

## ЭНЕРГЕТИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ \*

С. П. Мак-Глинн

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1149
II. Электронное донорно-акцепторное взаимодействие	1150
А. Теоретические основы электронного донорно-акцепторного взаимодействия	1151
Б. Принцип наложения и ориентации, примененный к некоторым простым комплексам	1155
1. Комплекс бензол+йод	1155
2. Комплексы переходных металлов с системами с $\pi$ -связями	1158
3. Гомокомплексы	1159
4. Преобладающе ионные комплексы	1161
III. Магнитная восприимчивость молекулярных комплексов	1161
IV. Дипольные моменты	1163
V. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния	1165
А. Спектр донора	1166
Б. Спектр акцептора	1167
VI. Электронный спектр поглощения	1169
А. Поляризация в случае переноса заряда	1170
Б. Интенсивность перехода, отвечающего переносу заряда	1170
1. Концепция контактного переноса заряда	1172
В. Энергия перехода, отвечающего переносу заряда	1174
VII. Спектры люминесценции	1175
VIII. Триплетные состояния и комплексообразование	1179
IX. Адсорбция, обусловленная переносом заряда	1181
X. Спектрофотометрическое определение констант равновесия	1182

## I. ВВЕДЕНИЕ

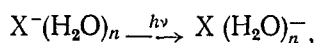
Образование молекулярных комплексов многими ароматическими веществами, которые в других отношениях представляют собой устойчивые соединения, вполне доказано, и это явление в настоящее время довольно хорошо исследовано. Большое число книг<sup>1,2</sup> и обзоров<sup>3-7</sup>, посвященных этому вопросу, важная роль такого типа комплексов в капельном анализе<sup>8</sup>, а также осуществленное в последние годы применение пикратов для спектрофотометрического определения молекулярного веса аддуктов<sup>9-11</sup> — все это в достаточной степени подкрепляет высказанное выше утверждение.

Тем не менее, вопрос о том, почему образуются подобного рода комплексы (или, еще более узко, о том, какого типа межмолекулярные силы действуют между компонентами комплекса), был и до сих пор еще остается в значительной степени спорным. Мы не намерены здесь рассматривать все те многочисленные механизмы комплексообразования, которые время от времени приобретали популярность. Они хорошо классифицированы и описаны Эндрьюсом<sup>3</sup> и в настоящее время представляют главным образом исторический интерес. Задача данного обзора стоит в обсуждении теории Малликена, или, иначе, теории пере-

\* Chem. Revs., 58, 1113 (1958), перевод З. З. Высоцкого под ред. М. Е. Дяткиной.

носа заряда <sup>(12-20)</sup> в связи с предсказаниями этой теории и тем, насколько эти прогнозы подтверждаются экспериментом. Эту теорию, однако, мы будем называть более общепринятым образом: *теория донорно-акцепторного взаимодействия*. Так как в конечном счете достоинства всякой теории определяются согласием предсказаний этой теории с экспериментальными результатами, то данный анализ этого вопроса нам представляется необходимым.

В связи с тем, что термин «перенос заряда» часто употребляется в тексте, целесообразно ограничить значение этого выражения. Мы не будем обсуждать внутримолекулярный перенос заряда (равным образом, внутримолекулярный перенос электрона), который связан с переходом заряда от одной к другой части одной и той же молекулы<sup>21, 22</sup>. Такие переходы можно более точно назвать «релокализацией заряда». Рассматривая гидратацию анионов, Рабинович<sup>23</sup> впервые применил термин «перенос заряда» для описания сравнительно весьма интенсивного поглощения благодаря переходам типа:



где X — анион. Такие переходы характерны и для многих лигандов, отличных от воды, причем как для катионных, так и для анионных систем. Они могут быть также условно внутримолекулярными, как, например, в случае хлористого натрия. Этот тип процессов с переносом заряда нами не будет обсуждаться, потому что он охватывает и комплексы неорганических соединений.

Термин «молекулярный комплекс» также можно ограничить, условившись, что рассматриваться будут только полностью или хотя бы частично органические комплексы, характеризующиеся (если не оговорено иное) стехиометрическим соотношением 1:1; две довольно полные таблицы таких комплексов с удачной классификацией даны в работах Малликена<sup>24</sup> и Эндрюса<sup>25</sup>. Таким образом, перенос заряда мы будем связывать с *межмолекулярным* процессом, при котором электрон частично или полностью переносится от одного компонента комплекса к другому.

Здесь мы не будем обсуждать ни влияния эффекта комплексообразования на скорости реакций, ни влияния структуры донора и акцептора на стабильность комплекса, так как оба эти вопроса с достаточной полнотой были разобраны Эндрюсом<sup>3</sup>.

## II. ЭЛЕКТРОННОЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

С большой долей вероятности можно сказать, что рассматриваемая теория комплексообразования была развита не столько для того, чтобы объяснить сам процесс возникновения комплекса, сколько с целью интерпретации того факта, что образование комплекса обычно сопровождается появлением новой, характерной полосы поглощения в спектре.

Если суммарная энергия образования комплекса обусловлена классическими и (или) дисперсионными силами, то благодаря тому, что отвечающий дисперсионному взаимодействию первый возбужденный уровень лежит в области гораздо более высоких энергий (в случае комплекса бензол+йод<sup>24</sup> примерно на 19 eV выше основного состояния комплекса), новый и обычно интенсивный электронный переход комплекса необходимо приписать переходу, характерному для одной из двух молекул, составляющих комплекс. Этот специфический переход, конечно, может изменяться вследствие вхождения данной молекулы в комплекс, что приводит к наблюдаемому новому переходу. Рассуждая при-

близительно таким образом, Бейлисс<sup>25</sup> интерпретировал интенсивные полосы поглощения комплекса бензол+йод ( $Bz - J_2$ ) с  $\lambda_{\text{макс}} = 2970 \text{ \AA}$  и у комплекса бензол-бром с  $\lambda_{\text{макс}} = 2920 \text{ \AA}$  как сильно смещенные переходы в молекулах галогенов, которые у свободных галогенов наблюдаются в области ниже  $2000 \text{ \AA}$ . Подобным образом, Малликен<sup>12</sup> вначале полагал, что эти же самые полосы поглощения отвечают смещенным слабым полосам поглощения бензола при  $2600 \text{ \AA}$ . Предполагалось, что этот последний переход, орбитально запрещенный в случае изолированной молекулы бензола типа  $D_{6h}$ , является вполне разрешенным для постулированной точечной группы  $C_{2v}$  как в случае комплекса бензол+йод, так и в комплексе бензол+бром. Однако, такое истолкование, как и аналогичное объяснение полосы при  $3570 \text{ \AA}$  у комплекса нафталин+йод<sup>26</sup>, было признано сомнительным после того, как в спектре комплекса бензол+йод наблюдалась<sup>27</sup> неизменная и только немного более интенсивная полоса поглощения бензола при  $2600 \text{ \AA}$ .

Возможность иного, более общего толкования этой характерной полосы поглощения впервые была отмечена для случая комплексов симм.-тринитробензола с другими ароматическими соединениями. Вейц<sup>28, 29</sup> предположил, что эта межмолекулярная связь определяется электронным донорно-акцепторным взаимодействием, и ему удалось этим способом объяснить влияние заместителей как в нитроидной, так и в собственно ароматической части комплекса на результирующую окраску последнего. Эти идеи были развиты далее Вейссом<sup>30</sup>, Вудвордом<sup>31</sup> и особенно Брекманом<sup>32</sup>. Однако только за последние шесть лет концепция донорно-акцепторного взаимодействия<sup>13</sup> была разработана в такой степени, чтобы дать удовлетворительное истолкование процессов молекулярного комплексобразования.

#### А. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОГО ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Согласно квантовой механике, взаимодействие донора (D) и акцептора (A) электрона может быть описано, если принять, что при объединении D и A в комплексе волновая функция (ВФ) такой комбинации или ассоциата может быть приближенно записана в виде<sup>15</sup>:

$$\Psi_N(D, A) = a \Psi_0(DA) + b \Psi_1(D^+A^-). \quad (1)$$

В общем случае A и D могут быть молекулами, молекулярными ионами или атомными ионами, но с тем ограничением, что оба находятся в полностью симметричных основных состояниях. При этих ограничениях главный вклад в волновую функцию основного состояния комплекса  $\Psi_N$  обычно вносит  $\Psi_0$ . Сама  $\Psi_0$  представляет собой волновую функцию, соответствующую определенной структуре комплекса, в которой связь обоих компонентов обеспечивается классическими межмолекулярными силами — такими, как взаимодействия диполь — диполь, ион — диполь, диполь — индуцированный диполь и т. д., водородными связями или благодаря эффектам возмущения более высокого порядка — таким, как лондоновские силы.  $\Psi_0$  называется волновой функцией соответствующей структуре без связи (no-bond). Волновая функция  $\Psi_1$  отвечает такой структуре комплекса, в которой электрон перемещен от донора к акцептору и в которой, помимо всех перечисленных выше сил, вносящих свой вклад в описываемую функцией  $\Psi_0$  структуру, может также иметь место слабое химическое взаимодействие между неспаренными электронами, находящимися на обоих компонентах комплекса. Если и A и D являются нейтральными частицами, то главная часть энергии взаимодействия такой структуры «со связью» может быть обусловлена силами межионного притяжения. Такую структуру и соот-

ветствующую волновую функцию можно назвать «донорно-акцепторной» \*.

Если донор представляет собой *слабое* основание, а акцептор — *слабую* кислоту, то нередко важное значение приобретает третий член, отражающий перенос электрона от акцептора к донору<sup>18</sup>. В этом случае

$$\Psi_N(D, A) = a\Psi_0(DA) + b\Psi_1(D^+ A^-) + c\Psi_2(D^- A^+), \quad (2)$$

где коэффициент  $c$  обычно гораздо меньше, чем  $b$ . Однако, для полного описания основного состояния комплексов между олефинами и ионами переходных металлов<sup>5, 33–36</sup>, по-видимому, также необходимо применять волновую функцию типа, изображенного уравнением (2).

Если донор — сильное основание, а акцептор — сильная кислота, то в этом случае структура  $D^- A^+$  становится энергетически маловероятной в сравнении со структурой  $D^+ A^-$  и уравнение (2) превращается в уравнение (1). Другой крайностью являются так называемые «гомокомплексы» — такие, как комплексы типа бензол+бензол<sup>15, 37, 38</sup>, у которых оба компонента обладают совершенно одинаковыми донорными и акцепторными свойствами. В этом случае  $b=c$ . Волновая функция любого иного комплекса будет описываться уравнением, промежуточным между уравнениями (1) и (2). Необходимо, однако, отметить, что в зависимости от относительной кислотности (или основности) обоих компонентов комплекса, основное состояние которого отвечает уравнению (1), множитель  $a$  может быть либо больше, либо меньше, чем  $b$ . Обычно все же  $a \gg b$ .

Хорошей, хотя и не вполне точной иллюстрацией к сказанному выше могут служить двухатомные молекулы  $H_2$ ,  $HCl$  и  $HBr$ <sup>18</sup>. Приблизительная волновая функция основного состояния молекулы водорода, согласно теории валентной связи, может быть записана в виде

$$\Psi(H_2) = a\Psi_0(H-H) + b\Psi_1(H^+ H^-) + c\Psi_2(H^- H^+), \quad (3)$$

где  $\Psi_0$  вносит основной вклад в энергию взаимодействия и отражает образование ковалентной связи между атомами водорода.  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  — ионные волновые функции, причем  $c=b < a$ . Уравнение (3) описывало бы также образование гомокомплекса между двумя свободными радикалами, каждый из которых обладает одним неспаренным электроном. У бромистого водорода  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  отвечают структурам  $(H^+ Br^-)$  и  $(H^- Br^+)$  соответственно. В этом случае  $a > b > c$ . Однако здесь важное значение имеют также возбужденные ионные структуры. Наконец, у хлористого водорода роль структуры  $H-Cl^+$  относительно незначительна и  $a > b$ , причем  $c \approx 0$ . Волновые функции этих молекул, построенные на основе теории валентной связи, точно соответствовали бы волновым функциям описанных комплексов, если бы не тот факт, что образование ковалентной связи обычно сочетается с ионной структурой комплекса.

Для комплекса, образованного из относительно сильного основания и сравнительно сильной кислоты, справедливо уравнение (1). Всеми остальными структурами, за исключением тех, которые отражены в уравнении (1), пренебрегают в связи с тем, что, с одной стороны, необходимо выделить донорно-акцепторное взаимодействие, а, с другой, при этом значительно упрощается математическая обработка. С этим ограничением волновой функции такого типа может быть применен

\* В английском тексте такая волновая функция называется «дательной» (dative-bond), но нам этот термин представляется неудачным, так как во входящей в употребление русской терминологии в области неорганических комплексных соединений, дательными называются связи с переносом электронов от атома металла к лигандам, то есть от акцептора к донору. Поэтому, структуру с переходом электронов от донора к акцептору целесообразнее назвать «донорно-акцепторной». *Прим. ред.*

вариационный метод Ритца, развитый Кулсоном<sup>39</sup>. Было найдено, что энергия  $E$ , связанная с волновой функцией (1), дается меньшим корнем квадратного уравнения:

$$(W_0 - E)(W_1 - E) = (H_{01} - ES)^2, \quad (4)$$

где

$$W_0 = \int \Psi_0 H \Psi_0 d\tau$$

является энергией, отвечающей структуре DA, а

$$W_1 = \int \Psi_1 H \Psi_1 d\tau$$

представляет собой энергию, соответствующую структуре  $D^+A^-$ . Интеграл  $H_{01} = \int \Psi_1 H \Psi_0 d\tau$  дает энергию взаимодействия структур DA и  $D^+A^-$ , а  $H$  — точный гамильтониан всех ядер и электронов, составляющих данный комплекс.  $S$  отражает степень наложения обеих структур и равно  $\int \Psi_1 \Psi_0 d\tau$ . Так как энергия основного состояния  $E \equiv W_N$  лишь немного меньше, чем  $W_0$  для комплексов рассматриваемого типа, то в уравнении (4) можно вместо  $E$  подставить  $W_0$  всюду, за исключением первой скобки в левой части уравнения, где следует подставлять  $W_N$ , что дает:

$$W_N = W_0 - (H_{01} - W_0 S)^2 / (W_1 - W_0). \quad (5a)$$

Подобным же образом, учитывая, что энергия возбужденного состояния  $W_E$  лишь незначительно превышает  $W_1$ , после соответствующих подстановок получаем:

$$W_E = W_1 + (H_{01} - W_1 S)^2 / (W_1 - W_0). \quad (5b)$$

Эти уравнения аналогичны уравнениям теории возмущения второго порядка<sup>15</sup>.

Волновая функция, соответствующая энергии  $W_N$ , дается уравнением (1), в котором

$$b/a = -(H_{01} - SW_0) / (W_1 - W_0). \quad (6a)$$

Волновая функция, соответствующая возбужденному состоянию с энергией  $W_E$ , дается выражением:

$$\Psi_E(D, A) = a \Psi_1(D^+A^-) - b^* \Psi_0(DA), \quad (7)$$

где

$$b^*/a^* = -(H_{01} - SW_1) / (W_1 - W_0). \quad (6b)$$

Описанное резонансное взаимодействие изображено на рис. 1, где  $W_0 - W_N$  представляет собой энергию резонанса в основном состоя-

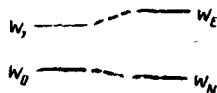


Рис. 1

Рис. 1. Резонанс двух структур DA и  $D^+A^-$  с энергиями  $W_1$  и  $W_0$ , соответственно.  $W_N$  — энергия основного состояния комплекса, а  $W_E$  — энергия возбужденного состояния.  $W_0 - W_N$  представляет собой энергию резонанса основного состояния, обычно имеющую порядок 1—10 ккал/моль. Энергия резонанса в возбужденном состоянии  $W_1 - W_E$  такова, что  $W_E - W_1 > W_0 - W_N$ . Например, в случае комплекса бензол+йод  $W_1 - W_0 \approx 180$  ккал/моль, в то время как  $W_0 - W_N = 1,3$  ккал/моль

нии, которая для рассматриваемых комплексов обычно равна 0—10 ккал/моль. В слабо связанных молекулярных комплексах, где значения  $S$  и  $H_{01}$  и, следовательно,  $W_0 - W_N$  малы,  $a^* \approx a \approx 1$  и  $b^* \approx b \approx 0$ .

Существенное требование для возникновения резонанса между структурой без связи и донорно-акцепторной состоит в том, чтобы  $S$  и  $H_{01}$  не равнялись нулю. Так как  $H$  обладает полной симметрией данного комплекса, то отсюда возникает требование<sup>15</sup>, чтобы  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ : а) имели ту же самую орбитальную симметрию в точечной группе, отвечающей типу комплекса, и б) обладали одним и тем же значением спина (по крайней мере в тех случаях, когда спин-орбитальное взаимодействие невелико).

Если предположить, что каждая из частиц — и донор и акцептор — находится в своем основном синглетном состоянии (т. е. имеет заполненную электронную оболочку, состоящую из атомных или молекулярных орбит), то  $\Psi_0$  будет синглетной волновой функцией, относящейся к полносимметричному представлению точечной группы комплекса. Отсюда, на основании пункта а) (см. выше)  $\Psi_1$  также должна быть полносимметричной. Если использовать орбитальное описание волновых функций, соответствующих структурам  $DA$  и  $D^+A^-$ , то можно показать<sup>15</sup>, что

$$S = \sqrt{2} S_{DA} / (1 + S_{DA}^2)^{1/2}, \quad (8)$$

где

$$S_{DA} = \int \varphi_D \Psi_A d\tau$$

и представляет собой интеграл наложения верхней (по энергии) занятой орбиты  $\varphi_D$  донора и нижней свободной орбиты  $\varphi_A$  акцептора. Иными словами, это наложение той орбиты донора, с которой смещается электрон, и той орбиты акцептора, на которую электрон переходит, что соответствует донорно-акцепторной волновой функции. Так как обычно  $S_{DA}$  невелико вследствие значительного (2,5—3,5 Å) расстояния между центрами накладываются друг на друга орбит, то  $S$  будет пропорционально  $S_{DA}$ , по крайней мере в области небольших значений  $S_{DA}$ .  $H_{01}$  также будет пропорционально  $S_{DA}$  при малых абсолютных значениях последнего.

Далее, симметрии  $A^-$  и  $D^+$  будут равны  ${}^2\Gamma(\varphi_A)$  и  ${}^2\Gamma(\varphi_D)$ , соответственно, где верхний левый индекс в обычной записи означает спиновое вырождение, а  $\Gamma(\varphi_i)$  — представление точечной группы симметрии комплекса, которому соответствует орбита  $\varphi_i$ . Следовательно, резонансные представления можно выразить через «активные орбиты»  $\varphi_A$  и  $\varphi_D$ . Это приводит к принципу наложения и ориентации<sup>20</sup>, согласно которому партнеры в донорно-акцепторном комплексе имеют тенденцию к такой взаимной ориентации, которая приводит к максимальному значению  $S$  (или  $S_{DA}$ ). Если же ориентация партнеров такова, что  $S_{DA}$  равно нулю, то, согласно уравнениям (1) и (8),  $b$  также будет равно нулю и, в силу уравнений (5), взаимодействие, обусловленное переносом заряда, исчезает.

