

УДК 541.14

ФОТОХИМИЯ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

[Кочеткова Н. С., Швехзеймер М.-Г. А., Балабанова Л. В.]

Рассмотрены вопросы фотохимии дициклопентадиенильных производных металлов VIII группы периодической системы. Приведены примеры использования фотохимических реакций металлоценов для получения светочувствительных материалов, ингибиторов фотостарения полимеров, катализаторов фоторазрушения полимеров и др.

Библиография — 125 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2009
II. Ферроцен и его производные	2009
III. Рутеноцен и осмоцен	2017
IV. Кобальтоцен и никелецен	2018
V. Практическое использование металлоценов в фотохимических процессах	2018

I. ВВЕДЕНИЕ

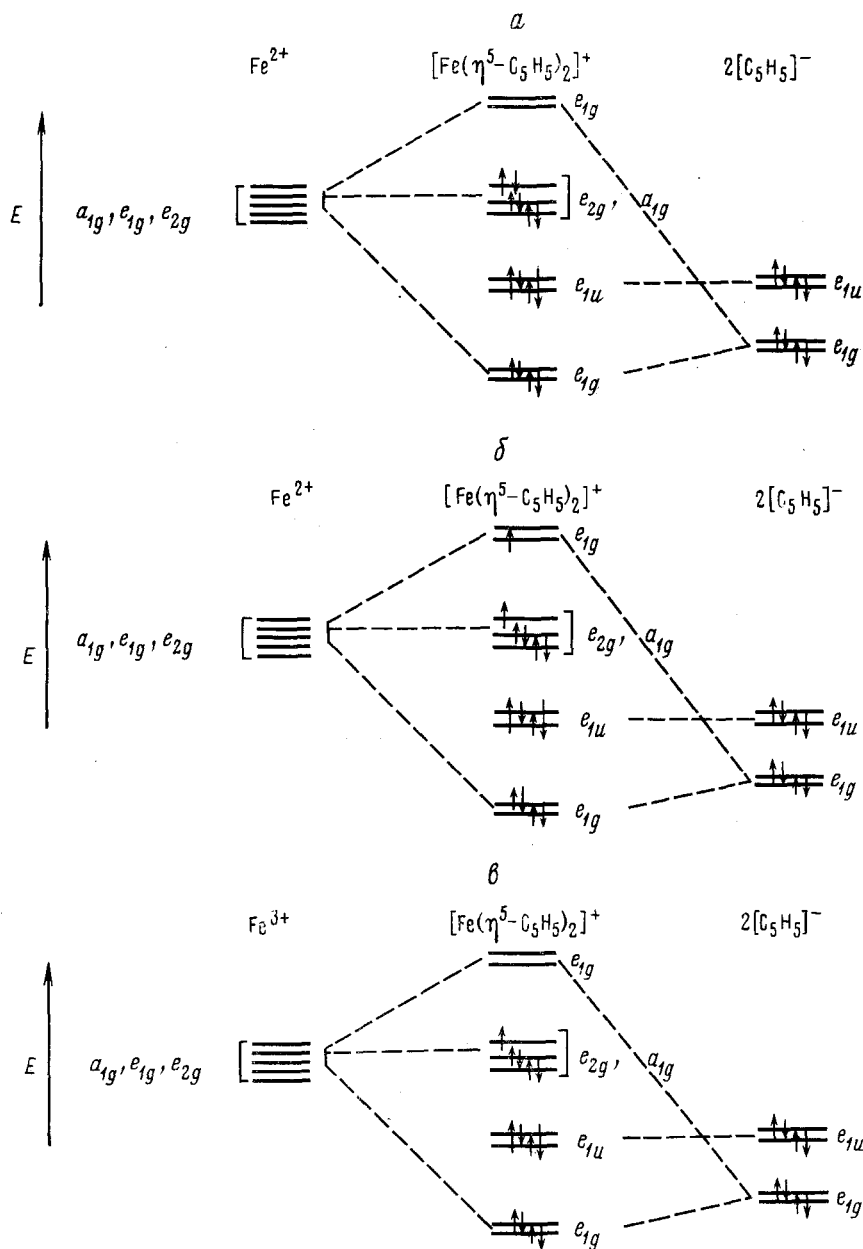
Фотохимия металлоценов (дициклопентадиенилметаллов) интенсивно развивается главным образом в последние годы. Планомерное изучение фотохимии ферроцена и его производных, а также рутеноцена и осмоцена началось около 10 лет тому назад в целом ряде стран. В монографии [1], опубликованной в 1979 г., обобщены данные, полученные до 1977 г.; более поздних обзоров, посвященных фотохимии металлоценов, в литературе не имеется. Настоящий обзор ставит своей целью обобщить литературный материал по фотохимии металлоценов, опубликованный в основном за последние 10—12 лет. При этом основное внимание уделено фотохимии циклопентадиенильных производных металлов VIII группы периодической системы, как наиболее доступных и представляющих интерес с практической точки зрения.

II. ФЕРРОЦЕН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Рассмотрим современные представления об электронной конфигурации основных и некоторых возбужденных состояний ферроцена и солей феррициния. Детали электронной конфигурации до настоящего времени остаются предметом дискуссии, причем результаты теоретических расчетов не всегда соответствуют полученным экспериментальным данным [2—12].

В работе [13] на основании спектра ЭПР и фотоэлектронного спектра изучено расположение энергетических уровней ферроцена в основном состоянии (рис. 1, а). При фотовозбуждении молекула ферроцена переходит из синглетного состояния $^1A_{1g}$ (или, возможно, из состояния $^1E_{2g}$) в возбужденное триплетное состояние $^3E_{1g}^*$ (рис. 1, б). При окислении образуется ион феррициния Fc^+ (дублетное состояние $^2A_{1g}$) (рис. 1, в). Такая же оценка энергий уровней e_{1g} и a_{1g} иона феррициния положена в основу схемы, приведенной в монографии [1], где эти величины считаются практически одинаковыми.

В монографии [14] указывается на трудности, возникающие при интерпретации полос в электронных спектрах ферроцена. Поэтому для расшифровки полос в электронных спектрах поглощения ферроцена и других металлоценов необходимы надежные экспериментальные данные в возможно более широком спектральном диапазоне, причем для досто-



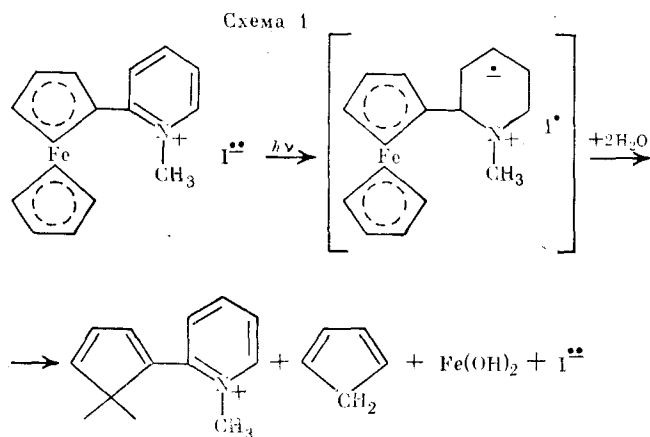
Схемы энергетических уровней основного (а), возбужденного состояний ферроцена (Fc^*) (б) и состояния иона феррициния (Fc^+) (в)

верности необходимо проводить исследования различными и независимыми методами.

