

УДК 541.14

ФОТОХИМИЯ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

[Кочеткова Н. С., Швехгеймер 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

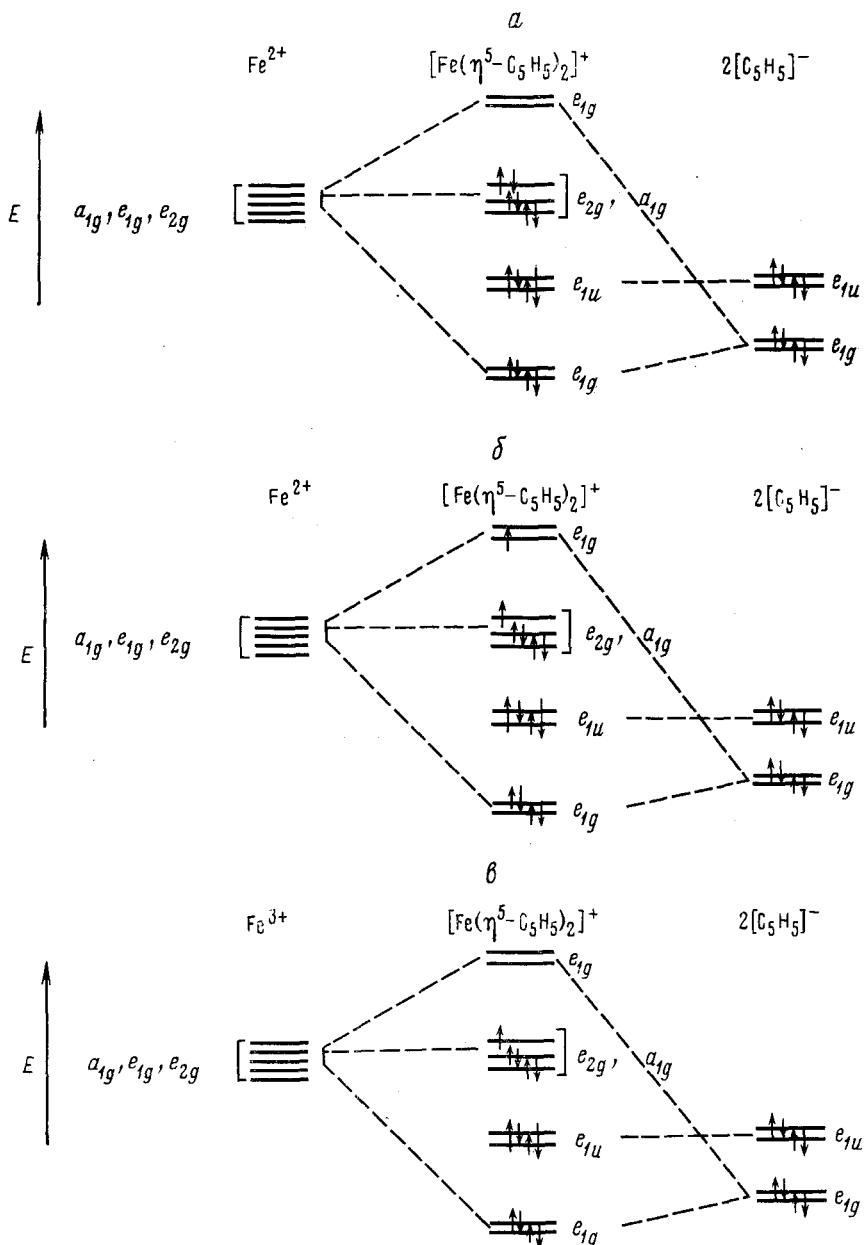
Фотохимия металлоценов (дициклопентадиенилметаллов) интенсивно развивается главным образом в последние годы. Планомерное изучение фотохимии ферроцена и его производных, а также рутеноцена и осмоцена началось около 10 лет тому назад в целом ряде стран. В монографии [1], опубликованной в 1979 г., обобщены 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-