Необходимо подчеркнуть, что принцип наложения и ориентации полностью применим только при выполнении следующих двух условий: а) взаимодействие, вызванное переносом заряда (или резонансом) должно составлять главную часть энергии стабилизации основного состояния комплекса. Если же заметно стабилизируется и структура „без связи“, как это имеет место, например, в комплексах тринитробензола с полиаценами, где энергия взаимодействия диполь—индуцированный диполь может составлять ~2,5 ккал/моль<sup>40,41</sup>, то расположение одного партнера комплекса по отношению к другому будет отвечать некоторому компромиссу между требованием максимума  $S_{DA}$  и влиянием поляризационных сил<sup>42</sup>;

б) должно быть справедливо уравнение (1). Наиболее общее уравнение для  $\Psi_N$ , имеет вид<sup>20</sup>:

$$\Psi_N = a\Psi_0 + \sum_{i,l} b_{il}\Psi_1(D_i^+A_l^-) + \sum_{k,l} c_{kl}\Psi_2(D_k^-A_l^+) + \dots, \quad (9)$$

где суммирование распространено на все возможные состояния обеих структур  $D^+A^-$  и  $D^-A^+$ , а знак  $+\dots$  обозначает подобное суммирование по всем состояниям более высоко ионизованных структур — таких, как  $D^{2+}A^{2-}$  и т. д., и даже по всем возбужденным состояниям структуры «без связи». Хотя достижению минимума энергии  $\Psi_1$ , требуемому уравнением (1), благоприятствует множитель  $1/(W_1 - W_0)$  в уравнении (5а), допустимо предположение о том, что  $S_{DA}$  и  $H_{01}$  могут возрасти в такой степени, что это превзойдет влияние указанного множителя по крайней мере для некоторых возбужденных состояний  $\Psi_1(D^+A^-)$  и что для какого-нибудь из состояний  $\Psi_2(D^-A^+)$  аналогичным образом вклад  $S_{DA}$  и  $H_{01}$  будет перевешивать влияние множителя  $1/(W_2 - W_0)$ . Если бы это было так, то простой принцип наложения и ориентации, основанный на уравнении (1), был бы недействительным. Однако нет никаких серьезных оснований полагать, что при увеличении  $W_1 - W_0$  или  $W_2 - W_0$  будет происходить значительное возрастание наложения соответствующих структур; оно скорее не должно заметно изменяться или будет убывать, так что уравнение (1) и в этом случае должно оставаться вполне справедливым.

Возможно также несколько более тонкое применение принципа ориентации, которое позволяет обойти приведенное выше ограничение (б). Оно будет проиллюстрировано на стр. 1159.

#### Б. ПРИНЦИП НАЛОЖЕНИЯ И ОРИЕНТАЦИИ, ПРИМЕНЕННЫЙ К НЕКОТОРЫМ ПРОСТЫМ КОМПЛЕКСАМ

##### 1. Комплекс бензол + йод

Молекулярные орбиты (МО) гомонуклеарной двухатомной молекулы, полученные из атомных орбит (АО)  $K$ - и  $L$ -оболочек, изображены на рис. 2. Так как каждый атом галогена имеет в своей валентной оболочке семь электронов, то основная конфигурация молекулярной орбиты любой молекулы галогена (см. надписи на рис. 2) может быть записана в виде

$$\dots \sigma_g(ns)^2 \bar{\sigma}_u(ns)^2 \sigma_g(np_z)^2 \pi_u(np_x, np_y)^4 \bar{\pi}_g(np_x, np_y)^4, \quad (10)$$

где  $n = 2, 3, 4$  и  $5$  для  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  и  $I_2$ , соответственно. Если йод выступает в роли акцептора, то переходящий от донора электрон должен локализоваться на разрыхляющей молекулярной орбите  $\bar{\sigma}_u(5p_z)$ , которая в таком случае соответствует орбите  $\varphi_A$  в уравнении (8).

Полученные из шести  $2p_z$  атомных орбит шести углеродных атомов бензольного кольца  $\pi$ -молекулярные орбиты бензола представлены на рис. 3. Так как бензол имеет шесть  $\pi$ -электронов, то основная конфигурация молекулярной орбиты имеет вид:

$$\dots (a_{2u})^2 (e_{1g})^4, {}^1A_{1g}. \quad (11)$$

Если бензол является донором, то дырка появляется в молекулярной орбите  $l_{1g}$ , которая, следовательно, отвечает орбите  $\varphi_B$  в уравнении (8). Таким образом, наложение молекулярной орбиты  $l_{1g}$  бензола и орбиты  $\bar{\sigma}_u(5p_z)$  йода будет определять степень резонанса между структурами «без связи» и донорно-акцепторной, то есть относительное

положение молекул йода и бензола в комплексе будет таким, которое обеспечит максимальное значение интеграла наложения:

$$\int \varphi e_{1g} \bar{\varphi} \sigma_u(5p_z) d\tau.$$

Несколько возможных геометрических моделей комплекса бензол + йод показаны на рис. 4. Из него можно видеть, что при использовании одной из двух молекулярных орбит  $e_{1g}$  бензола интеграл наложения в случае любой из моделей  $R_x$ ,  $R_y$  или  $R'$  не равен нулю, причем

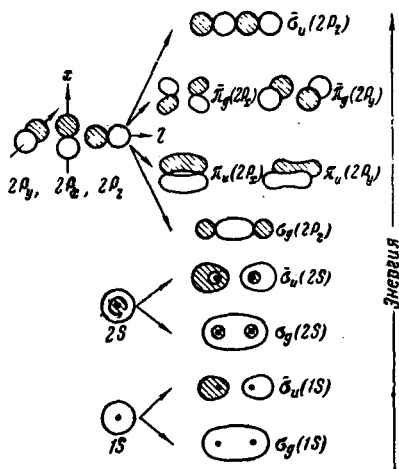


Рис. 2

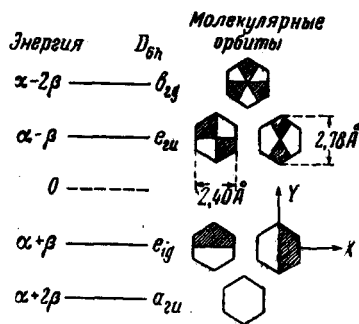


Рис. 3

Рис. 2. Молекулярные орбиты с минимальной энергией для гомонуклеарных двухатомных молекул, образованных атомами первого или второго рядов периодической системы элементов. Нанесенная справа шкала энергий не является линейной, однако орбиты в вертикальном направлении правильно расположены в порядке увеличения их энергий. Атомные орбиты изолированного атома изображены слева; молекулярные орбиты изолированной молекулы приведены справа. Так, орбиты  $\sigma_g(1s)$  и  $\bar{\sigma}_u(1s)$  представляют собой молекулярные орбиты, полученные путем сближения двух атомных орбит  $1s$  одной — слева (показана на рисунке), а другой — справа (не изображена) от бесконечности до равновесного междядерного расстояния в рассматриваемой молекуле. Разрыхляющий характер орбиты отмечен черточкой. Штриховка указывает на отрицательный знак волновой функции, а отсутствие штриховки означает положительный знак последней. В молекуле фтора молекулярные орбиты  $\sigma_g(1s)$  и  $\bar{\sigma}_u(1s)$  являются фактически несвязывающими (т. е.  $1s$  электроны атома фтора настолько прочно связаны, что при образовании молекулы фтора не наблюдается их заметной делокализации). Подобным образом, в случае хлора молекулярные орбиты оболочек с  $n=1$  и  $n=2$  также являются несвязывающими, и следует охарактеризовать только молекулярные орбиты валентной оболочки с  $n=3$ . Порядок величин энергий и пространственное расположение орбит правильно изображены на рисунке независимо от значения  $n$  в  $ns$  или  $np$ . Число радиальных узлов возрастает с увеличением  $n$ ; однако это не скажется ни на одном из выводов, полученных при использовании изображенных на рисунке орбит для рассуждений, касающихся молекулы йода.

Рис. 3.  $\pi$ -молекулярные орбиты бензола. Штриховка обозначает области отрицательного знака волновой функции над плоскостью шестиугольника. Линии между областями положительных и отрицательных значений являются вертикальными узловыми плоскостями. В плоскости бензольного шестиугольного кольца имеется также такая горизонтальная узловая плоскость, что волновая функция с нижней стороны кольца имеет знак, противоположный показанному на чертеже. Значения энергии и характеристики рассматриваемых состояний приведены слева.  $\alpha$  представляет собой кулоновский интеграл, а  $\beta$  (отрицательная величина) — резонансный интеграл для взаимодействия соседних атомов углерода. Ось  $z$  перпендикулярна плоскости чертежа.

в то же самое время эти модели являются настолько компактными, что имеет место довольно значительное межзонное притяжение в донорно-акцепторной структуре (между  $\bar{B}z$  и  $J_2^-$ ). Наложение у модели  $R'$  будет несколько меньше, чем у моделей  $R_x$  или  $R_y$  и, следовательно, эта модель представляет собой небольшой потенциальный максимум между  $R_x$  и  $R_y$ .



Наложение в случае моделей  $E_x$  и  $E_y$  также не равно нулю, но оно будет несколько меньшим, чем в любой из моделей  $R$ . Кроме того, центры зарядов в донорно-акцепторной структуре значительно удалены, так что моделями  $E$  можно пренебречь как энергетически мало вероятными. У модели  $A$  наложение равно нулю и, таким образом, оказывается невозможным резонанс между структурами «без связи» и донорно-акцепторной. Этой моделью также можно пренебречь. Имеет-

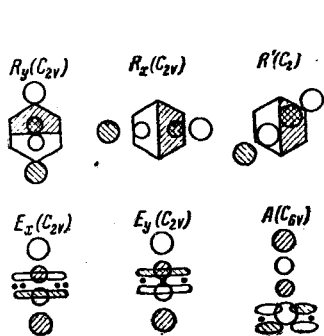


Рис. 4

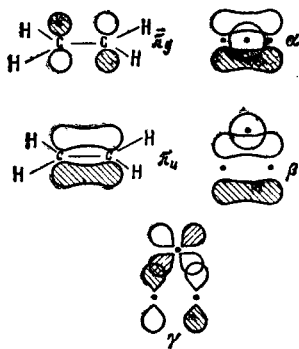


Рис. 5

Рис. 4. Интегралы наложения для ряда моделей комплекса бензола с йодом. У модели  $R_x$  ось  $z$  молекулы йода параллельна оси  $y$  бензола и расположена над ней (см. рис. 2 и 3), а ось симметрии шестого порядка бензола делит связь  $J-J$  молекулы йода пополам. Модель  $R_y$  может быть получена из  $R_x$  поворотом молекулы йода на  $90^\circ$  (или  $30^\circ$ ) вокруг оси  $z$  бензола. Модель  $R'$  можно получить из  $R_x$  или  $R_y$  вращением молекулы йода вокруг оси  $z$  бензола на любой угол, не равный  $30^\circ$  или целому кратному  $30^\circ$ . В случае модели  $E_x$  ось  $z$  молекулы йода перпендикулярна плоскости бензольного кольца, причем центр связи  $J-J$  располагается на оси  $x$  бензола и отстоит примерно на 3 Å от края шестиугольного кольца бензола. Модель  $E_y$  сходна с  $E_x$  за исключением того, что центр связи  $J-J$  здесь располагается на оси  $y$  бензола. У модели  $A$  ось  $z$  бензола совпадает с осью  $z$  молекулы йода и молекула йода стоит вертикально на бензольном кольце. Штриховка, имеющая правый или левый наклон отвечает отрицательным значениям волновой функции. Таким образом, участки с перекрестной штриховкой обозначают области наложения двух отрицательных волновых функций, вносящие положительный вклад в интеграл наложения. Отсутствие штриховки указывает на положительный знак волновой функции, а сплошное белое поле в области наложения соответствует произведению двух положительных волновых функций и, следовательно, положительному вкладу в интеграл наложения. Штриховка в области наложения свидетельствует об отрицательном вкладе в интеграл наложения. Легко видеть, что суммарное наложение в случае модели  $A$  равно нулю, но у всех остальных рассмотренных моделей оно имеет конечную величину

Рис. 5. Молекулярные  $\pi$ -орбитали этилена и интегралы наложения для нескольких моделей комплекса этилен+ион серебра. Молекулярные  $\pi$ -орбитали этилена,  $\pi_u$  и  $\pi_g$ , изображены слева. Модели  $\beta$  и  $\gamma$  одинаковы и отвечают геометрии комплекса, в котором ион серебра располагается над плоскостью молекулы этилена непосредственно над центром связи  $C=C$ . Интеграл наложения, иллюстрируемый моделью  $\beta$ , имеет вид:

$$\int \varphi_{1s}(\text{Ag}) \varphi_{\pi_u}(\text{Ety}^+) d\tau$$

в случае модели  $\gamma$  вид:  $\int \varphi_{4d}(\text{Ag}^{2+}) \varphi_{\pi_g}(\text{Ety}^-) d\tau$ .

У модели  $\alpha$  ион серебра лежит в плоскости молекулы этилена против центра связи  $C=C$ , а интеграл наложения имеет тот же вид, что и для  $\beta$ . Наложение у моделей  $\beta$  и  $\gamma$  имеет конечную величину, а в случае  $\alpha$  оно равно нулю

ся бесконечное множество прочих возможных моделей, но все их можно отвергнуть как мало вероятные, рассуждая описанным выше образом.

Малликен<sup>15</sup> выбрал в качестве более стабильных модели  $R_y$  или  $R_x$ , и этот тип модели в некоторой степени был подтвержден экспериментально. Важное значение имеет вопрос о том, действительно ли различия в уровнях энергии у разных моделей  $R$  достаточны для того, чтобы воспрепятствовать слегка заторможенному вращению молекулы йода и, таким образом, поочередному прохождению ее через каждую из всего набора моделей  $R$ . Точно так же неизвестно, является ли разница

энергий у моделей E и R достаточно большой для того, чтобы предотвратить появление комплексов типа E в небольшой концентрации в равновесных условиях при комнатной температуре.

Единственный бесспорный вывод, который может быть сделан в настоящее время состоит в том, что модель  $R_x$  или  $R_y$  является более вероятной и будет преобладать в любой смеси ориентационных изомеров в равновесии. В согласии с этим выводом, рентгенографическое исследование комплексов бензол+йод и мезитилен+йод в растворе указывает на менее симметричное положение йода, чем это можно было ожидать, исходя из модели  $R_x$  или модели  $R_y$ <sup>43</sup>. Изучение интенсивности поглощения света при высоких давлениях<sup>44-47</sup> также свидетельствует о наличии более чем одного вида комплексов (см. стр. 1181). Инфракрасные спектры не позволяют сделать однозначных выводов и будут обсуждены на стр. 1166.

## 2. Комплексы переходных металлов с системами с $\pi$ -связями

Этилен (Ety) со своими двумя  $\pi$ -электронами обладает основной электронной конфигурацией  $(\pi_u)^2$ , как это видно из рис. 5. В комплексе этилен+ион серебра, где этилен выступает в роли донора, электрон переходит с молекулярной  $\pi_u$  орбиты этилена на атомную  $5s$  орбиту иона серебра.  $S_{DA}$  не равно нулю, если ион серебра находится над плоскостью молекулы этилена непосредственно над двойной связью углерод—углерод (модель  $\beta$ , рис. 5), и равно нулю в том случае, если ион серебра располагается точно в плоскости молекулы этилена, хотя и непосредственно напротив от двойной связи углерод—углерод (модель  $\alpha$ , рис. 5). Модель  $\beta$  будет более устойчивой еще и потому, что она, кроме того, согласуется с максимальным притяжением типа ион—индуцированный диполь как в структуре без связи, так и в донорно-акцепторной структуре.

Другой структурой, которая с первого взгляда кажется несколько мало вероятной, но оказывается более привлекательной, если принять в расчет большое наложение, значительное притяжение типа ион—ион, а также большую поляризуемость аниона этилена, является  $Ety-Ag^{2+}$ . Эта структура возникает при переносе  $4d$  электрона от иона серебра на разрыхляющую молекулярную  $\pi_g$  орбиту этилена. В этом случае интеграл наложения между атомной  $4d$  орбитой и молекулярной  $\pi_g$  орбитой опять-таки не равен нулю, если ион серебра располагается в соответствии с моделью  $\gamma$ , причем модель  $\gamma$  такая же, как и  $\beta$ .

Волновая функция основного состояния комплекса этилен+ион серебра имеет вид:

$$\Psi_N(Ety, Ag^+) = a\Psi_0(Ety Ag^+) + b\Psi_1(Ety^+ Ag) + c\Psi_2(Ety^- Ag^{2+}). \quad (12)$$

Эта волновая функция согласуется с современными взглядами на строение рассматриваемого комплекса, согласно которым множитель  $c$  должен быть большим и того же порядка величины, что и в  $b$ <sup>5, 34-36</sup>. Однако она противоречит более старым воззрениям, которые приводили к нулевому значению  $c$ <sup>48-50</sup>.

Если предположить, что для образования стабильного комплекса необходим вклад структуры  $Ety-Ag^{2+}$ , то тогда можно понять, почему подобного рода этиленовые комплексы образуют ионы или атомы только переходных металлов. Таковыми являются: Ni, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Fe, Rh<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup> и Pt<sup>2+</sup><sup>34, 51, 52</sup>. Ион окисной меди не образует комплекса, который можно было бы выделить в чистом виде, по-видимому, вследствие того, что  $d$ -электроны иона двухвалентной меди связаны столь прочно, что структура  $Ety-Cu^{2+}$  становится энергетически мало веро-

ятной<sup>5</sup>. Имеются данные о том, что ион двухвалентной ртути образует такой комплекс, но доказательства в данном случае спорны<sup>51-55</sup>.

Все металлы, о которых известно, что они образуют стабильные комплексы с олефинами, вступают в эти комплексы в валентных состояниях, допускающих, *dr*-гибридизацию дативной  $\pi$ -связи<sup>52</sup>. Таким образом, предполагается, что образование стабильной  $\pi$ -связи олефин — металл требует некоторого наличия *p*-характера у части *d*-орбит.

Представляет интерес высказать предположения о степени резонансного взаимодействия между донорно-акцепторной структурой с  $\sigma$ -связью и дативной структурой с  $\pi$ -связью. Поскольку разделение по симметрии в окрестности зоны взаимодействия в этой молекуле, имеет приближенный характер, можно установить, что подобное взаимодействие должно быть довольно малым, но тем не менее имеющим конечное значение. Это означает, что мезомерное смещение электронов от металла к лиганду в дативную  $\pi$ -связь индуцирует компенсирующее смещение электронов от лиганда к металлу в  $\sigma$ -связь, действуя, таким образом, в направлении сохранения электрической асимметрии комплекса. Соображения о природе окислительно-восстановительных потенциалов<sup>56</sup> согласуются с этим выводом.