Долгое время в литературе существовало мнение о чрезвычайной устойчивости системы ферроцена по отношению к различным видам излучения [15]. Например, имеется указание на радиационную стойкость ферроцена [17], а также на проведение с ферроценом реакции Спилларда—Челмерса [16], при которой при облучении ферроцена быстрыми нейтронами образуется металлоцен, содержащий ^{59}Fe ; примечательно, что процесс протекает без существенного распада системы ферроцена. Отмечена также устойчивость к воздействию света ферроцена в растворах декалина, циклогексана и спиртов [18].

Однако, как показали последующие работы, ферроцен и его производные оказались способными к реакциям фотораспада. Первые работы по фотораспаду производных ферроцена, содержащих электроноакцеп-

торные заместители, непосредственно связанные с цикlopентадиенильным кольцом [19, 20], а также разделенные винильной [21] или фенильной [22, 23] группировками, принадлежат Несмеянову, Сазоновой и сотр. Наиболее подробно изучен распад солей ферроценил- α -метилпиридиния [24—27], для которых предложен механизм фотораспада, приведенный на схеме 1. Согласно этому механизму, при переносе электрона



от аниона к системе пиридиния образуется малоустойчивая промежуточная частица, которая распадается под влиянием облучения, давая 2-циклопентадиенил-1-метилпиридиний, цикlopентадиен и гидроксид железа.

В работах Траверсо и сотр. [28—33] изучены процессы, протекающие при фотолизе ферроцена и его производных в различных растворителях. Подробное исследование фотораспада ферроцена в присутствии CCl_4 и CHCl_3 [28] показало, что процесс протекает более сложно, чем ранее предполагали авторы работы [29]. Оказалось, что квантовый выход фотораспада значительно больше единицы и заметно зависит от концентрации ферроцена в растворе. Отрыв электрона под действием облучения может сопровождаться побочным химическим взаимодействием ферроцена с реакционноспособными радикалами CCl_3^\cdot и CHCl_2^\cdot . Авторы работы [28] в спектрах поглощения продуктов реакции наблюдали полосы, которые, как было показано ранее Несмеяновым и сотр. [6], отвечают переносу заряда с металла на цикlopентадиенильное кольцо. Это является серьезным подтверждением предложенного механизма. Если ферроцен находится в возбужденном состоянии, то электрон сначала переходит с орбитали, принадлежащей в основном металлу, на орбиталь, принадлежащую главным образом лиганду, а затем происходит его отрыв. Отсутствие продуктов фотоокисления самого ферроцена в случае спектрально неактивных растворителей, по мнению авторов работы [28], не может служить аргументом в пользу механизма с переносом заряда на молекулу растворителя, поскольку в этих растворителях отрыв электрона под действием облучения может стать обратимым.

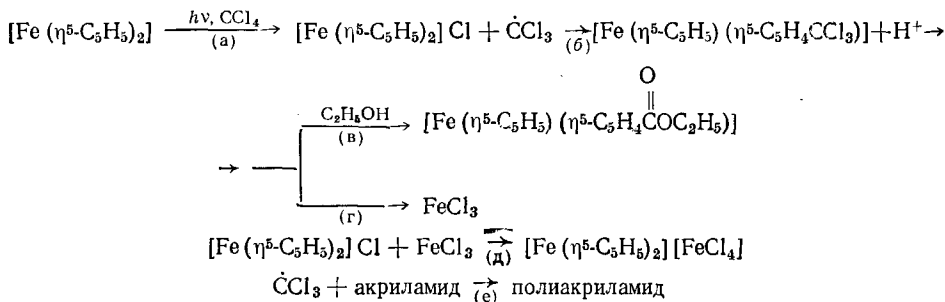
Фотохимическое поведение бензоилферроцена в растворе метанола, абсолютного этанола или *n*-пропанола при облучении монохроматическим светом в диапазоне 313—472 нм исследовано в работе [30]. Бензоилферроцен переходит в возбужденное состояние и после переноса электрона окисляется до соответствующего бензоилферрицинииевого катиона; наличие водородной связи между бензоилферроценом и гидроксилсодержащим растворителем облегчает этот процесс. Авторы [30] предположили, что продуктом замещения является $\text{RC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$, однако идентифицировать его им не удалось; он был выделен позднее [34—38].

Изучен фотолиз ферроцена в спирте в присутствии смеси галогенуглеводородов [34—38]. Фотолиз ферроцена в этиловом спирте в присутствии CCl_4 приводит к этиловому эфиру ферроценкарбоновой кислоты. При проведении фотолиза в других спиртах реакция практически

не идет. В присутствии CHCl_3 и CH_2Cl_2 образуются с небольшим выходом формилферроцен и ферроценилкарбинол соответственно.

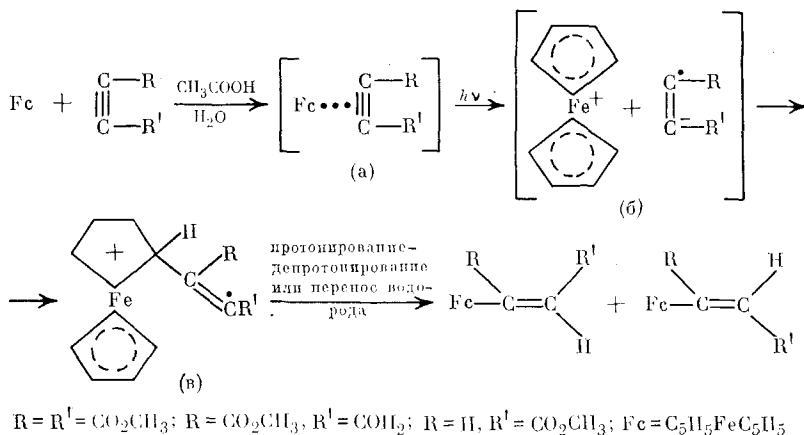
При фотолизе ферроцена в присутствии галогенуглеводородов вначале всегда образуются галогенид феррициния и радикал соответствующего галогенуглеводорода (схема 2а). Дальнейшее течение реакции может быть различно. В присутствии спирта образуются продукты замещения ферроцена, реакция идет с образованием новой С—С-связи; в присутствии акриламида идет полимеризация акриламида или образуются соли феррициния (см. схему 2, стадии д, е) [37].

Схема 2



В работе [38] установлено, что при облучении УФ-светом смеси ферроцена и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты в водном растворе уксусной кислоты образуется смесь диметилферроценилмалеата и диметилферроценилфумарата. Если вместо диметилового эфира использовать ацетилендикарбоновую кислоту метил-3-карбамоилпропионат, динитрил ацетилендикарбоновой кислоты или метиловый эфир пропиоловой кислоты, то образуются соответствующие производные ферроцена. Следует отметить, что в этом случае в реакцию вступают производные ацетилена, содержащие электроноакцепторные заместители; по мнению авторов [37, 38], механизм реакции включает первоначальную стадию образования комплекса с переносом заряда, который распадается на феррициний-катион и анион-радикал (схема 3, б); затем образуется катион-радикал феррициния (схема 3, в), превращающийся в метиловый эфир β-ферроценилакриловой кислоты (при $\text{R}=\text{H}$) или в смесь производных малеиновой и фумаровой кислот (при $\text{R}=\text{COOCH}_3$) [38].

Схема 3



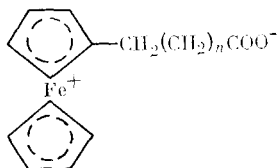
Если в качестве растворителя использовали ацетон, ацетонитрил, этилацетат или метанол, то выход продуктов замещения был значительно меньше.

