

УДК 547.979.733

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОРФИРИНОВ

Голубчиков О. А., Березин Б. Д.

В обзоре рассмотрены перспективы практического применения порфиринов в качестве катализаторов и реагентов в различных химических, электрохимических и фотохимических процессах.

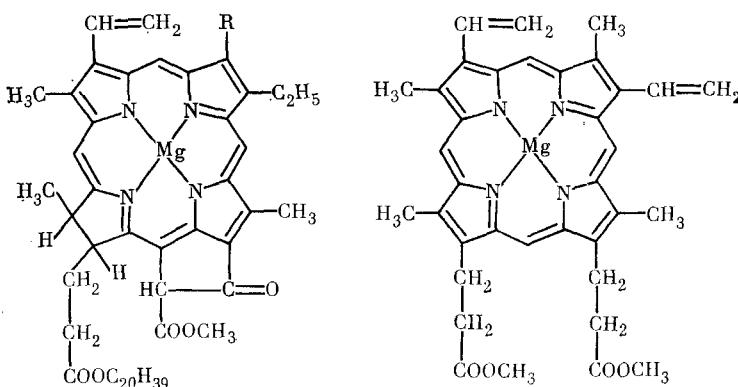
Библиография — 347 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1361
II. Катализ электрохимических процессов	1362
III. Катализ реакций окисления-восстановления	1366
IV. Катализ реакций изомеризации и полимеризации	1372
V. Катализ фотохимических и фотозелектрохимических реакций	1373
VI. Полупроводники и фотополупроводники	1378
VII. Электрохромные материалы	1379
VIII. Пигменты, красители, пищевые красители	1380
IX. Обогащение радиоизотопов	1380
X. Аналитические реагенты	1380
XI. Другие области применения	1382

I. ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения порфиринов играют важную роль в живой природе. Достаточно привести примеры хлорофилла $MgXl$ (I), который в составе хлоропластов осуществляет фотосинтез, и гема FePP (II), который в составе гемоглобина осуществляет перенос кислорода к тканям животных, в составе миоглобина — его хранение, в составе цитохромов — катализ биологических реакций окисления-восстановления. Безусловно, первоначальный импульс к исследованию порфиринов и их металлокомплексов был обусловлен именно биокатализитическими свойствами металлопорфиринов. Этот стимул сохраняет свое значение и сейчас.



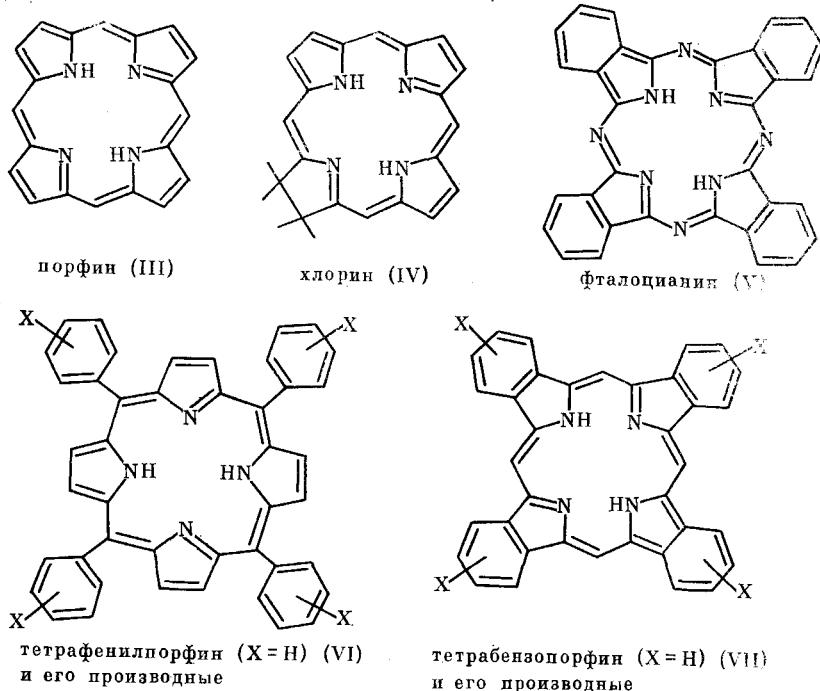
хлорофилл *a*, при $R = CH_3$;
хлорофилл *b*, при $R = CHO$
(I)

протогем (II)

В последние 20—25 лет интерес к порфиринам резко возрос. Наряду с фундаментальными теоретическими исследованиями появилось большое число работ прикладного характера. Порфирины оказались уникальными катализаторами многих химических, электрохимических и фотохимических реакций.

Высокая катализическая активность порфиринов обусловлена ароматическим характером сопряжений π -системы макролюнда, сопряжением координированного атома металла с π -системой лиганда, легкостью изменения окислительного состояния центральных атомов металлов, например, Co, Fe, Mn и других. Важно также, что развитая π -электронная система порфиринов обладает ярко выраженным электронобуферным характером. В зависимости от партнера по реакции порфирины могут проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства. Существенно, что порфирины химически устойчивы в основном и фотовозбужденных состояниях, а также в форме катион- и анион-радикалов. Уникальные свойства порфиринов могут послужить основой для решения многих практически важных проблем.

В обзоре термин порфирины употребляется в широком смысле. К порфиринам (H_2P) относятся порфин (H_2P) (III), хлорин (H_2X) (IV), фталоцианин ($H_2\Phi_n$) (V), их производные и металлокомплексы (MP). Среди производных H_2P важное значение имеют тетрафенилпорфины $H_2T\Phi P(X_4)$ (VI) и тетрабензопорфины $H_2TPB(X_4)$ (VII).



Основные области применения порфиринов перечислены в табл. 1.

II. КАТАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Металлопорфирины широко исследуются и используются в качестве катализаторов электрохимических реакций окисления-восстановления. Наибольшее количество работ в этой области относится к катализу восстановления молекулярного кислорода в низкотемпературных топливных элементах. Впервые катализитическая активность металлокомплексов порфиринов в реакции катодного восстановления кислорода была обнаружена в [1—3].



Вскоре появилась масса публикаций на эту тему [4–59]. По катодному восстановлению кислорода имеются обзоры [10, 11].

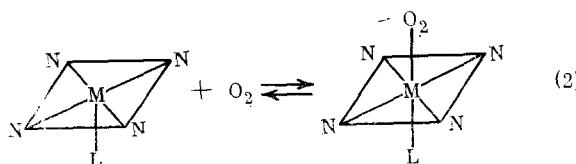
Восстановление кислорода в топливных элементах обычно проводят в сильнокислой или сильнощелочной среде в условиях значительной поляризации катода. Поэтому одной из центральных проблем при разра-

ботке катализаторов электровосстановления кислорода является проблема коррозионной стойкости.

Исследования [1—59] показали, что помимо благородных металлов, имеющих ограниченное применение, активными и стабильными катализаторами реакции (1) могут служить металлопорфирины. Каталитическая активность МР зависит от ряда факторов, среди которых важнейшим оказалась природа координированного атома металла. Среди десятков исследованных МР наибольшую активность проявляют комплексы железа [10, 11, 30, 35, 37], кобальта [11, 25, 55], рутения и ирида [45]. Природа порфиринового лиганда оказывает меньшее влияние на каталитическую активность. Однако установлено увеличение активности катализаторов при росте размеров сопряженной системы π -связей порфирина. Полимерные фталоцианины (МФЦ), более активны, чем мономерные [11, 15—17, 25, 33, 35, 36, 43]. Относительно электронного влияния заместителей порфиринов существуют противоречивые мнения. В работах [10, 11, 25, 59] сделан вывод, что донорные заместители активируют катализатор, а в [45] — дезактивируют.

Для практической реализации реакции (1) в топливных элементах имеющие низкую электропроводность МР наносят на различные проводящие носители. В качестве носителей исследованы металлы и углеродные материалы (графит, сажа, активированный уголь). Наибольшую активность проявляют металлопорфирины, нанесенные на углеродные материалы.

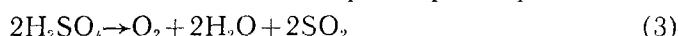
Каталитическая активность МР в реакции (1) тесно связана с их способностью обратимо связывать кислород. При экстракоординации O_2 на МР происходит частичный перенос электронной плотности с центрального атома металла на π -разрыхляющую орбиталь кислорода. Таким образом, экстракоординация представляет собой начальную стадию восстановления O_2 . Стабильность кислородных экстракомплексов МР определяется природой второго, *транс*-расположенного экстрагранда (L):



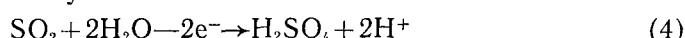
По-видимому, аналогичные явления имеют место и при электровосстановлении O_2 . Роль второго экстрагранда выполняют функциональные группы поверхности носителя. В связи с этим химическая модификация поверхности углеродных носителей представляет собой один из наиболее перспективных путей повышения активности порфириновых катализаторов катодного восстановления молекулярного кислорода.

Одной из новых важнейших областей применения порфиринов является катализ реакции анодного окисления сернистого ангидрида. Исследования в этой области стали развиваться в последние 5—7 лет в связи с разработкой проблем атомно-водородной энергетики [60—65].

Существуют различные проекты производства водорода из воды. Наиболее близок к практическому воплощению термоэлектрохимический сернокислотный способ, согласно которому получение водорода происходит в две стадии. На первой — серная кислота подвергается термической каталитической диссоциации за счет тепла ядерного реактора:



На второй — сернистый газ после его отделения от кислорода и воды подвергается электрохимическому окислению. На катоде выделяется водород, который используется как топливо:



Области практического применения порфиринов

Область применения	Ссылки
Катализ катодного восстановления кислорода	[1—59]
Катализ анодного окисления сернистого ангидрида	[60—65]
Катализ катодного восстановления перекиси водорода	[11, 66]
Катализ катодного восстановления углекислого газа	[67, 68]
Катализ катодного восстановления окиси азота	[69]
Катализ электрохимического синтеза органических соединений	[70, 71]
Катализ окисления сероводорода, меркаптанов и других производных серы	[72—90]
Катализ разложения перекиси водорода	[42, 91—105]
Катализ разложения органических перекисей	[106—113]
Катализ окисления углеводородов	[114—138]
Катализ окисления спиртов и фенолов	[98, 99, 135, 137, 139—151]
Катализ окисления альдегидов и карбоновых кислот	[99, 129, 137, 148, 149, 152—157]
Катализ окисления окиси углерода	[158, 159]
Катализ восстановления органических соединений	[160—163]
Катализ реакций окисления и восстановления азотсодержащих соединений	[142, 160, 164—169]
Катализ полимеризации и регулирование степени полимеризации	[170—180]
Катализ изомеризации непредельных соединений	[181—188]
Фазовая трехмерная голограмма	[189, 190]
Катализ фотохимического разложения воды	[191—215]
Катализ фотоэлектрохимических реакций	[216—239]
Полупроводники и фотополупроводники	[222—224, 236, 240—293]
Электрохромные материалы	[294—299]
Пигменты, красители, пищевые красители	[300, 301]
Обогащение радиоизотопов	[99, 302—315]
Аналитическая химия	[316—347]
Другие области применения	

Нормальный электродный потенциал реакции (4) равен 0,17 В, что позволяет в принципе получать достаточно дешевый водород. Однако в реальных условиях реакция окисления сернистого газа сопровождается сильной анодной поляризацией. Например, на углеродных материалах окисление SO_2 с заметной скоростью идет только при потенциалах выше 0,8 В [64]. Реакция (4) идет в очень жестких условиях: в концентрированной серной кислоте при повышенной температуре и в условиях значительной анодной поляризации. Таким образом, процесс получения топливного водорода в термоэлектрохимическом сернокислотном цикле может быть осуществлен при условии, что будут найдены высокоактивные катализаторы реакции анодного окисления сернистого газа, отличающиеся высокой химической устойчивостью. До последнего времени был известен только один катализатор, отвечающий перечисленным требованиям: металлическая платина в индивидуальном состоянии или нанесенная на углеродные носители [60]. Исследования [61—65] показали, что металлопорфирины, нанесенные на углеродные носители, являются эффективными катализаторами анодного окисления SO_2 . На рис. 1 показаны поляризационные кривые реакции окисления сернистого газа. Видно, что активность $\text{CoTФП}(n\text{-OCH}_3)_4$ сравнима с активностью платинового катализатора. Существенно, что активность и стабильность катализаторов на основе МР резко увеличивается за счет термообработки при 900—1000 К.

Каталитическая активность МР в реакции анодного окисления сернистого ангидрида определяется природой порфиринового лиганда и атома металла. Свободные от металла порфирины неактивны в реакции окисления SO_2 . Практически неактивны комплексы меди, а также металлопорфирины. Каталитическая активность термообработанного $\text{CoTФП}(n\text{-OCH}_3)_4$ выше, чем CoTФП .

Следует отметить, что катализ электрохимического окисления SO_2 исследован на термообработанных образцах. Природа химических превращений H_2P и MP при высокотемпературной обработке недостаточно ясна. Поэтому в настоящее время нельзя сформулировать однозначные выводы о влиянии структуры порфириновых лигандов на катализическую активность MP в реакции анодного окисления сернистого ангидрида.

Среди других электрокатализических процессов, протекающих с участием MP , можно отметить катодное восстановление перекиси водорода [11, 66], углекислого газа [67, 68], окиси азота [69], галогенопроизводных органических соединений [70, 71]. Исследование катодного

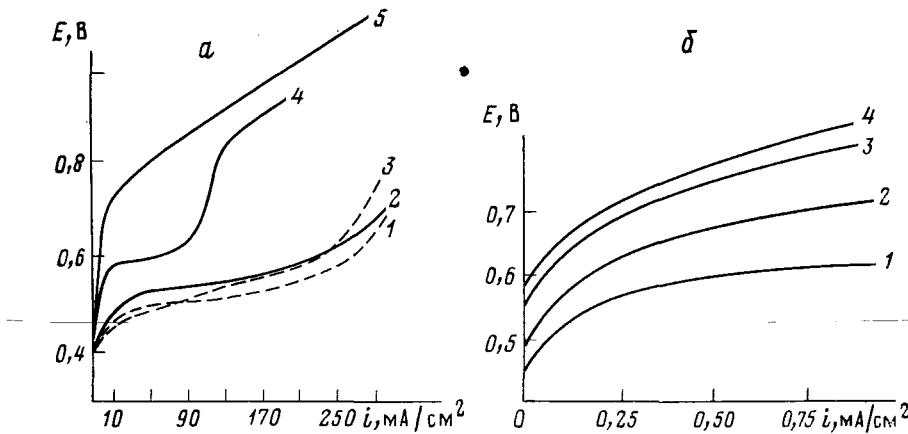


Рис. 1. Поляризационные кривые окисления SO_2 в сернокислотных электролитах: а) на термообработанных при 1020 К анодах из пористого графита ПГ-50, активированных 1— $\text{CoTFP}(n\text{-OCH}_3)_4$, 2— Pt , 3— $\text{NiTFP}(n\text{-OCH}_3)_4$, 4— $\text{FeTFP}(n\text{-OCH}_3)_4$, 5—без катализатора [64]; б) на анодах из пирографита, активированных 1— CoTFP , 2— $\text{CoTFP}(n\text{-OCH}_3)_4$, 3— CoF_4 , 4—без катализатора [65]

восстановления перекиси водорода имеет важное значение в связи с разработкой кислородных и воздушных электродов, так как перекись водорода является промежуточным продуктом восстановления кислорода. Установлено, что в щелочных электролитах фталоцианины железа и кобальта проявляют высокую активность, которая растет в ряду: $\text{CoF}_4 < \text{FeF}_4 < (\text{CoF}_4)_2$ [11]. Эффективным катализатором катодного восстановления H_2O_2 является протогем [66].