Комплекс бензол+ион серебра изучался Маллиkenом<sup>15, 18</sup>. Основной донорно-акцепторной структурой здесь опять будет  $Bz^+Ag$ . Для того, чтобы у этой структуры  $S_{DA} \neq 0$ , необходимо<sup>15</sup>, чтобы ион серебра располагался над бензольным концом сбоку от него. Такая структура была обнаружена рентгенографическим путем в случае твердого комплекса бензол+перхлорат серебра<sup>57, 58</sup>. Этот кристалл, конечно не представляет собой бинарного комплекса типа 1:1, а скорее приближается к типу  $\infty:\infty$ . Каждая молекула бензола взаимодействует с двумя ионами серебра, один из которых находится над плоскостью бензольного кольца, а второй — под ним, и оба они располагаются вблизи диаметрально противоположных связей молекулы бензола. Подобным образом, каждый ион серебра взаимодействует с двумя молекулами бензола. Однако это не меняет основных выводов, полученных при рассмотрении комплекса со стехиометрией 1:1, даже если учитывать структуру  $Bz-Ag^{2+}$ .

### 3. Гомокомплексы

Примерами этого типа комплексов являются гомокомплексы N-этилфеназила<sup>59</sup>, бензола<sup>37, 38</sup>, *p*-нитроанилина<sup>60</sup> и йода<sup>61</sup>.

Теоретически гомокомплексы бензола были рассмотрены как при помощи теории свободного электрона<sup>37, 38</sup>, так и на основе теории дисперсионных сил<sup>62</sup>. Малликен<sup>15</sup> и Мураками<sup>63</sup>, рассматривая комплекс бензол+бензол, пользовались представлениями о донорно-акцепторном взаимодействии.

Волновая функция, соответствующая структуре комплекса бензол+бензол «без связи», имеет вид  ${}^1\Psi_0(Bz_L Bz_R)$ , где  $Bz_L$  обозначает молекулу бензола, находящуюся с левой стороны рассматриваемого комплекса, а  $Bz_R$  — молекулу бензола с его правой стороны. Донорно-акцепторная структура образуется в результате переноса электрона от одной молекулы бензола к другой. Вследствие симметричности рассматриваемой проблемы перенос электрона равновероятен в обоих направлениях, благодаря чему возникают четыре волновых донорно-акцепторных функции. Они имеют вид:

$$1/\sqrt{2} [{}^1\Psi_1(Bz_L^+ Bz_R^-) \pm {}^1\Psi_2(Bz_L^- Bz_R^+)] \quad (13a)$$

и

$$1/\sqrt{2} [{}^3\Psi_1'(Bz_L^+ Bz_R^-) \pm {}^3\Psi_2(Bz_L^- Bz_R^+)]. \quad (136)$$

В связи с тем, что независимо от любой ориентации партнеров в комплексе волновая функция «без связи» будет полносимметричной и будет иметь более или менее диссоциативный характер, фактическая геометрическая модель предполагаемого стабильного 1:1 гомокомплекса будет определяться соображениями компактности и наложения в ионной структуре. Интеграл наложения (см. рис. 3) в данном случае равен:

$$\int \varphi e_{1g} \varphi e_{2u} d\tau,$$

и для комплекса с геометрией  $D_{3h}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{1h}$  или  $C_s$  будет отличен от нуля. Следовательно, как это можно видеть из рис. 3, любая модель, у которой оба бензольных кольца расположены одно над другим таким образом, что их оси симметрии 6-го порядка совпадают, должна быть исключена из рассмотрения. Наиболее вероятными моделями являются либо такие, у которых одно бензольное кольцо накладывается на другое, но так, чтобы не было совпадения осей симметрии 6-го порядка, либо модели с копланарным расположением бензольных колец, соприкасающихся боковыми сторонами. Трудно сказать какой из этих двух типов модели должен быть более стабильным.

Волновая функция основного состояния 1:1 гомокомплекса бензола, таким образом, будет иметь вид:

$$a^1\Psi_0(Bz_L Bz_R) + b/\sqrt{2} [{}^1\Psi_1(Bz_L^+ Bz_R^-) + {}^1\Psi_2(Bz_L^- Bz_R^+)], \quad (14)$$

где используются только симметричные комбинации синглетных донорно-акцепторных волновых функций [уравнение (13a)]. Уравнение (14) представляет собой уравнение (2), у которого  $c=b \ll a$ .

Уместно подчеркнуть, что если гомокомплекс бензола и существует (а фактически нет никаких определенных доказательств его существования), то это должен быть довольно непрочный комплекс, который, конечно, не обладает стехиометрией 1:1. Полученные выше результаты все же остаются в силе, но интерпретация их будет несколько иной в том смысле, что в жидком бензоле при довольно низких температурах и достаточно высоком давлении могут существовать небольшие короткоживущие области с упорядоченной ориентацией, которые обладают почти графитовой решеткой, состоящей из примыкающих друг к другу плоских слоев бензольных колец, причем каждый слой несколько смещен относительно выше и ниже лежащего соседнего слоя.

Рассуждения, подобные изложенным выше, применимы и к гомокомплексам, рассмотренным Хауссером и Маррелом<sup>59</sup>, но только с двумя отличиями. Эти гомокомплексы образуются из радикалов; поэтому простые соображения о степени наложения, не подкрепленные фактическими численными расчетами, не могут дать определенных указаний о том, какой модели отвечает геометрия этих комплексов. Причина состоит в том, что в данном случае ковалентная связь осуществляется в рамках такой структуры, которая в настоящее время имеет несколько неопределенное название — структура «без связи». По-видимому, более рациональным было бы называть ее «структурой «без донорно-акцепторной связи». Так как обе орбиты, между которыми возникает связь, представляют собой теоретически одни и те же состояния в каждом из изолированных радикалов, то они неизбежно претерпевают идентичные изменения при образовании любой модели, которую можно предположить для 1:1 комплекса. Это приводит к тому, что для любой геометрии комплекса, исключая случайности, наложение никогда не будет равно нулю. Предполагалось, однако, что оба радикала точно накладываются один на другой. Второе отличие состоит в том, что триплетная конфигурация теперь также ассоциируется с такой структурой «без связи».

#### 4. Преобладающе ионные комплексы

Это — комплексы, для которых  $W_1 < W_0$ ; они образуются обычно только между партнерами, имеющими соответственно сильно кислотный или сильно основной характер.

Прочими их особенностями, которые благоприятствуют образованию таких комплексов, являются: отсутствие стерических препятствий и сильная направленность «активных орбит». Это должно приводить к тесному сближению партнеров, значительно увеличивая энергию кулоновского притяжения и обуславливая образование довольно прочной химической связи.

Волновая функция основного состояния такого комплекса будет описываться уравнением (1) с  $b > a$ . Примерами подобного рода комплексов могут служить комплекс аммиак+трехфтористый бор<sup>15</sup>, комплекс триэтиламин+йод<sup>64</sup> и некоторые комплексы хингидронного типа<sup>65</sup>.

### III. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Измерения магнитной восприимчивости для хингидрона и его компонентов показывают, что в этом случае приблизительно выполняется закон Паскаля<sup>66</sup>. Однако растворы йода в бензоле<sup>67, 68</sup> являются более диамагнитными, чем это можно было предсказать на основе аддитивности; иными словами

$$\chi_m(\text{Bz} - \text{J}_2) < \chi_m(\text{Bz}) + \chi_m(\text{J}_2),$$

где  $\chi_m$  — молярная восприимчивость в кубических сантиметрах. Саней, Аггарвал и Сингх<sup>69</sup> в случае комплексов типа полиацен+тринитробензол также нашли увеличение диамагнитной восприимчивости на величины порядка  $3,55\text{--}16,8 \cdot 10^{-6}$ . Последние измерения были произведены довольно точно и, по-видимому, заслуживают предпочтения перед более ранними и противоречащими им результатами<sup>70</sup>, полученными для примерно аналогичных нитрокомплексов. Было найдено<sup>69</sup>, что возрастание диамагнитной восприимчивости отвечает ряду: антрацен+тринитробензол > фенантрен+тринитробензол > нафталин+тринитробензол. Стабильность этих комплексов и их донорно-акцепторное резонансное взаимодействие в точности отвечают этому же ряду<sup>41</sup>.

Важно отметить, что как комплекс бензол+йод, так и комплексы типа полиацен+тринитробензол, описываются уравнением (1) с  $a \gg b$ <sup>15, 42</sup>. На рис. 6А изображено несколько кривых потенциальной энергии для комплексов этого типа. В данном случае, по-видимому, разумно предположить, что наиболее важным фактором, влияющим на восприимчивость этих комплексов, является увеличивающаяся делокализация электронов. В самом деле, уже приближенный расчет подтверждает вывод о том, что причина наблюдающегося возрастания диамагнетизма заключается в увеличении размеров орбиты вследствие резонанса между структурами «без связи» и донорно-акцепторной.

В случае преобладающе ионных комплексов, подобных описанным на этой странице выше, обе волновые функции соответствуют донорно-акцепторным структурам. Из них триплетная волновая функция соответствует более высокой энергии, чем синглетная<sup>42</sup>. Если ионная составляющая связи в комплексе обусловлена, главным образом, относительным кислотноосновным характером компонентов и силами межйонного притяжения, а не каким бы то ни было влиянием ковалентной связи донорно-акцепторной структуры, то как синглет-триплетное расщепление, так и

резонансное взаимодействие донорно-акцепторной структуры и структуры без связи будут сравнительно малы. Потенциальные кривые для этого случая изображены на рис. 6В.

Основное состояние этого комплекса должно быть синглетным, но уже при весьма небольшом повышении энергии может наблюдаться также триплетное состояние. Термическая заселенность этого достаточно стабилизированного уровня может достигать заметных величин и приводить к возрастанию парамагнетизма даже если оба компонента комплекса — диамагнитны. Надо принимать во внимание, что такой комплекс имеет почти бирадикальный характер; в связи с этим был предложен термин *бирадикалоид*<sup>65</sup>. У комплексов различных *p*-фенил-диаминов с *p*-бензохинонами, обладающими разными заместителями, наблюдался незначительный парамагнетизм, приписанный отмеченному выше явлению<sup>65</sup>. В то же время едва ли можно ожидать парамагне-

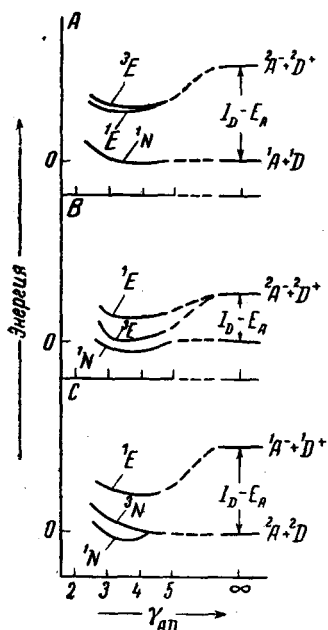


Рис. 6. Кривые потенциальной энергии, получающиеся в результате резонанса структур «без связи» и донорно-акцепторной в случае: А — комплексов полиаценов с йодом<sup>15</sup> или с тринитробензолом<sup>42</sup>; В — радикалоидных комплексов, и С — свободнорадикальных комплексов.

$I_D$  — «вертикальный» потенциал ионизации донора, а  $E_A$  — «вертикальное» сродство акцептора к электрону.  $r_{DA}$  — координата, характеризующая расстояние между обоими компонентами комплекса по мере их сближения от бесконечности в той же самой взаимной ориентации, какая имеет место при равновесном межмолекулярном расстоянии. Левые верхние индексы обозначают мультиплетность спина

тизма комплекса аммиака с трехфтористым бором или внешнего комплекса триэтиламина с йодом из-за значительной ковалентной стабилизации донорно-акцепторной структуры.

У растворов таких органических свободных радикалов, как трифенилметил, обычно наблюдаются большие отклонения от закона Кюри, причем эти отклонения объясняются зависящим от температуры равновесием между парамагнитным мономером и диамагнитным димером. В твердом состоянии такие соединения, как правило, диамагнитны, но даже в том случае, если твердое тело состоит из мономерных радикалов, закон Кюри выполняется вполне строго.

Некоторые свободные радикалы и радикал-ионы при низких температурах в твердом состоянии обнаруживают отклонения от закона Кюри<sup>71, 72</sup>. Один из них N-этилфеназил ведет себя подобным образом и в растворе<sup>73</sup>, а также дает новую интенсивную полосу поглощения ( $\lambda_{\text{макс.}} = 8000 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{\text{макс.}} = 10\,000$ ), которая появляется и увеличивает свою интенсивность по мере убывания парамагнетизма. Эти результаты интерпретированы<sup>59</sup>, исходя из равновесия между этим радикалом и его бинарным гомокомплексом, в котором плоскость одного радикала точно накладывается на плоскость другого.

Потенциальные кривые для этого типа комплексов вычерчены на рис. 6С. Здесь триплетный уровень отвечает сравнительно небольшим

энергиям, но имеет диссоциативный характер и не оказывает большого влияния, за исключением того, что он может ускорять достижение равновесия между комплексом и радикалами.

Кристаллические полициклические ароматические углеводороды — такие, как перилен или виолантрен, являются хорошими полупроводниками, обладая электрическим сопротивлением<sup>74</sup> порядка  $10^7$ — $10^{12}$  ом·см при 25°. Однако их кристаллические комплексы с галогенами имеют удивительно низкое сопротивление порядка  $10^0$ — $10^3$ , причем ~80% этой большой величины электропроводности обязано электронной проводимости<sup>75, 76</sup>. Комплексообразование сопровождается также уменьшением диамагнетизма<sup>75</sup>. Если предположить, что разность между наблюдаемым и вычисленным значением молярной восприимчивости обусловлена парамагнитным вкладом электронов в триплетном состоянии комплекса, то вычисленная энергия возбуждения этого триплетного состояния<sup>77</sup> для комплекса виолантрен+ $2J_2$  будет равна 0,17 eV, что хорошо соответствует ширине запрещенной зоны в 0,15 eV для проводимости<sup>75</sup>.

Причины изменения восприимчивости и проводимости в результате комплексообразования не известны. Однако наводит на размышление тот факт, что такие полициклические соединения почти наверняка являются бирадикалоидами<sup>78</sup> и что энергия триплета, низко расположенного по отношению к синглету, может еще больше понизиться вследствие комплексообразования<sup>78</sup>. Этим можно было бы объяснить уменьшение диамагнетизма, но отсюда следовало бы что проводимость также связана с этим триплетным состоянием благодаря близости величин энергий возбуждения. Это могло бы, пожалуй, осуществиться при помощи своего рода «эстафетного» механизма проводимости между молекулами полициклического соединения и йода такого типа, какой был предложен Рейдом<sup>79</sup> для истолкования ряда окислительно-восстановительных явлений в случае большого расстояния между компонентами. Однако более разумным, по-видимому, будет предположение о значительной делокализации орбит по всему объему этой макромолекулярной (и, конечно, не имеющей стехиометрии 1:2) кристаллической решетки.

Кристаллическое строение комплекса виолантрен+ $2J_2$  напоминает<sup>75</sup> структуру, которая обнаружена у промежуточных фаз металлических систем и у квази-металлических соединений. Такая квази-металлическая природа была независимо<sup>80—82</sup> отмечена также в случае комплексов некоторых ароматических углеводородов с такими донорами электрона, как щелочные металлы, и акцепторами электрона, как галогены.

#### IV. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

В комплексе неполярного донора с неполярным акцептором дипольный момент структуры «без связи» обычно весьма невелик и может быть равен нулю. Однако здесь будет возникать дипольный момент, связанный с донорно-акцепторной структурой, причем он будет направлен от D к A. Так как в действительности волновая функция основного состояния комплекса представляет собой комбинацию волновых функций донорно-акцепторной структуры и структуры «без связи», то отсюда следует, что комплекс будет обладать дипольным моментом, порядок величины которого будет зависеть от  $\mu_1$ , дипольного момента донорно-акцепторной структуры, и от коэффициента  $b$  в уравнении (1). В том случае, когда один из партнеров с самого начала имеет дипольный момент, ситуация осложняется и суммарный дипольный момент комплекса может быть либо больше, либо меньше исходного дипольного момента полярного компонента.

Дипольный момент комплекса описывается<sup>15</sup> уравнением:

$$\mu_M = -e \int \Psi_N \sum_i r_i \Psi_N d\tau,$$

где  $e$  — заряд электрона, а  $r_i$  — вектор расстояния для подлежащего учету  $i$ -того электрона любого происхождения. В рассматриваемом частном случае (например, для комплекса бензол+йод), когда  $\mu_0$  — дипольный момент структуры «без связи» равен нулю, использование уравнений (1) и (7) приводит<sup>15</sup> к:

$$\mu_M = \mu_1(b^2 + abS). \quad (15)$$

Если  $\mu_0$  не равно нулю, то нужно применять другое соотношение<sup>15</sup>. Волновые функции (1) и (7) подчиняются также условиям нормировки:

$$\int \Psi_N^2 d\tau = \int \Psi_E^2 d\tau = 1 \quad \text{и} \quad \int \Psi_N \Psi_E d\tau = 0,$$

что непосредственно приводит<sup>15, 83</sup> к

$$a^2 + 2abS + b^2 = a^{*2} - 2a^*b^*S + b^{*2} = 1 \quad (16a)$$

и

$$a^*(b + aS) = b^*(bS + a) \quad (16b)$$

$\mu_1$  (с учетом необходимых ограничений) представляет собой дипольный момент, который обусловлен полным переносом одного электрона с  $\Phi_D$  на  $\Phi_A$ . Он будет приблизительно равен  $er_{DA}$ , где  $r_{DA}$  — равновесное расстояние между обоими компонентами комплекса. Далее, зная величины  $\mu_M$ ,  $\mu_1$  и  $S$ , которые могут быть либо определены, либо оценены, можно при помощи уравнений (15) и (16) вычислить  $a$ ,  $b$ ,  $a^*$  и  $b^*$ . Можно рассчитать также долю ионной структуры  $\Lambda = 100 b^2/(a^2 + b^2)$  для основного состояния. Эти величины для ряда характерных представителей комплексов сведены в табл. 1.