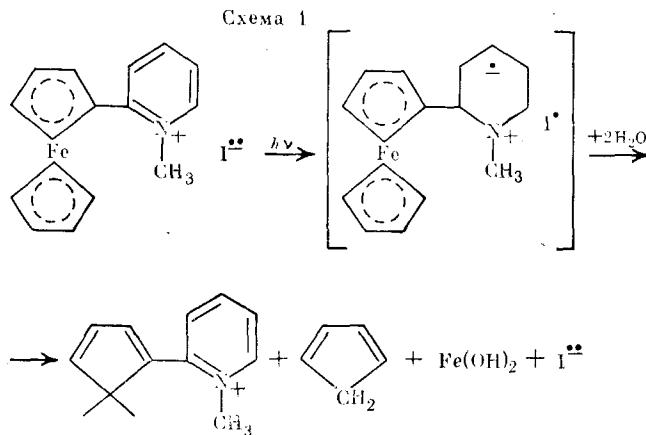
Схемы энергетических уровней основного (а), возбужденного состояний ферроцена (Fc^*) (б) и состояния иона феррициния (Fc^+) (в)

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 Сцилларда — 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 циклопентадиенильным кольцом [19, 20], а также разделенные винильной [21] или фенильной [22, 23] группировками, принадлежат Несмейнову, 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, циклопентадиен и гидроксид железа.

В работах Траверсо и сотр. [28—33] изучены процессы, протекающие при фотолизе ферроцина и его производных в различных растворителях. Подробное исследование фотораспада ферроцина в присутствии CCl₄ и CHCl₃ [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 ферроцина в растворе. Отрыв электрона под действием облучения может сопровождаться побочным химическим взаимодействием ферроцина с реакционноспособными радикалами CCl₃[•] и CHCl₂[•]. Авторы работы [28] в спектрах поглощения продуктов реакции наблюдали полосы, которые, как было показано ранее Несмейновым и сотр. [6], отвечают переносу заряда с металла на циклопентадиенильное кольцо. Это является серьезным подтверждением предложенного механизма. Если ферроцин 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 ферроцина 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.

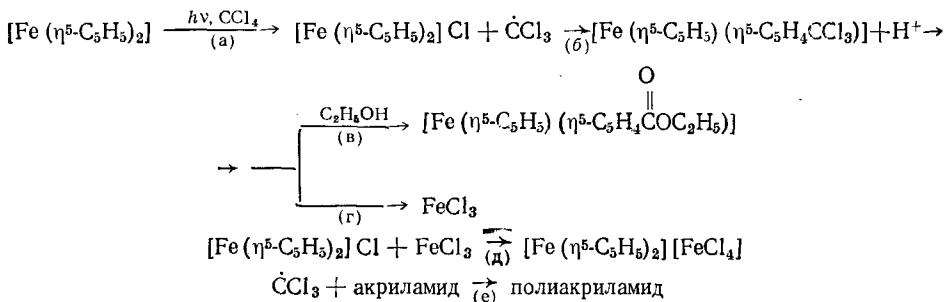
Фотохимическое поведение бензоилферроцина в растворе метанола, абсолютного этанола или *n*-пропанола при облучении монохроматическим светом в диапазоне 313—472 нм исследовано в работе [30]. Бензоилферроцин переходит в возбужденное состояние и после переноса электрона окисляется до соответствующего бензоилферрициниевого катиона; наличие водородной связи между бензоилферроцином и гидроксилсодержащим растворителем облегчает этот процесс. Авторы [30] предположили, что продуктом замещения является RC₅H₄FeC₅H₅, однако идентифицировать его им не удалось; он был выделен позднее [34—38].

Изучен фотолиз ферроцина в спирте в присутствии смеси галогенуглеводородов [34—38]. Фотолиз ферроцина в этиловом спирте в присутствии CCl₄ 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 ферроцинилкарбинол соответственно.