Применение закиси азота при изучении фотохимии ферроцена позволило наблюдать течение процессов переноса электрона и оценить кван-

товый выход этой реакции по количеству выделившегося газообразного азота [39—49]. Кроме ферроцена [39, 40], этим методом изучена фотохимия метил-1,1'-диметилфенил- и ацетилферроцена [41, 42]. На основании электро- и фотохимических данных найдено сходство во влиянии заместителя на процесс отрыва электрона из основного и фотовозбужденного состояний; при этом квантовый выход был значительно меньше единицы.

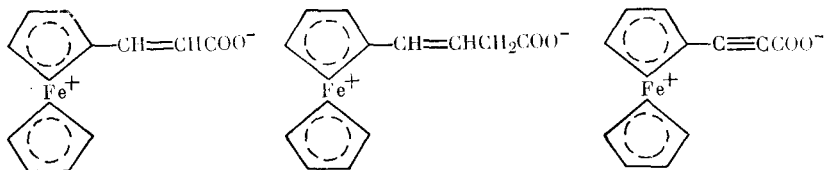
Закись азота была использована также и при изучении фотохимического поведения ферроценилалкил- и алкенилкарбоновых кислот [42—46] при облучении светом с длиной волны 254 нм. Показано, что квантовый выход процессов линейно зависит от концентрации N_2O . Авторы предполагают, что низкий квантовый выход объясняется тем, что фотониницированная стадия не является единственной стадией, протекающей при поглощении света, параллельно идет и темновая реакция. Так, прямой перенос электрона от ферроценильной части молекулы к N_2O авторы считают более вероятным, чем перенос электрона к гидроксилсодержащему растворителю. Это доказывается присутствием в облученных образцах циклопентадиена, обнаруженного с помощью газожидкостной хроматографии.

В дальнейшем те же авторы [45—47] показали, что при фотооблучении электрон от триплетно-возбужденной молекулы ферроцена может легко перейти на акцептор типа N_2O ; при этом время жизни возбужденного триплетного состояния весьма мало и составляет 1 мкс. В щелочной среде продукт такого переноса существует в виде устойчивого биопольярного иона:



Оказалось, что электронный спектр поглощения такого биопольярного иона имеет сходство со спектром солей феррициния. При химическом восстановлении была вновь получена исходная кислота. Таким образом, процесс идет без распада системы ферроцена.

В этой же серии работ [41, 42] были изучены не только реакции β-ферроценилпропионовой кислоты в водно-щелочных средах (боратный буфер при pH 9—10), но и проведено наращивание цепи и изучение полученных γ-ферроценилмасляной и δ-ферроценилвалериановой кислот с целью проверки наличия внутримолекулярного электронного переноса при фотовозбуждении [44]. Однако цепь из четырех-пяти атомов углерода при свободном вращении вокруг ординарной связи может в какой-то момент времени занять такое положение, при котором карбоксил-анион окажется на достаточно близком расстоянии от атома железа. Поэтому далее этими авторами был изучен фотолиз ферроценилалкенил- и ферроценилалкинил-карбоновых кислот, в молекулах которых двойная или тройная связи исключают возможность вращения цепи и приближения «COO»-группы к атому железа. Было экспериментально доказано существование следующих биопольярных ионов [45, 46]:



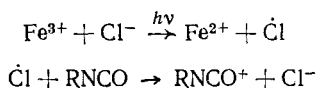
Биопольярные ионы образуются в результате облучения соответствующих кислот светом с длиной волны 240 нм в водно-боратном буфере в присутствии N_2O . Авторы предполагают, что при этом осуществляются три

процесса [46]: 1) фотовозбуждение молекулы, находящейся в основном состоянии в короткоживущее триплетное состояние (реакция первого порядка); 2) реакция с N_2O , дающая биполярный ион и N_2 ; 3) тушение возбуждения, вызванное добавлением спиртов.

Таким образом, в сольватирующих растворителях, а также в присутствии электроноакцепторов, как находящихся в растворе, так и включенных в состав молекулы исследуемого вещества, ферроцен и его производные претерпевают сложные процессы фотолиза и окисления, которые в отдельных случаях сопровождаются либо замещением в циклопентадиенильное кольцо с образованием новых C—C-связей, либо распадом системы ферроцена.

При действии видимого света на ферроцен и его производные в спирте в присутствии кислорода протекают не менее сложные процессы. Однако эти процессы не сопровождаются распадом ферроцена, его гомологов и солей феррициния. В ряде работ [50—54] впервые описаны автоколебательные фотохимические процессы, происходящие в спиртовых растворах ферроцена, октаметилферроцена и соответствующих гексафторфосфатов феррициния при облучении их видимым светом от лампы накаливания мощностью 500 Вт. При этом наблюдалось периодическое возрастание и уменьшение интенсивности полос в спектрах поглощения растворов этих веществ. Было установлено, что период колебания интенсивности увеличивается с увеличением концентрации раствора, уменьшается с ростом температуры и зависит от концентрации кислорода в системе. Существует некоторая концентрация кислорода, при которой период колебаний наименьший [52]. Было высказано предположение о механизме этого многостадийного процесса с участием спирта и кислорода, в котором ферроцен играет роль фотосенсибилизатора [54].

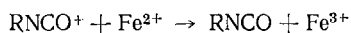
Реакция между спиртами и алкилизотиоцианатами, катализируемая светочувствительной системой ферроцен — $FeCl_3$, рассмотрена в работе [55]. Методом ИК- и УФ-спектроскопии была исследована кинетика взаимодействия *трет*-бутилизотиоцианата с метанолом в присутствии ферроцена при 25°С в среде CCl_4 — CH_2Cl_2 при освещении монохроматическим светом 365 нм. Скорость распада *трет*-бутилизотиоцианата после индукционного периода 15 мин подчиняется кинетическому уравнению нулевого порядка; это связано с поглощением света ионами $FeCl_4^-$, которые образуются при облучении ферроцена в CCl_4 и после 30 мин реакции поглощают 99% падающего света. Предложен ионно-цепной механизм реакции с радикальным инициированием. Стадии инициирования



сопровождаются реакциями продолжения цепи:

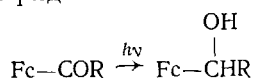


Квантовый выход реакции составляет 0,3. Предлагается другой возможный механизм стадии продолжения цепи:



Расход Fe^{3+} компенсируется за счет окисления Fe^{2+} катионом феррициния.