Несмотря на малые, как правило, значения  $b$  или  $\Lambda$ , следует подчеркнуть, что вклад донорно-акцепторной структуры в энергию связи комплекса может быть значительным. Это объясняется тем, что энергия связи донорно-акцепторной структуры ( $\sim 100$  ккал/моль) велика в срав-

ТАБЛИЦА 1  
Дипольные моменты, коэффициенты и доли ионной структуры

Комплекс	$M$	$a$	$b$	$a^*$	$b^*$	$\Lambda$	$E_r$ , %	Ссылки на литературу
Гексаметилбензол + тринитробензол	0,87	0,962	0,193	0,986	0,290	3,8	58	83
Стильбен + тринитробензол	0,82	0,964	0,186	0,988	0,284	3,5	70	83
Нафталин + тринитробензол	0,69	0,969	0,168	0,991	0,266	2,8	51	83
Дурол + тринитробензол	0,55	0,975	0,145	0,994	0,244	2,1	47	83
Гексаметанолбензол + хлоранил	1,00	0,957	0,209	0,983	0,306	4,4	45	83
Бензол + йод *	0,72	0,97	0,17	0,99	0,27	2,8	100	17,18
Бензол + йод *	1,80	0,93	0,286	0,964	0,381	8,2	100	83,88
Пиридин + йод	4,5	0,86	0,50	—	—	25	—	18,92
Триэтиламин + йод	11,3	—	—	—	—	59	—	64,93

\* Это противоречие следует приписать расхождениям между экспериментально определенными величинами кажущегося дипольного момента и константы равновесия, а не различиям в теоретическом подходе.



нении с обычно пренебрежимо малой энергией связи структуры «без связи». С целью выяснения этого вопроса в табл. 1 приведены значения вклада этой резонансной энергии в общую энергию связи основного состояния. Эта величина обозначена символом  $E_r$  %.

У комплекса, образованного неполярными частицами, всегда наблюдается конечный дипольный момент<sup>83-89</sup>. Однако дипольный момент нитробензола, равный 4,22  $D$ , в комплексе нитробензола с нафталином снижается до 3,73  $D$ , а в случае *m*-динитробензола (3,79  $D$ ), образующего комплекс с нафталином, он уменьшается до 3,43  $D$ . Отсюда следует, что равнодействующая мезомерного дипольного момента комплекса и постоянного диполя нитросоединения меньше, чем разность дипольного момента нитросоединения и момента диполя, индуцированного в молекуле нафталина. С другой стороны, дипольный момент пиридина равен 2,28  $D$ , тогда как величина дипольного момента комплекса пиридин+йод составляет 4,5  $D$ <sup>88,90,91</sup>. Такое увеличение обязано прежде всего значительному мезомерному моменту. Для этого последнего случая, так же, как и для комплекса триэтиламина с йодом, приведенные в табл. 1 значения величин вследствие трудностей в определении  $\mu_0$  имеют до некоторой степени приближительный характер.

Исходя из отсутствия постоянных дипольных моментов как у йода, так и у бензола, можно предполагать, что классическая энергия связи должна быть очень малой или равна нулю. В этом приближении с  $W_0 \approx 0$  можно подсчитать<sup>94</sup> коэффициент  $b$ , воспользовавшись экспериментально определенным значением  $\Delta H = -1,3$  ккал/моль<sup>95,96</sup> и его связью с  $W_N$ . Вычисленное таким способом значение  $b$  равно 0,13, что значительно меньше, чем получено из данных по дипольным моментам (см. табл. 1). Было показано<sup>83</sup>, что расхождение этих величин приводит к абсурду, если не предположить, что определенные на опыте величины  $\mu_M$  или  $\Delta H$ , или обе одновременно, являются ошибочными.

В случае комплекса бензол+тринитробензол моменты, индуцированные диполями  $\text{NO}_2$  в плоскости бензольного кольца, будут взаимно уничтожаться из-за их симметричного расположения. Однако здесь должна иметь место хотя и малая, но все же конечная поляризация в направлении, перпендикулярном к плоскости комплекса, у структуры «без связи», причем это направление совпадает с направлением мезомерного момента. Это явление, хотя и не объясненное до сих пор, будет приводить к несколько повышенным значениям мезомерного момента, а следовательно, и величин  $b$ ,  $\Lambda$  и т. д. в табл. 1.

## V. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Сущность донорно-акцепторного взаимодействия при стабилизации комплекса состоит в переносе некоторого заряда в основном состоянии данного молекулярного соединения. Под этим, в свою очередь, подразумевается частичное смещение электрона со связывающей орбиты донора (например, орбиты  $e_{1g}$  бензола) к разрыхляющей орбите акцептора (например, орбите  $\sigma_u$  ( $5p_z$ ) йода), вследствие чего уменьшается порядок связи по крайней мере, у одной связи каждого из компонентов комплекса (например, комплекса бензол+йод). Это приводит к следующим эффектам:

а) Длина некоторых связей как у донора, так у акцептора должна увеличиться. В соответствии с этим выводом, нормальная длина связи в молекуле йода, равная 2,67 Å, возрастает в его комплексе с виолант-реом<sup>76</sup> до 2,85 Å, а в случае комплекса пиридин+йод она повышается<sup>43</sup> до 2,90 Å.

б) Должно наблюдаться уменьшение частот для тех колебаний, силовые постоянные которых чувствительны к изменениям активных ор-

бит, принимающих участие в донорно-акцепторном взаимодействии. Это уменьшение будет тем большим, чем более локализована данная активная орбита или чем меньше размер молекул.

в) Обычно в результате комплексообразования общая симметрия системы убывает. Отсюда следует ожидать, что определенные колебания, которые в согласии с правилами запрета, вытекающими из симметрии частиц, не наблюдаются в спектрах изолированных молекул донора или акцептора, появятся в спектрах тех же частиц при образовании ими комплекса.

#### А. СПЕКТР ДОНОРА

В спектрах комбинационного рассеяния комплексов олефин+ион серебра<sup>97</sup> обычно наблюдается уменьшение частоты валентного колебания двойной связи  $C=C$ , примерно, на  $65\text{ см}^{-1}$  по сравнению с изолированной молекулой олефина. Такое большое снижение частоты согласуется с локализованным характером  $\pi$ -электронов в сопряженных олефиновых системах и с уравнением (12). Две донорно-акцепторных структуры, находящие отражение в этой волновой функции, отвечают уходу электрона со связывающей  $\pi_u$ -молекулярной орбиты и его переходу на разрыхляющую  $\pi_g$ -молекулярную орбиту, соответственно, причем в каждом случае будет происходить ослабление связи  $C=C$ . Небольшое, не имеющее существенного значения смещение частоты, появляющееся в спектре комбинационного рассеяния комплекса бензол+ион серебра, свидетельствует, по-видимому, об увеличении размеров молекулярной орбиты  $e_{1g}$  бензола.

Эффект (в), а также изменение интенсивности других переходов, разрешенных и в изолированных молекулах, наблюдались в инфракрасном спектре комплекса бензол+йод. Прежние исследования этого комплекса, а также комплекса мезитилен+йод возбудили дискуссию<sup>98-102</sup> о влиянии примесей и о том, во всех ли случаях возможно отличить слабое комплексообразование от сильных возмущений, вызванных влиянием растворителя. Такое разграничение этих влияний рассматривалось<sup>99</sup> лишь как вопрос удобства. В настоящее время показано, что инфракрасные спектры йодных и бромных комплексов бензола и толуола содержат<sup>103</sup> по две полосы повышенной интенсивности. То же самое справедливо и для комплекса гексадейтеробензол+йод<sup>104</sup>, а также ряда комплексов йода с различными монозамещенными бензолами<sup>105</sup>.

В каждом из этих случаев полосами с увеличенной интенсивностью были<sup>104</sup>: полоса при  $992\text{ см}^{-1}$ , отвечающая симметричному  $a_{1g}$  «дыхательному» колебанию кольца и полоса основного  $e_{1g}$  колебания при  $850\text{ см}^{-1}$ . Оба эти вида колебаний активны в спектре комбинационного рассеяния и увеличение их интенсивности в инфракрасном спектре комплекса свидетельствует в пользу модели А (рис. 4). Понижение симметрии системы от  $D_{6h}$  до  $C_{6v}$  должно приводить к тому<sup>104</sup>, что именно эти два запрещенных ранее перехода (и никакие другие более) становятся разрешенными в инфракрасном спектре.

Подобного рода соображения, основанные на рассмотрении симметрии, были применены к комплексу бензол+треххлористая сурьма<sup>106</sup>, прежние исследования которого при помощи спектров комбинационного рассеяния привели к противоречивым результатам<sup>107, 108</sup>. Было найдено, что интенсивность семи основных колебаний бензола возрастает, одного — убывает, а три не удается наблюдать в инфракрасном спектре этого комплекса<sup>106</sup>. Единственной моделью комплекса, для которой изменение теоретических правил отбора для соответствующих переходов согласуется с этими экспериментальными изменениями ин-

тенсивности, является модель, отвечающая симметрии  $C_{3v}$  с расположением частиц в шахматном порядке.

Недавние<sup>109</sup> применения этого метода исследования искажения симметрии к молекулярным соединениям известной структуры — таким, как комплексы бензол+ион серебра и диоксан+треххлористая сурьма, привели к структурам, отличающимся от установленных. Это, конечно, ставит под сомнение прежние<sup>102, 105, 106</sup> выводы относительно моделей (или точечных групп симметрии) комплексов. Этот вывод из эксперимента<sup>109</sup> подкрепляется последними теоретическими результатами<sup>110</sup>, согласно которым обязательным следствием из теории переноса заряда является усиление интенсивности полос поглощения в инфракрасной области в результате изменения «вертикального» ионизационного потенциала или сродства к электрону. Таким образом, причина того, почему метод искажения симметрии оказался несостоятельным<sup>109</sup>, была выяснена и прежние возражения<sup>102, 105</sup> против модели Малликена для комплекса бензол+йод были в известной степени ослаблены.

Поскольку речь идет о комплексообразовании, более показательными скорее не сами по себе обсужденные выше данные, а результаты сравнения их с колебательным спектром поглощения донора в инертных растворителях. Когда бензол растворен в сероуглероде или в четыреххлористом углероде, то увеличение или уменьшение интенсивности всех наблюдаемых неактивных основных полос происходит приблизительно в одинаковой степени<sup>111</sup>. Подобным образом, не наблюдается никакого влияния галогенов на колебательный спектр насыщенных углеводородов<sup>102</sup>. Такое поведение, в отличие от описанного выше, указывает на специфичность взаимодействия бензол — галоген, которое и качественно и количественно отличается от взаимодействия с так называемыми инертными молекулами. Предполагается, что эта специфичность как раз и обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием.

#### Б. СПЕКТР АКЦЕПТОРА

Было найдено<sup>112, 113</sup>, что основная частота колебания хлористого йода ( $JCl$ ), образующего комплексы с различными донорами, уменьшается с возрастанием константы равновесия комплекса  $D-JCl$ . Подобные наблюдения были сделаны также<sup>114</sup> для частоты валентного колебания связи йод — углерод в комплексах цианистого йода  $JCN$ . Такое поведение можно было предвидеть, так как чем больше константа равновесия, тем большим должен быть частичный перенос заряда в основном состоянии комплекса на разрыхляющую молекулярную орбиту цианистого или хлористого йода. В случае комплексов оксалилхлорида с ароматическими соединениями<sup>115, 116</sup> было найдено, что частоты валентных колебаний связей  $C=O$  ( $1700\text{ см}^{-1}$ ) и  $C-Cl$  ( $777\text{ см}^{-1}$ ) в инфракрасном спектре комплекса расположены при  $1777$  и  $757\text{ см}^{-1}$ , соответственно<sup>117</sup>. В спектре комбинационного рассеяния никаких сдвигов не обнаружено<sup>117</sup>, но интенсивность полосы при  $1078\text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентному колебанию связи  $C-C$  оксалилхлорида, у комплекса повышена, что можно было ожидать, исходя из большей поляризуемости, обусловленной весьма сильным разрыхляющим характером орбиты.

Основная частота хлористого водорода, отвечающая  $3,48\text{ м}$ , в бензоле и в других ароматических растворителях<sup>118–121</sup> смещается в сторону более длинных волн. Несмотря на то, что значения таких сдвигов параллельны увеличению дипольных моментов растворителей, абсолютные величины смещения слишком велики, чтобы их можно было объяснить только влиянием дипольных моментов. Аналогичные соображения применимы и к более позднему исследованию полосы  $1335\text{ см}^{-1}$ .

*p*-нитроанилина в ацетоно-бензольных бинарных растворителях<sup>122</sup>. Уменьшение основной частоты хлористого водорода при его растворении в веществах, содержащих карбонильные группы, предлагается использовать в качестве меры основности растворителей<sup>118, 123</sup>. Это — применявшийся прежде критерий донорной способности<sup>119, 124–127</sup>.

В пикратных<sup>128</sup> и других нитроароматических комплексах<sup>129, 130</sup> симметрические валентные колебания нитрогрупп и неплоские деформационные колебания группы СН чувствительны к комплексообразованию. Характер изменения интенсивностей и (или) частот этих основных полос служит критерием образования того или иного типа пикратного комплекса<sup>128</sup>. Различают три типа комплексов:  $\pi$ - $\pi$ -комплекс, где  $\pi_A$  и  $\pi_B$  являются  $\pi$ -орбитами;  $n$ - $\pi$ -комплекс, где  $\pi_A$  представляет собой  $\pi$ -орбиту, а  $\pi_B$  — преимущественно разрыхляющую орбиту, локализованную на определенном атоме (атоме азота в пиридине);  $\pi$ - $\pi$ -комплекс, в котором имеет место также сильно локализованное, по-видимому, дипольное взаимодействие.

Основная колебательная частота изолированной молекулы хлора, равная  $557\text{ см}^{-1}$ , при его растворении в бензоле уменьшается до  $526\text{ см}^{-1}$ . Сходным образом, частота брома  $321\text{ см}^{-1}$  снижается до  $301\text{ см}^{-1}$  при образовании комплекса бензол+бром. Более значительное уменьшение частоты в случае хлора согласуется с его более сильно выраженными акцепторными свойствами.

Кроме того, эти полосы, обнаруживаемые обычно только в спектре комбинационного рассеяния, наблюдаются теперь и в инфракрасных спектрах. Этого не должно было быть, если бы комплекс бензол+галоген принадлежал к типу R модели, изображенной на рис. 4; поэтому необходимо<sup>19</sup> приписать этому комплексу несимметрическое строение. Несоответствие последнего предсказанному строению можно было бы объяснить только несоблюдением простого принципа ориентации, обусловленного значительным наложением волновой функции, или волновых функций, отвечающих одной или другой, или, возможно, сразу несколькими структурам  $D_1^+A_1^-$  или  $D_A A_1^+$  и  $\Psi_0$  [см. уравнение (9)]. Но это вряд ли имеет место<sup>20, 133</sup>.

Более разумное предположение<sup>133</sup>, соответствующее более современным взглядам на процесс комплексообразования<sup>134</sup>, состоит в том, что в бензольном растворе любая молекула галогена может находиться в контакте с несколькими молекулами бензола. Так, даже если два атома галогена одинаково взаимодействуют с одной молекулой бензола, их взаимодействие с другой молекулой бензола может быть и неэквивалентным. Возникающий вследствие этого в молекуле галогена наведенный диполь будет вызывать поглощение в инфракрасной области. Рассматриваемый здесь статистически усредненный тип комплекса является не более фиктивным и не более произвольным, чем комплекс Малликена<sup>20</sup>, а поэтому к нему можно применить почти те же самые выводы<sup>134</sup>.

Было найдено<sup>112–114</sup>, что ширина полосы, отвечающей валентным колебаниям связей йод — хлор или йод — углерод, увеличивается с ростом константы равновесия комплекса  $D-JCl$  или  $D-JCN$ . Такое расширение согласуется с увеличением числа различных возможных геометрических и (или) электронных типов комплекса. Однако можно ожидать, по-видимому, что количество этих типов будет убывать с возрастанием константы равновесия<sup>134</sup>. Отсюда следует, что увеличение полуширины этой инфракрасной полосы можно объяснить лишь в том случае, если предположить, что с уменьшением количества возможных типов комплекса поглощение света наиболее вероятным типом убывает по сравнению с поглощением света менее вероятными типами комплекса.

Наблюдалось<sup>112–114</sup>, что интенсивность этой инфракрасной полосы

хлористого или цианистого йода растет с увеличением константы равновесия комплекса, в котором хлористый или цианистый йод выступает в роли акцептора. Никакой разумной интерпретации такого возрастания не имеется.

## VI. ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ

В настоящее время предполагается<sup>15</sup> существование интенсивного поглощения, соответствующего переходу  $\Psi_E \leftarrow \Psi_N$ . Так как  $a^2 \gg b^2$  (см. табл. 1), то можно считать, что этот переход приводит к перескоку электрона от D к A. В связи с этим его называют переходом  $E \leftarrow N$ , переходом с переносом заряда. Далее отмечается, что этот переход требует участия двух частиц: D и A и, следовательно, является характерным только для комплекса.

Дипольный момент перехода описывается уравнением:

$$\mu_{EN} = -e \int \Psi_E \sum_i r_i \Psi_N d\tau,$$

которое приближенно может быть переписано в виде<sup>15</sup>:

$$\mu_{EN} = a^*b(\mu_1 - \mu_0) + (aa^* - bb^*)(\mu_{01} - \mu_0S) \quad (17a)$$

или

$$\mu_{EN} = ea^*b(\bar{r}_D - \bar{r}_A) + (aa^* - bb^*)eS(\bar{r}_D - \bar{r}_{DA}), \quad (17b)$$

где  $\mu_{01}$  — момент

$$-e \int \Psi_0 \sum_i r_i \Psi_1 d\tau,$$

отвечающий переходу между чистыми структурами «без связи» и донорно-акцепторной  $\bar{r}_D$  и  $\bar{r}_A$  означают среднее положение электрона на орбитах  $\varphi_D$  и  $\varphi_A$ , соответственно, по отношению к некоторой удобной точке отсчета, в то время как  $\bar{r}_{DA}$  представляет собой среднее положение электрона с таким распределением заряда, которое отвечает наложению орбит  $\varphi_D$  и  $\varphi_A$ .

Из уравнений (5a) и (5б) можно получить выражение для энергии переноса заряда<sup>20</sup> в виде:

$$h\nu = W_E - W_N = (W_1 - W_0) \left( 1 + \left[ \frac{H_{01} - SW_1}{W_1 - W_0} \right]^2 + \left[ \frac{H_{01} - SW_0}{W_1 - W_0} \right]^2 \right) \quad (18a)$$

Для небольших степеней наложения  $H_{01}$  будет изменяться приблизительно так же, как  $S$ , а  $S$  — так, как  $S_{DA}$ ; следовательно, мы можем написать

$$h\nu = W_1 - W_0 + \frac{d^{*2}S_{DA}^2}{W_1 - W_0} + \frac{d^2S_{DA}^2}{W_1 - W_2}, \quad (18b)$$

где  $d^*$  будет больше, чем  $d$ , так как  $W_1 > W_0$ . Далее, разность  $W_1 - W_0$  может быть представлена<sup>24</sup> как  $I_D - E_A - e^2/r + C_{AB}$ , где  $I_D$  — потенциал ионизации донора,  $E_A$  — сродство акцептора к электрону,  $e^2/r$  — кулоновская энергия донорно-акцепторной структуры и  $C_{AB}$  — разность между всеми остальными энергетическими членами в донорно-акцепторной структуре и структуре «без связи» для такого взаимного расположения обоих партнеров, которое соответствует равновесному межъядерному расстоянию в комплексе. Для комплексов с общим акцептором наибольшие изменения будет претерпевать  $I_D$ ; сумму прочих слагаемых, остающихся более или менее постоянными, можно положить равной  $M$ , что дает  $W_1 - W_0 \simeq I_D - M$ .