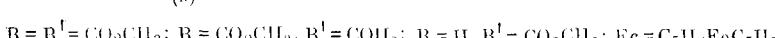
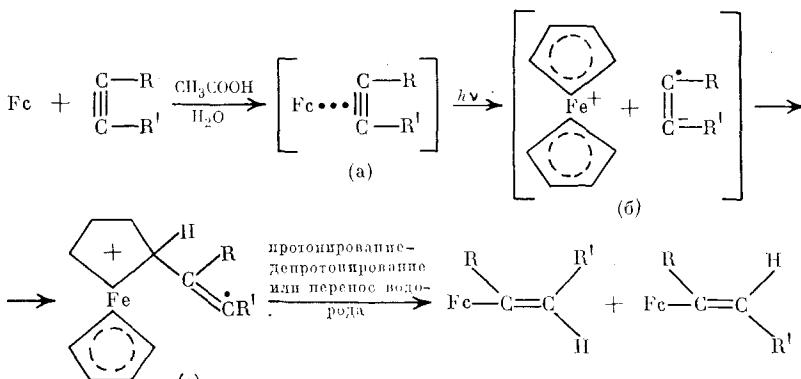
При фотолизе ферроцена в присутствии галогенуглеводородов вначале всегда образуются галогенид феррициния и радикал соответствующего галогенуглеводорода (схема 2а). Дальнейшее течение реакции может быть различно. В присутствии спирта образуются продукты замещения ферроцена, реакция идет с образованием новой C—C-связи; в присутствии акриламида или 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 диметилферроцинилмалаэата и диметилферроцинилфумарата. Если вместо диметилового эфира использовать ацетилендикарбоновую кислоту метил-3-карбамоилпропиолат, 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 -ферроцинилакриловой кислоты (при $R=H$) или в смесь производных малеионовой и фумаровой кислот (при $R=\text{COOCH}_3$) [38].

Схема 3



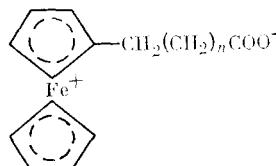
Если в качестве растворителя использовали ацетон, ацетонитрил, этил-акетат или метанол, то выход продуктов замещения был значительно меньше.

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.

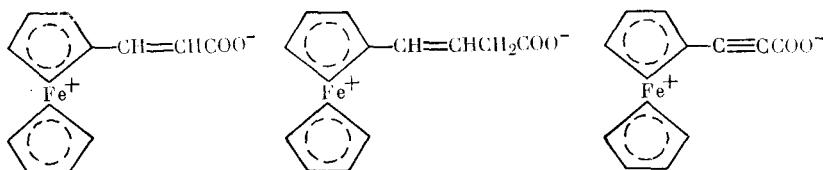
Закись азота была использована также и при изучении фотохимического поведения ферроцинилалкил- и алкенилкарбоновых кислот [42—46] при облучении светом с длиной волны 254 нм. Показано, что квантовый выход процессов линейно зависит от концентрации N_2O . Авторы предполагают, что низкий квантовый выход объясняется тем, что фотоинициированная стадия не является единственной стадией, протекающей при поглощении света, параллельно идет и темновая реакция. Так, прямой перенос электрона от ферроцинильной 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 биполярного иона:



Оказалось, что электронный спектр поглощения такого биполярного 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 -ферроцинилпропионовой кислоты в водно-щелочных средах (боратный буфер при pH 9—10), но и проведено наращивание цепи и изучение полученных γ -ферроцинилмасляной и δ -ферроцинилвалериановой кислот 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 карбоксилион окажется на достаточно близком расстоянии от атома железа. Поэтому далее этими авторами был изучен фотолиз ферроцинилалкенил- и ферроцинилалкинил-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 биполярных ионов [45, 46]:



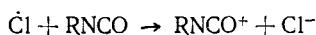
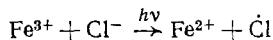
Биполярные ионы образуются в результате облучения соответствующих кислот светом с длиной волны 240 нм в водно-боратном буфере в присутствии N_2O . Авторы предполагают, что при этом осуществляются три

процесса [46]: 1) фотовозбуждение молекулы, находящейся в основном состоянии в короткоживущее триплетное состояние (реакция первого порядка); 2) реакция с N₂O, дающая биполярный ион и N₂; 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 ферроцина.

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 ферроцина, его гомологов и солей ферриции. В ряде работ [50—54] впервые описаны автоколебательные фотохимические процессы, происходящие в спиртовых растворах ферроцина, октаметилферроцина и соответствующих гексафторфосфатов ферриции 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].

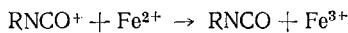
Реакция между спиртами и алкилизоцианатами, катализируемая светочувствительной системой ферроцен—FeCl₃, рассмотрена в работе [55]. Методом ИК- и УФ-спектроскопии была исследована кинетика взаимодействия трет-бутилизоцианата с метанолом в присутствии ферроцина при 25°C в среде CCl₄—CH₂Cl₂ при освещении монохроматическим светом 365 нм. Скорость распада трет-бутилизоцианата после индукционного периода 15 мин подчиняется кинетическому уравнению нулевого порядка; это связано с поглощением света ионами FeCl₄⁻, которые образуются при облучении ферроцина в CCl₄ и после 30 мин реакции поглощают 99% падающего света. Предложен ионно-цепной механизм реакции с радикальным инициированием. Стадии инициирования



сопровождаются реакциями продолжения цепи:

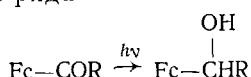


Квантовый выход реакции составляет 0,3. Предлагается другой возможный механизм стадии продолжения цепи:



Расход Fe³⁺ компенсируется за счет окисления Fe²⁺ катионом феррицина.