Металлопорфирины катализируют электрохимическое восстановление углекислого газа [67, 68]. Среди продуктов восстановления обнаружены метанол, муравьиная и щавелевая кислоты и другие ценные соединения. Практическое применение этой реакции представляется делом отдаленного будущего, так как процесс восстановления требует больших энергозатрат.

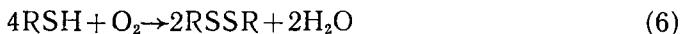
В [69] изучена катализическая активность нескольких циклофановых димеров кобальтпорфиринов в реакции катодного восстановления окиси азота. Восстановление идет с образованием молекулярного азота. Исследованные димеры значительно более активны, чем мономерные комплексы. Авторы [69] полагают, что восстановление происходит по двухэлектронному согласованному механизму.

Перспективной областью использования MP может быть катализ электрохимического синтеза органических соединений.

Разработаны [70, 71] методы химической модификации поверхности электродов из углеродных материалов путем ковалентного связывания MP на основе $\text{H}_2\text{TFP}(n\text{-NH}_2)_4$. Показано, что потенциал катодного восстановления ряда галогенопроизводных органических соединений на модифицированных электродах примерно на один вольт ниже, чем на немодифицированных.

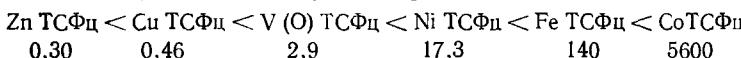
III. КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Очень важной областью практического применения порфиринов является катализ окисления сероводорода и меркаптанов (RSH) кислородом воздуха. Этот процесс используется для очистки сточных вод нефтеперегонных заводов, предприятий цветной металлургии, для обессернивания нефтепродуктов и природного газа. Окисление меркаптанов и им подобных соединений идет до диалкилдисульфидов:

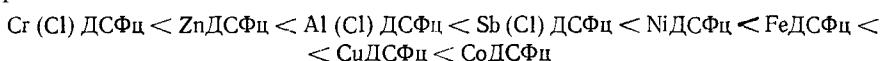


На рубеже 50-х и 60-х годов было обнаружено [72], что порфириновые комплексы кобальта и ванадия, а также их сульфонатные и карбоксилатные производные катализируют окисление меркаптанной серы кислородом воздуха в водных растворах щелочей. Этот процесс был использован для очистки нефтяных дистиллятов. Окисление меркаптанов проводится в условиях гомогенного или гетерогенного катализа. При гомогенно-катализитическом окислении углеводородный дистиллат обрабатывают водным раствором щелочи (2—50% NaOH), содержащим примерно 0,5% катализатора, обычно сульфоната СоФц. После экстракции меркаптанов и разделения водной и органической фаз меркаптиды окисляют путем продувки в водный раствор кислорода воздуха. Всплывшие диалкилдисульфиды отделяют и регенерированный раствор щелочи и катализатора вновь направляют на экстракцию меркаптанов. Гетерогенный вариант очистки отличается от описанного тем, что используется катализатор, адсорбированный на соответствующем носителе, обычно на активированном угле.

Катализ окисления сероводорода, меркаптанов и им подобных соединений исследован главным образом на металлофталоцианинах. Металлопорфирины в этой реакции исследованы меньше, хотя известно [72, 76], что производные СоТФП катализитически активны. Катализическая активность МФц во многом зависит от природы центрального атома. Например, в реакции окисления сероводорода кислородом воздуха эффективность катализа растет в следующем ряду [73]:

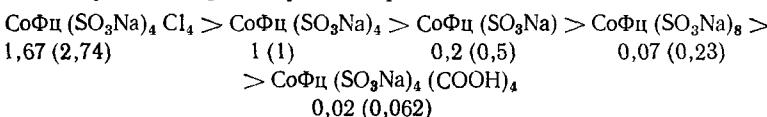


Здесь МТСФц — тетрасульфокислота металлофталоцианина. Под формулами приведены величины каталитической активности, измеренной в молях поглощенного О₂ на моль катализатора в минуту. Близкий к приведенному ряд получен в работе [77] при гомогенном окислении пропилмеркаптана:



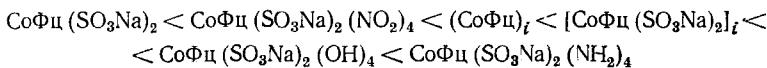
Здесь МДСФц — дисульфокислота металлофталоцианина. Таким образом, в водных растворах щелочей наибольшую активность проявляют комплексные соединения кобальта.

Структура лиганда также оказывает существенное влияние на скорость реакции окисления меркаптанов и сероводорода. Для производных СоФц получен [74] следующий ряд каталитической активности:



Под формулами приведены относительные величины констант скорости окисления цистеина, а в скобках — сероводорода; за единицу приняты константы скорости реакций на СоФц (SO₃Na)₄. В последние годы установлено [77—80], что каталитическая активность сульфокислот фталоцианина кобальта значительно возрастает при введении в молекулу катализатора как сильно электронодонорных (OH, NH₂), так и сильно электронноакцепторных (NO₂) заместителей. Например, в [77] приве-

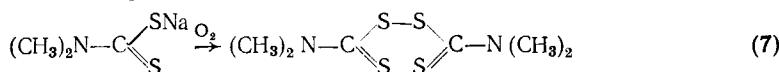
ден следующий ряд:



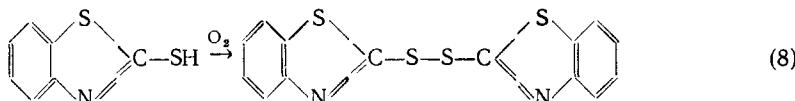
Дальнейший прогресс в этой области ожидается в трех направлениях. Во-первых, перспективы работы в области структурной модификации порфириновых лигандов с целью повышения каталитической активности их металлокомплексов. Во-вторых, актуальной проблемой является разработка методов активации гетерогенных катализаторов окисления меркаптанов. В этом отношении интересны патенты [81—85], в которых активация МФц, адсорбированных на активированном угле, достигается за счет модификации носителя с помощью тетраалкиламмониевых солей $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{X}^-$, содержащих объемистые органические радикалы R. Разработаны также методы иммобилизации комплексов $\text{H}_2\text{TФП}$, его производных [76] и МФц [90] на поверхности полимерных носителей. Установлена каталитическая активность модифицированных полимеров [76, 90] при окислении алкилтиолов. В-третьих, перспективным направлением в области сероочистки может быть замена водных растворов неводными. Так, при использовании в качестве растворителя диметилформамида окисление сероводорода удалось провести селективно до элементарной серы [88]. В водных растворах наиболее активным катализатором окисления меркаптанов и сероводорода служат комплексные соединения кобальта, а в среде органических растворителей более эффективны порфириновые комплексы железа. Для тетрасульфопроизводных фталоцианина установлен следующий ряд каталитической активности [88]: $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Cr}$.

В толуольных растворах $\text{Fe}(\text{Cl})\text{TФП}$ катализирует окисление алкилтиолов кислородом воздуха, причем значительное активирующее действие на катализатор оказывают добавки пиридина [89].

Сульфокислоты СоФц и их производные с заместителями в бензольных ядрах могут быть использованы при получении некоторых серусодержащих ускорителей вулканизации каучука. Показана [78, 80] каталитическая активность производных СоФц в реакции окисления N-диметилдитиокарбамата натрия:



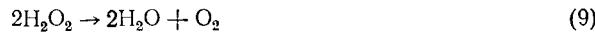
В [79] исследовано каталитическое окисление 2-меркаптобензотиазола:



Показано [78, 79], что среди дисульфокислот фталоцианина кобальта высокой каталитической активностью обладают тетраокси-, тетраамино- и тетранитропроизводные.

В заключение следует указать, что окисление сероводорода и меркаптанов кислородом воздуха можно провести в газовой фазе при температуре 470—620 К [86, 87]. Катализируют этот процесс металлокомплексы фталоцианина. При окислении сероводорода в зависимости от природы металла каталитическая активность полимерных фталоцианинов изменяется в ряду: $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Mn}$ [86]. В реакции окисления изопропилмеркаптана получен ряд активности мономерных комплексов: $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni}$ [87].

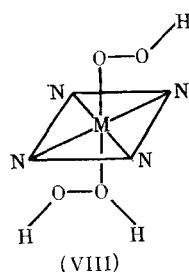
Значительное число работ [91—103] посвящено исследованию каталитической активности МР в реакции диспропорционирования перекиси водорода:



Эти исследования имеют важное значение для защиты растений и животных от H_2O_2 , образующейся в процессе их жизнедеятельности. В жи-

вых организмах разложение перекиси водорода происходит с помощью гемсодержащих ферментов — каталаз. Строение, свойства и механизм действия каталаз подробно обсуждаются в монографии [104]. Исследование каталазной активности МР проводится также в связи с разработкой кислородных элементов, в которых H_2O_2 образуется в качестве промежуточного продукта при катодном восстановлении молекулярного кислорода [11].

Каталазную активность МР проявляют и в гомогенных, и в гетерогенных условиях. Каталитическая активность определяется главным образом природой атома металла. Установлено [92], что в условиях гетерогенного катализа наибольшую активность проявляют комплексы H_2Fe с осмием, рутением и железом. Каталитическая активность МФЦ с другими металлами по крайней мере на два порядка ниже. В работе [100] исследован катализ реакции (9) металлокомплексами фталоцианина, нанесенными на углеродные носители. Показано, что каталитическая активность существенно зависит от природы углеродного носителя. В зависимости от природы центрального атома металла мономерных фталоцианинов, адсорбированных на углеродных носителях, активность снижается в ряду: $Os > Fe > Ru > Pt > Rh > Pd, Ir$, а для полимерных фталоцианинов в тех же условиях: $Fe > Os > Pt, Ru > Ir, Rh, Pd; Fe > > Co > Ni > Cu$ [100]. Существенно заметить, что при использовании индивидуальных гетерогенных фталоцианиновых катализаторов полимерные комплексы не имеют преимуществ по сравнению с мономерными [94, 105]. В то же время, полимеры металлофталоцианинов, адсорбированные на носителях, существенно более активны, чем мономеры [100]. Для развития представлений о механизме каталитического разложения перекиси водорода важное значение имеет тот факт, что активность как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов изменяется при образовании экстракомплексов металлофталоцианинов. Небольшие добавки таких экстрагандов, как пиридин, имидазол, трифенилфосфин, активируют катализаторы [11], очевидно, в результате образования пентакоординационных комплексов. Значительный избыток экстрагандов подавляет каталитическую активность [92], по-видимому, вследствие образования гексакоординационных экстракомплексов. Перечисленные факты не согласуются с механизмом каталитического разложения перекиси водорода, основанном на предположении об образовании гексакоординационных экстракомплексов металлопорфиринов (VIII) с двумя молекулами перекиси водорода [101, 103].

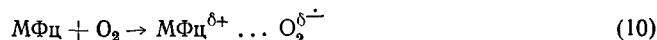


Металлопорфирины катализируют разложение органических гидроперекисей $ROOH$ [106—113]. Эта реакция представляет собой важное звено в процессе каталитического окисления углеводородов на МР и поэтому в той или иной мере рассматривается во всех работах, посвященных данному вопросу. В отличие от реакции диспропорционирования перекиси водорода, которая, по-видимому, происходит без образования свободных радикалов, разложение органических гидроперекисей протекает по радикальному механизму. Эффективными катализаторами разложения перекисей служат порфириновые и фталоцианиновые комплексы таких металлов как кобальт, железо, никель, марганец. При обсуждении механизма реакции авторы [108—111] предполагают, что

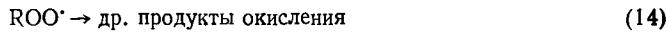
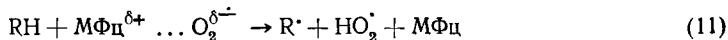
активным центром катализаторов служит центральный атом металла. В работах [106, 112], напротив, предполагают, что реакция разложения гидроперекисей может протекать на периферии молекулы МФц, например, путем образования водородной связи молекулы с одним из периферических атомов азота. Второй путь реакции представляется менее вероятным, так как известно, что комплексные соединения собственно порфиринов, не имеющие периферических атомов азота, обладают высокой каталитической активностью в рассматриваемой реакции. В работе [113] установлено, что органические гидроперекиси образуют достаточно стабильные экстракомплексы с СоТФП. Авторы [113] отмечают существенную роль экстракоординации в процессе разложения ROOH.

Значительные по объему исследования проводятся в области использования МР в качестве катализаторов окисления углеводородов кислородом воздуха. Исследована каталитическая активность МР и МФц в реакциях окисления кумола, этилбензола, пропилена, циклогексана, тетралина, индолов и других соединений. По данной теме опубликован обзор [114]. Окисление углеводородов протекает по цепному радикальному механизму и включает промежуточное образование гидроперекисей, которые служат автокатализаторами процесса окисления. Систематические исследования автокатализического окисления кумола и некоторых других углеводородов описаны в [115—120]. Установлено, что при температурах ниже 370 К на фталоцианиновых комплексах Cu, Ni, Mg, Sn основным продуктом окисления кумола является гидроперекись; ее выход в этих условиях превышает 90 %. На комплексных соединениях Fe и Co при обычных температурах и практически на всех исследованных МФц при высоких (420 К и выше) температурах гидроперекиси углеводородов каталитически разлагаются с образованием конечных продуктов окисления.

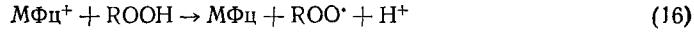
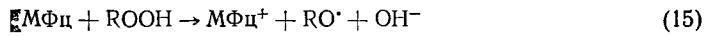
Каталитическое действие МФц объясняют [115—120] активацией молекулярного кислорода в результате реакции экстракоординации. Экстракоординация кислорода сопровождается переносом электронной и спиновой плотности с центрального атома металла катализатора на кислород:



Координированный кислород обладает радикальными свойствами и поэтому способен оторвать атом водорода от молекулы углеводорода.