Вследствие этого уравнение (18) переходит в

$$h\nu = I_D - M + \frac{(d^{*2} + d^2) S_{DA}^2}{I_D - M}. \quad (18в)$$

На основе этих соображений мы можем теперь рассмотреть спектр переноса электрона.

#### А. ПОЛЯРИЗАЦИЯ В СЛУЧАЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

Накамото<sup>135</sup> изучал оптический дихроизм на монокристаллах комплексов гексаметилбензола с тринитробензолом и *p*-броманилина с хлористым пикрилом, компоненты которых упакованы в кристалле так, что их бензольные кольца взаимно параллельны. Поглощение света, поляризованного перпендикулярно к плоскостям бензольных колец было более интенсивным, чем в случае поляризации вдоль этих плоскостей, а положение максимума поглощения перпендикулярно поляризованной компоненте света отвечает более длинным волнам, чем для компоненты, поляризованной в плоскости бензольных колец. У обычных, не входящих в комплекс, молекул ароматических соединений оба эти явления прямо противоположны<sup>136</sup>.

Перенос электрона от D к A, характерный для процесса переноса заряда в молекулярном комплексе, может быть осуществлен только той компонентой падающего светового луча, колебания которой перпендикулярны плоскости бензольного кольца. Это можно видеть также, анализируя уравнение (17 а): если рассматривать комплекс, у которого бензольные кольца точно наложены одно на другое своими плоскостями и у которого структура «без связи» неполярна, то мы получим  $\mu_0 = 0$ , а  $\mu_{01}$  будет эквивалентным дипольному моменту, возникшему вследствие переноса некоторого заряда  $eS$  от донора к акцептору на расстояние, равное приблизительно половине расстояния между D и A. Таким образом,  $\mu_{01} \approx S\mu_1/2$ , откуда следует

$$\mu_{EN} = \left[ a^*b + \frac{S}{2}(aa^* - bb^*) \right] \mu_1. \quad (17в)$$

Так как дипольные моменты — это векторные величины, то отсюда непосредственно вытекает, что  $\mu_{EN}$  и  $\mu_1$ , имеют одно и то же направление, то есть оба перпендикулярны плоскости комплекса.

#### Б. ИНТЕНСИВНОСТЬ ПЕРЕХОДА, ОТВЕЧАЮЩЕГО ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДА

Величина силы осциллятора  $f$  может быть оценена при помощи любого из уравнений (17) и данных, аналогичных приведенным в таблице 1;  $f$  можно также определить экспериментально; для этого могут быть применены следующие уравнения<sup>137</sup>:

$$\begin{aligned} f_{(\text{эксперим.})} &= 4,32 \cdot 10^{-8} \int \epsilon d\nu \\ f_{(\text{эксперим.})} &= 1,35 \cdot 10^{-8} \epsilon_{\text{макс.}} (\bar{\nu}_{\text{макс.}} - \bar{\nu}_{1/2}) \\ f_{(\text{теоретич.})} &= 4,704 \cdot 10^{-7} \bar{\nu}_{\text{макс.}} \mu_{EN}^2, \end{aligned}$$

где  $\nu$  — частота в  $\text{см}^{-1}$ , а  $\epsilon$  — молярный коэффициент поглощения.  $\bar{\nu}_{\text{макс.}}$  и  $\epsilon_{\text{макс.}}$  — соответственно, частота и молярный коэффициент поглощения, отвечающие максимуму поглощения;  $\bar{\nu}_{1/2}$  — полуширина полосы уравнений берется лишь по рассматриваемой полосе поглощения. Сравнение вычисленных и опытных величин дано в табл. 2, из которой видно очень хорошее их совпадение в каждом отдельном случае.

Хотя результаты табл. 2, по-видимому, убедительны, положение с интенсивностями ( $f$  или  $\epsilon$ ) остается фактически совершенно неясным. Так как величина  $S$  обычно имеет довольно небольшие значения, то любое из уравнений (17) можно приближенно представить в виде<sup>138</sup>:

$$\bar{\mu}_{EN} = ea * b (\bar{r}_D - \bar{r}_A) \quad (17г)$$

ТАБЛИЦА 2

Сравнение экспериментальных и теоретических значений сил осцилляторов

Комплекс	$f$ (эксперим.)	$f$ (теоретич.)	Ссылка на литературу
Гексаметилбензол + трииробензол	0,080	0,116	83
Стильбен + тринитробензол	0,064	0,112	83
Нафталин + тринитробензол	0,050	0,101	83
Дурол + тринитробензол	0,103	0,089	83
Гексаметилбензол + хлоранил	0,093	0,101	83
Бензол + йод	0,30	0,19	15

Уравнение (17г) будет приближенно описывать только умеренно интенсивное комплексообразование; оно не будет справедливым ни для весьма интенсивного, ни для очень слабого комплексообразования.

Так как с увеличением резонансного взаимодействия [уравнение (6 а)] множитель  $b$  возрастает, то можно было бы ожидать, что величины  $\mu_{EN}$ , а, следовательно, также  $f$  и  $\epsilon$  будут расти по мере убывания пониizationного потенциала донора или увеличения константы равновесия комплекса. Но эти предсказания не только не оправдываются, как это можно видеть из данных табл. 3, но, в действительности, наблюдается как раз противоположное.

ТАБЛИЦА 3

Изменение  $\epsilon_{\text{макс.}}$  с изменением  $K$ \*

Акцептор	Донор	$K$	$\epsilon_{\text{макс.}}$	Ссылки на литературу
Малеиновый ангидрид	Бензол	0,68	3140	139
	Анизол	0,84	2020	139
	Диметилаланин	1,5	1590	139
Тринитробензол	<i>o</i> -Метилдифенил	0,7	2000	140
	<i>m</i> -Метилдифенил	1,2	1300	140
	<i>p</i> -Метилдифенил	1,6	1000	140
	Бензол	0,42	2800	139
<i>p</i> -Хинон	Фенол	0,83	1200	141
	Гидрохинон	0,97	890	141

\* Связь между  $K$  и  $\epsilon_{\text{макс.}}$  следует изучать только в пределах каждой из трех групп с общим акцептором.

Это противоречие теории и опыта часто отмечалось в литературе<sup>3, 96, 138-147</sup>; таким образом, данные, приведенные в табл. 3, не могут служить даже отдаленной иллюстрацией указанной закономерности. Из всего сказанного можно лишь сделать вывод, что  $\epsilon_{\text{макс.}}$  убывает с увеличением донорных свойств  $D$  или акцепторных свойств  $A$ , причем это поведение прямо противоположно ожидавшемуся<sup>148, 149</sup>.

Был предложен ряд решений этой проблемы. В первом из них предполагается, что комплекс в растворе существует не в виде частиц с одной и той же геометрической структурой, а представляет собой целый набор частиц с различной геометрической и (или) электронной структурой<sup>138, 148</sup>, но это предположение не приводит к удовлетворительным выводам. Однако некоторые особенности последней концепции, а также другой гипотезы, разработанной<sup>133</sup> в связи с вопросами интенсивности инфракрасного спектра, вошли в состав новой теории, которая, по-видимому, способна прекрасно объяснять экспериментальные факты. В связи с тем, что эта теория была развита из совершенно иных предположений, чем описанная выше, она будет рассмотрена более подробно.

### 1. Концепция контактного переноса заряда

Йод в газообразном состоянии не поглощает света при  $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ , но будучи растворенным в насыщенных углеводородах, он проявляет весьма интенсивное поглощение вплоть до  $2600 \text{ \AA}$ <sup>24, 150–152</sup>. Бром<sup>151</sup>, кислород<sup>150, 153</sup> и тетранитрометан<sup>154, 155</sup>, растворенные в насыщенном углеводороде, ведут себя сходным образом. Нет никаких спектральных доказательств комплексобразования в этих растворах<sup>24, 150, 151</sup>, а все независимые (т. е. неспектральные) исследования<sup>156, 157</sup> растворов йода в насыщенных углеводородах также говорят против присутствия какого-либо вполне устойчивого комплекса в этих растворах. Исходя из этого, Эванс<sup>150, 151, 154</sup> предположил, что отмеченное выше поглощение может быть обусловлено таким переносом заряда, которое происходит при столкновениях молекулы йода с молекулой насыщенного углеводорода.

Малликен<sup>20</sup> развил это предположение далее. Для донора, находящегося в контакте с акцептором, можно определить величину  $S_{VDW}$ , называемую *ван-дер-ваальсовым объемом*, квадрат которого будет определять отталкивательные объемные силы<sup>13</sup> между электронами замкнутых оболочек D и A. Значение  $S_{VDW}$  в большой степени определяется способностью к наложению внешних заполненных орбит молекул обоих партнеров. Однако в случае взаимодействия, обусловленного переносом заряда, величина резонансных сил притяжения между D и A прежде всего определяется квадратом так называемого<sup>20</sup> *электроно-акцепторного объема*  $S_{DA}$ . Если  $\varphi_A$  представляет собой разрыхляющую орбиту, а обычно это так и будет, то она должна быть весьма размазанной в пространстве. В таком случае следует ожидать, что  $S_{DA}$  будет больше, чем  $S_{VDW}$ , по крайней мере, для расстояний сближения не намного меньших, чем  $3,5 \text{ \AA}$  и что  $S_{DA}$  может возрастать еще больше для более рыхлого контакта партнеров, чем обычно наблюдающийся в комплексах.

Все формулы, выведенные до сих пор для стабильных комплексов, применимы и для подобного рода контактирования частиц. В частности, мы до сих пор предполагали, что для стабильных комплексов более важен первый член уравнения (176); отсюда следует уравнение (17г). Однако, если предположить, что для случая контактного переноса заряда более важным, чем первый член, будет второй член уравнения (176), влияние которого возрастает при менее интенсивном комплексобразовании, то отсюда вытекает возможность умеренно интенсивного поглощения с

$$\mu_{EN} \simeq -V\sqrt{2}eS_{DA}r_{DA},$$

где  $r_{DA}$  — расстояние между центрами зарядов, находящихся в контакте молекул D и A.

Таким образом, должно иметь место довольно интенсивное поглощение для донорно-акцепторных пар, которые находятся вблизи друг от друга или в контакте друг с другом, даже если не образуются молекулы насто-



ящего комплекса, или, иными словами, даже если константа равновесия образования комплекса равна нулю. Нужно лишь, чтобы при ван-дер-ваальсовом контакте  $S_{DA}$  достаточно отличалось от нуля или, что то же самое, чтобы на расстояниях сближения, при которых начинают действовать отталкивательные обменные силы,  $S_{DA}$  не равнялось бы нулю. Так как для  $S > 0$ ,  $b > 0$ , то необходимо также, чтобы в волновой функции, описывающей пару контактирующих молекул, нашел бы отражение перенос небольшого заряда от D к A. Все это вовсе не подразумевает стабильности контактирующей пары, так как на расстояниях, отвечающих ван-дер-ваальсовым радиусам, обменные силы и силы, связанные с переносом заряда, точно уравнивают друг друга. Любому расстоянию между молекулами, которое лишь немного превышает ван-дер-ваальсов радиус, должна отвечать небольшая энергия стабилизации контактирующей пары, но даже при довольно низких температурах ею полностью можно пренебречь по сравнению с энергией теплового движения частиц. В действительности можно пойти дальше и сказать, что наличие поглощения вследствие контактного переноса заряда зависит не от способности сил переноса заряда преодолеть отталкивательные обменные силы, а скорее просто от наличия не равной нулю величины  $S_{DA}$ .

Оргел и Малликен<sup>134</sup> подвергли анализу модель раствора йода в бензоле, который, по их предположению, состоит из некоторой части тесных, обладающих относительно низкой энергией и сравнительно благоприятно ориентированных насыщенных 1:1 комплексов, каждый из которых окружен рыхло упакованными, не взаимодействующими с комплексом молекулами бензола, и из остальной части молекул йода, каждая из которых вступает в слабое неупорядоченное контактное взаимодействие с переносом заряда с молекулами бензола. В действительности, конечно, должен существовать непрерывный переход от истинных комплексов различной геометрической структуры к рыхло связанным системам с неодинаковой ориентацией и стехиометрией. Однако эта частная фиктивная модель находится в хорошем согласии с реальными фактами.

Если учесть влияние этого частного вида распределения комплексов и контактирующих систем на уравнение Бенеши — Гильдебранда на максимальный молярный коэффициент поглощения  $\epsilon_{BH}$  и на выведенную из последнего константу равновесия  $K_{BH}$ , то получают<sup>131</sup> следующие уравнения:

$$\epsilon_{BH} = \epsilon_{\text{комплекс}} (1 + \rho / K_{BH}) \quad (19a)$$

$$\epsilon_{\text{комплекс}} = K_{BH} \epsilon_{BH} / (K_{BH} + \rho), \quad (19b)$$

где  $\rho = \bar{\alpha} \epsilon_{\text{контакт}} / \epsilon_{\text{комплекс}}$ . Здесь  $\bar{\epsilon}_{\text{контакт}}$  — средний молярный коэффициент поглощения для всех видов контактирующих систем, а  $\epsilon_{\text{комплекс}}$  — статистически усредненный коэффициент поглощения для всех типов имеющихся в растворе бинарных комплексов. Все величины  $\epsilon$  относятся к одной и той же длине волны.

Из уравнения (19a) очевидно, что чем больше  $K_{BH}$ , тем меньшим будет вклад контактного переноса заряда в интенсивность поглощения в растворе, и что, в конечном счете, при  $K_{BH} = \infty$  все поглощение будет обусловлено бинарными комплексами с  $\epsilon_{BH} = \epsilon_{\text{комплекс}}$ . В связи с этим скорость убывания  $\epsilon_{BH}$  с  $K_{BH}$  для комплексов йода с алкилбензолами будет больше, чем соответствующая скорость убывания в аналогичном ряду комплексов алкилбензолов с хлористым йодом<sup>159</sup>. Это согласуется с большим значением  $K_{BH}$  у комплексов хлористого йода и с уравнением (19a).

Если в уравнение (19b) подставить значения  $\rho = 4$  или 5, то оказывается, что величины  $\epsilon_{BH}$  комплексов алкилбензолов с йодом, которые

аномально растут по мере уменьшения  $K_{ВН}$ , дают такие значения  $\epsilon_{\text{комплекс}}$ , которые изменяются надлежащим образом, то есть увеличиваются с ростом  $K_{ВН}$ , или соответствуют уравнению (17). Если  $\epsilon_{\text{контакт}} \simeq \epsilon_{\text{комплекс}}$ , то  $\rho \simeq \alpha$  и значения  $\alpha = 4$  или 5 не кажутся неразумными. Конечно,  $\epsilon_{\text{контакт}}$  должно быть несколько меньшим, чем  $\epsilon_{\text{комплекс}}$ , что должно приводить к увеличению  $\alpha$ . Однако благодаря свойствам избранной частной статистической модели и тому факту, что здесь рассматриваются комплексы йода, которые характеризуются большой  $\varphi_A$ ,  $\epsilon_{\text{контакт}}$  не будет настолько меньше  $\epsilon_{\text{комплекс}}$ , чтобы это могло привести к неразумно большому значению  $\alpha$ .

Эти последние результаты являются удовлетворительными, но не окончательными. Вряд ли можно сомневаться в том, что наблюдаемое аномальное поведение величин  $\epsilon_{ВН}$  следует рассматривать как результат:

- а) Влияния спектров контактного переноса заряда <sup>20, 133, 134, 150, 151, 154</sup>.
- б) Наличия различных смесей ориентационных изомеров <sup>20, 134, 138, 146, 148, 149</sup>.
- в) Отклонения от идеальности в растворах, увеличению ошибок опыта и прочим факторам, которые не учитываются должным образом при применении неизмененного уравнения Бенеша — Гильдебранда <sup>158</sup>.

#### В. ЭНЕРГИЯ ПЕРЕХОДА, ОТВЕЧАЮЩЕГО ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДА

Если предположить приблизительное постоянство члена  $(d^{*2} + d^2) S_{DA}^2$ , то уравнение (18б) переходит <sup>24</sup> в:

$$h\nu = I_D - M + 2\beta^2 / (I_D - M). \quad (18г)$$

Несколько иную форму этого уравнения применяли также Бриглеб и Чекалла <sup>83</sup>; обычным выводом в этом случае <sup>20, 24, 39</sup> является то, что экспериментальная кривая зависимости энергии полосы поглощения, обусловленной переносом заряда, от величины  $I_D$  должна представлять собой отрезок параболы. В действительности <sup>24</sup> используемый интервал значений  $I_D$  обычно довольно невелик и, следовательно, этот отрезок параболы становится настолько ограниченным, что он практически представляет собой прямую линию. К этому факту можно подходить различно. Если рассматривать ряд комплексов одного и того же акцептора с различными донорами близкого строения, для которых интервал  $I_D$  составляет лишь несколько электрон-вольт, то можно <sup>160</sup> с хорошим приближением написать:

$$h\nu = I_D - B, \quad (18д)$$

где  $B$  представляет собой константу, характерную для комплексов каждого данного акцептора.

Было найдено, что уравнение (18д), предсказывающее линейное возрастание энергии полосы поглощения с увеличением  $I_D$ , удивительно хорошо согласуется с экспериментом. Такое линейное соотношение наблюдается для восемнадцати различных комплексов йода с ароматическими соединениями <sup>161</sup>, даже если донорами были столь различные вещества, как бензол, тиофен, дигидропиран и пиперидин <sup>161, 162</sup>. Комплексы типа полиацен + тринитробензол <sup>42, 137</sup> и различные другие комплексы тринитробензола с ароматическими и гетероароматическими веществами <sup>83, 94, 163, 164</sup> также удовлетворяют уравнению (18д).

Следует подчеркнуть, что даже для комплексов одного и того же акцептора эмпирический параметр  $\beta$  должен несколько меняться, если рассматривать группу не очень родственных доноров и, таким образом, наблюдаемая линейность не имеет очень хорошего теоретического обоснования <sup>20, 42</sup>. Не удивительно поэтому, что энергия полосы поглощения, предсказанная на основе уравнения (18д), в случае комплекса триэтиламин + йод <sup>93</sup> отличается от экспериментального значения на

0,7 eV. Подобные несоответствия отмечены также для комплексов пиридин+йод<sup>76</sup> и N-окись пиридина+йод<sup>161</sup>.