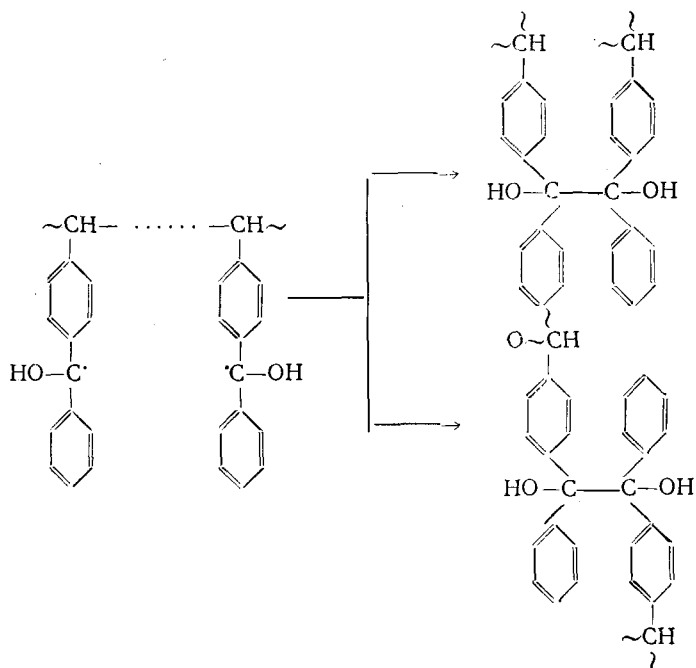
Специфически ведут себя при облучении светом некоторые производные ферроцена, например, кетоны. Известно, что кетоны ароматического ряда при облучении легко превращаются в пинаконы. Однако для кетонов ряда ферроцена подобная реакция не наблюдается: при облучении в присутствии доноров протонов или электронов они дают соответствующие спирты ферроценового ряда



где $R=H, CH_3, C_6H_5$ [56]. В пропанолe эта реакция протекает с незначительным квантовым выходом ($\sim 0,002$). Авторы работы [18] указывают, что практически не наблюдается фотораспад ацетилферроцена в изопропанолe. Однако при проведении реакции в присутствии восстановителей $(C_4H_9)_3SnH$ и $(C_6H_5)_3SnH$ фотовосстановление ацетилферроцена приводит к соответствующим спиртам с квантовым выходом на порядок выше ($\sim 0,02$) [56]. Авторы работы [56] считают, что в возбужденном состоянии атом кислорода ацетилферроцена имеет менее выраженный радикальный характер, и фотовозбуждение идет не за счет $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в лиганде, а за счет $d \rightarrow d$ -переходов на центральном атоме железа. Следовательно, восстановление кетонов ферроценового ряда обусловлено низким значением энергии возбужденного состояния.

Подобных представлений придерживаются и авторы работы [57], которые исследовали химическое поведение полимеров винилбензофенона (ВБФ) и сополимеров ВБФ с винилферроценом при облучении. Оказалось, что для полимера ВБФ морфология полимерных цепей вследствие фотоокисления и протекающих внутримолекулярных процессов существенно изменяется (появляются циклические и сшитые структуры (см. схему 4). При этом полимер становится хрупким и приобретает

Схема 4



другие нежелательные свойства. С другой стороны, при облучении сополимеров ВБФ с винилферроценом в присутствии изопропилового спирта существенных изменений в их физико-механических свойствах не происходит. Из этих данных можно сделать вывод об ингибирующем влиянии производных ферроцена на процессы фотостарения полимеров.

В электронном спектре поглощения раствора ферроцена в CCl_4 автор работы [58] наблюдал новую полосу поглощения, которую он отнес к переносу заряда на растворитель. При облучении этого раствора образуется тетрахлорферрат ферриция $[C_5H_5FeC_5H_5]^+FeCl_4^-$.

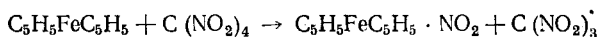
Недавно были подробно изучены фотохимические реакции комплексов с переносом заряда (КПЗ) на основе ферроцена или его производных и полигалогенуглеводородов (CBF_4) [60—64]. При изучении спектральных характеристик КПЗ, образующихся при взаимодействии CBF_4 и ферроцена или его производных, было показано, что молекула ферроцена образует комплекс с тремя молекулами CBF_4 [59]. Введение заместителей в молекулу ферроцена приводит к изменению состава образующихся КПЗ. Монозамещенные производные ферроцена образуют комп-

лекс, включающий две молекулы CBr_4 . Введение заместителей в оба цикlopentadiенильных кольца приводит к изменению состава комплекса до соотношения 1 : 1.

При изучении влияния природы заместителя на положение максимума полосы поглощения в электронном спектре моно- и гетероаннулярных дизамещенных производных ферроцена с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями было показано [4, 6, 11], что сдвиг максимума длинноволновой полосы при 440—560 нм за счет введения в ферроцен заместителей не велик (3—15 нм), однако он заметно зависит от электронного характера заместителя. Полоса при 440 нм испытывает небольшой гипсохромный сдвиг в случае электронодонорных заместителей и bathochromный — в случае электроноакцепторных [6].

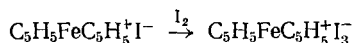
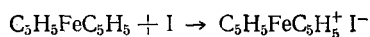
В то же время при образовании КПЗ влияние заместителей на спектр оказывается гораздо значительнее: сдвиг полос составляет 50—100 нм. Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу ферроцена приводит к смещению максимума полосы КПЗ в коротковолновую область, а введение донорных (алкильных) групп — в длинноволновую область. Наибольшее смещение максимума полосы КПЗ наблюдается в электронном спектре симметрично построенного октаметилферроцена [60]: значение λ_{max} для КПЗ ферроцена с CBr_4 отличается от λ_{max} для КПЗ октаметилферроцена с CBr_4 на 112 нм. Все это дает возможность путем варьирования химической природы заместителя в одном или в обоих цикlopentadiенильных кольцах ферроцена подбирать системы, фоточувствительность которых лежит в широком диапазоне спектра.

В работах [64, 65] показано образование КПЗ ферроцена и его производных с тетранитрометаном в метаноле. Авторы обеих работ предполагают, что образование КПЗ ферроцена с тетранитрометаном проходит по схеме:



Авторы работы [65] показали, что такие производные ферроцена, как винил-, ацетил-, 1,1'-диметил-, 1,1'-диэтил- и бензоилферроцен также образуют КПЗ с тетранитрометаном.

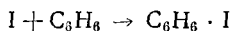
Фотохимическая реакция между ферроценом и иодом в воде изучена методом импульсного фотолиза [66, 67]. Установлено, что после фотодиссоциации молекулы иода I_2 происходит двухстадийное образование трииодида ферриция:



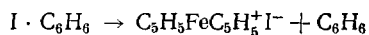
которое протекает гораздо активнее, чем рекомбинация атомов иода.

Методом импульсного фотолиза было изучено фотоиницированное взаимодействие ферроцена с иодом в бензоле [68] и показано, что реакция осуществляется следующим образом:

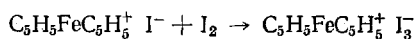
1) первоначально идет фотодиссоциация молекулы иода на атомы и образование КПЗ иода с бензолом:



2) затем происходит окисление ферроцена атомарным иодом (или КПЗ иода с бензолом) с образованием ионной пары иодида ферриция:



3) и, наконец, реакция иодида ферриция со следующей молекулой иода с образованием трииодида ферриция:



Было установлено, что два последних процесса протекают с близкими скоростями.

1. Соли ферриция

До настоящего времени фотораспад солей ферриция не был подробно изучен. В работе [58] сообщается, что при фотолизе тетрахлор-

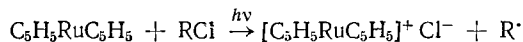
феррата феррициния в смеси $\text{CCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ образуется только ферроцен и небольшое количество гексахлорэтана --- за счет рекомбинации возникающих при облучении трихлорметильных радикалов.

Авторы работы [69] изучили фотолиз хлорида феррициния в кислых водных средах $\text{H}_2\text{O}|\text{CH}_3\text{OH}|\text{HCl}$ и обнаружили выделение ферроцена с квантовым выходом 0,029. В более разбавленных кислых растворах идет распад до неорганических солей двухвалентного железа.