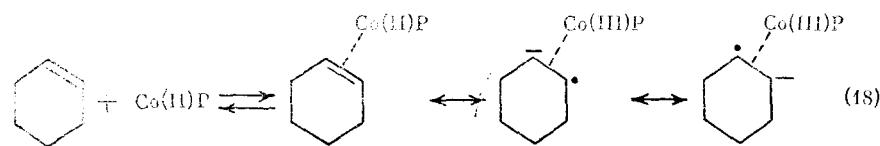


При высоких температурах окисление углеводородов идет автокатализически. Источником свободных радикалов служат продукты каталитического разложения гидроперекисей:



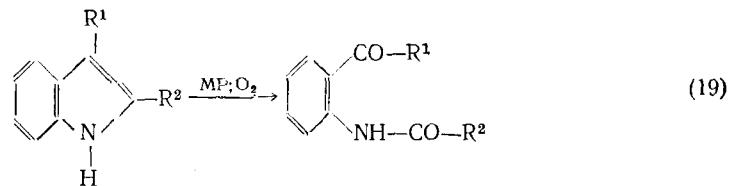
Далее окисление идет в соответствии с реакциями (12)–(14). Следует отметить, что на основании тщательного исследования кинетики реакции окисления кумола, содержащего минимальные количества гидроперекисей, авторы [134] пришли к выводу, что комплексы тетра-*тетр-бутилфталоцианина* с Cu, Zn, Ni, V и Mg при температурах 330—350 К катализируют реакцию окисления кумола путем разложения гидроперекиси кумола, а не активации кислорода. В работах [122, 124, 125] при исследовании каталитического окисления циклогексана и сквалена на комплексах протопорфирина и октаэтилпорфина с Fe(II), Co(II) и Co(III) также исключается активация кислорода. Авторы [122, 123,

125] предполагают, что катализитическое действие МР обусловлено активацией двойной связи путем переноса спиновой плотности с центрального атома металла на двойную связь экстракоординированного алкена, например:



В работе [136] отмечается, что хорошо известный факт увеличения селективности окисления алkenов в присутствии МФц при одновременном увеличении индукционного периода реакции достаточно однозначно указывает на то, что механизм катализитического действия состоит в катализе взаимодействия гидроперекисей или гидропероксидных радикалов с олефином.

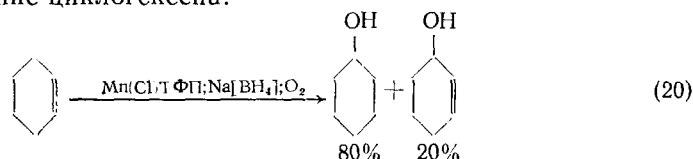
Вследствие радикального механизма реакции автоокисления углеводородов имеет низкую селективность. Например, при жидкофазном окислении пропилена на фталоцианиновых комплексах Mo, V, Sn, Ru (индивидуальных и адсорбированных на различных носителях) наряду с целевым продуктом — окисью пропилена — образуются ацетальдегид, изопропиловый спирт, ацетон, метилформиат и др. продукты [136]. Выход по окиси пропилена не превышает 45 %. При окислении циклогексена основными продуктами являются его окись, циклогексенол и циклогексенон. В отдельных случаях окисление протекает с достаточно высокой селективностью. Так, при окислении замещенных индолов на комплексах Co(II), Co(III) и Mn(III) с $H_2T\Phi P$ и дейтеропорфирином ($H_2D\Phi P$) с хорошим выходом образуются соответствующие кетоамиды [126, 127]:



В реакции окисления скатола установлен порядок каталитической активности: $CoD\Phi P > CoT\Phi P \gg CuT\Phi P \gg NiT\Phi P \approx 0$ [126].

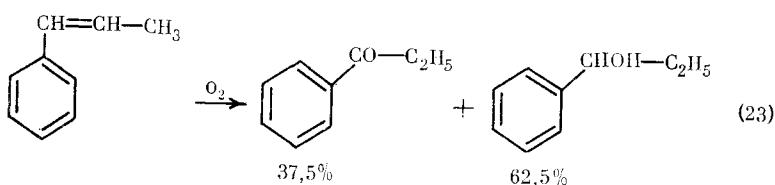
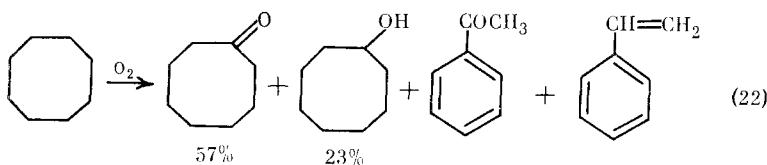
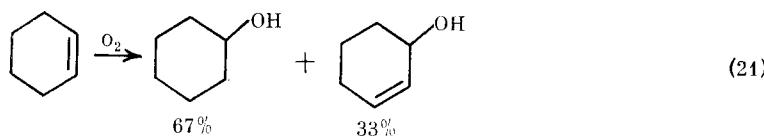
Практическое использование МР для окисления углеводородов усложняется быстрым отравлением катализаторов в результате необратимого окисления МР алкилпероксидными радикалами. В этом отношении интересны исследования [122, 124], в которых установлен факт существенной стабилизации порфириновых катализаторов при добавках примерно эквимолярных количеств (по отношению к МР) ацетилацетоната меди.

В последнее время обнаружена интересная реакция селективного окисления алkenов до спиртов при действии молекулярного кислорода, боргидрида и катализатора $Mn(Cl)T\Phi P$ [128, 130, 131, 133]. В [133] исследовано окисление циклогексена:



Механизм этой реакции отличается от обычного радикального автоокисления, так как она не имеет индукционного периода и не ингибируется 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом. Следует отметить, что процесс окисления протекает в очень мягких условиях: при комнатной температуре, нормальном давлении и намного быстрее, чем при радикальном автоокис-

лении. Авторы [133] пришли к выводу, что основным маршрутом реакции является образование окиси циклогексена, которая затем восстанавливается избытком боргидрида до циклогексанола. Исследование окисления алkenов в тройной системе $Mn(Cl)TFP-[Bu_4N]^+[BH_4]^- - O_2$ [130] дало следующие результаты:



Сделан вывод, что в этих условиях алкены селективно окисляются с образованием кетонов; последние восстанавливаются избыточным боргидридом до спиртов. Ениколопов и соавт. [128, 131], исследуя окисление алкенов различного строения под действием кислорода воздуха в присутствии $Mn(Cl)TFP$ и $NaBH_4$, установили, что скорость реакции возрастает по мере накопления алкильных заместителей у двойной связи. Окисление идет селективно по наиболее замещенному атому углерода. Данные, полученные при окислении стероидов, однозначно показывают, что промежуточными продуктами окисления не могут быть ни кетоны, ни эпоксиды. Авторы [128, 131] полагают, что промежуточным продуктом окисления является комплекс олефина, активированного кислорода и $Mn(II)TFP$. В зависимости от природы олефина комплекс может диспропорционировать до кетона либо при действии боргидрида восстанавливаться до спирта.

Металлокомплексы катализируют автокоисление спиртов и фенолов [98, 99, 135, 139–151], альдегидов и карбоновых кислот [99, 129, 137, 148, 149, 153–157]. Механизм реакции — цепной, радикальный. Продуктами окисления альдегидов являются надкислоты или карбоновые кислоты. Фенолы окисляются до соответствующих хинонов и других продуктов. Карбоновые кислоты подвергаются окислительному декарбоксированию. Обзор работ в данной области сделан в монографиях [11, 112].

Большой интерес для органиков-синтетиков представляет описанный в [145] способ получения ароматических альдегидов $RCHO$ из разнообразных соединений вида RCH_2X ($X=OH, OR, NH_2$ и др.). В качестве окислителя используют комплексы марганца (IV) с гематопорфирином (H_2GP) или H_2TFP , которые получают непосредственно в реакционной системе путем окисления комплексов $Mn(III)$ гипохлоритом натрия. Реакция может быть проведена в катализитическом варианте. С помощью $Mn(IV)P$ окислительное расщепление эфирной связи, например у метилбензилового эфира, заканчивается при комнатной температуре за одну минуту, причем окисление идет селективно до бензальдегида.

Разработан способ синтеза Mn -комплексов, мономолекулярно диспергированных в цеолитовых матрицах [151]. С помощью катализаторов такого типа на основе $CuMn$, $CoMn$, $NiMn$ можно осуществить очень интересную реакцию окисления окиси углерода кислородом воздуха. Сущест-

зенно, что окисление проходит очень быстро уже при 195 К [158]. Значение этого процесса для сохранения окружающей среды очевидно. Однако предложенные [158] катализаторы очень быстро отравляются, по-видимому, углекислым газом или карбонат-ионом.

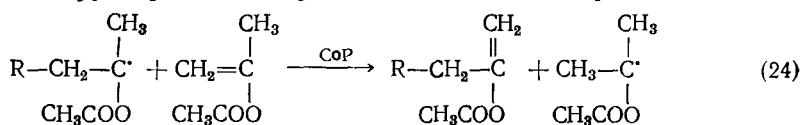
В [159] исследован катализ электрохимического окисления окиси углерода на металлокомплексах октаэтилпорфина ($\text{H}_2\text{OЭП}$), $\text{H}_2\text{TФП}$, $\text{H}_2\text{TБП}$ и $\text{H}_2\text{ФЦ}$. Установлено, что IgTФП и RhTФП активны в кислой и щелочной среде. Комплексы железа и кобальта проявляют значительную активность в щелочных растворах. Авторы [159] отмечают, что катализитическая активность комплексов железа растет в ряду: $\text{FeTБП} < < \text{FeOЭП} < \text{FeTФП}$.

Каталитическую активность МР проявляют не только в реакциях окисления, но также при восстановлении и фотовосстановлении органических соединений. Показана каталитическая активность CoTФП ($n\text{-SO}_3\text{H}$)₄ в реакции гидрирования ацетилена [160], а анион-радикалов МФЦ в реакции гидрирования алкенов [161—163]. Исследованы высокотемпературные (373—573 К) реакции гидрирования-дегидрирования спиртов и альдегидов в присутствии МФЦ [141].

В литературе имеется ряд работ, в которых изучены реакции каталитического окисления-восстановления азотсодержащих соединений. Наиболее интересным в этой области является сообщение [160] о каталитической активности $\text{CoTФП}(\text{SO}_3\text{H})_4$ в реакции восстановления молекулярного азота натрийборгидридом. Показана каталитическая активность МР в реакциях окисления гидразина и гидроксиламина кислородом воздуха [164, 165], в реакции восстановления окиси азота водородом [142, 166], при фотохимическом восстановлении нитросоединений [167]. В [168, 169] установлена каталитическая активность МФЦ в реакции электрохимического окисления гидразина. В зависимости от природы металла каталитическая активность растет в ряду: $\text{NiФЦ} \approx \text{CuФЦ} < < \text{CoФЦ} < \text{FeФЦ}$.

IV. КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Исследования [170—180] показали, что кобальт-порфирины — уникальные регуляторы степени полимеризации акрилатов. Установлено, что СоСР катализируют реакцию передачи цепи на мономер:

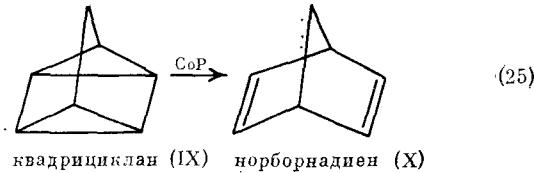


Регулирование степени полимеризации достигается простым изменением концентрации СоСР, введенного в исходный мономер. Об эффективности катализатора реакции передачи цепи на мономер можно судить по такому примеру [176]: при полимеризации метилметакрилата в блоке при 233 К и концентрации инициатора — азо-бис-изобутиронитрила $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л без добавок регулятора получен полимер со средней степенью полимеризации $4 \cdot 10^3$. В тех же условиях и при добавке в исходную смесь $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л СоСР средняя степень полимеризации уменьшилась до 8,1.

Каталитической активностью в реакции передачи цепи на мономер обладают только кобальтовые комплексы собственно порфиринов. Комплексы Ni, Cu, Zn, Cr, Mn, Pd, TiO, а также МФЦ ингибируют реакцию полимеризации метилметакрилата [177]. Природа боковых заместителей порфиринов малосущественна. Описанное явление наблюдается при полимеризации акрилатов и стирола. Для других мономеров каталитическая передача цепи на мономер с помощью МР не обнаружена. Установлено [180], что механизм передачи цепи на мономер включает перенос атома водорода от метильной группы растущей цепи на атом кобальта катализатора с последующей его передачей на мономер. Для практической реализации описанного способа регулирования степени полимери-

зации акрилатов в работе [178] синтезированы и исследованы катализаторы, привитые на гетерогенном носителе.

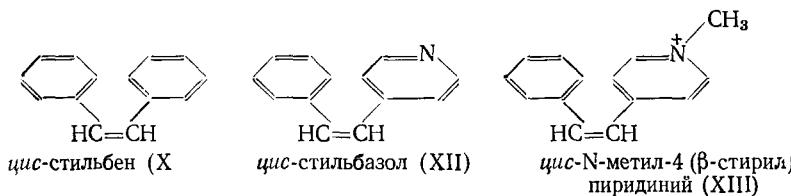
Некоторые МР обладают способностью катализировать темновую и фотохимическую изомеризацию непредельных соединений. Например, в работах [181—183] установлена катализитическая активность CoP в реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен:



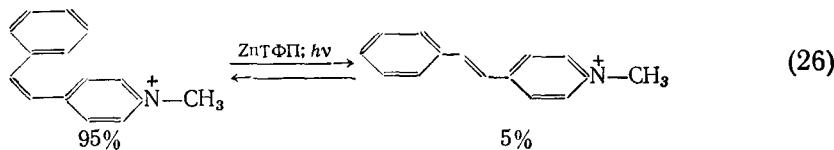
В соответствии с правилами Вудворда — Гоффмана эта реакция запрещена по симметрии и поэтому протекает с очень низкой скоростью. Комплексные соединения $\text{H}_2\text{T}\Phi\text{P}$ с $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{III})$ резко увеличивают скорость изомеризации, вероятно путем экстракоординации квадрициклоана. Каталитическая активность $\text{Co}(\text{III})\text{T}\Phi\text{P}$ на два порядка выше, чем $\text{Co}(\text{II})\text{T}\Phi\text{P}$. Скорость реакции сильно зависит от природы органического растворителя.

V. КАТАЛИЗ ФОТОХИМИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В работах [184—188] исследована сенсибилизированная металлопорфиринаами фотоизомеризация стильбена (XI), стильбазола (XII) N-метильного производного стильбазола (XIII) и др. соединений.



Показано, что в фотостационарных условиях N-метил-4-(β -стирил)пиридиниевая соль образует равновесную смесь *цис*-*транс*-изомеров, обогащенную *цис*-изомером:



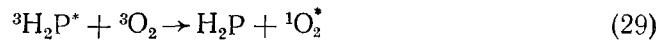
Следует подчеркнуть, что в отсутствии металлопорфиринов ($ZnT\Phi P$ или $Sn(Cl)T\Phi P$) без облучения светом *цикло*- и *транс*-изомеры N-метил-4(β -стирил)пиридиния вполне устойчивы. Авторы [188] пришли к выводу, что изомеризация происходит путем переноса электрона с фотовозбужденной молекулы МТФП на субстрат.