Был сделан вывод<sup>61</sup>, что йод в комплексе J<sub>4</sub> обладает амфотерными свойствами. Этот комплекс в инертных растворителях<sup>12, 150, 165–168</sup> дает слабую полосу поглощения с максимумом при 2880 Å, а в газовой фазе<sup>169</sup> — при 2670 Å. Спектры ядерного квадрупольного поглощения твердого йода имеют аномалии<sup>170</sup>, которые, вероятно, следует объяснять наличием таких гомокомплексов. Мак-Конелл<sup>61</sup>, исходя из довольно низких значений потенциала ионизации<sup>171</sup> молекулы йода, вычислил энергию предполагаемого поглощения, обусловленного переносом заряда, оказавшуюся равной 4,4 eV, что хорошо согласуется с наблюдаемым значением (4,7 eV). Отсюда можно предположить, что связь йод — йод в этом комплексе обусловлена переносом заряда. Такие основные свойства йода не являются невероятными, так как имеются некоторые доказательства того, что бром в ряде комплексов с дибензохинолином<sup>80–82, 172, 173</sup> в действительности может выполнять функцию очень слабого донора (т. е., коэффициент *C* в уравнении (2) будет в этом случае небольшим, но существенно превышающим нуль). Введение подходящего заместителя в бензольное кольцо может привести к тому, что две *e<sub>1g</sub>* молекулярные орбиты бензола (см. рис. 3) будут несколько отличаться по энергии. Такие замещенные бензолы должны обладать двумя незначительно отличающимися друг от друга низкоэнергетическими потенциалами ионизации, причем в каждом отдельном случае величина потенциала ионизации обусловлена тем, с какой орбиты — более высоко или более низко расположенный — удаляется электрон; таким образом, следует ожидать появления двух полос поглощения в результате переноса заряда<sup>174</sup>. Две такие полосы, которые (правда, с некоторыми оговорками) можно объяснить приведенными выше причинами, наблюдались<sup>175</sup> у ряда комплексов типа полиметилбензол+хлоранил, а также у комплекса диметиланилина с хлоранилом. Комплексы диаминобензол+тринитробензол<sup>163</sup>, анизол+йод<sup>176</sup> и *p*-диметоксибензол+йод<sup>176</sup> ведут себя аналогичным образом, за исключением того, что у последних двух из них наблюдаются три полосы.

## VII. СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В случае комплексов тринитробензола с различными ароматическими соединениями, находящихся в виде стеклообразных растворов при —190° и предварительно облученных светом соответствующей длины волны, наблюдались спектры излучения<sup>177–178</sup>. Эта люминесценция чрезвычайно напоминает спектр фосфоресценции (*T*→*S*), изолированной молекулы донора, входящего в данный комплекс, и на этой основе был сделан вывод<sup>177</sup>, что излучение комплекса в действительности есть не что иное, как фосфоресценция донора. Однако люминесценция комплекса антрацен — тринитробензол была аномальной в том смысле, что она ни энергетически, ни с точки зрения колебательных характеристик не напоминала известное *T*→*S* излучение антрацена. Исходя из установленного ранее параллелизма между излучением комплекса и фосфоресценцией донора, самому низкому триплетному состоянию антрацена была теперь приписана<sup>178</sup> энергия, отвечающая 19000 см<sup>–1</sup>, а прежнее<sup>179</sup> значение 14700 см<sup>–1</sup> было признано ошибочным.

Впоследствии, однако, состояние, отвечающее энергии 14700 см<sup>–1</sup>, было вновь подтверждено<sup>42, 113, 137, 180</sup> путем анализа колебательных характеристик спектров фосфоресценции антрацена и семи его хлорпроизводных; вытекающее отсюда неподчинение комплекса антрацен+тринитробензол установленному ранее параллелизму породило некоторое сомнение относительно признания излучения комплекса фосфорес-

ценцией донора. Кроме того, выводы, сделанные<sup>6</sup> на основе предполагавшегося параллелизма, также стали сомнительными.

В настоящее время доказано, что между спектром излучения комплекса и его полосой поглощения, обусловленной переносом заряда, существует зеркальное отношение<sup>164, 181-183</sup>. Если, например, предположить, что излучение представляет собой фосфоресценцию донора, то его энергия не должна будет значительно изменяться от комплекса к комплексу того же самого донора с различными акцепторами<sup>42</sup>. Если же, с другой стороны, это излучение является процессом, обратным поглощению при переносе заряда (или  $E \rightarrow N$ ), то тогда по мере возрастания сродства донора к электрону и, как следствие, смещения отвечающего переносу заряда поглощения в сторону более длинных волн излучение комплекса должно изменяться таким же образом, чтобы сохранилось зеркальное отношение. Факт действительного смещения излучения в длинноволновую область при увеличении  $E_A$  акцептора доказан в работе Чекалла<sup>182-184</sup>, прекрасной иллюстрацией которой служит рис. 7. Несмотря на некоторые выдвигавшиеся ранее<sup>185</sup> возражения, отсюда можно сделать вывод, что излучение комплексов тринитробензола отвечает переходу  $E \rightarrow N$ , или представляет собой процесс, обратный поглощению при переносе заряда.

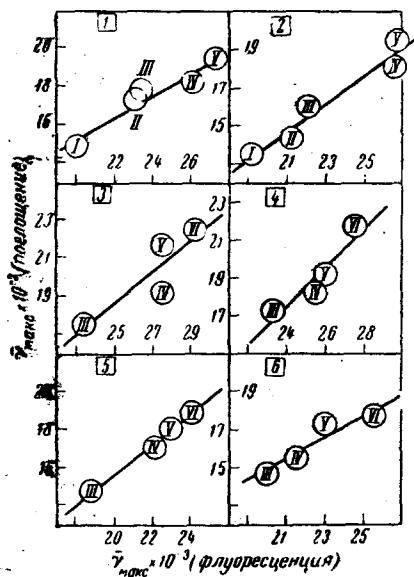


Рис. 7

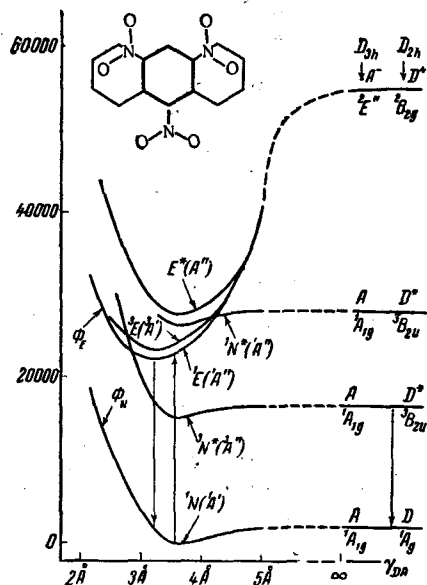


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость между  $\bar{\nu}_{\max}$  для поглощения от  $\bar{\nu}_{\max}$  для излучения, иллюстрирующая приближенное выполнение зеркального отношения. На отдельных частях чертежа изображено: 1 — дурол; 2 — гексаметилбензол; 3 — нафталин; 4 — фенантрен; 5 — антрацен; 6 — 1,2-бензантрацен. Точки на каждом чертеже соответствуют следующим акцепторам: I — хлоранил; II — 2,5-дихлорхинон; III — 2,4,7-тринитрофлуоренон; IV — тринитробензол; V — тетрахлорфталевый ангидрид; VI — тримезилхлорид (по данным И. Чекалла<sup>182</sup>)

Рис. 8. Потенциальные кривые для комплекса антрацен+тринитробензол, строение которого предполагается таким, как изображено слева вверху на чертеже. Предполагается, что бензольное кольцо тринитробензола располагается параллельно центральному кольцу антрацена и точно над ним. Наложение обоих циклов показано на верхнем левом рисунке жирными линиями. Типы симметрии состояний акцептора, донора и комплекса, отвечающие неприводимым представлениям точечных групп  $D_{2h}$ ,  $D_{3h}$  и  $C_{1h}$ , соответственно указаны в виде колонок над соответствующим символом точечной группы. Более подробно см.<sup>42</sup>

Была выяснена<sup>42, 137</sup> также причина того, почему наблюдалось сходство между  $E \rightarrow N$  излучением комплекса тринитробензола и фосфоресценцией этого донора. Фосфороскопическое исследование спектров излучения комплексов тринитробензола с антраценом, нафталином, фенантроном и т. д. показало, что наблюдавшееся прежде одиночное излучение на самом деле состоит из двух частей; одна из них есть слабое излучение, почти точно (как по энергии, так и по длительности жизни) соответствующее фосфоресценции свободных, не вошедших в комплекс молекул ароматического соединения. Вторая часть, получаемая вычитанием этой фосфоресценции из общего излучения, представляет собой хорошее зеркальное отображение поглощения  $E \leftarrow N$  и имеет обычную для флуоресценции длительность жизни. Так как флуоресценция  $E \rightarrow N$ , как правило, вполне бесструктурна, то структура суммарного излучения определяется колебательными характеристиками фосфоресценции. Этим, по-видимому, можно объяснить первоначальную идентификацию, данную Рейдом<sup>177-178</sup>.

Теперь возникает вопрос, почему эта фосфоресценция и флуоресценция у столь многих комплексов тринитробензола занимает одно и то же положение в спектре. Было высказано предположение<sup>186</sup>, что это совпадение случайно и сохраняется только благодаря приблизительно постоянной разности энергий ( $\sim 30-35$  ккал/моль) между вертикальным потенциалом ионизации и наинизшим триплетным состоянием для многих ароматических углеводородов. Энергия флуоресценции, обусловленной переносом заряда, является также функцией сродства акцептора к электрону, в связи с чем можно ожидать, что у комплексов с акцепторами, отличающимися от тринитробензола, может наблюдаться значительное расстояние между участками спектра, отвечающими флуоресценции и фосфоресценции. Так, например, в суммарном спектре излучения комплекса нафталина с тетрахлорфталевым ангидридом<sup>187</sup> можно различить две отдельные четкие полосы: одна соответствует излучению  $E \rightarrow N$  с полупериодом  $10^{-9}$  сек.<sup>82, 184, 188, 189</sup>, а вторая — фосфоресценция нафталина с немного уменьшенным полупериодом порядка нескольких секунд. Две такие полосы были найдены также в случае комплексов тетрахлорфталевого ангидрида с антраценом, бензантраценом, фенантроном и дулолом<sup>182</sup>.

Недавно были рассмотрены<sup>190</sup> теоретически с использованием концепции переноса заряда механические модели, могущие объяснить появление двух спектров излучения. Можно высказать некоторые сомнения относительно целесообразности использования теории переноса заряда в случае нитронидных комплексов<sup>40, 138, 146, 148, 191, 192</sup>; однако, как это видно из данных табл. 1, учет взаимодействия, обусловленного переносом заряда, позволяет объяснить примерно 50% энергии связи для комплексов тринитробензола. Вследствие того, что на основе концепции о переносе заряда оказывается возможным объяснить ряд различных физических и химических свойств, можно считать, по-видимому, применение этой теории в данном случае оправданным. На рис. 8 представлены потенциальные кривые для комплекса антрацен+тринитробензол. Общий вывод здесь состоит в том, что непосредственно вслед за поглощением, отвечающим переходу  $E \leftarrow N$  (процесс *i*), происходит не только обратный процесс флуоресценции  $E \rightarrow N$  (процесс *ii*), но также имеет место перенос энергии от преимущественно ионного состояния  ${}^1E$  к более низкому триплетному уровню  ${}^3N^*$  комплекса. Такой перенос энергии будет происходить вблизи или точно в месте сближения (или точке пересечения) кривых  ${}^1E$  и  ${}^3N^*$ , он называется «межсистемным пересечением» («intersystem crossing»). Так как этот триплетный уровень при энергии, отвечающей точке пересечения кривых, способен к расщеплению, то комплекс, по-видимому, в значительной степени будет распадаться, давая тринитробензол в его основном состоянии

и антрацен в наинизшем возбужденном триплетном ( $^3B_{7u}$ ) состоянии. Эти молекулы антрацена будут затем возвращаться в основное состояние путем наблюдаемой на опыте фосфоресценции (процесс *iii*).

Подобные соображения были применены<sup>193</sup> также к комплексам бензола, нафталина, фенантрена и карбазола с тринитробензолом. Единственным требованием для осуществления этих обоих путей излучения является то, чтобы наинизший триплетный уровень донора имел бы меньшую энергию, чем первое возбужденное состояние комплекса, обусловленное переносом заряда; появление фосфоресценции в данном случае обязано определенному типу преддиссоциации, включающей межсистемное пересечение.

Для описания того факта, что излучение  $T \rightarrow S$  донора, входящего в состав комплекса, обычно обладает большей интенсивностью, чем нормальная фосфоресценция свободных молекул донора, применялся термин — «сенсibilизированная фосфоресценция». Однако этот термин использовался также<sup>194</sup> при описании других, по-видимому, совсем иных средств повышения квантового выхода фосфоресценции. В этом последнем случае предполагается, что перенос энергии осуществляется непосредственно с триплетного уровня одной молекулы (сенсibilизатор) на триплетный уровень рассматриваемой молекулы<sup>194-197</sup>. Если этот механизм верен, то мы должны указать на следующие различия между этими двумя типами сенсibilизации:

а) Оба компонента в рассматриваемых здесь случаях образуют стабильные молекулярные соединения, в то время как в системах, изучавшихся Терениным и Ермолаевым<sup>197</sup>, комплексообразование не наблюдалось.

б) Первичный пучок возбуждающего света в одном случае поглощается при переходе  $E \leftarrow N$  в комплексе, а в другом случае — в результате поглощения типа  $S' \leftarrow S$  на сенсibilизаторе.

в) Перенос энергии в рассмотренных здесь случаях является внутримолекулярным и  $S \rightsquigarrow T$ , а не междумолекулярным и  $T \rightsquigarrow T$ .

г) Концентрации, при которых становится эффективным тип переноса, описанный Терениным и Ермолаевым, значительно (в  $10^4$  раз больше) отличаются от концентраций, необходимых для описанных здесь процессов. Если механизм, предложенный Терениным и Ермолаевым<sup>197</sup>, является таким, который действительно имеет место в рассмотренных ими системах, то было бы неплохо отказаться от применения термина «сенсibilизированная фосфоресценция» для описания эффектов, обсуждаемых в этой статье. Однако нам кажется необходимым вновь исследовать предполагаемый переход  $T \rightsquigarrow T$ , так как он вполне может включать непрочные и поэтому трудно обнаруживаемые комплексы. Это особенно вытекает из содержания пункта г).

Так как попутно мы рассмотрели вопрос о переносе энергии, то, по-видимому, уместно здесь обсудить и другой тип процесса, идущего с переносом энергии, который может наблюдаться, если оказывается возможным инициировать перенос энергии в некоторой точке молекулярного ассоциата; этот механизм был привлечен<sup>79</sup> для объяснения в высшей степени специфических биологических процессов окисления — восстановления. Будучи однажды инициированным, такой перенос может повторяться вдоль всего ассоциата и, в конце концов, электрон может быть перенесен в точку, удаленную от исходного пункта; таким образом обеспечивается механизм «дальнодействующих» окислительно-восстановительных процессов, изображаемый следующим образом:

Восстановитель  $e^- \rightarrow$  молекулярный ассоциат (макромолекула)  $\rightarrow$  окислитель.

Знаменательно, что как раз такой ассоциат, который требуется для данного механизма, имеется в нуклеиновых кислотах, где роль пере-

датчика энергии могут играть пуриновые и пиримидиновые фрагменты молекул.

### VIII. ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Поглощение в случае нитроидных комплексов, представляющее собой, как теперь известно, переход  $E \leftarrow N$  первоначально рассматривалось Бриглемом<sup>1, 83</sup>, как запрещенный переход донора ароматического строения, вероятность которого возрастала в поле диполя нитрогруппы акцептора. Мураками также сделал подобное предположение<sup>198</sup>, за исключением того, что им были рассмотрены комплексы хинона и предполагалось, что тот переход, интенсивность которого возрастала, представляет собой процесс  $T \leftarrow S$  для хинона. Недавно было высказано предположение<sup>160</sup>, что спектры переноса заряда могут представлять собой усиленные переходы  $T \leftarrow S$  донора ароматической природы. Основанием для последнего предположения могут служить, по-видимому, уже обсужденный выше параллелизм, отмеченный в работах Рейда<sup>177-178</sup>, и работа Каша<sup>199</sup>, посвященная возмущающему влиянию растворителя. В этой работе показано, что при смешении двух бесцветных жидкостей,  $\alpha$ -хлорнафталина и йодистого этила, мгновенно возникает желтая окраска; последующее спектроскопическое исследование показало, что эта окраска была вызвана увеличением силы осциллятора для наинизшего интеркомбинационного перехода  $T \leftarrow S$   $\alpha$ -хлорнафталина, причем этот эффект был объяснен возмущением спин-орбитального взаимодействия в  $\pi$ -электронных орбитах  $\alpha$ -хлорнафталина при соударениях с тяжелым атомом йода.

Последний результат, разумеется, заставляет думать о возможном источнике этой новой интенсивной полосы поглощения молекулярных комплексов и, следовательно, необходимо, по-видимому, серьезно рассмотреть предположение Мак-Коннелла, Хэма и Платта<sup>160</sup>, а также указать на его недостатки. Новые полосы поглощения, характерные для молекулярных комплексов, являются весьма размытыми и несколько не похожи на довольно четкие полосы поглощения  $T \leftarrow S$ , свойственные большинству ароматических соединений. Такая размытость полос на самом деле согласуется с теорией переноса заряда. Необходимо далее отметить, что значения  $\epsilon_{\text{макс}}$  для поглощения комплекса, определенные методом Бенеша—Гильдебранда, даже после введения поправок на влияние контакта частиц, все еще в  $10^3$ — $10^2$  раз больше, чем  $\epsilon_{\text{макс}}$  для переходов  $T \leftarrow S$  донора, даже если в молекуле донора имеются внутримолекулярные возмущения<sup>200</sup>. По-видимому, в комплексе степень проникновения  $\pi$ -электронов донора в поле тяжелого атома (или атомов), входящего в состав акцептора, будет гораздо меньше, чем проникновение, которое может иметь место в том случае, когда возмущающий атом фактически присоединяется к  $\pi$ -системе донора нормальной химической связью. Степень такого проникновения в комплексе будет определяться величиной  $b$  из уравнения (1) или табл. 1. Из этой гипотезы о роли соударений молекул следует, что при растворении молекул в любом растворителе, в состав молекул которого входит атом с большим порядковым номером, у всех растворенных молекул должно наблюдаться подобное увеличение силы осциллятора  $f$  для всех полос поглощения  $T \leftarrow S$ . В частности такое возрастание интенсивности (предполагаемой)  $T \leftarrow S$  полосы  $\alpha$ -хлорнафталина должно происходить в хлор-, бром-, а также йодсодержащих растворителях, причем без всякого смещения полосы поглощения в спектре. Это хорошо видно на рис. 9, где можно также видеть, что приращения силы осциллятора в различных растворителях пропорциональны квадратам атомных факторов спин-орбитального взаимодействия для Cl, Br и J, соответственно<sup>137</sup>. Важно, что несмотря на ожидавшиеся различия в величинах  $E_A$   $n$ -акцептора

(т. е. растворителя), вообще не наблюдалось никаких смещений в спектре.