III. РУТЕНОЦЕН И ОСМОЦЕН

В отличие от ферроцена, для рутеноцена был обнаружен спектр испускания, который при низкой температуре достаточно хорошо разрешен. Наличие в этом спектре полосы $d \rightarrow d$ -перехода при 510 нм и свойство рутеноцена тушить триплетные возбужденные состояния связывают с наличием в энергетическом спектре его возбужденной молекулы триплетного уровня [1].

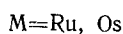
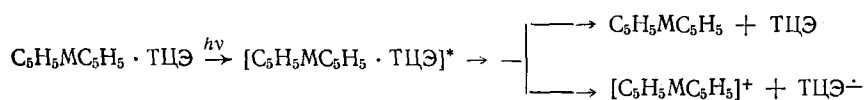
Проведенные независимо двумя группами исследователей работы [32] и [70] показали, что фотохимическое поведение рутеноцена имеет много общего с фотохимией ферроцена. При облучении светом с длиной волны 254 нм в циклогексане рутеноцен инертен, а в присутствии галогенуглеводородов, так же как и в случае ферроцена, идет фотолиз с появлением полосы переноса заряда и окисление до рутенициний-катиона. Таким образом, аналогично фотолизу ферроцена, процесс протекает по схеме:



Дальнейшее облучение приводит к помутнению раствора и выпадению тетрахлоррутената рутенициния. При проведении фотолиза в присутствии акриламида наблюдается полимеризация последнего, что косвенно указывает на присутствие в системе радикалов. Квантовый выход велик и, по данным разных авторов, принимает значения от 0,6 до 1. Возможно, что часть рутеноцена окисляется во вторичной реакции до тетрахлоррутената рутенициния.

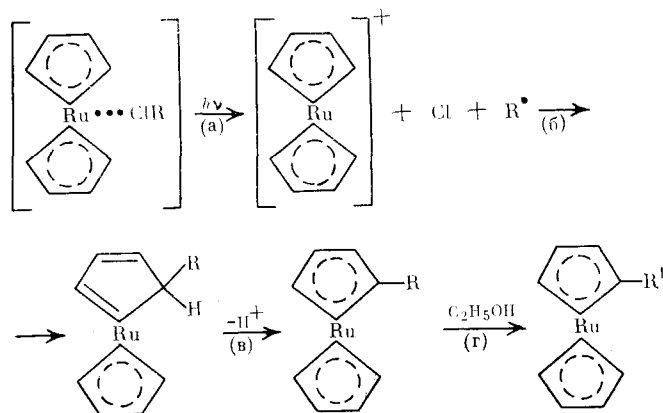
В более поздних работах Траверсо и сотр. [33] изучили фотолиз рутеноцена, бензоилрутеноецена и осмоцена в присутствии тетрацианоэтилена (ТЦЭ). При этом с помощью УФ-спектроскопии установлено образование комплексов металлоцена с ТЦЭ. Полосы переноса заряда наблюдались на границе видимой и инфракрасной областей (720—830 нм). Авторы нашли, что существует линейная зависимость между положением максимума полосы переноса заряда комплексов металлоценов с ТЦЭ в электронном спектре поглощения в циклогексане и величиной окислительного потенциала (E_{η_0}); на основании этого они заключили, что координация молекулы ТЦЭ происходит по атому металла. В связи с этим авторы предполагают, что разница энергий двух максимумов на кривой поглощения полос переноса заряда связана с разницей в энергии двух высших занятых орбиталей металла. Разность энергий орбиталей $a_{1g}(d)$ и $e_{2g}(d)$ равна 1452 см^{-1} и соответствует разности энергий ионизации, полученных для He-фотоэлектронных спектров рутеноцена и осмоцена [71]. Данный результат является также аргументом в пользу прямого участия атома металла в связи с ТЦЭ; т. е. вероятно, электронная пара, участвующая в образовании КПЗ, локализуется главным образом на металле.

При фотолизе КПЗ протекают следующие процессы:



Квантовый выход образования ТЦЭ равен 0,75—0,68 и не зависит от длины волны падающего света.

Авторы работы [72] провели фотохимическое этоксиметилирование, формилирование и этоксикарбонилирование рутеноцена при облучении последнего в спирте в присутствии соответствующих галогенуглеводородов; выходы составляют 10—20%. В случае CHCl_3 формилрутенон образуется с выходом 39—57% при облучении от источника света, снабженного фильтром из стекла пирекс. Авторы приводят следующую схему процесса:



Реакция протекает аналогично приведенной выше для ферроцена.

Таким образом, фотохимия рутеноцена имеет много общего с фотохимией ферроцена; для обоих металлоценов реакции протекают в двух направлениях: 1) окисление металлоцена и 2) дальнейшие реакции с образованием новых С—С-связей.

IV. КОБАЛЬТОЦЕН И НИКЕЛЕЦЕН

При облучении кобальтоцена светом с длиной волны 254 нм происходит окисление кобальтоцена и легко образуется кобальтициний-катион, устойчивый в условиях облучения [73]. Это подтверждается возможностью количественного спектрофотометрического определения [73] кобальтициний-катиона в водном растворе в широком диапазоне значений pH.

Водные растворы солей кобальтициния обладают не только свето-, но и радиационной устойчивостью [74, 75]. Следует отметить, что характер УФ-спектров катиона кобальтициния не изменяется также после длительного нагревания водных растворов при 200°С [75]. Таким образом, фотохимическое поведение кобальтоцена заметно отличается от других металлоценов.

В отличие от кобальтоцена, при облучении никелецена светом с $\lambda = 254$ нм образуется полимер; квантовый выход составляет 0,007. Продукт первичного окисления — хлорид никелениция — быстро разлагается, давая Ni^{2+} и желтый осадок полимера [76], т. е. никелецен весьма неустойчив по отношению к УФ-облучению.

V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

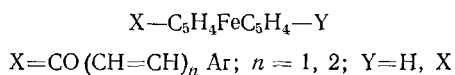
Патентные данные по использованию ферроцена в качестве основного компонента светочувствительной композиции появились в 1965 г. [77—79]. В состав светочувствительной композиции, кроме ферроцена, были введены CBr_4 и тонирующие соединения. При экспонировании под лампой накаливания и последующей термофиксации были получены коричнево-фиолетовые изображения.

Высокочувствительные материалы были разработаны на основе ферроцена, CBr_4 и полимерного связующего [80]. Последующие работы по усовершенствованию композиций на основе соединений ряда ферроцена привели к созданию целой серии светочувствительных материалов. Были

разработаны светочувствительные слои, содержащие производные ферроцена, галогенуглеводород и индол. В качестве производных ферроцена использовались 1,1'-диацетилферроцен, 1,1'-дипропионилферроцен, 1,1'-добензилферроцен, 4-(диметиламино)бензоилферроцен и ферроцендикарбоновая кислота. Особенностью этих слоев является их фоточувствительность в видимой области спектра [81, 82]. Установлено, что при введении ароматических альдегидов [83, 84] в эти фоточувствительные слои можно получить многоцветные изображения. При этом указывается, что в присутствии альдегидов [85] наблюдается углубление цвета получаемого изображения и оно становится более четким; причины такого явления в патенте не обсуждаются.