Фотоизомеризация стильбена, стильбазола и родственных соединений наблюдается в присутствии цинковых и магниевых [185, 187], а также платиновых и палладиевых [184] комплексов порфиринов. В фотостационарных условиях происходит накопление *транс*-изомеров соединений. Так, при изомеризации стильбена содержание *транс*-изомера может достигать 85%; стильбазол в фотостационарных условиях превращается в *транс*-изомер на 95—99%. Интересно, что в присутствии цинкового комплекса этиопорфирина ($Zn\text{ЭП}$) стильбен подвергается *цикло-транс*-изомеризации с квантовым выходом 0,01, тогда как аналогичная реакция стильбазола и его производных имеет квантовый выход до 6,6. Это означает, что поглощение молекулой $Zn\text{ЭП}$ одного кванта света приводит к превращению в среднем 6,6 *цикло*-молекул стильбазола в *транс*-

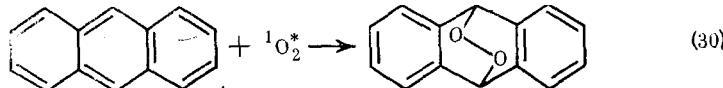
стильбазол. При обсуждении механизма реакции авторы [185] предполагают образование экстракомплекса стильтбазола с триплетно возбужденными МР.

Уникальные фотофизические и фотохимические свойства порфиринов нашли применение при разработке новых светочувствительных материалов для фазовой трехмерной голограмии.

Предложенные [189, 190] светочувствительные материалы представляют собой полимерную матрицу, в которой диспергированы замещенный антрацен и порфирин-сенсибилизатор, например мезопорфирин (H_2MP). Перед регистрацией голограммы полимерная матрица насыщается кислородом при давлении 80—140 атм. Затем производится запись голографического изображения обычным образом. При облучении светом порфирин переходит в возбужденное состояние, сначала в синглетное, затем в триплетное. Порфирин в возбужденном триплетном состоянии бимолекулярно взаимодействует с молекулярным кислородом и переводит его из основного триплетного состояния в возбужденное синглетное:

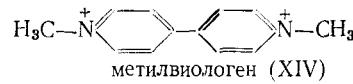


Синглетный кислород — агрессивный окислитель, который окисляет антрацен со скоростью, контролируемой скоростью диффузии:



Образующаяся эндоперекись отличается от исходного антрацена величиной показателя преломления. Таким образом, при записи голограммы в полимерной матрице образуются области с различной величиной показателя преломления. Затем изображение фиксируется. Для этого голограмма выдерживается в темноте при нормальном давлении до удаления кислорода, растворенного в матрице. При воспроизведении голографического изображения через голограмму пропускается видимый свет. Интерференционная картина, дающая эффект объемного изображения, возникает за счет различной величины сдвига фаз электромагнитных колебаний видимого света, проходящего через участки с различной величиной показателя преломления.

Одной из возможных областей практического применения порфиринов в будущем может быть катализ фотохимического разложения воды с целью утилизации солнечной энергии. Сравнительно недавно Шилов [191] показал, что в системе из этилендиаминтетраакетата, акридинового красителя, метилвиологена (MV^{2+}) (XIV) и коллоидного раствора платины при ее облучении светом происходит выделение водорода.

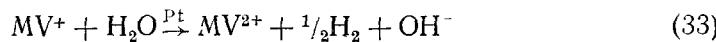


Акридиновые красители, использованные в первых работах для сенсибилизации фотохимического восстановления воды, могут утилизировать лишь ограниченную часть солнечных лучей. В этом отношении большой интерес представляют порфирины, спектры поглощения которых перекрывают значительную часть спектра солнечных лучей, достигающих поверхности Земли. Например, H_2TFP может поглотить 46% энергии солнечных лучей, $ZnTFP$ — 40%, $PdTFP$ — 25% [192]. Следует учитывать, что многие H_2P и МР обладают очень высокой фотохимической устойчивостью.

Исследования показали, что металлокомплексы фталоцианина и его производных — малоэффективные сенсибилизаторы фотохимического

разложения воды [193–195]. Это объясняется низким энергетическим уровнем триплетных возбужденных состояний МФц. Более перспективны комплексные соединения порфиринов, особенно тех, которые имеют положительно заряженные функциональные группы, например, комплексы тетра-(N-метилпиридил)порфина (MTMePyP^{4+}). Квантовый выход выделения водорода при восстановлении воды в системе $\text{ZnTMePyP}^{4+}/\text{ЭДТА}/\text{MV}^{2+}/\text{Pt}$ достигает 0,3 [196–200].

Последовательность реакций фотовосстановления воды можно представить следующим образом:



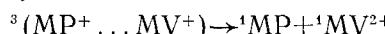
На первой стадии происходит фотовозбуждение металлопорфирина, который затем восстанавливает метилвиологен. При использовании в качестве сокатализатора коллоидной платины накопление в растворе восстановленной формы метилвиологена является достаточным условием для выделения водорода из воды. Без метилвиологена квантовый выход фотовосстановления воды на МР составляет 10^{-4} – 10^{-3} [198, 200, 201].

Метилвиологен – эффективный тушитель синглетных и триплетных состояний порфиринов. Однако следует учитывать, что MV^+ может рекомбинировать с окисленной формой сенсибилизатора:



Таким образом, выход водорода при восстановлении воды зависит от отношения скоростей конкурирующих реакций (33) и (35).

Скорость рекомбинации можно уменьшить, во-первых, если в качестве восстановителя в реакции (32) использовать сенсибилизатор в триплетном возбужденном состоянии. При этом реакция рекомбинации оказывается запрещенной по спину, так как обратный перенос электрона с MV^+ на MP^+ требует изменения спинового состояния системы:

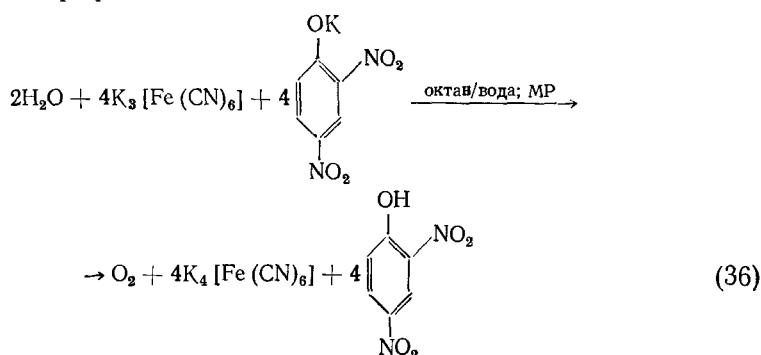


Во-вторых, для подавления процесса рекомбинации целесообразно использовать положительно заряженные сенсибилизаторы, например комплексные соединения тетра-(N-метилпиридил)порфина. В этом случае электростатическое отталкивание реагентов MTMePyP^{5+} и MV^+ препятствует их рекомбинации. Одновременно уменьшается скорость восстановления метилвиологена (реакция (32)). Однако опыт показывает, что введение положительно заряженных функциональных групп в молекулу порфиринового сенсибилизатора резко увеличивает выход водорода [196–200]. При использовании отрицательно заряженных сенсибилизаторов, например комплексов $\text{H}_2\text{TFP}(\text{SO}_3^-)_4$, квантовый выход фотогенерации водорода не превышает десятых долей процента [199]. В-третьих, для исключения реакции (35) и регенерации исходной формы сенсибилизатора используют так называемые жертвенные доноры (ЭДТА, цистеин, амины). Роль этих соединений состоит в восстановлении окисленного сенсибилизатора (реакция (34)). Окисленный донор, например ЭДТА⁺, не реагирует с MV^+ и необратимо расходуется при восстановлении воды. В работе [202] в качестве такого восстановителя предложено использовать гидрохинон, который в принципе может быть затем регенерирован в процессе фотохимического окисления воды до молекулярного кислорода.

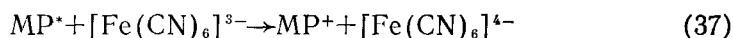
При исследовании порфириновых сенсибилизаторов фотовосстановления воды в основном использованы комплексные соединения цинка. Однако известно, что в данном процессе высокую активность проявляют также комплексы магния [202, 203], олова [204], рутения [205], безметалльный гематопорфирин [337]. Показано [202, 203, 206–209], что на-

ряду с водорастворимыми сенсибилизаторами при восстановлении воды можно использовать диспергированные в мицеллах комплексы нейтральных порфиринов. Опубликован обзор работ по фотодиссоциации воды, сенсибилизированной порфиринами [192].

Описанные системы в принципе могут быть использованы для получения водорода при непременном условии, что этот процесс удастся совместить с процессом фотохимического окисления воды, т. е. будет исключена реакция необратимого расходования жертвенного донора. В этом отношении интересны работы [213, 214], в которых показано, что в двухфазных системах типа вода — октан металлопорфирины, например хлорофилл, могут сенсибилизировать фотохимическое окисление воды до кислорода. Для проведения этой реакции необходимо присутствие окислителей (феррицианид калия и др.) и слабых акцепторов протонов, например 2,4-динитрофенолята калия:



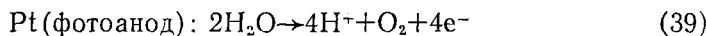
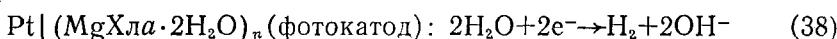
Окисление воды в этих системах включает фотовозбуждение МР с последующим его окислением слабым окислителем:



Рекомбинация продуктов реакции (37) не происходит, потому что реагенты находятся в разных фазах: МР — в октане, а восстановленная форма окислителя — в воде. Затем происходит окисление воды катион-радикалом металлопорфирина. Наряду с хлорофиллом в данной реакции достаточно высокой фотокаталитической активностью обладает комплекс железа с копропорфирином. Это весьма примечательный факт, так как FeP не имеют долгоживущих триплетных состояний.

Описанные выше фотокаталитические системы имеют два существенных недостатка. Во-первых, они сложны, во-вторых, реакции фотоокисления и фотовосстановления воды пока не могут быть совмещены в одном процессе. В этом отношении привлекателен сравнительно простой фотоэлектрохимический способ разложения воды на водород и кислород [216–221].

Авторы установили [216, 218–221], что при облучении красным светом электрохимической ячейки $\text{Pt} | (\text{MgXla} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n | \text{H}_2\text{O} | \text{Pt}$ через нее протекает фототок и происходит расщепление воды на водород и кислород. Реакцию электрофотодиссоциации воды можно описать следующим образом:



Фотоэлектрохимическое восстановление воды происходит, по-видимому, на димерах дигидрата хлорофилла *a* $[\text{MgXla} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_2$. Квантовый выход водорода при облучении описанной ячейки светом с длиной волны 735 нм составляет 0,88% [221]. В патенте [219] описана фотоэлектрохимическая установка на основе платинированного поликристаллического дигидрата хлорофилла *a*, нанесенного на платинированную металлическую подложку. Эта установка позволяет проводить фотодиссоциацию воды с квантовым выходом до 0,2. В работе [217] показано, что в каче-

стве фотоанода электрохимической ячейки можно применить поликристаллический дигидрат хлорофилла *a*. Однако активность таких анодов намного уступает платиновым.

Катализируемые H_2P и MP фотоэлектрохимические реакции окисления-восстановления широко исследуются с целью создания преобразователей световой энергии в электрическую [222–236]. Практически во всех фотоэлектрохимических ячейках типа Электрод| MP (или H_2P)|Электролит|Электрод пигментированный электрод служит фотокатодом. Генерация носителей зарядов в большинстве случаев происходит на границе раздела MP |Электролит, в некоторых случаях — на границе раздела Электрод| MP . Механизм возникновения фототока, как правило,

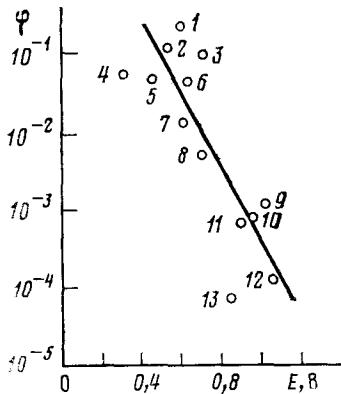


Рис. 2.

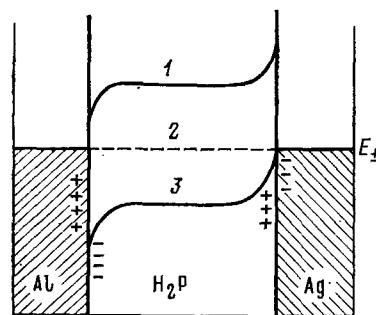


Рис. 3.

Рис. 2. Зависимость квантового выхода фототока ячеек (ϕ) $Al|MP|FeX \times (CN)_6^{3-}, [Fe(CN)_6]^{4-}|Pt$ от первого потенциала окисления порфиринов [236]: 1 — MgП, 2 — MgТФП, 3 — ZnП, 4 — ZnТФИБХ, 5 — CdТФП, 6 — CdТФП, 7 — ZnТФХ, 8 — ZnТФП, 9 — CdТФП, 10 — H₂ТФП, 11 — CuТФП, 12 — CoТФП, 13 — PtТФП (H_2TFIBX — тетрафенилизобактериохлорин, H_2TFX — тетрафенилхлорин)

Рис. 3. Схема энергетических уровней в ячейке $Al|H_2P|Ag$ [266]: 1 — уровень проводимости, 2 — уровень Ферми, 3 — валентный уровень

включает образование триплетного возбужденного состояния сенсибилизатора, миграцию триплетного экситонного состояния к поверхности раздела MP |Электролит, генерацию зарядов на этой поверхности в результате переноса электрона с фотовозбужденного сенсибилизатора на H^+ , O_2 или на специально введенный в электролит окислитель, и, наконец, миграцию зарядов к токосъемникам. В соответствии с этим механизмом фототок, протекающий через фотоэлектрохимические ячейки, резко возрастает при введении в электролит таких окислителей, как метилвиологен [224, 233], феррицианид калия [222] и др. Значительное увеличение квантового выхода фототока наблюдается при уменьшении толщины слоя пигмента примерно до 3 нм [222, 223, 233]. Илатовский [223] указывает, что при большой толщине слоя порфиринового сенсибилизатора экситонные состояния, образующиеся в глубине пленки, не могут достичь поверхности раздела фаз MP |Электролит. Кроме того, с увеличением толщины пигментной пленки возрастает ее омическое сопротивление и возрастает вероятность рекомбинации носителей зарядов.