Одних этих фактов (а имеются и другие), по-видимому, достаточно для того, чтобы признать неправильным предположение<sup>137</sup> о том, что полосы поглощения комплексов отвечают усиленным по интенсивности переходам в молекулах доноров. Приведенное выше рассуждение было так детализовано не только с целью доказательства ошибочности последнего предположения<sup>137</sup>, но еще и потому, что вопрос о влиянии возмущений растворителя на вероятность перехода  $T \rightarrow S$  представляет существенный интерес с совсем другой точки зрения.

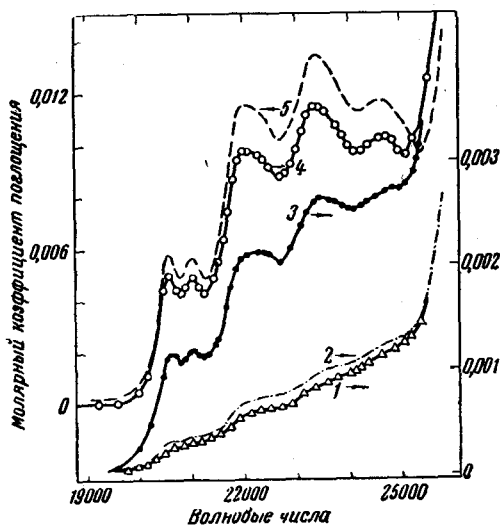


Рис. 9. Влияние растворителей, молекулы которых содержат атомы с большими атомными номерами, на вероятность низшего перехода  $T \rightarrow S$  в случае  $\alpha$ -хлорнафталина. Кривым 1, 2 и 3 соответствует правая шкала по оси ординат, а 4 и 5 — левая. Молярный коэффициент поглощения представляет собой кажущийся коэффициент, соответствующий общей концентрации присутствующего  $\alpha$ -хлорнафталина.

1 — чистая жидкость; 2 — 1:2 (об.) в  $\text{CCl}_4$ ; 3 — 1:2 (об.) в  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ; 4 — 1:2 (об.) в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ; 5 — 1:4 (об.) в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Все в кювете длиной 20 см

Вытекающее из результатов, представленных на рис. 9, взаимное проникновение облаков  $\pi$ -электронов  $\alpha$ -хлорнафталина в окрестности сильного поля атома йода, входящего в состав йодистого этила, обусловлено, очевидно, переносом заряда. Вопрос теперь только в том, чем обусловлен перенос заряда: комплексообразованием, обычным контактом частиц или их соударениями? Целесообразно провести различие между контактом и соударениями. Под контактом подразумевается такое состояние, когда при расстояниях между частицами, равных их ван-дер-ваальсовым радиусам, значение  $S_{\text{ДА}}$  настолько отличается от нуля, что им можно объяснить наблюдаемые результаты. В случае соударений имеется в виду, что при ван-дер-ваальсовом контакте  $S_{\text{ДА}}$  равно нулю и начинает отличаться от нуля только в результате таких соударений, энергия которых выше обычной, вследствие чего обе молекулы могут сближаться на достаточно малые расстояния, при которых  $S_{\text{ДА}}$  становится достаточно большим. Необходимо подчеркнуть, что возникающее при этом усиление интенсивности полосы  $T \rightarrow S$  не обязательно непосредственно возникновению полосы поглощения вследствие переноса заряда при комплексообразовании, контактном взаимодействии или соударении пары частиц, а является эффектом, сопутствующим такому комплексообразованию, контактированию или соударению. Полоса поглощения, обусловленная переносом заряда, должна занимать несколько иной, обычно легко отличимый и поддающийся количественному расчету, участок спектра.

Так как увеличение вероятности перехода  $T \rightarrow S$  зависит от степени переноса заряда, то метод Бенеша—Гильдебранда должен быть применимым к оценке наблюдаемых приращений величины силы осциллятора. Эта оценка была произведена<sup>137</sup>, причем оказалось, что рассматриваемое явление обусловлено либо контактированием, либо соу-



дарениями частиц; иными словами, в рассматриваемых растворах не наблюдается заметного комплексообразования.

Было изучено влияние давления и температуры на интенсивность полосы  $T \leftarrow S$   $\alpha$ -хлорнафталина, растворенного в йодистом этиле, и найдено <sup>201</sup>, что при возрастании давления и температуры имеет место увеличение  $f$ , чего можно было бы ожидать, если бы это явление определялось либо соударениями, либо контактированием частиц. Однако влияние давления или температуры, по крайней мере в настоящее время, по-видимому, еще мало пригодно для различения, с одной стороны, стабильных комплексов и, с другой — кратковременных образований в результате контакта или соударений. Так, например, интенсивность перехода  $E \leftarrow N$  в комплексе анилин + тринитробензол с ростом температуры увеличивается <sup>44, 45</sup>, несмотря на ожидаемое уменьшение стабильности этого комплекса. В самом деле, этот последний результат привел к отклонению идеи о возможном существовании каких бы то ни было стабильных комплексов в этих растворах и к разработке кинетической концепции комплексообразования, не отличающейся от точки зрения Оргела и Малликена или от взглядов, рассматриваемых в этой статье. Однако эти результаты частично совместимы с тем, что предсказывалось для стабильных комплексов <sup>30, 46</sup>. Влияние давления, по-видимому, так же не может быть весьма полезным в качестве средства для выяснения механизма взаимодействия частиц. У всех исследованных до сих пор комплексов <sup>38, 44–47</sup> поглощение света с повышением давления растет, что, вероятно, является результатом увеличения вероятности образования комплексов более компактного строения при повышенных давлениях. Так как более компактные комплексы должны обладать большей светопоглощающей способностью, что полученные результаты являются разумными. Создается впечатление, что по крайней мере в настоящее время следует воздерживаться от слишком упрощенного рассмотрения влияния температуры и давления.

## IX. АДсорбция, обусловленная переносом заряда

Малликен <sup>15</sup> предположил, что адсорбция некоторых молекул на металлах может происходить с образованием на их поверхностях комплексов в результате переноса заряда. Действительно, если распространить результаты Фэрбразера <sup>86, 87</sup> на бензольный момент комплекса бензол + йод, то представляется разумным, что адсорбция неполярных частиц, обусловленная переносом заряда, может привести к возрастанию потенциалов поверхности; результаты Захтлера <sup>202</sup>, изучавшего адсорбцию бензола на платине, подтверждают эту точку зрения. Теория переноса заряда может даже быть применена для предсказания <sup>203</sup> знака поверхностного потенциала, возникающего в результате взаимодействия адсорбат — адсорбент, а именно: если адсорбат выступает в роли льюисовской кислоты, а адсорбент — в роли основания, то поверхностный потенциал будет отрицательным; если же адсорбат обладает свойствами льюисовского основания, возникает положительный поверхностный потенциал.

Если адсорбция на металлической поверхности сопровождается полным переносом электрона от адсорбата к металлу, то следует ожидать, что такой перенос будет эндотермическим, так как потенциал ионизации адсорбата  $I_D$  обычно превышает работу выхода поверхности  $\Phi$ . Однако, согласно теории переноса заряда, может существовать такой энергетический уровень [уровень, отвечающий функции  $\Psi_N$  уравнения (1)], энергия которого настолько ниже уровня Ферми металла, что процесс адсорбции может стать экзотермическим. Для теплоты адсорбции такого процесса при нулевой степени заполнения поверхности  $X_0$  было получено <sup>204</sup> выражение, включающее  $I_D$ ,  $\Phi$ , кулоновскую энергию зеркального изображения и

интеграл взаимодействия  $\beta$ , соответствующий множителю  $\beta$  в уравнении (18г). Было предложено<sup>205</sup> также уравнение, связывающее эту величину с потенциалом поверхности, при помощи которого весьма успешно были вычислены<sup>206</sup> значения  $X_0$  для четырех различных газов, адсорбированных на разных металлах.

В результате подобного переноса заряда от адсорбата к поверхности не обязательно возникает ионная хемосорбционная связь; возможен непрерывный переход между чисто ковалентной и чисто ионной связью. В любом случае такие квази-ионы, образующиеся в адсорбционном слое, будут отталкивать друг друга, чем, вероятно, можно объяснить наблюдаемое на опыте убывание теплоты адсорбции с увеличением степени покрытия поверхности.

Трактовка<sup>204</sup> адсорбции на полупроводниках  $p$ -типа во многом почти одинакова с теорией для металлов с тем существенным отличием, что с увеличением адсорбции энергия уровня Ферми полупроводника значительно возрастает<sup>207</sup> и, по-видимому, будет ограничивать величину покрытия поверхности<sup>207, 208</sup>. Было показано<sup>204</sup>, что адсорбция ряда нитрилов, спиртов, эфиров и аминов на порошкообразном железе<sup>209, 210</sup> подтверждает применимость теории переноса заряда к адсорбции на полупроводнике.

Миньоле, исходя из интуитивных соображений, высказал предположение<sup>211</sup>, что двойной слой на поверхности металла должен быть положительным и что адсорбат должен выступать в роли донора по отношению к металлу. Эта концепция адсорбата с донорной функцией основана на спорном предположении<sup>212</sup> о том, что большинство адсорбатов, если бы они реагировали в качестве акцепторов, имели бы столь большое количество узловых плоскостей в их воспринимающей электрон орбите  $\varphi_A$ , что величина  $S_{DA}$  была бы или мала или равна нулю в результате (по-видимому, случайной) внутренней компенсации. Однако эксперимент согласуется с донорным поведением адсорбата. Отрицательные ионы инертных газов не очень устойчивы<sup>213</sup>, а при адсорбировании инертных газов на непокрытой поверхности никеля они сильно поляризуются с возникновением положительного знака с внешней стороны слоя<sup>214, 215</sup>; все прочие исследованные адсорбционные пленки как на чистых, так и на покрытых металлических поверхностях<sup>193, 212, 216</sup> также имеют положительный поверхностный потенциал. Некоторые трудности возникают в случае адсорбируемых кислорода и галогенов, так как результаты не удается удовлетворительно истолковать, приписывая поверхностному потенциалу положительный знак<sup>211</sup>; по-видимому, эти газы адсорбируются по диссоциативному механизму<sup>190, 206</sup>.

## Х. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

Метод Бенеша — Гильдебранда<sup>158</sup>, позволяющий одновременно определять константу равновесия  $K_{BH}$  и коэффициент поглощения  $\epsilon_{BH}$ , а также некоторые ограничения, связанные с его применением, были обсуждены Эндрюсом<sup>3</sup>.

В последнее время появилось много нового в этой области и, по-видимому, стоит сделать краткий обзор.

Уравнение Бенеша — Гильдебранда, которое может быть легко обобщено<sup>217, 218</sup> с учетом случаев, когда донор или акцептор, или оба одновременно, поглощают в области перехода  $E \rightarrow N$ , обычно записывают в виде<sup>158</sup>:

$$y = \frac{(A)l}{d} = \frac{1}{\epsilon_{BH}} + \frac{1}{\epsilon_{BH}K_{BH}} \left( \frac{1}{x_D} \right), \quad (20)$$

причем оно может быть применено только в том случае, если поглощение комплексобразующих частиц пренебрежимо мало и донор присутствует в значительном избытке по сравнению с акцептором. Здесь  $(A)$  — концентрация акцептора в молях на литр,  $l$  — длина пути луча в поглощающем

растворе,  $d$  — оптическая (обычно максимальная) плотность полосы поглощения  $E \leftarrow N$ . Величина  $x_D$  представляет собой молярную долю донора и может быть заменена на  $(D)$  без всяких предвидимых последствий, за исключением изменения значения  $K_{\text{ВН}}$  вследствие этого изменения единиц.

Скотт<sup>219</sup> преобразовал обычно применяемый график  $y$  в зависимости от  $1/x_D$  в график зависимости  $yx_D$  от  $x_D$ . Последний метод дает то преимущество, что в этом случае экстраполяция производится через область возрастающих разбавлений до пересечения с осью ординат; при наличии точных экспериментальных результатов здесь можно также определить первоначальный наклон кривой при большом разбавлении. Более того, если точки не дают прямой линии, этот метод дает более разумный способ усреднения различных измерений.

Далее были рассмотрены отклонения от идеальности в растворе. Так, «коэффициенты поглощения», полученные из графиков  $(yx_D, x_D)$  и  $[y(D), (D)]$  не идентичны; точно также обе «константы равновесия» не подчиняются идеальному термодинамическому уравнению  $K_c = V_s K_x$ , где  $V_s$  — молярный объем растворителя. Был сделан вывод, что до тех пор, пока не имеется независимых методов определения абсолютных концентраций комплекса, опубликованные значения  $K_{\text{ВН}}$  и  $\epsilon_{\text{ВН}}$  могут быть весьма ошибочными. Некоторое значение здесь, возможно, имеет сообщение о постоянстве произведения  $K_{\text{ВН}}\epsilon_{\text{ВН}}$  для комплекса йодистый этил + йод во всем интервале от области бесконечного разбавления вплоть до таких концентраций, где  $(A) + (B) = 0,06$  моль/л. Но этот факт не решает вопроса о том, какую же из величин следует рассматривать более постоянной:  $\epsilon_{\text{ВН}}$  или  $K_{\text{ВН}}$ .

Обсуждение этого вопроса Оргеллом и Маллиkenом<sup>134</sup> привело к ясности во всей проблеме комплексообразования и прекратило старую дискуссию, уже упоминавшуюся выше при рассмотрении инфракрасных и комбинационных спектров, а недавно<sup>220</sup> вновь возникшую в связи с толкованием ультрафиолетовой области спектра, а именно — дискуссию о том, возможно ли отличить слабое комплексообразование от сильных физических возмущений. В этом обсуждении предполагается идеальность растворов, и оно может быть рассмотрено в две стадии.

Если в растворе находится несколько типов 1:1 комплексов, то каждый из них будет иметь свои, отличные от других, константу равновесия и спектр (т. е., они вообще не обязательно будут поглощать при тех длинах волн, для которых применимы соображения Бенеша — Гильдебранда). Несмотря на это, найдено, что определенная таким образом константа  $K_{\text{ВН}}$  представляет собой суммарную константу равновесия и является термодинамически правильной, тогда как коэффициент поглощения представляет собой статистически усредненный коэффициент поглощения, который можно сравнивать с результатами теоретической оценки  $\mu_{\text{ЕН}}$  только в том случае, если в растворе присутствует лишь один тип 1:1 комплекса. Не удивительно, поэтому, что значения  $K_{\text{ВН}}$  так хорошо согласуются с предсказанными, в то время как в случае  $\epsilon_{\text{ВН}}$  вообще нет никакого соответствия.

Так как  $K_{\text{ВН}}$  отвечает суммарному комплексообразованию в растворе, то это имеет отношение к тому факту, что константы равновесия, определенные методами распределения, по-видимому, больше, чем константы, определенные спектроскопическим путем. Так, константа равновесия нафталин-пикрата в хлороформе, измеренная методами распределения, равна примерно 2,5 л/моль<sup>58, 221</sup>, в то время как  $K_{\text{ВН}}$  составляет 0,99 л/моль<sup>222–224</sup>. Подобным образом  $K_{\text{ВН}}$  меньше, чем  $K$  (мет. распред.) для комплексов замещенных нафталинов с пикриновой кислотой<sup>225</sup>. Вначале считалось<sup>223</sup>, что для объяснения этих результатов необходимо наличие по крайней мере двух типов комплексов и что  $K_{\text{ВН}}$  относится только к тому комплексу, который поглощает свет, тогда как  $K$  (мет. распред.) охватывает все процессы и поэтому имеет большее значение. Впоследствии этот вывод признан неправильным<sup>226</sup>, и он, конечно, ошибочен, так как значение  $K$ , полученное обоими методами, должно быть одинаковым. Измеренная недавно<sup>227</sup>

величина  $K_{\text{вн}}$  для нафталинпикрата оказалась равной 2,4 л/моль при  $(A) = (D)$  в хорошем соответствии с  $K$  (определенной методом распределения). Однако  $K_{\text{вн}}$  для этого комплекса изменяется с концентрацией  $A$  или  $D$ , что заставляет предположить либо термодинамическую неидеальность раствора, либо изменение спектра при изменении концентрации  $D$  или  $A$ . Константы равновесия комплексов бензол + йод, определенные обоими методами <sup>228</sup>, согласуются друг с другом, хотя опубликованные измерения не очень точны.

Критерием наличия только одного типа 1:1 комплекса является постоянство значений  $\epsilon_{\text{вн}}$  (предполагая, что полоса  $E \leftarrow N$  отвечает гауссовской кривой распределения и не смещается в спектре) при изменении температуры. С другой стороны, график  $(K_{\text{вн}}, 1/T)$  должен дать прямую линию, если в растворе присутствует только один комплекс (предполагая, конечно, что во всем интервале изучаемых температур теплота образования этого комплекса от температуры не зависит).

Если, далее, многообразие 1:1 комплексов осложняется возможностью образования ассоциатов контактирующих молекул, которые будут вызывать поглощение света в исследуемой области, и если концентрация таких ансамблей контактного происхождения изменяется линейно с  $1/x_D$ , то график Бенеси — Гильдебранда все еще должен дать прямую линию. Однако по мере уменьшения концентрации комплексов эта линия будет иметь тенденцию к тому, чтобы проходить через начало координат и значения  $\epsilon_{\text{вн}}$  будут все более и более завышаться, пока в конце концов при полном отсутствии комплексов  $\epsilon_{\text{вн}}$  не станет равным бесконечности. Но если отрезок, отсекаемый этой прямой на оси  $1/\epsilon_{\text{вн}}$  можно измерить точно, то полученные таким способом значения  $K_{\text{вн}}$  термодинамически правильны. Однако значения  $\epsilon_{\text{вн}}$  являются чрезмерно завышенными и без применения некоторых эмпирических приемов не могут быть скорректированы до значений, соответствующих стабильному комплексу или комплексам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Briegleb, Zwischenmolekuläre Kräfte. G. Braun, Karlsruhe, Germany, 1949.
2. P. Pfeffer, Organische Molekülverbindungen, 2-е издание Ferdinand Enke, Stuttgart, Germany, 1927.
3. L. J. Andrews, Chem. Revs, 54, 713, (1954).
4. G. Briegleb, Angew. Chem. (в печати).
5. M. J. Dewar, Bull. soc. chim. France, 18, C71 (1951).
6. L. E. Orgel, Quart. Revs. (London), 8, 422 (1954).
7. А. Н. Теренин, Усп. химии, 24, 121 (1955).
8. F. Feigl, Spot Tests in Organic Analysis, 5-th edition, 327 Elsevier Publishing Co., New York, 1958.
9. K. J. Cunningham, W. Dawson, F. S. Spring, J. Chem. Soc., 1951, 2305.
10. Ю. Н. Шейнкер, Б. М. Головнер, Изв. АН СССР, Сер. физ., 17, 681 (1953).
11. V. I. Siele, J. B. Picard, Appl. Spectroscopy, 12, 8 (1958).
12. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 72, 600 (1950).
13. R. S. Mulliken, там же, 72, 4493 (1950).
14. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 19, 514 (1951).
15. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 74, 811 (1952).
16. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952).
17. R. S. Mulliken, Symposium on Molecular Physics, Nikko, Japan, 1953, стр. 48.
18. R. S. Mulliken, J. chim. phys., 51, 341 (1954).
19. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 397 (1955).
20. R. S. Mulliken, Rec. trav. chim. Pays-Bas., 75, 845 (1956).
21. H. C. Longuet-Higgins, J. N. Murrell, Proc. Phys. Soc. (London), 68A, 601 (1955).
22. J. H. Murrell, J. Chem. Soc., 1956, 3779.
23. E. Rabinowitch, Revs. Modern Phys., 14, 112 (1942).
24. S. H. Hastings, J. L. Franklin, J. C. Schilier, F. A. Matsen, J. Am. Chem. Soc., 75, 2900 (1953).
25. N. S. Bayliss, Nature, 163, 763, 764 (1949).
26. N. W. Blake, H. W. Winston, J. A. Patterson, J. Am. Chem. Soc., 73, 4437 (1951).