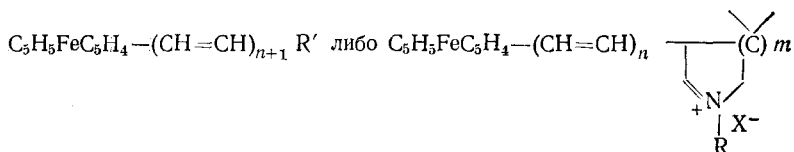
Описаны копируемые материалы для микрофильмирования [86], содержащие поливинилкарбазол, ферроцен, галогенуглеводороды и ароматические альдегиды. В ФРГ разработаны светочувствительные композиции на основе производных имидазола, галогенпроизводных и ферроцена [87].

Позже, с развитием химии ферроцена, в качестве производных ферроцена в состав светочувствительных композиций стали вводить более сложные ферроценсодержащие соединения [88]. Описан [89, 90] фотографический материал, в котором на подложку из баритовой бумаги нанесен слой, содержащий производные ферроцена общей формулы:



Спиртовой раствор вещества наносили на баритовую бумагу, бумагу высушивали. Экспонирование проводили под лампой накаливания мощностью 500 Вт в течение 5—11 мин. Для удаления неэкспонированных участков слои обрабатывали растворителями, в качестве которых использовали метиловый или этиловый спирты. Получаемые изображения были преимущественно желтовато-красного цвета.

Следует отметить, что на основе ферроцена были также разработаны водорастворимые материалы, в которых в качестве светочувствительных компонентов применялись ферроценсодержащие красители [91] вида:



R—алкил; R'—пирилиевая соль;

X=Cl', Br, I; n=1—3; m=1, 2

При введении винильных групп создается длинная сопряженная система, и максимум поглощения этих соединений смещается в длинноволновую область спектра. Синтезированные красители были использованы для получения светочувствительных материалов, недостатком которых является их сравнительно низкая светочувствительность: для получения видимого изображения слои необходимо экспонировать в течение 4—6 мин под лампой мощностью 2000 Вт, а затем нагревать до 150°С.

Комплексы с переносом заряда на основе ферроцена, винилферроцена и различных электроноакцепторов, обладающие светочувствительными свойствами, рекомендуют использовать как оптические фильтры, поглощающие в области 350—600 нм [92].

Негативный светочувствительный материал, чувствительный как в УФ-, так и в видимой области спектра, был приготовлен из ферроцена, галогенопроизводных и тонирующих соединений с добавлением полистирола, растворенного в трихлорэтано [93].

Светочувствительная композиция для литографских пластин [94] получена на основе полимера с ненасыщенными этиленовыми группами или с группами, содержащими два или три атома хлора или брома, свя-

занные с одним атомом углерода, и производных ферроцена (например, тиацетилферроцена, 1,1'-дициннамоилферроцена).

Имеется ряд работ, посвященных изучению механизма усиления скрытого изображения в светочувствительных слоях на основе ферроцена [95—97].

В 1971 г. в Японии был разработан копируемый материал, содержащий аммонийную соль ферроценмоносульфокислоты или ферроценди-сульфокислоты или их смесь, а также остаток фенола, содержащий в орто-положении amino-, окси- или карбонильную группу [98]. Запатентован состав на основе галогенорганического соединения и сополимера, который содержит винилферроцен, отверждающийся под действием света [99]. Подобные сополимеры на основе винилферроцена используются в различных фотоматериалах [100]. В патенте [101] описан позитивный материал, чувствительный к электронному, рентгеновскому и другим видам облучения, содержащий сополимер 1—30 мол.% винилферроцена и 70—99 мол.% метакриловой кислоты.

Композиция, содержащая органическое соединение галогена, анилиновые красители и ферроцен, рекомендуется для получения цветного изображения [102]. Описан светочувствительный материал для получения черно-белого изображения сухим способом на основе ферроцена, органических красителей и галогенопроизводного, образующего под действием света свободные радикалы [103].

Следует отметить, что вся патентная литература содержит, как правило, лишь качественное описание светочувствительных композиций и слоев на их основе. В литературе практически полностью отсутствуют физико-химические данные, сенситометрические и другие характеристики полученных материалов; поэтому нельзя провести объективную оценку светочувствительных характеристик предлагаемых композиций и сделать какие-либо выводы о перспективности той или другой композиции с точки зрения ее практического использования.

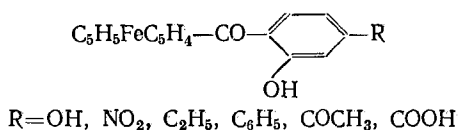
Металлоценовые соединения используются также как фотопроводники в электрофотографии. Наиболее широкое применение для этих целей нашли ферроцен, кобальтоцен и никелецен [104, 105]. В качестве связующего используют стиролбутадиеновые каучуки, а в качестве сенсibilизаторов добавляют соли пирилия.

Для получения полимерных ферроценсодержащих слоев для электрофотографии [106, 107] предлагается продукт конденсации формилферроцена с добавлением органических галогенопроизводных. Высококачественный электрофотоматериал был получен на основе поливинилферроцена [108]. Этот материал позволяет осуществлять многократную запись изображения.

При добавлении в фотопроводник на основе поливинилкарбазола или его бромированного аналога, ароматических аминопроизводных, красителей, галогеноуглеводородов металлоорганических соединений [109] (ферроцена, кобальтоцена) ускоряется процесс фотопроводимости [110]. Так, фотопроводник, имеющий в своем составе кобальтоцен, экспонируется при 80 люкс, а без добавки кобальтоцена — при 280 люкс. Предлагается применять для этих целей также и никелецен [111]. Была получена фотопроводящая композиция [112], пригодная для изготовления копируемых фотопроводниковых слоев на основе полимерных соединений, полученных из формилферроцена.

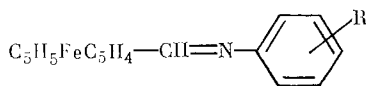
Появились сообщения о том, что металлоцены являются фотонициаторами полимеризации [113, 114].

Известно, что ряд производных ферроцена обладает способностью к фотостабилизации различных полимеров [115, 116]. Например, для стабилизации полиолефинов используются производные оксibenзоилферроцена [117]:



В качестве светостабилизаторов для полимеров предложены кислород-содержащие [118—120], кремнийсодержащие [121] и другие производные ферроцена [122].

Для повышения стойкости полиэтилена к действию УФ-облучения в него вводят в качестве стабилизирующей добавки оксим ацетилферроцена [123] или ферроценсодержащие азометины [124] общей формулы:



R = H, OH

Изучено влияние ферроцена, вводимого в полиэтилен высокого давления, на фотодеструкцию полиэтиленовой пленки. Предполагают, что ферроцен и его производные катализируют процесс радикального распада гидроперекисных групп полиэтилена. Добавки ферроцена и его производных могут применяться для получения материалов, ускоренно разрушающихся в природных условиях [125].

Как видно из изложенного выше, фотохимические процессы металлоценов протекают, как правило, в двух направлениях: либо с расходом металлоценов, либо с сохранением системы металлоцена и образованием продуктов замещения по циклопентадиенильному кольцу. При фотолизе солей феррициния образуется главным образом ферроцен. Фотохимия рутеноцена имеет много общего с фотохимией ферроцена. Из анализа литературных данных по фотохимии металлоценов можно сделать вывод, что большей стабильностью обладают металлоцены, которые содержат четное суммарное число валентных электронов, а металлоцены с нечетным числом валентных электронов менее стабильны.