Квантовый выход фототока существенно зависит от природы порфиринового сенсибилизатора и, в первую очередь, от его восстановительных свойств. В [236] исследованы фотоэлектрохимические свойства тридцати порфиринов и металлопорфиринов с помощью ячейки $Al|Порфирин|[Fe(CN)_6]^{3-}, [Fe(CN)_6]^{4-}|Pt$ и установлено (рис. 2), что квантовый выход фототока растет при уменьшении потенциала окисления порфиринового сенсибилизатора. Наиболее активные сенсибилизаторы $MgП$, $ZnТФП$, $ZnП$ обеспечивают квантовый выход фототока до 0,2. Вы-

сокую электрохимическую активность проявляют некоторые МФц, на основе которых разработаны [222, 223] тонкопленочные преобразователи световой энергии, обеспечивающие квантовый выход фототока до 0,15 и энергетический к. п. д. до 2%. Показана также фотоэлектрохимическая активность комплексных соединений тетра-(N-метилпиридил)порфина [225], тетра-(N-стеарилпиридил)порфина [226, 227], хлорофилла [216–221, 232] и других порфиринов [236].

VI. ПОЛУПРОВОДНИКИ И ФОТОПОЛУПРОВОДНИКИ

Порфирины обладают полупроводниковыми свойствами. Их электрические и фотоэлектрические свойства интенсивно исследуются [222–224, 236, 240–292]. Известно, что порфирины обладают собственной дырочной проводимостью [212, 225, 256, 279, 283]. Сэндвичевые ячейки с двумя различными электродами, например $\text{Al}|\text{H}_2\text{P}(\text{MP})|\text{Ag}$, имеют вольт-амперные характеристики, типичные для барьерных диодов. Запорный слой в ячейках образуется вследствие перетекания электронов с алюминиевого или другого электрода с низкой величиной работы выхода электрона на порфирины. В результате образуется зона, обедненная носителями зарядов. Ее размеры составляют в зависимости от природы H_2P 1,5–3 нм. На границе раздела $\text{H}_2\text{P}|\text{Ag}$ электроны переходят из порфириновой пленки на электрод (рис. 3). Соответствующий изгиб валентного уровня и уровня проводимости обеспечивает миграцию фотогенерированных в порфириновой пленке носителей зарядов к электродам: положительных — к серебряному и отрицательных — к алюминиевому.

Порфирины имеют молекулярную кристаллическую решетку и невысокую энергию межмолекулярного взаимодействия. Поглощение света ведет к их внутримолекулярному возбуждению. При этом не происходит заселения высоколежащей зоны проводимости. Генерация носителей зарядов достигается при взаимодействии возбужденных молекул H_2P с акцепторными центрами, в качестве которых могут выступать молекулы кислорода [222, 223, 243, 283], иода [283] или других легирующих добавок. В сэндвичевых ячейках $\text{Al}|\text{H}_2\text{P}|\text{M}$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Pt}$ и т. д.) генерация зарядов происходит на акцепторных ловушках поверхности раздела $\text{Al}|\text{H}_2\text{P}$, точнее $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{H}_2\text{P}$ [225, 256, 285]. В соответствии с дырочным характером проводимости H_2P и MP эффективность работы фотоэлементов непосредственно связана со способностью порфиринов превращаться в катион-радикалы. Действительно, квантовый выход фототока растет с уменьшением потенциала окисления порфиринов [225–283].

Очевидный путь увеличения концентрации носителей зарядов в полупроводниках — введение легирующих примесей — имеет ограниченное применение в случае H_2P и MP. Если количество примеси превышает определенный уровень ($\sim 1\%$), качество пигментных пленок и соответственно качество работы фотоэлементов резко ухудшается. Возможный путь решения этой проблемы состоит в использовании MP с высокозарядными катионами, которые в качестве экстрагигандов имеют потенциальные донорные или акцепторные группы. Например, установлено [241], что $\text{Al}(\text{Cl})\text{Фц}$ и $\text{In}(\text{Cl})\text{Фц}$ по сравнению с $\text{Mg}\text{Фц}$ и $\text{Cu}\text{Фц}$ имеют удельную электропроводность выше на 3–5 порядков, а фоточувствительность — на 2 порядка.

Удельная электропроводность H_2P и MP лежит обычно в пределах от 10^{-15} до 10^{-3} См/м. В связи с этим большой интерес представляют работы [288–292], в которых показано, что при наложении высокого давления (в. д.) и в условиях действия деформации сдвига (д. с.) удельная электропроводность некоторых H_2P возрастает на 5–6 порядков. Например, у $\text{H}_2\text{TФП}$ под действием давления 2–4 ГПа и д. с. удельная электропроводность возрастает от 10^{-5} до 10 – 100 См/м, а энергия активации электропроводности уменьшается в десять раз [288]. Эффект возрастания электропроводности при совместном действии в. д. и д. с. зависит от природы боковых заместителей порфиринов [289], от природы центрального атома металла [289, 290], от размеров и строения со-

пряженной системы π -связей полимерных фталоцианинов [292]. Увеличение электропроводности при наложении и в. д., и д. с. авторы [288–292] объясняют снижением потенциального барьера межмолекулярного перескока носителей зарядов в результате пространственного сближения соседних молекул в кристаллах порфиринов и увеличением межмолекулярного перекрывания их π -орбиталей.

Металлокомплексы фталоцианина и октаметилтетрабензопорфина (МОМТБП) были использованы в работах [268–274, 293] для синтеза нового типа органических металлов. По сравнению с исходными МР органические металлы, полученные на их основе, имеют удельную электропроводность выше на 11–13 порядков. Увеличение электропроводности достигается обработкой кристаллических МР парами или растворами иода. Иод выполняет роль окислителя и превращается в анионы I_3^- , которые в виде цепочек располагаются в узких длинных каналах кристаллической решетки, образованных стопками параллельно уложенных молекул МР. Принципиальной особенностью таких кристаллов является дробная величина положительного заряда, приходящегося на отдельную молекулу МР. В результате в стопке имеет место чередование нейтральных и положительно заряженных частиц МР. Возможны также структуры с чередованием моно- и дикатионов порфиринов. Интересно, что электрические свойства кристаллов $MP_n^{m+}(I_3^-)_m$ очень мало зависят от величины дробного положительного заряда, приходящегося в среднем на одну частицу МР. Органические металлы на основе МФЦ имеют металлический характер электропроводности, т. е. с увеличением температуры их электропроводность уменьшается. Температурная зависимость электропроводности частично окисленного NiОМТБП имеет вид кривой с максимумом при 260–330 К (рис. 4). В заключение следует отметить, что материалы, обладающие высокой электропроводностью, по-видимому, могут быть получены не только на основе частично окисленных, но и на основе частично восстановленных МР [294].

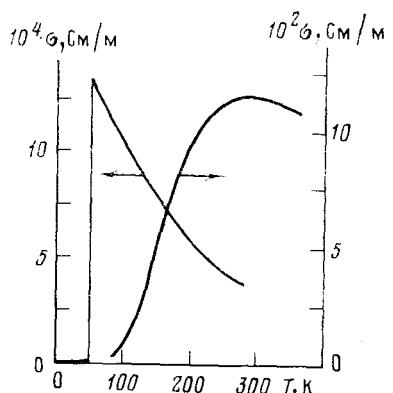


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности органических металлов на основе 1 — NiОМТБП(I_3^-)_{0,35} [272], 2 — NiФЦ(I_3^-)_{0,33} [273]

VII. ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Отщепляя или присоединяя один или несколько электронов H_2P и МР легко образуют ион-радикальные формы [295]. Ион-радикалы порфиринов отличаются высокой стабильностью. Они могут быть генерированы химическими или электрохимическими методами. Существенно, что разные ион-радикальные формы имеют разные спектральные характеристики. С практической точки зрения особый интерес представляет электрохимический способ генерации ион-радикалов порфиринов, нанесенных на оптически прозрачные электроды, например из SnO_2 или In_2O_3 . Цвет таких электродов определяется величиной приложенного электрического потенциала, и это может быть использовано в разнообразных электрохромных устройствах. Электрохромными свойствами обладают фталоцианиновые комплексы Co, Mo, Fe, Mn, Zn, РЗЭ [296–299].

По сравнению с жидкими кристаллами, которые широко используются в качестве электрохромных материалов, МР обладают тем преимуществом, что они могут многократно изменять свою окраску в зависимости от знака и величины поляризующего напряжения. Особенно интересны в этом отношении дифталоцианины редкоземельных элементов. Например, дифталоцианин лютения по мере изменения электрического

потенциала меняет цвет пять раз [299], он может иметь красную, зеленую, голубую и фиолетовую окраску. Электрохромные материалы на основе МР имеют большой ресурс работы. Они допускают не менее ста тысяч циклов переокрашивания [298].

VIII. ПИГМЕНТЫ, КРАСИТЕЛИ, ПИЩЕВЫЕ КРАСИТЕЛИ

В промышленно развитых странах МФц производятся в качестве пигментов и красителей десятками тысяч тонн ежегодно [268]. Интерес к этим красителям обусловлен их высокой светостойкостью, химической и миграционной устойчивостью, чистотой тонов. Фталоцианиновым пигментам и красителям посвящены сотни публикаций, в основном патенты и авторские свидетельства. Собственно порфирины также могут быть использованы как технические красители. Они обладают всеми достоинствами фталоцианиновых красителей и имеют более широкую цветовую гамму. Однако практическое использование порфириновых пигментов и красителей возможно только при условии резкого снижения их стоимости.

Некоторые доступные порфирины нашли применение в качестве пищевых красителей [300, 301]. Так, хлорофиллы (a+b), их медные аналоги, а также медные комплексы феофорбига (a+b) разрешено использовать для окраски продуктов питания практически во всех крупных зарубежных странах. Еще в 1926 г. в США для окраски пищевых продуктов было переработано около 20 т хлорофилла [301].

В работе [300] для придания красной окраски колбасным изделиям предложено использовать кобальтовый комплекс динатриевой соли гематопорфирина. Сейчас для этих целей применяют нитрат натрия. Добавка $(3-5) \cdot 10^{-3}$ мас.% кобальтового комплекса позволяет значительно снизить количество вводимого в колбасный фарш нитрита и исключает появление остаточного нитрита и нитрозаминов.

IX. ОБОГАЩЕНИЕ РАДИОИЗОТОПОВ

Фталоцианины находят применение для синтеза и обогащения радиоизотопов по методу Сциларда — Чалмерса [302—315]. Метод состоит в бомбардировке образцов МФц тепловыми нейтронами. Образование изотопов с более высокими массовыми числами происходит в результате захвата нейтронов ядрами координированных металлов. Ядерная реакция заканчивается испусканием γ -кванта. При этом вследствие отдачи происходит разрушение МФц, и освободившийся изотоп образует новое химическое соединение. Для успешной реализации метода Сциларда — Чалмерса исходные координационные соединения должны обладать высокой химической, термической и радиационной устойчивостью. Металлопорфирины этим требованиям удовлетворяют. Комплексные соединения фталоцианина были использованы для получения изотопов Си, Zn [99], Со [303, 306], Ro [305], р. з. э. [315]. Выходы радиоизотопов, полученных по методу Сциларда — Чалмерса с использованием МФц, как правило, высоки. Например, выходы тринадцати изотопов р. з. э. оказались в пределах от 60 до 90% [315]. Значения фактора обогащения составляют 10^2-10^3 [99, 315].

X. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Порфирины нашли применение в качестве аналитических реагентов при количественном анализе следовых количеств ряда металлов (табл. 2). В основном применяются спектрофотометрические методы анализа, основанные на использовании высокоинтенсивных полос поглощения в электронных спектрах поглощения порфиринов и металлопорфиринов. Реакции образования МР имеют высокую чувствитель-

Таблица 2

Порфирины — аналитические реагенты

Определяемый элемент	Аналитический реагент	Метод анализа	<i>c</i> , моль/л	Ссылки
Cu(II)	$H_2T\Phi\pi (SO_3H)_3$	СПФМ	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	[317, 318, 342]
	$H_2T\Phi\pi (SO_3H)_4$	Ф	$10^{-7} - 10^{-6}$	[349]
	»	Э		[326]
	$H_2T\Phi\pi$	СПФМ	$7 \cdot 10^{-8} - 2,5 \cdot 10^{-6}$	[323]
	$MT\Phi\pi (COOH)_4$	СПФМ	$10^{-7} - 10^{-6}$	[328]
	$MT\Phi\pi (SO_3H)_4$ (<i>M</i> =Cd, Hg, Pb*)			
	$H_2O\Theta\pi$	Э	$5 \cdot 10^{-5}$	[341]
	H_2T (3-MePy) П	СПФМ	$10^{-7} - 10^{-6}$	[336, 347]
	H_2T (4-MePy) П	СПФМ	$10^{-7} - 10^{-6}$	[318, 321, 324]
	H_2T (4-MePy) П	СПФМ-КИОС	$10^{-8} - 10^{-7}$	[335, 344]
	»	ПР-СПФМ	10^{-7}	[327]
	»	Э	10^{-7}	[326, 346]
	PbT (4-MePy) П	ТЛС	10^{-6}	[346]
	Гемоглобин	П		[343]
Zn(II)	$H_2T\Phi\pi$	СПФМ	$6 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$	[316]
	H_2T (3-MePy) П	СПФМ	$1,3 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6}$	[332]
	$H_2T\Phi\pi (4-NMe_3)_4$	П		[339]
Cd(II)	$H_2T\Phi\pi (SO_3H)_4$	СПФМ	$10^{-7} - 10^{-6}$	[325]
	$H_2T\Phi\pi (COOH)_4$			
	H_2T (3-MePy) П,	СПФМ и	10^{-6}	[330]
	H_2T (4-MePy) П	ПР-СПФМ	10^{-7}	[345]
Hg(II)	$H_2T\Phi\pi (SO_3H)_4$	К	$10^{-9} - 10^{-8}$	[334]
Mn(II)	$CdT\Phi\pi (COOH)_4$	СПФМ	$5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$	[334]
Mg(II)	H_2T (4-MePy) П	Ф	10^{-6}	[320]
Ce(IV)	$Ca\Phi\pi (SO_3H)_4$	СПФМ	$7 \cdot 10^{-7} - 3,2 \cdot 10^{-6}$	[340]
	$H_2\Phi\pi (SO_3H)_4$	СПФМ	$7 \cdot 10^{-7} - 1,3 \cdot 10^{-5}$	
	$Ni\Phi\pi (SO_3H)_4$	СПФМ	$7 \cdot 10^{-7} - 1,3 \cdot 10^{-5}$	
As(III)	$H_2\Phi\pi (SO_3H)_4$	СПФМ — КОСВ	$2,7 \cdot 10^{-6} - 2,7 \cdot 10^{-5}$	[340]
	$Ni\Phi\pi (SO_3H)_4$			
	$Ca\Phi\pi (SO_3H)_4$			

Обозначения. СПФМ — спектрофотометрия, СПФМ-КИОС — спектрофотометрия с предварительным концентрированием на ионообменных смолах, ПР-СПФМ — аналоговая производная спектрофотометрия, ТЛС — импульсная лазерная термоловиновая спектрофотометрия, СПФМ — КОСВ — косвенное спектрофотометрическое определение с Ce(IV); Ф — флуориметрия, П — полярография, Э — экстракционно-фотометрический метод, К — катализитический; *c* — концентрация определяемого элемента.

* Указанные металлопорфирины могут быть использованы также для определения Zn, Co, Mn.