27. J. S. Ham, J. R. Platt, H. Mc Connell, J. Chem. Phys., **19**, 1301 (1951).
28. E. Weitz, Angew. Chem., **66**, 658 (1954).
29. E. Weitz-Halle, Ztschr. Elektrochem., **34**, 538 (1958).
30. J. Weiss, J. Chem. Soc., **1942**, 245.
31. R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., **64**, 3058 (1942).
32. W. Brackmann, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **68**, 147 (1949).
33. F. Basolo, R. G. Paerson, Mechanisms of Inorganic Reaction, John Wiley and Sons, Inc, New York, 1958, стр. 351.
34. J. Chatt, Cationic Polymerization, edited by P. P. Plesch, стр. 40, ff. J. Heffner and Sons, Cambridge England, 1953.
35. J. Chatt, Nature, **177**, 852 (1956).
36. J. Chatt, L. A. Duncanson, J. Chem. Soc., **1953**, 2939.
37. K. E. Shuler, J. Chem. Phys., **20**, 1865 (1952).
38. K. E. Shuler, там же, **21**, 765 (1953).
39. C. A. Coulson, Valence, стр. 58—67, The Clarendon Press, Oxford, England, 1952.
40. G. Briegleb, J. Kambeitz, Naturwiss., **22**, 105 (1934).
41. G. Briegleb, J. Kambeitz, Ztschr. physik, **B25**, 251 (1934).
42. S. P. McGlynn, J. D. Boggus, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5096 (1958).
43. G. Dallinga, Acta Cryst., **7**, 665 (1954).
44. R. F. Gibson, O. H. Loeffler, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2877 (1939).
45. R. E. Gibson, O. H. Loeffler, там же, **62**, 1324 (1940).
46. J. Ham, там же, **76**, 3875 (1954).
47. J. Ham, там же, **76**, 3881 (1954).
48. K. S. Pitzer, там же, **67**, 1126 (1945).
49. A. D. Walsh, J. Chem. Soc., **1947**, 89.
50. S. W. Winstein, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., **60**, 836 (1938).
51. J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc., **1957**, 2496, 3413.
52. J. Chatt, L. M. Venanzi, там же, **1957**, 4735.
53. J. Chatt, Chem. Revs, **48**, 7 (1951).
54. R. N. Keller, там же, **28**, 229 (1941).
55. H. J. Lucas, F. R. Hepner, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3102 (1939).
56. S. Ahrland, J. Chatt, J. Chem. Soc., **1957**, 1379.
57. R. E. Rundle, J. H. Goring, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5337 (1950).
58. L. A. A. Ketelaar, C. Van De Stolpe, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **71**, 805, (1952).
59. K. H. Hausser, J. N. Murrell, J. Chem. Phys., **27**, 500 (1957).
60. S. C. Abrahams, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2693 (1952).
61. H. McConnell, J. Chem. Phys., **22**, 760 (1954).
62. C. A. Coulson, P. L. Davies, Trans. Faraday Soc., **48**, 777 (1952).
63. H. Murakami, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 446 (1953).
64. H. Tsubomura, S. Nagakura, J. Chem. Phys., **27**, 819 (1957).
65. H. Kainer, D. Bijl, A. C. Rose-Innes, Naturwiss., **41**, 303 (1954).
66. H. Mikhail, F. G. Baddar, J. Chem. Soc., **1944**, 590.
67. S. S. Bhatnagar, C. L. Lakra, Indian, J. Phys., **8**, 43 (1933).
68. N. S. Rao, S. R. Govindarajan, Proc. Indian Acad. Sci, **15A**, 35 (1942).
69. R. Ch. Sahney, S. L. Aggarwal, M. Singh, J. Indian Chem. Soc., **23**, 335 (1946).
70. S. S. Bhatnagar, M. R. Verma, P. L. Kapur, Indian J. Phys., **9**, 131 (1934).
71. K. H. Hausser, Ztschr. Naturforsch., **11a**, 20 (1956).
72. K. H. Hausser, H. Kainer, Ber., **86**, 1563 (1953).
73. K. H. Hausser, H. Kainer, Ztschr. Naturforsch., **9a**, 783 (1954).
74. H. Akamatsu, H. Inokuchi, V. Matsunaga, Nature, **173**, 168 (1954).
75. H. Akamatsu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 213 (1956).
76. H. Akamatsu, Y. Matsunaga, H. Kuroda, там же, **30**, 618 (1957).
77. Y. Matsunaga, там же, **28**, 475 (1955).
78. S. P. McGlynn, M. R. Padhye, M. Kasha, J. Chem. Phys., **23**, 593 (1955).
79. C. Reid, Excited States in Chemistry and Biology, Academic Press Inc., New-York, 1957, стр. 113.
80. J. P. V. Gracey, A. R. Ubbelonde, J. Chem. Soc., **1955**, 4089.
81. W. A. Holmes-Walker, A. R. Ubellonde, там же, **1954**, 720.
82. F. R. M. McDonnell, R. C. Pink, A. R. Ubellonde, там же, **1951**, 191.
83. G. Briegleb, J. Czekalla, Naturwiss., **41**, 448 (1954).
84. G. Briegleb, J. Czekalla, Ztschr. Elektrochem., **59**, 184 (1955).
85. J. Czekalla, там же, **60**, 145 (1956).
86. F. Fairbrother, Nature, **160**, 87 (1947).
87. F. Fairbrother, J. Chem. Soc., **1948**, 1051.
88. G. Kortüm, H. Walz, Ztschr. Elektrochem., **57**, 73 (1953).
89. H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 1 (1954).
90. G. Kortüm, J. chim. phys. **49**, C129 (1952).
91. Я. К. Сыркин, К. М. Анисимова, ДАН, **59**, 1457 (1948).
92. C. Reid, R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3869 (1954).

93. S. Nagakura, там же, 80, 520 (1958).
94. J. A. A. Ketelaar, J. phys. radium, 15, 197 (1954).
95. T. M. Cronwell, R. L. Scott, J. Am. Chem. Soc., 72, 3825 (1950).
96. M. Tamres, D. R. Virzi, S. Searles, там же, 75, 4358 (1953).
97. H. J. Taufen, M. J. Murray, F. F. Cleveland, там же, 63, 3500 (1941).
98. D. L. Glusker, H. W. Thompson, R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 21, 1407 (1953).
99. W. Haller, G. Jura, G. C. Pimentel, там же, 22, 720 (1954).
100. N. S. Ham, A. L. G. Rees, A. Walsh, там же, 20, 1336 (1952).
101. N. S. Ham, A. L. G. Rees, A. Walsh, Nature, 169, 110 (1952).
102. G. C. Pimentel, G. Jura, L. Grotz, J. Chem. Phys., 19, 513 (1953).
103. E. F. Ferguson, там же, 25, 577 (1956).
104. E. E. Ferguson, там же, 26, 1387 (1957).
105. E. E. Ferguson, Spectrochim. Acta, 10, 123 (1957).
106. L. W. Daasch, J. Chem. Phys., 28, 1005 (1958).
107. М. С. Ашкинази, П. В. Курносова, В. С. Финкельштейн, ЖФХ, 7, 438 (1936).
108. С. С. Роскин, ДАН, 100, 485 (1955).
109. W. Daasch, Symposium on Molecular Structure and Spectra, Ohio State University, Columbus, Ohio, June, 16—20, 1958.
110. E. E. Ferguson, F. A. Matsen, Symposium on Molecular Structure and Spectra, Ohio State University, Columbus, Ohio, June 16—20, 1958; J. Chem. Phys., 29, 105 (1958).
111. E. E. Ferguson, J. Chem. Phys., 26, 1265 (1957).
112. W. B. Person, R. E. Erickson, R. E. Buckler, там же, 27, 1211 (1957).
113. W. B. Person, R. E. Humphrey, W. A. Deskin, A. I. Попов, J. Am. Chem. Soc., 80, 2049 (1958).
114. W. B. Person, R. E. Humphrey, A. I. Попов, Symposium on Molecular Structure and Spectra, Ohio State University, Columbus, Ohio, June 16—20, 1958.
115. G. T. O. Martin, J. R. Partington, J. Chem. Soc., 1936, 1178.
116. R. D. Saksena, Proc. Indian Acad. Sci., 12A, 416 (1940).
117. B. D. Saksena, R. E. Kagarise, J. Chem. Phys., 19, 987, 994, 999 (1951).
118. D. Cook, там же, 25, 788 (1956).
119. W. Gordy, P. C. Martin, там же, 7, 99 (1939).
120. E. K. Plyler, D. R. Williams, Phys. Rev., 49, 215 (1936).
121. D. R. Williams, там же, 50, 719 (1936).
122. S. Ming, S. Kurowski, Ztschr. Elektrochem., 61, 833 (1957).
123. D. Cook, J. Chem. Soc., 80, 49 (1958).
124. W. Gordy, J. Chem. Phys., 7, 93 (1939).
125. W. Gordy, там же, 9, 215 (1941).
126. W. Gordy, S. C. Stanford, там же, 8, 170 (1940).
127. W. Gordy, S. C. Stanford, там же, 9, 204 (1941).
128. R. D. Kross, V. A. Fassell, J. Am. Chem. Soc., 79, 38 (1957).
129. W. R. Burton, R. E. Richards, J. Chem. Soc., 1950, 1316.
130. W. S. Rapson, D. H. Saunder, E. T. Stewart, там же, 1946, 1110.
131. J. Collin, L. D'Or, J. Chem. Phys., 23, 397 (1955).
132. L. D'Or, R. Alewaeters, J. Collin, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 75, 862 (1956).
133. H. Murakami, J. Chem. Phys., 23, 1957 (1955).
134. L. E. Orgel, R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 79, 4839 (1957).
135. K. Nakamoto, там же, 74, 1739 (1952).
136. K. Nakamoto, там же, 74, 380, 392 (1952).
137. S. P. McGlynn, Ph. D. Dissertation, The Florida State University, 1956.
138. H. Murakami, Bull. Chem. Soc. Japan., 26, 441 (1953).
139. L. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Am. Chem. Soc., 75, 3776 (1953).
140. C. E. Castro, L. J. Andrews, R. M. Keefer, там же, 80, 2322 (1958).
141. H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 304 (1953).
142. L. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Am. Chem. Soc., 73, 462 (1951).
143. R. Foster, D. L. Hammick, J. Chem. Soc., 1954, 2685.
144. R. M. Keefer, L. J. Andrews, J. Am. Chem. Soc., 72, 4677, 5170 (1950).
145. D. M. G. Lawrey, H. McConnell, там же, 74, 6175 (1952).
146. H. Murakami, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 268 (1954).
147. W. C. Price, Chem. Revs., 41, 257 (1957).
148. H. Murakami, Bull. Chem. Soc. Japan., 28, 577 (1955).
149. H. Murakami, там же, 28, 581 (1955).
150. D. F. Evans, J. Chem. Phys., 23, 1424 (1955).
151. D. F. Evans, там же, 23, 1426 (1955).
152. S. Freed, K. M. Sancier, J. Am. Chem. Soc., 74, 1273 (1952).
153. A. U. Munck, J. F. Scott, Nature, 177, 587 (1956).
154. D. F. Evans, J. Chem. Soc., 1957, 4229.
155. G. Kortum, Ztschr. physik. Chem., B43, 271 (1939).
156. W. B. Jerson, J. S. Rowlinson, J. Chem. Soc., 1956, 1278.
157. G. Kortum, W. M. Vogel, Ztschr. Elektrochem., 59, 16 (1955).

158. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
159. N. Ogimachi, L. J. Andrews R. M. Keefer, там же, **77**, 4202 (1955).
160. H. McConnell, J. S. Ham, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **21**, 66 (1953).
161. J. Collin, *Bull. Soc. roy. sci. Liège*, **23**, 395 (1954).
162. C. Van De Stolpe, Ph. D. Dissertation, Amsterdam, Holland, 1953.
163. A. Bier, Ph. Dissertation, Amsterdam, Holland, 1954.
164. A. Bier, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **75**, 866 (1956).
165. C. Jones, B. B. Karlan, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1845 (1928).
166. L. I. Katzin, *J. Chem. Phys.*, **21**, 490 (1953).
167. R. M. Keefer, T. L. Allen, там же, **25**, 1059 (1956).
168. P. A. D. DeMaine, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1091 (1956); *Can. J. Chem.*, **35**, 573 (1957).
169. G. Kortüm, G. Z. Friedheim, *Ztschr. Naturforsch.*, **2a**, 20 (1947).
170. C. H. Townes, B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **20**, 35 (1952).
171. J. D. Morrison, A. J. C. Nicholson, там же, **20**, 1021 (1952).
172. W. Slough, A. R. Ubbelohde, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 911.
173. W. Slough, A. R. Ubbelohde, там же, **1957**, 918.
174. L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1352 (1955).
175. N. Smith, Ph. D. Dissertation, The University of Chicago, 1954.
176. P. A. D. De Maine, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1189 (1957).
177. M. M. Moodie, C. Reid, там же, **22**, 252 (1954).
178. C. Reid, там же, **20**, 1212, 1214 (1952).
179. C. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2100 (1944).
180. E. Clar, M. Zander, **89**, 749 (1956).
181. A. Bier, J. A. A. Kctelaar, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **73**, 264 (1954).
182. J. Czekalla, A. Schmiliem, K. J. Mager, Неопубликованная работа, предназначенная для опубликования в *Zeitschrift für Elektrochemie*: доложена на VII Международном коллоквиуме по спектроскопии в г. Льеж (Бельгия) 11 сентября 1958 года.
183. J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre, R. Glier, *Elektrochem.*, **61**, 537 (1957).
184. J. Czekalla, A. Schmillien, K. J. Mager, *Ztschr. Elektrochem.*, **61**, 1053 (1957).
185. H. Sponer, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **6**, 193 (1955).
186. J. Platt, Частное сообщение (1955).
187. Ng. Ph. Buu-Hoi, P. Jacquignon, *Bull. soc. chim. France*, **1957**, 488.
188. J. Czekalla, *Physik. Verhandl.*, **6**, 104 (1955).
189. J. Czekalla, *Naturwiss.*, **43**, 467 (1956).
190. E. R. S. Winter, J. C. P. Mignolet, W. E. Garner, B. A. Pethica, J. H. De Boer, *Chemisorption*, edited by W. E. Garner, стр. 169—71, Academic Press, Inc., New York (1957); Proceedings of a Symposium held at the University College of North Staffordshire, Keele, Staffordshire, England, 1956.
191. Ф. Ф. Чешко, Л. Н. Новиков, О. И. Шевченко, *ЖОХ*, **27**, 328 (1957).
192. H. J. Holland, R. J. W. LeFèvre, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2166.
193. J. C. P. Mignolet, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **74**, 685, 701 (1955).
194. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, *ДАН*, **85**, 547 (1952).
195. В. Л. Ермолаев, *ДАН*, **102**, 925 (1955).
196. В. Л. Ермолаев, *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, **20**, 465 (1956).
197. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1042 (1956).
198. H. Murakami, *Sci. Papers Osaka Univ. No. 18* (1949); *C. A.*, **46**, 381<sup>5b</sup> (1952).
199. M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **20**, 71 (1952).
200. M. Kasha, *Discussions Faraday Soc.*, **9**, 14 (1950).
201. W. W. Robertson, R. E. Reynolds, Symposium on Molecular Structure and Spectra, Ohio University, Columbus, Ohio, June 16—20, 1958, *J. Chem. Phys.*, **29**, 138\* (1958).
202. W. M. H. Sachtler, Ph. D. Dissertation, Braunschweig, Germany, 1952.
203. J. J. Broeder, L. L. Van Reijen, W. M. H. Sachtler, G. C. A. Schouit, *Ztschr. Elektrochem.*, **60**, 838 (1956).
204. F. A. Matsen, A. C. Makrides, H. Hackerman, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1800 (1954).
205. J. C. P. Mignolet, *Bull. soc. chim. Belges*, **64**, 125 (1955).
206. R. J. Brodd, *J. Phys. Chem.*, **62**, 54 (1958).
207. P. B. Weisz, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1531 (1953).
208. M. Boudart, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1531 (1952).
209. E. L. Cook, N. Hackerman, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **55**, 549 (1951).
210. N. Hackerman, A. H. Roebuck, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1481 (1954).
211. J. C. P. Mignolet, *Chemisorption*, edited by W. E. Garner, p. 118, Academic Press, Inc., New York (1957); Proceedings of a Symposium held at the University College of North Staffordshire, Keele, Staffordshire, England, 1956.
212. J. C. P. Mignolet, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1298 (1953).
213. H. S. W. Massey, *Negation Ions*. 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1950.
214. A. A. Frost, *Trans. Electrochem. Soc.*, **82**, 259 (1942).
215. J. C. P. Mignolet, *Discussions Faraday Soc.*, **8**, 105 (1950).

216. F. Bloyaert, L. D'Or, J. C. Mignolet, *J. chim. phys.*, **54**, 53 (1957).
  217. J. A. A. Ketelaar, C. Van De Stolpe, H. R. Gersmann, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **70**, 499 (1951).
  218. J. A. A. Ketelaar, C. Van De Stolpe, A. Goudsmit, W. Dzcubas, там же, **71**, 1104 (1952).
  219. R. L. Scott, там же, **75**, 787 (1956).
  220. N. S. Bayliss, C. J. Brackenridge, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3959 (1955).
  221. H. D. Anderson, D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1089.
  222. S. D. Ross, M. Bassin, M. Finkelstein, W. A. Leach, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 69 (1954).
  223. S. D. Doss, M. Bassin, I. Kuntz, там же, **76**, 4176 (1954).
  224. S. D. Ross, I. Kuntz, там же, **76**, 75 (1954).
  225. P. D. Gardner, W. E. Stump, там же, **79**, 2759 (1957).
  226. S. D. Ross, M. M. Labes, M. Schwarz, там же, **78**, 343 (1956).
  227. R. Foster, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 5098.
  228. S. E. Wood, B. D. Fine, L. M. Isaacson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1605 (1957).
-