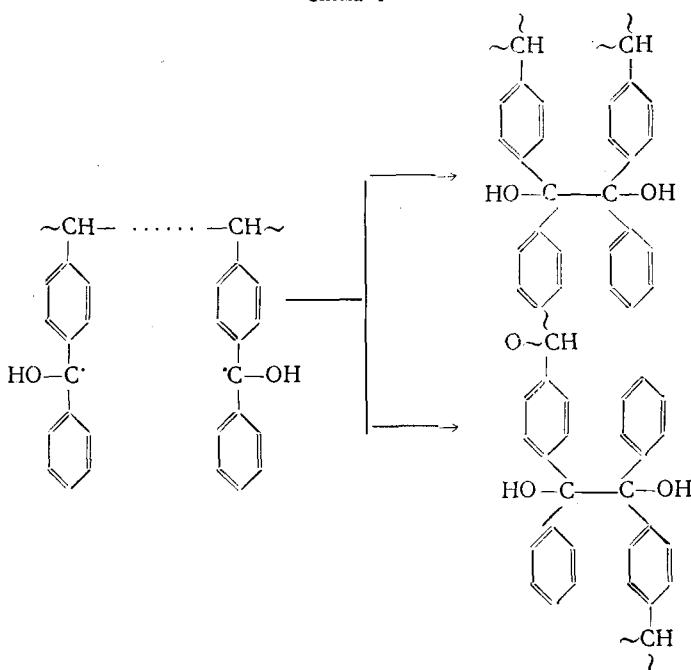
Специфически ведут себя при облучении светом некоторые производные ферроцина, например, кетоны. Известно, что кетоны ароматического ряда при облучении легко превращаются в пинаконы. Однако для кетонов ряда ферроцина подобная реакция не наблюдается: при облучении в присутствии доноров протонов или электронов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



где $R = H, CH_3, C_6H_5$ [56]. В пропаноле эта реакция протекает с незначительным квантовым выходом ($\sim 0,002$). Авторы работы [18] указывают, что практически не наблюдается фотораспад ацетилферроцена в изопропаноле. 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 спищие 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 феррициния $[C_5H_5FeC_5H_5]^+FeCl_4^-$.

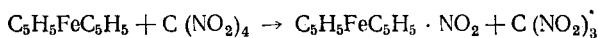
Недавно были подробно изучены фотохимические реакции комплексов с переносом заряда (КПЗ) на основе ферроцена или его производных и полигалогенуглеводородов (CBr_4) [60—64]. При изучении спектральных характеристик КПЗ, образующихся при взаимодействии CBr_4 и ферроцена или его производных, было показано, что молекула ферроцена образует комплекс с тремя молекулами CBr_4 [59]. Введение заместителей в молекулу ферроцена приводит к изменению состава образующихся КПЗ. Монозамещенные производные ферроцена образуют компл-

лекс, включающий две молекулы СВг₄. Введение заместителей в оба циклопентадиенильных 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 батохромный — в случае электроноакцепторных [6].

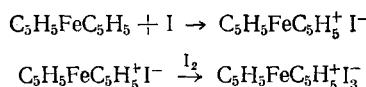
В то же время при образовании КПЗ влияние заместителей на спектр оказывается гораздо значительнее: сдвиг полос составляет 50—100 нм. Введение электроноакцепторных заместителей в молекулу ферроцена приводит к смещению максимума полосы КПЗ в коротковолновую область, а введение донорных (алкильных) групп — в длинноволновую область. Наибольшее смещение максимума полосы КПЗ наблюдается в электронном спектре симметрично построенного октаметилферроцена [60]: значение λ_{\max} для КПЗ ферроцена с СВг₄ отличается от λ_{\max} для КПЗ октаметилферроцена с СВг₄ на 112 нм. Все это дает возможность путем варьирования химической природы заместителя в одном или в обоих циклопентадиенильных 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.