ность, что позволяет определять Cu, Zn, Cd и другие металлы при концентрациях $10^{-7} - 10^{-6}$ моль/л с ошибкой 0,5—2 %. Предварительное концентрирование солей на ионообменных смолах типа «Хелекс» или «Дауэкс» позволяет увеличить чувствительность реакции на два порядка.

Разработаны селективные высокочувствительные методы катализитического определения Cd и Hg, позволяющие определять эти металлы при концентрациях 10^{-9} моль/л. Методы [334, 345] основаны на катализитическом ускорении реакции координации H_2P с солями Mn(II) в присутствии Cd(II) или Hg(II). Порфириновые аналитические реагенты были использованы для определения Cu и Zn в водопроводной воде, высокочистых химических реактивах, волосах и т. д.

XI. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Интенсивно исследуются МР и МФц в качестве переносчиков молекулярного кислорода. Показана способность порфириновых комплексов Co, Fe, Mn, Ti и Mo в определенных условиях обратимо фиксировать кислород. В основном исследования носят теоретический характер, хотя в последние годы появились патенты на эту тему.

Порфирины используются для терапии и ранней диагностики рака. Здесь используется способность H_2P селективно накапливаться в раковых клетках. При облучении ультрафиолетовым светом пораженные участки обнаруживают красную флуоресценцию.

Порфирины проявляют радиопротекторные и радиосенсибилизирующие свойства, в зависимости от концентрации в биологических объектах они могут усиливать радиационное поражение живого организма и могут оказывать обратное действие. Разработаны методы локального разрушения раковых клеток, основанные на радиосенсибилизирующем действии H_2P и на их способности селективно накапливаться в раковых опухолях.

Среди других областей применения можно также указать такие, как определение качества мясных продуктов, применение в роли ингибиторов горения пластика, в качестве антитатиков и даже дезодорантов и стимуляторов роста волос.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jasinski R. Nature, 1964, v. 201, № 4954, p. 1212.
2. Jasinski R. J. Electrochem. Soc., 1965, v. 112, № 5, p. 526.
3. Jasinski R. Пат. США 3410727 (1968); РЖХим. 1970, 9Л232.
4. Jahnke H. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1968, B. 72, № 8, S. 1053.
5. Jahnke H., Schönborn M. J. Int. Etude Piles Combust., C. R. 1969, Brussels: Press. Acad. Europ., p. 60.
6. Jahnke H., Schönborn M., Zimmermann G. Bosch Techn. Ber., 1973, B. 4, № 2, S. 98.
7. Jahnke H. Пат. ФРГ 1671711 (1976); РЖХим, 1977, 14Л187.
8. Röber H., Jahnke H., Steiner W. Пат. ФРГ 1571996 (1976); РЖХим, 1977, 14Л189.
9. Jahnke H., Schönborn M., Zimmermann G. Top. Curr. Chem., Berlin, 1976, v. 61, p. 133.
10. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1498.
11. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Катализ и электрокатализ металлопорфирина. М.: Наука, 1982, 168 с.
12. Andro P., Bernard C., Savy M. Compt. rend. C, 1971, t. 272, № 4, p. 366.
13. Bernard C., Legras C., Magner G., Savy M. Ibid., 1973, t. 277, № 18, p. 829.
14. Savy M., Andro P., Bernard C., Magner G. Electrochim. Acta, 1973, v. 18, № 2, p. 191.
15. Savy M., Andro P., Bernard C. Ibid., 1974, v. 19, № 7, p. 403.
16. Savy M., Bernard C., Magner G. Ibid., 1975, v. 20, № 5, p. 383.
17. Savy M., Meyer G. Compt. rend., C, 1976, t. 282, № 16, p. 707.
18. Appleby A. J., Fleisch J., Savy M. J. Catal., 1976, v. 44, № 2, p. 281.
19. Appleby A. J., Savy M. US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 1976, № 455, p. 241.
20. Meyer G., Savy M. Electrochim. Acta, 1977, v. 22, № 2, p. 213.
21. Appleby A. J., Savy M. Ibid., 1977, v. 22, № 11, p. 1315.
22. Marote S., Savy M., Verbist J. J. Inorg. Chem., 1979, v. 18, № 9, p. 2560.
23. Alt H., Binder H., Lindner W., Sandstede G. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1971, B. 75, № 10, S. 1140.
24. Alt H., Binder H., Lindner W., Sandstede G. J. Electroanal. Chem., 1971, v. 31, № 1, p. 19.
25. Alt H., Binder H., Sandstede G. J. Catal., 1973, v. 28, № 1, p. 8.
26. Behret H., Clauberg W., Sandstede G. J. Electroanal. Chem., 1976, v. 74, № 3, p. 393.
27. Behret H., Clauberg W., Sandstede G. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1976, B. 80, № 12, S. 1228.
28. Behret H., Clauberg W., Sandstede G. Ibid., 1977, B. 81, № 1, S. 54.
29. Behret H., Binder H., Clauberg W., Sandstede G. Electrochim. Acta, 1978, v. 23, № 10, p. 1023.
30. Behret H., Clauberg W., Sandstede G. Z. phys. Chem., 1978, B. 113, № 1, S. 97.
31. Behret H., Clauberg W., Sandstede G. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1979, B. 83, № 2, S. 139.
32. Behret H., Sandstede G., Sherer G. G. Ibid., 1980, B. 84, № 10, S. 1030.
33. Behret H., Binder H., Sandstede G., Sherer G. G. J. Electroanal. Chem., 1981, v. 117, № 1, p. 29.

34. Kozawa A., Zilionis V. E., Brodd R. I. J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, № 10, p. 1705.
35. Brodd R. I., Leger V. Z., Scarr R. F., Kozawa A. U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand., Publ., 1976, № 455, p. 253.
36. Wilkiewicz Z., Dabrowski R., Waclawek W. Pr. Nauk. Inst. Chem. Organ. Fiz., 1974, № 7, p. 320.
37. Побединский С. Н., Базанов М. И., Трофименко А. А., Александрова А. А., Белоногов К. Н., Альянов М. И. В сб.: Вопросы кинетики и катализа, вып. 2. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1974, с. 108.
38. Побединский С. Н., Трофименко А. А., Александрова А. А., Белоногов К. Н., Альянов М. И., Базанов М. И. Там же, 1974, с. 105.
39. Побединский С. Н., Трофименко А. А., Ерин В. А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1978, т. 21, № 12, с. 1760.
40. Трофименко А. А., Побединский С. Н., Туманов А. В., Белоногов К. Н., Дорохович А. М. В сб.: Вопросы кинетики и катализа, вып. 3. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1976, с. 56.
41. Побединский С. Н., Базанов М. И., Александрова А. А., Трофименко А. А., Ерин В. А., Никонов В. А. Там же, 1976, с. 92.
42. Трофименко А. А., Побединский С. Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1979, т. 22, № 2, с. 159.
43. Базанов М. И., Побединский С. Н., Снегирева Ф. П. Там же, 1981, № 24, № 11, с. 1385.
44. Veen V. J. A. R., Visser C. Electrochim. Acta, 1979, v. 24, № 9, pt. 921.
45. Veen V. J. A. R., Baar V. J. F., Krosse C. J., Coolegem J. G. F., Wit N. D., Colijn H. A. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1981, B. 85, № 8, S. 693.
46. Veen V. J. A. R., Baar V. J. F., Kroese C. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 1981, v. 77, № 11, p. 2827.
47. Baar V. J. F., Veen V. J. A. R., Dewit N. Electrochim. Acta, 1982, v. 27, № 1, p. 57.
48. Joyner R. W., Veen V. J. A. R., Sachtler W. M. H. J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 1982, v. 78, № 4, p. 1021.
49. Veen V. J. A. R., Colijn H. A. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1981, B. 85, № 8, S. 700.
50. Shigehara K., Anson F. C. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, № 14, p. 2776.
51. Drazic D. M., Ledinski Z. V., Zecevic S. K., Atanackovic M. Z. Глас. хем. друштв. Београд, 1982, т. 47, № 9, с. 503.
52. Bettelheim A., Parash R., Ozer D. J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, № 10, p. 2247.
53. Blomquist J., Helgeson U., Moberg L. C. Electrochim. Acta, 1982, v. 27, № 10, p. 1445.
54. Okabayashi K., Ikeda O., Tamara M. Chem. Letters, 1982, № 10, p. 1659.
55. Drazic D. M., Grozdic T. Глас. хем. друштв. Београд, 1981, т. 46, № 10, с. 605.
56. Durand R. R. Ir., Anson F. C. J. Electroanal. Chem., 1982, v. 134, № 2, p. 273.
57. Molla J., Gupta S. L., Yeager E. J. Electrochim. Soc., 1982, v. 129, № 8, p. 316.
58. Kobayashi N., Fujihira M., Osa T., Dong S. Chem. Letters., 1982, № 4, p. 575.
59. Manassen J. Catal. Rev., 1974, v. 9, № 2, p. 223.
60. Багоцкий В. С., Тарасевич М. Р., Бочин В. П., Опарин Л. В., Штейнберг Г. В., Урисон Н. А., Розанцев А. В., Шедрина М. В. В сб.: Вопросы атомной науки и техники. Сер. атомно-водородная энергетика и технология, вып. 1(5), М.: Изд. ИАЭ, 1979, с. 132.
61. Маркесин А. В., Звездина В. В., Савченко С. К., Бочин В. П., Горбачев А. К., Березин Б. Д., Голубчиков О. А. В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии и применению порфиринов, Ереван, 1984, с. 141.
62. Опарин Л. В., Бочин В. П., Березин Б. Д., Голубчиков О. А., Шедрина М. В. В сб.: Вопросы атомной науки и техники. Сер. атомно-водородная энергетика и технология, вып. 2(9), М.: Изд. ИАЭ, 1981, с. 6.
63. Березин Б. Д., Бочин В. П., Опарин Л. В., Шедрина М. В., Маркесин А. В., Александрова Н. М., Голубчиков О. А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981, т. 24, № 4, с. 449.
64. Андрющенко Ф. К., Бочин В. П., Горбачев А. К., Звездина В. В., Луговой С. П., Маркесин А. В., Никифоров В. К., Березин Б. Д., Голубчиков О. А., Йщенко Л. И. В сб.: Вопросы атомной науки и техники. Сер. атомно-водородная энергетика и технология, вып. 1(14), М.: Изд. ИАЭ, 1983, с. 62.
65. Радюшкина К. А., Тарасевич М. Р., Ахундов Э. А. Электрохимия, 1979, т. 15, № 12, с. 1884.
66. Brezina M., Khalil W., Koryta J., Musilova M. J. Electroanal. Chem., 1977, v. 77, № 2, p. 237.
67. Hiratsuka K., Tarahashi K., Sasaki H., Toshima S. Chem. Letters, 1977, № 11, p. 1137.
68. Kapusta S., Harcherman N. J. Electrochim. Soc., 1984, v. 131, № 7, p. 1511.
69. Collman J. P., Maroco M., Elliott C. M., L'Her M. J. Electroanal. Chem., 1981, v. 124, № 1/2, p. 113.
70. Elliott C. M., Marrese C. A. Ibid., 1981, v. 119, № 2, p. 395.
71. Rocklim R. D., Murray R. W. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, № 14, p. 2104.
72. Gleim W., Urban P. Пат. США 2966453 (1960); РЖХим., 1961, 23M146.
73. Кундо Н. Н., Кейер Н. П. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 1, с. 91.
74. Симонов А. Д., Кейер Н. П., Кундо Н. Н., Мамаева Е. К. Там же, 1973, т. 14, № 4, с. 988.

75. Симонов А. Д., Кундо Н. Н., Мамаева Е. К., Акимова Л. А. Журн. прикл. химии, 1977, т. 50, № 2, с. 307.
76. Rollmann L. D. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 8, p. 2132.
77. Бородкин В. Ф., Майзлиш В. Е., Фомин В. А., Мазгаров А. М. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1979, т. 22, № 4, с. 413.
78. Афанасьева Т. А., Титова Г. Ф., Бородкин В. Ф. Там же, 1979, т. 22, № 1, с. 37; 1982, т. 25, № 6, с. 706.
79. Лазовенко А. Н., Игнатов В. А., Майзлиш В. Е., Бородкин В. Ф. Там же, 1981, т. 24, № 6, с. 685.
80. Титова Г. Ф., Афанасьева Т. А., Бородкин В. Ф. В сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1976, с. 47.
81. Frame R. R. Пат. США 4206079 (1980); РЖХим., 1981, 1П173.
82. Frame R. R. Пат. США 4290913 (1981); РЖХим., 1982, 14П258.
83. Carlson D. H. J. Пат. США 4206043 (1980); РЖХим., 1981, 1П174.
84. Carlson D. H. J. Пат. США 4290916 (1981); РЖХим., 1982, 14П256.
85. Carlson D. H. J. Пат. США 4290917 (1981); РЖХим., 1982, 14П257.
86. Takamiya N., Yamaguti T., Iwatsuki T., Murai S. J. Chem. Soc. Japan. Chem. Ind. Chem., 1977, № 12, p. 1775.
87. Joswig H.-J., Schmidt H. H., Steinbach F., Stritzel R. In: Proc. VI Int. Congr. Catal., v. 1, L., 1976, p. 583.
88. Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф., Фахриев А. М., Фомин В. А., Обухович О. А., Альянов М. И., Смирнов Р. П. В кн.: III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тез. докл. Самарканд, 1982, с. 43.
89. Wayland B. B., Swartz J. C. Inorg. Chem. Acta, 1977, v. 23, № 2, p. 221.
90. Maas T. A., M. M., Kuijter M., Zwart J. Chem. Commun., 1976, № 3, p. 86.
91. Dolansky V. J., Wagnerova D. M., Veprek-Siska I. Collect. Czech. Chem. Commun., 1976, v. 41, № 8, p. 2326.
92. Березин Б. Д., Лоцкова А. В. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 3, с. 592.
93. Березин Б. Д., Сеникова Г. В. Там же, 1968, т. 9, № 3, с. 528.
94. Березин Б. Д., Шляпова А. Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1969, т. 12, № 12, с. 1641.
95. Березин Б. Д., Шляпова А. Н. Там же, 1971, т. 14, № 11, с. 1665.
96. Новиков В. А., Склянкин А. А., Борисенкова С. А., Величко В. Н. В сб.: Химическая кинетика и катализ. М.: Наука, 1979, с. 166.
97. Руденко А. П., Добросельская Н. П. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 3, с. 635.
98. Elvidge J. A., Lever A. B. P. Proc. Chem. Soc., 1959, № 6, p. 195.
99. Lever A. B. P. Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 1965, v. 7, p. 27.
100. Meier H., Zimmerhackl E., Albrecht W., Tschirwitz V. In: Katalyse an Phthalocyaninen/Hrsg. Kropf H., Steinbach F. Stuttgart: G. Thieme Verl., 1973, S. 104.
101. Sigel H., Pasternack R. F. J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, v. 37, № 4, p. 1093.
102. Tarasevich M. R., Zakharkin G. J. Reac. Kinet. Catal. Letters, 1977, v. 6, № 1, p. 77.
103. Waldmeier P., Sigel H. Inorg. Chem., 1972, v. 11, № 9, p. 2174.
104. Саундерс К. Б. В кн.: Неорганическая биохимия, т. 2/Под ред. Эйхгорн Г. М.: Мир, 1978, с. 434.
105. Шляпова А. Н., Березин Б. Д. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1971, т. 14, № 12, с. 1810.
106. Миньков А. И., Кейер Н. П., Ануфриенко В. Ф. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 2, с. 387.
107. Эррero-Паленсуэла В. Е., Артемов А. В., Борисенкова С. А., Селезнев В. А. Вестн. МГУ, сер. 2, Химия, 1979, т. 20, № 5, с. 471.
108. Kropf H., Ivanov S. K. Lieb. Ann. Chem., 1975, № 6, S. 1051.
109. Kropf H., Spangenberg J., Hofter A., Wenck H. Ibid., 1976, № 7/8, S. 1242.
110. Kropf H., Spangenberg J., Hofter A. Ibid., 1976, № 7—8, S. 1253.
111. Kropf H., Spangenberg J., Gunet A., Hinrichsen J. Ibid., 1980, № 12, S. 1923.
112. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
113. Yamada T., Kamiya Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, № 4, p. 1077.
114. Богданова К. А., Ениколовов Н. С., Аскarov К. А. Успехи химии, 1983, т. 52, № 1, с. 20.
115. Kropf H., Vogel W. Lieb. Ann. Chem., 1975, № 10, S. 2010.
116. Kropf H., Kasper B. Ibid., 1975, № 12, S. 2232.
117. Kropf H., Gurtler D. Ibid., 1976, № 3, S. 519.
118. Kropf H., Vogel W., Kyburg I. Ibid., 1976, № 7/8, S. 1229.
119. Kropf H., Vogel W., Seckel P. Ibid., 1977, № 7, S. 1125.
120. Kropf H., Ivanov S. K., Spangenberg J., Timmermann U., Unger W. Collect. Czech. Chem. Commun., 1980, v. 45, № 1, p. 115.
121. Dix T. A., Marnett L. J. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 101, № 22, p. 6744.
122. Baccouche M., Ernst J., Fuhrhop J.-H., Schlosser R., Arsoumanian H. Chem. Commun., 1977, № 22, p. 821.
123. Fuhrhop J.-H. Angew. Chem., 1976, S. 88, № 21, S. 704.
124. Fuhrhop J.-H., Baccouche M., Grabon H., Arsoumanian H. J. Mol. Catal., 1980, v. 7, № 2, p. 245.
125. Fuhrhop J.-H., Baccouche M., Penzling G. Ibid., 1980, v. 7, № 2, p. 257.
126. Dufour-Ricroch M. N., Gaudemer A. Tetrahedron Letters, 1976, № 45, p. 4079.
127. Dufour M. N., Grumbliss A. L., Johnston G., Gaudemer A. J. Mol. Catal., 1980, v. 7, № 2, p. 277.