Исследования фотохимических превращений в металлоценах представляют большой интерес, так как позволяют разработать на основе этих соединений материалы, находящие практическое применение в различных системах регистрации, обработки и размножения информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jeoffroy G. L., Wrighton M. S. *Organometallic Photochemistry*. New York—London—Sydney: Acad. Press, 1979.
2. Заславская Г. Б., Яворский Б. М., Кочеткова Н. С., Гамбарян Н. П. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, с. 589.
3. Scott D. R., Becker R. S. *J. Organomet. Chem.*, 1965, v. 4, p. 419.
4. Armstrong A. T., Smith G., Elder E., McGlynn S. P. *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 46, p. 4321.
5. Smith I. I., Meyer B. *Ibid.*, 1968, v. 48, p. 543.
6. Несмеянов А. Н., Заславская Г. Б., Яворский Б. М., Кочеткова Н. С., Гамбарян Н. П. *Опт. и спектроск.*, 1969, т. 29, с. 945.
7. Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Smith I. H., Gray H. B. *Chem. Phys. Letters*, 1970, v. 6, p. 499.
8. Sohn Y. S., Hendrickson D. N., Gray H. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 3603.
9. Coutiere M. M., Demuyck I., Veillard A. *Theor. Chim. Acta*, 1972, v. 24, p. 281.
10. Armstrong D. R., Fortune P., Perkins P. G. *Rev. Romaine Chem.*, 1978, v. 23, p. 1179.
11. Несмеянов А. Н., Заславская Г. Б., Гамбарян Н. П., Материкова Р. Б., Кочеткова Н. С., Чуркина Н. П. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 1116.
12. Заславская Г. Б. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ. наук. М.: МГПИ им. В. И. Ленина, 1967.
13. Prins R. *Mol. Phys.*, 1970, v. 19, p. 603.
14. Разуваев Г. А., Грибов Б. Г., Домрачев Т. А., Соломатин Б. А. *Металлоорганические соединения в электронике*, М.: Наука, 1972, с. 143.
15. Грибов Б. Г., Домрачев Т. А., Жук Б. В., Каверин Б. С., Козыркин Б. И., Мельников В. В., Суворова О. Н. *Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений*, М.: Наука, 1981.
16. Sutin N., Dodson R. W. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, v. 6, p. 91.
17. Lindner L., Kaptlyn J. C. *Radiochim. Acta*, 1979, v. 26, p. 97.
18. Tarr A., Wils D. *Canad. J. Chem.*, 1958, v. 46, p. 2722.
19. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. П. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, с. 1358.
20. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Герасименко А. В., Сазонова Н. С. Там же, 1963, т. 149, с. 1354.

21. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Родионова И. А., Зольникова Г. П. Там же, 1964, т. 155, с. 1180.
22. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Постнов В. Н., Зольникова Г. П., Блинова В. А., Калянова Р. М. Там же, 1967, т. 173, с. 589.
23. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Зольникова Г. П. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, с. 1694.
24. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е. Там же, 1970, с. 2133.
25. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 1332.
26. Федоров В. Е., Сазонова В. А., Несмеянов А. Н. Там же, 1972, т. 202, с. 613.
27. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. А., Бусев С. А. Там же, 1972, т. 204, с. 616.
28. Traverso O., Scandola F. Inorg. Chim. Acta, 1970, v. 4, p. 493.
29. Brand C., Sneddon W. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 894.
30. Traverso O., Rossi R., Sostero S., Carassiti V. Mol. Photochem., 1973, v. 5, p. 457.
31. Traverso O., Rossi R., Carassiti V. Synt. React. Inorg. Met. Org. Chem., 1974, v. 4, p. 309.
32. Traverso O., Sostero S., Mazzocchini G. A. Inorg. Chim. Acta, 1974, v. 11, p. 237.
33. Sostero S., Duatti A., Zanella P., Traverso O. J. Organomet. Chem., 1978, v. 157, p. 437.
34. Kikuchi M., Kikuchi K., Kokubun H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 1331.
35. Kikuchi M., Kokubun H., Kikuchi K. Ibid., 1975, v. 48, p. 1378.
36. Akiyama T., Hoshi Y., Goto S., Sugimori A. Ibid., 1973, v. 46, p. 1851.
37. Akiyama T., Kitamura R., Kato T., Watanabe H., Serizana T., Sugimori A. Ibid., 1977, v. 50, p. 1137.
38. Watanabe H., Ito K., Nakanishi F., Akiyama T., Sugimori A. Ibid., 1977, v. 50, p. 1349.
39. Powell J. A., Logan S. R. J. Photochem., 1974, v. 3, p. 189.
40. Heaney E. K., Logan S. R. J. Organomet. Chem., 1976, v. 104, p. C31.
41. Heaney E. K., Logan S. R., Powell J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1977, p. 699.
42. Heaney E. K., Logan S. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 1353.
43. Heaney E. K., Logan S. R. Inorg. Chim. Acta, 1977, v. 22, p. L3.
44. Heaney E. K., Logan S. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, p. 590.
45. Heaney E. K., Logan S. R., Watts W. E. J. Organomet. Chem., 1978, v. 150, p. 309.
46. Heaney E. K., Logan S. R., Watts W. E. Ibid., 1978, v. 153, p. 229.
47. Heaney E. K., Logan S. R. Ibid., 1978, v. 155, p. 109.
48. Heaney E. K., Logan S. R. J. Photochem., 1979, v. 10, p. 267.
49. Fornier Ph. de Violet, Logan S. R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, c. 578.
50. Nesmeyanov A. N., Kochetkova N. S., Materikova R. B., Lyatifov I. R., Fok N. V., Burova T. V., Yavorsky B. M., Trembovler V. N. J. Organomet. Chem., 1978, v. 145, p. 69.
51. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С., Материкова Р. Б., Лятифов И. Р., Фок Н. В., Бурова Т. В., Трембловлер В. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 236, с. 624.
52. Бурова Т. В., Trembovler V. N., Yavorsky B. M., Fok N. V., Materikova R. B., Kochetkova N. S. J. Organomet. Chem., 1981, v. 217, p. 215.
53. Бурова Т. В., Фок Н. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 379.
54. Kochetkova N. S., Materikova R. B., Belousov Yu. A., Salimov R. H., Babin V. N. J. Organomet. Chem., 1982, v. 235, p. C21.
55. Wiljutte-Steinert L. Tetrahedron Letters, 1978, с. 4183.
56. Gole J. D., Marr G. J. Organomet. Chem., 1975, v. 60, с. 153.
57. Sandez G., Weill G., Knosel R. Macromol. Chem., 1978, v. 179, p. 131.
58. Gustorf Jon K. Forsch. chem. Forsch., 1969, B. 13, S. 366.
59. Несмеянов А. Н., Ванников А. В., Зверьков В. А., Балабанова Л. В., М.-Г. А. Швехгеймер, Кочеткова Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 121.
60. Несмеянов А. Н., Ванников А. В., Зверьков В. А., Балабанова Л. В., Швехгеймер М.-Г. А., Кочеткова Н. С. Там же, 1980, т. 252, с. 143.
61. Vannikov A. V., Zver'kov V. A., Balabanova L. V., Shvekhgeimer G. A., Kochetkova N. S. II Int. Symp. on Model Investigation of the Photographic Systems. Preprints, 1980, v. 2, p. 143.
62. Несмеянов А. Н., Ванников А. В., Зверьков В. А., Швехгеймер Г. А., Балабанова Л. В., Кочеткова Н. С. Тезисы докл. III Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Вильнюс, 1980, с. 157.
63. Ванников А. В., Зверьков В. А., Швехгеймер Г. А., Балабанова Л. В., Кочеткова Н. С. Тезисы докл. Всесоюз. совещ. по фотохимии. Ленинград, 1981, с. 72.
64. Балабанова Л. В., Швехгеймер Г. А., Кочеткова Н. С., Ванников А. В., Зверьков В. А. Тезисы докл. II Всесоюз. конф. по химии металлоорганических соединений. Горький, 1982, с. 238.
65. Jaworska-Augustyniak A., Woitzak J. Trans. Met. Chem., 1979, v. 4, p. 207.
66. Jaworska-Augustyniak A., Woitzak J. Ibid., 1981, v. 6, p. 100.
67. Hanna John R. B., Logan S. R. J. Photochem., 1979, v. 10, p. 267.
68. Fornier P., de Violet, Logan S. R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 580.
69. Borrell P., Henderson H. Inorg. Chim. Acta, 1975, v. 12, p. 215.
70. Borrell P., Henderson H. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 1965.

