопов, Б. Д. Березин, В. Н. Клюев, Г. Г. Морозова, Ж. неорг. химии, 20, 1264 (1975).
81. Е. А. Лукьянец, С. А. Михайленко, Е. А. Ковшев, Ж. общ. химии, 41, 934 (1971).
82. С. А. Михайленко, Е. В. Коробова, Е. А. Лукьянец, Там же, 40, 400 (1970).
83. Б. Д. Березин, А. С. Акопов, Т. Н. Харина, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 18, 932 (1975).
84. Л. П. Шорманова, Б. Д. Березин, Труды ИХТИ, Иваново, 1970, 12.
85. Б. Д. Березин, А. С. Акопов, Т. Н. Харина, Там же, 18, 1446 (1975).
86. Б. Д. Березин, Л. С. Акопов, О. Б. Лапшина, Высокомол. соед., 16A, 450 (1974).
87. Б. Д. Березин, А. С. Акопов, Ж. орг. химии, 44, 1089 (1974).
88. Б. Д. Березин, ДАН СССР, 141, 353 (1961).
89. Б. И. Степанов, Введение в химию и технологию органических красителей, «Химия», М., 1977.
90. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Н. Н. Захарова, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 16, 442 (1973).
91. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Там же, 16, 121 (1973).
92. А. А. Берлин, Л. И. Богуславский, Р. Х. Бурштейн, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. А. Шурмовская, ДАН СССР, 136, 1127 (1960).
93. Л. И. Богуславский, А. В. Ванников, Органические полупроводники и биополимеры, «Наука», М., 1968.
94. Органические полупроводники, ред. В. А. Каргин, «Наука», М., 1968.
95. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», М., 1970.
96. G. Koftěhl, M. Rohde, Makromol. Chem., 178, 715 (1977).
97. M. Hartel, J. Kossmehl, G. Manecke, W. Wille, D. Wöhrle, D. Zerpher, Angew. Makromol. Chem., 29/30, 307 (1973).
98. С. Д. Насырдинов, Е. А. Шугам, Л. И. Бергер, Д. П. Шкловер, Н. З. Гуревич, Ж. физ. химии, 40, 2614 (1966); 40, 741 (1966).
99. C. I. Norrel, H. U. Pohl, J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed., 12, 913 (1974).
100. I. M. Assaur, S. E. Harrison, J. Chem. Phys., 68, 872 (1964).
101. Л. И. Богуславский, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 38, 1118 (1964).
102. H. Inoue, I. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 684 (1968).
103. Б. Д. Березин, Н. И. Сосникова, ДАН СССР, 146, 604 (1962).
104. Л. И. Богуславский, Л. С. Стильбанс, Высокомол. соед., 6, 1802 (1964).

105. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, А. А. Берлин, А. И. Шерле, ДАН СССР, 145, 602 (1962).
106. Е. Л. Франкевич, Л. Н. Бушева, Е. И. Балабанов, Л. Г. Черкашина, Высокомол. соед., 6, 1028 (1964).
107. G. H. Heilmeir, S. Warfield, E. Harrison, Phys. Rev. Letters, 309, 8 (1952).
108. В. С. Мыльников, Успехи химии, 43, 1821 (1974).
109. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, Л. Н. Куцева, Р. М. Асеева, Л. Г. Черкашина, А. И. Шерле, Н. Г. Матвеева, ДАН СССР, 148, 118 (1963).
110. Т. И. Андрианова, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 531.
111. H. Inoue, I. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 692 (1968).
112. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, О. А. Головина, Е. С. Докукина, М. М. Сахаров, Л. Г. Черкашина, Кинетика и катализ, 49, 431 (1963).
113. А. Н. Шляпова, Б. Д. Березин, Изв. ВУЗов химия и хим. техн., 14, 1810 (1971).
114. С. Д. Левина, Т. И. Андрианова, М. М. Сахаров, О. А. Головина, К. П. Лобанова, З. А. Ротенберг, Ж. физ. химии, 40, 1229 (1966).
115. H. Kropf, H. Hoffmann, Tetrahedron Letters, 1967, 659.
116. M. Savy, P. Andro, C. Bernard, G. Magner, Electrochim. Acta, 18, 191 (1973).
117. M. P. Тарасевич, К. А. Радюшкина, Изв. ВУЗов, химия и хим. техн., 19, 1639 (1976).
118. Б. Д. Березин, А. В. Лоццилова, Кинетика и катализ, 3, 592 (1967).
119. Б. Д. Березин, Г. В. Сенникова, Там же, 3, 528 (1968).
120. W. Hanke, Naturwiss., 52, 475 (1965).
121. W. Hanke, Z. anorg. allgem. Chem., 347, 67 (1966).
122. А. И. Миньков, Н. П. Кейер, Б. Ф. Ануфриенко, Кинетика и катализ, 8, 387 (1967).
123. А. Н. Сидоров, М. Р. Котляр, Оптика и спектроскопия, 11, 175 (1961).
124. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, Там же, 11, 325 (1961).
125. G. I. Acress, D. D. Eley, Trans. Faraday Soc., 60, 1137 (1964).
126. H. Kropf, Erdöl und Kohl, 15, 78 (1962).
127. H. Kropf, Tetrahedron Letters, 1962, 577.
128. Н. П. Кейер, Г. К. Боресков, Л. Ф. Рубцов, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ, 3, 680 (1962).
129. Б. Д. Березин, А. Н. Шляпова, Изв. ВУЗов, химия и хим. техн., 14, 1665 (1971).
130. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, М. М. Сахаров, в сб. Каталитические реакции в жидкой фазе, ред. Д. Б. Соколовский, Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1963, стр. 33.
131. С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Ж. физ. химии, 42, 1331 (1968).
132. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, М., 1960.
133. I. Manassen, S. Khalif, J. Am. Chem. Soc., 88, 1943 (1966).
134. Н. П. Кейер, Г. К. Боресков, В. В. Родз, А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ, 2, 509 (1961).
135. Г. К. Боресков, Н. П. Кейер, Л. Ф. Рубцова, Е. Г. Рухадзе, ДАН СССР, 144, 1069 (1962).

Институт химической физики
АН СССР, Москва