128. Соловьева А. Б., Каракозова Е. И., Богданова К. А., Мельникова В. И., Кармилова Л. В., Никифоров Г. А., Пивницкий К. К., Ениколопян Н. С. Докл АН СССР, 1983, т. 269, № 1, с. 160.
129. Kamija Y. Tetrahedron Letters, 1968, № 48, p. 4965.
130. Perrel-Fauvet M., Gaudemer A. Chem. Commun., 1981, № 17, p. 874.
131. Соловьева А. Б., Мельникова В. И., Пивницкий К. К., Каракозова Е. И., Богданова К. А., Кармилова Л. В., Никифоров Г. А., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 10, с. 3227.
132. Ragaini V., Carnili P. Z. phys. Chem., 1980, B, 119, № 1, S. 111.
133. Tabushi I., Koga N. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 21, p. 6456.
134. Tilborg W. J. M. V., Vreugdenhil A. D. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2825.
135. Uchida K., Soma M., Naito S., Onishi T., Tamara K. Chem. Letters, 1978, № 8, p. 471.
136. Иоффе И. И., Запевалов Г. А. Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1977, № 4, с. 430.
137. Тарасенко П. К., Борисенкова С. А., Новиков В. А., Попова Т. Л., Руденко А. П. Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1979, т. 20, № 4, с. 380.
138. Эрреро-Паленсюэла В. Е., Борисенкова С. А., Селезнев В. А., Артемов А. В. Там же, 1978, т. 19, № 6, с. 714.
139. Jochsberger T., Auerbach A., Inductor N. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, № 5, p. 1083.
140. Kothari V. M., Tazuma J. J. Catal., 1976, v. 41, № 1, p. 180.
141. Kropf H., Witt D. J. In: Katalyse an Phthalocyaninen/Hrsg. Kropf H., Steinbach F. Stuttgart: George Thieme Vergl., 1973, S. 139.
142. Mochida I., Takeyoshi K., Fujitsu H., Takeshita K. J. Mol. Catal., 1978, v. 3, № 6, p. 417.
143. Steinbach F., Zobel M. Z. phys. Chem., 1978, B, 111, № 1, S. 113.
144. Tada M., Katsu T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, № 8, p. 2558.
145. Tabushi I., Koga N. Tetrahedron Letters, 1978, № 50, p. 5017.
146. Tabushi I., Koga N. Ibid., 1979, № 38, p. 3681.
147. Naito S., Tamara K. Z. phys. Chem. (BRD), 1975, B, 94, № 1—3, S. 150.
148. Борисенкова С. А., Ерохин А. С., Новиков В. А., Руденко А. П. Журн. орган. химии, 1975, т. 11, № 9, с. 1977.
149. Борисенкова С. А., Руденко А. П. Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, 1976, т. 17, № 1, с. 3.
150. Борисенкова С. А., Новиков В. А., Руденко А. П., Ступин С. А. Там же, 1976, т. 17, № 6, с. 729.
151. Захаров В. Ю., Романовский Б. В. Там же, 1979, т. 20, № 1, с. 78.
152. Борисенкова С. А., Ерохин А. С., Руденко А. П. Там же, 1975, т. 16, № 4, с. 472.
153. Tezuka M., Ohkatsu Y., Osa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, № 5, p. 1435.
154. Ohkatsu Y., Sekiguchi O., Osa T. Ibid., 1977, v. 50, № 3, p. 701.
155. Postol I. A., Haber J., Mlodicka T., Polgowicz J. J. Mol. Catal., 1982, v. 14, № 2, p. 197.
156. Shimidzu T., Iyoda T., Kanda N. Chem. Commun., 1981, № 21, p. 1206.
157. Борисенкова С. А., Ильина Л. М., Руденко А. П. В кн.: Роль координации в катализе. Киев: Наук. думка, 1976, с. 54.
158. Романовский Б. В., Захарова О. М., Захаров В. Ю. Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, 1979, т. 20, № 1, с. 43.
159. Baar V. J. F., Veen V. J. A. R., Fijk V. D. J. M., Peters Th. J., Wit N. D. Electrochim. Acta, 1982, v. 27, № 9, p. 1315.
160. Fleischer E. B., Krishnamurthy M. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 4, p. 1382.
161. Naito S., Ichikawa M., Tamara K. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1972, v. 68, № 8, p. 1451.
162. Naito S., Ichikawa M., Saito S., Tamara K. Ibid., 1973, v. 69, № 4, p. 685.
163. Naito S., Tamara K. Z. phys. Chem., 1975, v. 94, № 1—3, p. 156.
164. Cookson D. J., Smith T. D., Boas J. F., Hicks P. R., Pilbrow J. R. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1977, № 2, p. 109.
165. Schwertnerova E., Wagnerova D. M., Veprek-Siska J. Z. Chem. 1974, B, 14, № 8, S. 311.
166. Mochida I., Takeyoshi K., Fujitsu H. Chem. Letters., 1976, № 6, p. 589.
167. Harel Y., Manassen J. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 17, p. 5817.
168. Zagal J., Ureta-Zanartu S. J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, № 10, p. 2242.
169. Zagal J., Munoz E., Ureta-Zanartu S. Electrochim. Acta, 1982, v. 27, № 10, p. 1373.
170. Ениколопян Н. С., Королев Г. В., Марченко А. П., Пономарев Г. В., Смирнов Б. Р., Титов В. И. Авт. свид. СССР 664 434 (1977); Бюл. изобр. 1980, № 7.
171. Смирнов Б. Р., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Марченко А. П., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 127.
172. Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, № 5, с. 1042.
173. Смирнов Б. Р., Морозова И. С., Марченко А. П., Маркевич М. А., Пущаева Л. М., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 4, с. 891.
174. Плисс Е. М., Мачтин В. А., Смирнов Б. Р., Могилевич М. М., Ржевская Н. Н., Миронычев В. Е. Высокомолек. соед., 1983, № 4Б, с. 260.
175. Смирнов Б. Р., Плотников В. Д., Озерковский Б. В., Рощупкин В. П., Ениколопян Н. С. Там же, 1981, т. 23А, № 11, с. 2588.
176. Ениколопян Н. С., Смирнов Б. Р., Пономарев Г. В., Бельговский И. М. Катализическая реакция передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации. Черноголовка: Изд-во ИХФ, 1980. 28 с.

177. Голиков И. В., Миронычев В. Е., Голубчиков О. А., Смирнов Б. Р. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1983, т. 26, с. 1118.
178. Пащенко Д. И., Виноградова Е. К., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 4, с. 889.
179. Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Голиков И. В., Смирнов Б. Р. Координац. химия, 1982, т. 8, № 4, с. 509.
180. Оганова А. Г., Смирнов Б. Р., Марченко А. П. В кн.: III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тез. докл. Самарканд, 1982, с. 54.
181. Chen M. J., Feder H. M. J. Catal., 1978, v. 55, № 1, p. 105.
182. Wilson H. D., Rinker R. G. Ibid., 1976, v. 42, № 2, p. 268.
183. Maruyama K., Tamiaki H. Ibid., 1982, № 11, p. 1699.
184. Mercer-Smith J. A. Whitten D. G. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 9, p. 2620.
185. Whitten D. G., Wildes P. D., Rosier C. A. D. Ibid., 1972, v. 94, № 22, p. 7811.
186. Whitten D. G., Lee Y. I. Ibid., 1972, v. 94, № 26, p. 9142.
187. Whitten D. G., Wildes P. D., Lopp I. G. Ibid., 1968, v. 91, № 12, p. 3393.
188. Takagi K., Ogata Y. J. Organ. Chem., 1982, v. 47, № 8, p. 1409.
189. Лашков Г. И., Суханов В. И., Краковяк М. Г. Авт. свид. СССР 688891 (1979); Бюл. изобр. 1979, № 36, с. 162.
190. Попов А. П., Ратнер О. Б., Лашков Г. И., Ермолов В. Л. В кн.: III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тез. докл. Самарканд, 1982, с. 156.
191. Калякин Б. В., Джабиев Т. С., Шилов А. Е. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 4, с. 620.
192. Darwent J. R., Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M. C. Coord. Chem. Rev., 1982, v. 44, № 1, p. 83.
193. Harriman A., Porter G., Richoux M. C. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1980, v. 76, № 1, p. 76.
194. Harriman A., Richoux M. C. J. Photochem., 1980, v. 14, № 2, p. 253.
195. Harriman A., Porter G., Richoux M. C. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1981, v. 77, № 1, p. 77.
196. Kiwi J., Gratzel M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 24, p. 7214.
197. Kiwi J., Gratzel M. Nature, 1979, v. 281, № 5733, p. 657.
198. Kalyanasundaram K., Gratzel M. Helv. Chim. Acta, 1980, v. 63, № 2, p. 478.
199. McLendon G., Miller D. S. Chem. Commun., 1980, v. 7, p. 533.
200. Harriman A., Porter G., Richoux M. C. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1981, v. 77, № 7, p. 833.
201. Harriman A., Richoux M. C. J. Photochem., 1981, v. 15, № 3, p. 335.
202. Darwent J. R., Kalyanasundaram K., Porter G. Proc. Roy. Soc., A, 1980, v. 373, № 2, p. 179.
203. Kalyanasundaram K., Porter G. Ibid., 1978, v. 364, № 1, p. 29.
204. Whitten D. G. Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, № 1, p. 83.
205. Okura I., Thuan N. K. Chem. Commun., 1980, № 1, p. 84.
206. Okura I., Thuan N. K. J. Mol. Catal., 1979, v. 6, № 2, p. 227.
207. Okura I., Thuan N. K. J. Chem. Res., 1979, v. 16, № 3, p. 344.
208. Okura I., Aono S., Takeuchi M., Kusunoki S. Nouv. J. Chim., 1982, v. 6, № 4, p. 221; C. A., 1983, v. 97, 112449.
209. Okura I., Thuan N. K., Takeuchi M. Angew. Chem., 1982, B. 94, № 6, S. 466.
210. Замараев К. И., Пармон В. Н. Успехи химии, 1984, т. 53, № 9, с. 1433.
211. Fan I.-J., Pan R. L., Gross E. L. Electrochim. Acta, 1982, v. 27, № 9, p. 1219.
212. Wang H., Wu H., Gu W. Taiyangneng Xuebao, 1981, v. 2, № 2, p. 252; C. A., 1982, v. 96, 145990.
213. Богуславский Л. И., Волков А. Г., Канделаки М. Д., Нижниковский Е. А., Бибикова М. А. Биофизика, 1977, т. 22, № 2, с. 223.
214. Волков А. Г., Миронов А. Ф., Богуславский Л. И. Электрохимия, 1976, т. 12, № 8, с. 1326.
215. Лымарь С. В., Цветков И. М., Пармон В. Н., Замараев К. И. Химическая физика, 1982, т. 1, № 3, с. 405.
216. Fong F. K., Polles J. S., Calloway L., Fruge D. R. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 20, p. 5802.
217. Fong F. K., Huff A. J., Brinkman F. A. Ibid., 1978, v. 100, № 3, p. 619.
218. Fong F. K., Galloway L. Ibid., 1978, v. 100, № 11, p. 3594.
219. Fong F. K., Galloway L. Пат. США 4140591 (1979); РЖХим., 1979, 18H224.
220. Galloway J., Fruge D. R., Haley G. M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 1, p. 229.
221. Fong F. K., Fetterman L. M., Galloway L., Coddington A. B. II Miami Int. Conf. Alternative Energy Sources. Proc. Condens. Pap. Miami Beach Fla.: Coral Gables Fla., 1979, p. 166.
222. Илатовский В. А., Дмитриев И. Б., Комиссаров Г. Г. Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 1, с. 121; 126.
223. Илатовский В. А., Дмитриев И. Б., Комиссаров Г. Г. Там же, 1980, т. 54, № 4, с. 1219.
224. Kawai T., Tanimura K., Sakata T. Chem. Phys. Letters., 1978, v. 56, № 3, p. 541.
225. Yamamura T., Umezawa Y. Ibid., 1977, № 11, p. 1285.
226. Yamamura T. Ibid., 1978, № 2, p. 193.
227. Umezawa Y., Yamamura T. Chem. Commun., 1978, № 24, p. 1106.
228. Soma M. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 50, № 1, p. 93.
229. Tien H. T., Higgins J. J. Electrochim. Soc., 1980, v. 27, № 7, p. 1475.