71. Evans S. E., Green M. L. H., Jewitt B., Orenhald A. F., Pyall O. E. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, p. 1897.
72. Sujimori A., Matsu M., Akiyama T., Kayitani M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 3263.
73. Бычков Н. В., Рухляда Н. Н., Леонова Е. В., Кочеткова Н. С. Ж. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 2052.
74. Рухляда Н. Н., Бычков Н. В., Касперович А. И., Леонова Е. В., Кочеткова Н. С. Ж. физ. химии, 1975, т. 29, с. 2291.
75. Рухляда Н. Н., Бычков Н. В., Леонова Е. В., Кочеткова Н. С. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 488.
76. Borrel P., Henderson E. Inorg. Chim. Acta, 1975, v. 12, p. 215.
77. Голландск. пат. 6504126 (1965); С. А., 1966, v. 64, 10642.
78. Англ. пат. 1103126 (1967); С. А., 1967, v. 66, 60697.
79. Франц. пат. 1521956 (1967); С. А., 1969, v. 71, 66058.
80. Голландск. пат. 6607383 (1966); С. А., 1967, v. 66, 60697.
81. Англ. пат. 1095567 (1965); С. А., 1966, v. 64, 10642.
82. Англ. пат. 1074913 (1966); С. А., 1966, v. 65, 207.
83. Англ. пат. 1095568 (1965); С. А., 1966, v. 64, 18787.
84. Пат. США 3423206 (1967); С. А., 1967, v. 66, 7120.
85. Голландск. пат. 6508274 (1966); С. А., 1966, v. 64, 18787.
86. Пат. ФРГ 1289737 (1967); С. А., 1967, v. 66, 7120.
87. Пат. ФРГ 1289738 (1967); С. А., 1968, v. 71, 86602.
88. Несмеянов А. Н., Балабанова Л. В., Швехгеймер М.-Г. А., Ванников А. В., Зверьков В. А., Кузнецов А. Д., Кочеткова Н. С., Материцова Р. Б., Лятифов И. Р. Авт. свид. СССР 1029123—1029126; Бюл. изобр. 1983, № 26.
89. Англ. пат. 1056786 (1965); С. А., 1965, v. 63, 613461.
90. Пат. США 3335008 (1967); С. А., 1967, v. 67, 77884.
91. Пат. США 3577238 (1971); С. А., 1972, v. 75, 50436.
92. Пат. США 3975289 (1976); С. А., 1976, v. 85, 114570.
93. Пат. США 3490907 (1970); С. А., 1970, v. 72, 105872.
94. Англ. пат. 1495529 (1977); С. А., 1978, v. 89, 14830.
95. Ванников А. В., Гришина А. Д. Тезисы докл. Всесоюз. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск; 1981, с. 7.
96. Ложкин Б. Т., Чуркин А. В., Ванников А. В., Шашлов Б. А. Там же, с. 137.
97. Крюков А. Ю., Зверьков В. А., Ванников А. В. Там же, с. 143.
98. Яп. пат. 49-49501 (1971); С. А., 1974, v. 80, 32508.
99. Яп. пат. 51-37775 (1976); РЖХим., 1977, 16Н318.
100. Kanihari K. J. Polym. Sci., Polym. Letters, Ed., 1976, v. 14, p. 143.
101. Яп. пат. 53-47162 (1976); С. А., 1976, v. 86, 148808.
102. Яп. пат. 54-24291 (1979); РЖХим., 1980, 10Н323.
103. Яп. пат. 54-44933 (1980); РЖХим., 1981, 3Н258.
104. Яп. пат. 49-32147 (1974); РЖХим., 1975, 6Н329.
105. Curran J. S. J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, p. 2063.
106. Англ. пат. 1340499 (1971); С. А., 1972, v. 76, 52979.
107. Пат. ФРГ 2117430 (1971); С. А., 1972, v. 76, 52979.
108. Англ. пат. 1465110 (1974); С. А., 1975, v. 82, 87868.
109. Пат. США 3847607 (1974); С. А., 1975, v. 83, 88706.
110. Франц. пат. 1521956 (1968); С. А., 1969, v. 71, 91165.
111. Пат. США 3711280 (1973); С. А., 1973, v. 78, 78142.
112. Пат. США 3751247 (1973); С. А., 1972, v. 76, 52979.
113. Пат. США 4229519 (1979).
114. Франц. пат. 2427635 (1980); С. А., 1980, v. 93, 85220.
115. Несмеянов А. Н., Кочеткова Н. С. и др. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1513.
116. Schaaf R. L. Chem. Engl. News, 1961, v. 39, p. 21.
117. Newland Q., Larrin Q. Заявка США 666502; Offis. Gaz., 1968, p. 695.
118. Вольф А. А., Полищук Б. О., Котецкий В. В., Вишнякова Т. П., Кириленко Ю. К., Меос А. И., Власова Н. Д. Авт. свид. СССР 339601 (1972), Бюл. изобр., 1972, № 17, с. 82.
119. Кочеткова Н. С., Крынкина Ю. К. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 934.
120. Каленников Е. А., Бочков Г. И., Крыленко Ю. К. Хим. волокна, 1964, т. 2, с. 27.
121. Соболевский М. В., Назарова Д. В., Воропаева Г. В., Циркин Б. Л., Сапронов В. И., Мишина Н. М., Мельцер Л. З., Дремлюк Т. С., Демидова Т. И., Рамьял Ю. П., Шварц И. Н., Цукерман А. В., Павлов А. И., Степанов А. И., Вайсбурд М. С., Шилова В. М. Авт. свид. СССР 414292 (1974); Бюл. изобр., 1974, № 5, с. 90.
122. Даукушайте Л. А., Кайкарене З. А., Вильчевская В. Д., Кочеткова Н. С., Ершов Ю. А. Авт. свид. СССР 732322 (1980); Бюл. изобр. 1980, № 17, с. 102.
123. Каленников Е. А., Соколов А. Н., Паушкин Я. М., Юран В. С., Князев В. К. Авт. свид. СССР 531825 (1975); Бюл. изобр. 1975, № 38, с. 78.
124. Паушкин Я. М., Туркина Л. В., Каленников Е. А., Маркевич С. В., Переверьев А. Е., Устименко Т. Н. Авт. свид. СССР 533614 (1976) Бюл. изобр., 1976, № 40, с. 67.
125. Зеленкова Т. Н., Кондрашкина Н. И., Пендин А. А., Бородулина М. З., Каленников Е. А. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, с. 165.