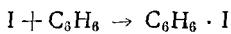
Фотохимическая реакция между ферроценом и иодом в воде изучена методом импульсного фотолиза [66, 67]. Установлено, что после фотодиссоциации молекулы иода I₂ происходит двухстадийное образование триiodида феррициния:



которое протекает гораздо активнее, чем рекомбинация атомов иода.

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

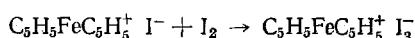
1) первоначально идет фотодиссоциация молекулы иода на атомы и образование КПЗ иода с бензолом:



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



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



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

1. Соли феррициния

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

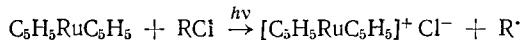
феррата феррициния в смеси $\text{CCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ образуется только ферроцен и небольшое количество гексахлорэтана — за счет рекомбинации возникающих при облучении трихлорметильных радикалов.

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].

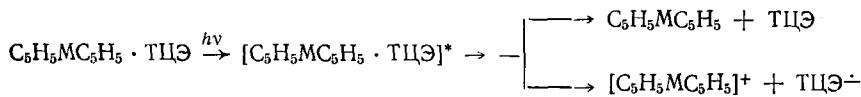
Проведенные независимо двумя группами исследователей работы [32] и [70] показали, что фотохимическое поведение рутеноцена имеет много общего с фотохимией ферроцена. При облучении светом с длиной волны 254 нм в циклогексане рутеноцен инертен, а в присутствии галогенуглеводородов, так же как и в случае 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, бензоилрутеноцена 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_i}); 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 Не-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.

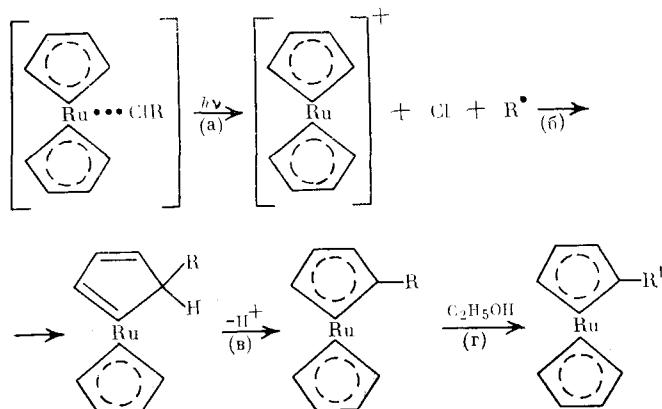
При фотолизе КПЗ протекают следующие процессы:



M=Ru, Os

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 формилрутеноцен 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 C—C-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-катаиона 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°C [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 никелетициния — 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

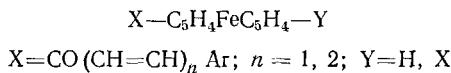
Патентные данные по использованию ферроцена в качестве основного компонента светочувствительной композиции появились в 1965 г. [77—79]. В состав светочувствительной композиции, кроме ферроцена, были введены CBr_4 и тонирующие соединения. При экспонировании под лампой накаливания и последующей термофиксации 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'-дикаетилферроцен, 1,1'-дипропионилферроцен, 1,1'-дibenзоилферроцен, 4-(диметиламино)бензоилферроцен и ферроценди-карбоновая кислота. Особенностью этих слоев является их светочувствительность в видимой области спектра [81, 82]. Установлено, что при введении ароматических альдегидов [83, 84] в эти светочувствительные слои можно получить многоцветные изображения. При этом указывается, что в присутствии альдегидов [85] наблюдается углубление цвета полученного изображения и оно становится более четким; причины такого явления в патенте не обсуждаются.

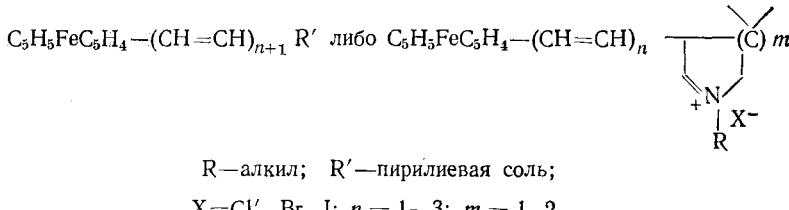
Описаны копировальные материалы для микрофильмирования [86], содержащие поливинилкарбазол, ферроцен, галогенуглеводороды и ароматические альдегиды. В ФРГ разработаны светочувствительные композиции на основе производных имидазола, галогенпроизводных и ферроцена [87].