230. Алферов Г. А. Тр. моск. физ.-техн. института. Сер. Общая и молекулярная физика, 1975, с. 152.
231. Fan F.-R., Faulkner L. R. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 17, p. 4779.
232. Kis P., Springer-Lederer H. Thin Solid Films, L, 1980, v. 66, № 3, p. 47.
233. Евстигнеев В. Б. В кн.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах. Л.: Наука, 1977, с. 131.
234. Евстигнеев В. Б. В кн.: Элементарные фотопроцессы в молекулах. М.—Л.: Наука, 1966, с. 243.
235. Евстигнеев В. Б., Столовичий Ю. М., Шкурапатов А. Я., Кадошников С. И. В кн.: Итоги исследования механизма фотосинтеза. Пущино, 1974, с. 3.
236. Kampas F. J., Yamashita K., Fajer J. Nature 1980, v. 284, № 5751, p. 40.
237. Tien H. T., Higgins J. Chem. Phys. Letters., 1982, v. 93, № 3, p. 276.
238. Loutfy R. O. J. Chem. Phys., 1982, v. 86, № 17, p. 3302.
239. Minami N. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1982, v. 78, № 11, p. 1871.
240. Богуславский Л. И., Волков А. Г. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 5, с. 1201.
241. Бендерский В. А., Альянов М. И., Федоров М. И., Федоров Л. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 4, с. 856.
242. Бендерский В. А., Усов Н. Н., Федоров М. И. Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 5, с. 1117.
243. Бендерский В. А., Белкин А. И. Физика твердого тела, 1972, т. 14, № 3, с. 790.
244. Yamada M., Tsutsui M., Ham J. S. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, № 5, p. 2761.
245. Вартанян А. Т. Докл. АН СССР, 1962, т. 143, № 6, с. 1317.
246. Вартанян А. Т. Там же, 1963, т. 149, № 4, с. 812.
247. Вартанян А. Т. Физика и техника полупроводников, 1967, т. 1, № 10, с. 1515.
248. Вартанян А. Т. Физика полупроводников, 1968, т. 1, № 8, с. 1268.
249. Вартанян А. Т. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 4, с. 908.
250. Uehara K., Yushikawa T., Katoh M., Tanaka M., Isomatsu N., Hiraishi M. Chem. Letters, 1984, № 9, p. 1499.
251. Berlin A. A., Sherle A. L. Inorg. Macromol. Rev., 1971, v. 1, № 2, p. 235.
252. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970. 695 с.
253. Илатовский В. А., Дмитриев И. Б., Комиссаров Г. Г. Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 10, с. 2551.
254. Илатовский В. А., Комиссаров Г. Г. Там же, 1975, т. 49, № 5, с. 1353.
255. Комиссаров Г. Г. Там же, 1973, т. 47, № 7, с. 1633.
256. Пущайко Е. К. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 2, с. 343.
257. Пущайко Е. К. Там же, 1965, т. 155, № 6, с. 1419.
258. Федоров М. И., Бендерский В. А. Физика и техника полупроводников, 1970, т. 7, № 10, с. 1407.
259. Adler A. D. Пат. США 3 935 031 (1976); С. А., 1976, v. 85, 65638.
260. Bolton J. R., Janzen A. F. Пат. США 4197142 (1980); С. А., 1980, v. 93, 75819.
261. Fan F.-R., Faulkner L. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, № 7, p. 3334.
262. Hall K. J., Bonham J. S., Lyons L. E. Austral. J. Chem., 1978, v. 31, № 8, p. 1661.
263. Haak F. A., Nolte J. P. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 11, p. 2648.
264. Hamann C., Tantscher C. Thin Solid Films, 1976, v. 36, № 1, p. 81.
265. Hoffman M. B., Phillips T. E., Schramm C. J., Wright S. K. In: Molecular Metals/Ed. by Hatfield W. E. N.—Y.: Plenum Press, 1979, p. 393.
266. Kampas F. J., Gouterman M. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, № 8, p. 690.
267. Loutfy R. O., Sharp J. H. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, № 10, p. 1211.
268. Marks T. J. J. Coat. Technol., 1976, v. 48, № 1, p. 53.
269. Oirschot Th. G., Leeuwen D., Medema J. J. Electroanal. Chem., 1972, v. 37, № 4, p. 373.
270. Phillips T. E., Scaringe R. P., Hoffman B. M., Ibers J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 10, p. 3435.
271. Petersen J. L., Schramm C. S., Stojakovic D. R., Hoffman B. M., Marks T. J. Ibid., 1977, v. 99, № 1, p. 286.
272. Phillips T. E., Hoffman B. M. Ibid., 1977, v. 99, № 23, p. 7734.
273. Schramm C. J., Scaringe R. P., Stojakovic D. R., Hoffman B. M., Ibers J. A., Marks T. J. Ibid., 1980, v. 102, № 22, p. 6702.
274. Schramm C. J., Stojakovic D. R., Hoffman M. B., Marks T. J. Science, 1978, v. 200, № 5656, p. 47.
275. Sharp I. N., Miller R. L. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 9, p. 3335.
276. Schneider O., Hanack M. Angew. Chem., 1982, B. 94, № 1, S. 68.
277. Tantscher C., Hamann C. Phys. Status Solidi, A, 1974, v. 26, № 2, p. 443.
278. Tang C. W., Albrecht A. C. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, № 6, p. 2139.
279. Tien H. T., Higgins J. J. Electroanal. Chem., 1980, v. 127, № 7, p. 1475.
280. Umezawa Y., Yamamura T. J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, № 4, p. 705.
281. Vidadi Yu. A., Kocharli K. Sh., Barkhalov B. Sh., Sadreddinov S. A. Phys. Status Solidi, A, 1976, v. 33, № 1, p. K67.
282. Wright S. K., Schramm C. J., Phillips T. E., Scholler D. M., Hoffman B. M. Synth. Metals, 1979/1980, v. 1, p. 41.
283. Yamashita K., Maenobe K. Chem. Letters, 1980, № 3, p. 307.
284. Yamashita K., Fajer J. Rev. Polarogr., 1979, v. 25, № 1—6, p. 1803; 1804.
285. Yamashita K., Kuhara N., Shimidzu H., Suzuki H. Photochem. Photobiol., 1982, v. 35, № 1, p. 1.
286. Yamamura T. Chem. Letters, 1978, № 2, p. 193.

287. *Wynne K. J., Brant P., Nohr R. S., Weber D., Haupt S.* In: *Int. Union Pure Appl. Chem. XXVIII Macromol. Symp.*, S. 1, Amherst, Mass: 1982, p. 405.
288. *Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С.* Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 3, с. 616.
289. *Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С.* Там же, 1981, т. 260, № 1, с. 119.
290. *Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопян Н. С.* Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 2, с. 499.
291. *Жорин В. А., Бешенко С. И., Макарова Л. И., Шерле А. И., Берлин Ю. А., Ениколопян Н. С.* Высокомолек. соединения, т. 25А, 1983, № 3, с. 551.
292. *Ениколопян Н. С., Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А.* Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 33, № 6, с. 508.
293. *Hoffman B. M., Ibers J. A.* Account. Chem. Res., 1983, v. 16, № 1, p. 15.
294. *Сидоров А. Н.* Оптика и спектроскопия, 1976, т. 40, № 3, с. 492.
295. *Сидоров А. Н., Маслов В. Г.* Успехи химии, 1975, т. 44, № 4, с. 577.
296. *Гаврилов В. И., Томилова Л. Г., Шелепин И. В., Лукьянец Е. А.* Электрохимия, 1979, т. 15, № 7, с. 1058.
297. *Гаврилов В. И., Бутусова Н. В., Лукьянец Е. А., Шелепин И. В.* Там же, 1980, т. 16, № 10, с. 1611.
298. *Collins G. C. S., Schiffri D. L.* J. Electroanal. Chem., 1982, v. 139, № 2, p. 335.
299. *Billat R., Marcus J., Mercier J., Chang A., Marchon J. C., Dalarde F., Derro D., Maximovitch S.* In: 33 Reun Soc. int. electrochim., Lyon, 1982, Res. develop., v. 2, S. I. Lyon: 1982, p. 861.
300. *Муравьева Н. Н., Федорова Г. А., Павловский П. Е.* Мясная индустрия СССР, 1977, № 5, с. 32.
301. *Humphrey A. M.* Food Chemistry, 1980, v. 5, № 1, p. 57.
302. *Apers D. J., Dejehet F. G., D'Ydewalle B. S., van Outryve Capron P. C.* J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, v. 24, № 12, p. 927.
303. *Endo K., Sakanoue M.* Radiochim. Acta, 1972, v. 17, № 1, p. 7.
304. *Ebihara H.* Radiochim. Acta, 1966, v. 6, № 3, p. 120.
305. *Herr W. Z.* Naturforsch. A, 1954, B, 9, № 2, S. 180.
306. *Nath A., Shankar J.* Current Sci. (India), 1953, v. 22, № 4, p. 372; 1955, v. 24, № 3, p. 267.
307. *Merz E.* Nucleonik, 1966, v. 8, № 5, p. 248.
308. *Mühl P., Grosse-Ruyken H.* Isotopenpraxis, 1967, B, 3, № 12, S. 486.
309. *Pfrepper G., Herrmann E., Chistow D.* Radiochim. Acta, 1970, B, 13, № 4, S. 196.
310. *Pertessis M., Henry R.* Radiochim. Acta, 1963, v. 1, № 2, p. 58.
311. *Schwartze A., Rafaeloff R., Yellin E.* Intern. J. Appl. Radiat. Isotopes, 1969, v. 20, № 12, p. 853.
312. *Stenström T., Jung B.* Radiochim. Acta, 1965, v. 4, № 1, p. 3.
313. *Зив Д. М., Кирин И. С., Иванченко А. Ф., Ишина В. А.* Радиохимия, 1963, т. 5, № 5, с. 632.
314. *Кирин И. С., Иванченко А. Ф., Москалев П. Н.* Там же, 1967, т. 9, № 3, с. 346.
315. *Шапкин Г. Н., Сорока М. А., Москалев П. Н.* Там же, 1977, т. 19, № 6, с. 857.
316. *Banks C. V., Bisque R. E.* Anal. Chem., 1957, v. 29, № 4, p. 522.
317. *Iton J., Yotsuyanagi T., Aomura K.* Anal. Chim. Acta, 1975, v. 74, № 1, p. 53.
318. *Yotsuyanagi T., Iton J.* Kagaku No Ryoiki, 1977, v. 31, № 2, p. 146; РЖХим., 1977, 16Г14.
319. *Igarashi S., Yotsuyanagi T., Aomura K.* Bunseki Kagaku, 1979, v. 28, № 7, p. 449; РЖХим., 23Г120.
320. *Igarashi S., Yotsuyanagi T.* Nippon Kagaku Kaishi, 1981, № 1, p. 60; РЖХим., 1981, 15Г144.
321. *Ishii H., Koh H.* Talanta, 1977, v. 24, № 7, p. 417.
322. *Ishii H., Koh H.* Nippon Kagaku Kaishi, 1978, № 3, p. 390; РЖХим., 1979, 24Г118.
323. *Ishii H., Koh H., Mizoguchi T.* Anal. Chim. Acta, 1978, v. 101, № 2, p. 423.
324. *Ishii H., Koh H.* Bunseki Kagaku, 1979, v. 28, № 8, p. 473; C. A., 1979, v. 91, 186032.
325. *Koh H., Kawamura K., Ishii H.* Nippon Kagaku Kaishi, 1979, № 5, p. 591; РЖХим., 1979, 21Г87.
326. *Ishii H., Satoh K., Koh H.* Bunseki Kagaku, 1980, v. 29, № 4, p. 276; РЖХим., 1980, 18Г83.
327. *Ishii H., Koh H.* Nippon Kagaku Kaishi, 1980, № 2, p. 203; РЖХим., 1980, 14Г81.
328. *Ishii H., Koh H., Satoh K.* Ibid., 1980, № 12, p. 1919; РЖХим., 1981, 9Б98.
329. *Ishii H.* Bunseki, 1981, № 84, p. 865; РЖХим., 1982, 13Г36.
330. *Ishii H., Satoh K., Satoh Y., Koh H.* Talanta, 1982, v. 29, № 7, p. 545.
331. *Ishii H., Koh H., Satoh K.* Anal. Chim. Acta, 1982, v. 136, p. 347.
332. *Ishii H., Koh H., Satoh K.* Analyst, 1982, v. 107, № 1275, p. 647.
333. *Wang W.-L., Chang C. A.* Fen Hsi Hua Hsueh, 1980, v. 8, № 4, p. 310; C. A., 1981, v. 94, 202103.
334. *Tabata M., Tanaka M.* Anal. Letters, A, 1980, v. 13, № 6, p. 427.
335. *Watanabe H., Ohmori H.* Talanta, 1981, v. 28, № 10, p. 774.
336. *Watanabe H., Tachikawa K., Ohmori H.* Bunseki Kagaku, 1982, v. 31, № 8, p. 471; РЖХим., 1983, 7Г42.
337. *Zhao Z., Tong S.* Fen Hsi Hua Hsueh, 1981, v. 9, № 3, p. 322; C. A., 1981, v. 95, 231301.
338. *Tong S., Wang L., Fan J.* Ibid., 1981, v. 39, № 4, p. 327; C. A., 1982, v. 96, 14700.

339. *Luo D., Zhao Z.* Wuhan Daxue Xuebao, Ziran Xueban, 1982, № 1, p. 98; C. A., 1982, v. 97, 103494.
340. *Godwa H. S., Achar B. N.* Indian J. Chem. A, 1980, v. 19, № 9, p. 932.
341. *Золотов Ю. А., Ионов В. П., Бодня В. А., Ларикова Г. А., Низьева Н. В., Власова Г. Е., Рыбакова Е. В.* Журн. анал. химии, 1982, т. 37, № 9, с. 1543.
342. *Itoh J., Yotsuyanagi T., Aomura K.* Bunseki Kagaku, 1974, v. 23, № 10, p. 1243; РЖХим., 1975, 13Г44.
343. *Karayama M., Suzuki S.* Nippon Kagaku Kaishi, 1982, № 1, p. 61; РЖХим., 1982, 14Г69.
344. *Kazuhisa Y., Satori N., Toshikazu T.* Talanta, 1982, v. 29, № 3, p. 173.
345. *Tabata M., Tanaka M.* Mikrochim. Acta, 1982, v. 2, № 1—2, p. 149.
346. *Mory K., Imasaka T., Ichibashi N.* Anal. Chem., 1982, v. 54, № 12, p. 2034.
347. *Cheng J. K., Yang K. R., Chang Q. Y.* Rare Earth Mod. Sci. Technol., 1982, № 3, p. 517.

Институт химии неводных растворов
АН СССР, Иваново