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:



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 слой 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, винилферропцена 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 трихлорэтане [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, тиоацетилферроцена, 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 копировальный материал, содержащий аммонийную соль ферроценмоносульфокислоты или ферроценди-сульфокислоты или их смесь, а также остаток фенола, содержащий в орто-положении амино-, окси- или карбонильную группу [98]. Запатентован состав на основе галогенорганического соединения и сopolимера, который содержит винилферроцен, отверждающийся под действием света [99]. Подобные сopolимеры на основе винилферроцена используются в различных фотоматериалах [100]. В патенте [101] описан позитивный материал, чувствительный к электронному, рентгеновскому и другим видам облучения, содержащий сopolимер 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.

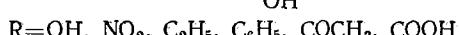
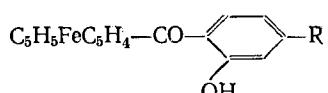
Металлоценовые соединения используются также как фотопроводники в электрофотографии. Наиболее широкое применение для этих целей нашли ферроцен, кобальтоцен и никелоцен [104, 105]. В качестве связующего используют стиролбутадиеновые каучуки, а в качестве сенсибилизаторов добавляют соли пирилия.

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 металлогорганических 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 никелоцен [111]. Была получена фотопроводящая композиция [112], пригодная для изготовления копировальных фотопроводниковых слоев на основе полимерных соединений, полученных из формилферроцена.

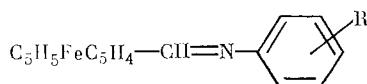
Появились сообщения о том, что металлоцены являются фотоинициаторами полимеризации [113, 114].

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



В качестве светостабилизаторов для полимеров предложены кислородсодержащие [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 азометини [124] общей формулы:



R = H, ОН

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. *Jeffroy 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 ССР, 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., Demuyick I., Veillard A. Theor. Chim. Acta, 1972, v. 24, p. 281.
10. Armstrong D. R., Fortune P., Perkins P. G. Rev. Rumaine 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 ССР, 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 электропике. М.: Наука, 1972, с. 143.
15. Грибов Б. Г., Домрачев Г. 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., Kapflyn 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. Н. Докл. АН ССР, 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. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Родионова И. А., Зольникова Г. П. Там же, 1964, т. 155, с. 1180.
 22. Несмиянов 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. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Романенко В. И., Зольникова Г. П. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, с. 1694.
 24. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е. Там же, 1970, с. 2133.
 25. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 1332.
 26. Федоров В. Е., Сазонова В. А., Несмиянов А. Н. Там же, 1972, т. 202, с. 613.
 27. Несмиянов А. Н., Сазонова В. А., Федоров В. Е., 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., Serizawa 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. Fournier 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. Несмиянов А. Н., Кочеткова Н. С., Материкова Р. Б., Лятифов И. Р., Фок Н. В., Бурова Т. В., Тремболовер В. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 236, с. 624.
 52. Burova T. V., Trembovler V. N., Yavorsky B. M., Fock 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. Wilfutte-Steinert L. Tetrahedron Letters, 1978, с. 4183.
 56. Goyle 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. Forschr. chem. Forsch., 1969, B, 13, S. 366.
 59. Несмиянов А. Н., Ваников А. В., Зверьков В. А., Балабанова Л. В., М.-Г. А. Швехгеймер, Кочеткова Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 121.
 60. Несмиянов А. Н., Ваников 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. Несмиянов А. Н., Ваников А. В., Зверьков В. А., Швехгеймер Г. А., Балабанова Л. В., Кочеткова Н. С. Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Вильнюс, 1980, с. 157.
 63. Ваников А. В., Зверьков В. А., Швехгеймер Г. А., Балабанова Л. В., Кочеткова Н. С. Тезисы докл. Всесоюзн. совещ. по фотохимии. Ленинград, 1981, с. 72.
 64. Балабанова Л. В., Швехгеймер Г. А., Кочеткова Н. С., Ваников А. В., Зверьков В. А. Тезисы докл. II Всесоюзн. 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. Fournier 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., Farady 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., Материкова 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. Всесоюзн. 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. Kunihari 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., Lappin Q. Заявка США 666502; Offis. Qaz., 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., Бойков 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., Рамъяле 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. Даукшайте 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., Юркан 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., Переверзев 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.