

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1977 г.

ТОМ XLVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.121

ВЕЛИЧИНЫ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ НЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРОВ

В. Э. Кампар, О. Я. Нейланд

Рассмотрены основные методы, применяемые для определения величин сродства к электрону органических молекул и проведен анализ имеющихся литературных данных в этой области. Показано, что ряд Бриглеба, которым пользуются в большинстве случаев, дает заниженные по абсолютным величинам значения. Приведены наиболее вероятные абсолютные значения сродства к электрону для большинства исследованных органических электроноакцепторов и проанализирована их зависимость от заместителей и структурных особенностей.

Библиография — 121 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	945
II. Основные понятия	946
III. Методы определения величин сродства к электрону	947
IV. Величины сродства к электрону нейтральных электроноакцепторов	952

I. ВВЕДЕНИЕ

Величины сродства к электрону органических молекул и ионов в настоящее время необходимы для интерпретации результатов в весьма различных областях научных исследований, главным образом связанных с изучением свойств комплексов с переносом заряда, их роли в органических, каталитических и биологических процессах^{1–7}, с исследованием реакций одноэлектронного переноса^{6, 8}, органических полупроводников^{9–11} и органических материалов с металлической электропроводностью^{12, 13}. Опубликование справочника¹⁴ сделало доступным большое количество экспериментально определенных величин сродства к электрону для органических акцепторов, но отнюдь не решило проблему их использования, так как результаты, полученные различными авторами для одного и того же акцептора, часто различаются более чем на 1 эв.

Целью настоящего обзора является выбор из имеющихся экспериментальных данных наиболее вероятных значений величин сродства к электрону для органических акцепторов. Надеемся также, что обзор обратит внимание новых исследователей на саму проблему определения ве-

личин сродства к электрону, что непосредственно будет способствовать ее окончательному решению.

В настоящей работе рассматриваются соединения, имеющие достаточно выраженные электроноакцепторные свойства, поэтому ароматические углеводороды гетероциклические соединения и другие соединения, обладающие отрицательным или малым положительным сродством к электрону, в обзор не включены.

Из методов определения величин сродства к электрону не рассмотрены квантовомеханические расчеты, так как мы полагаем, что это должно являться предметом отдельного обзора.

II. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Электронный захват в газовой фазе наиболее удобно рассмотреть на примере нейтральной двухатомной молекулы AB . Этот процесс может быть представлен переходом между двумя электронноколебательными уровнями¹⁵, один из которых характеризует нейтральную молекулу AB , а второй—соответствующий анион-радикал AB^- . Случай *a* (рис. 1) представляет диссоциативный электронный захват. Захватываются электро-

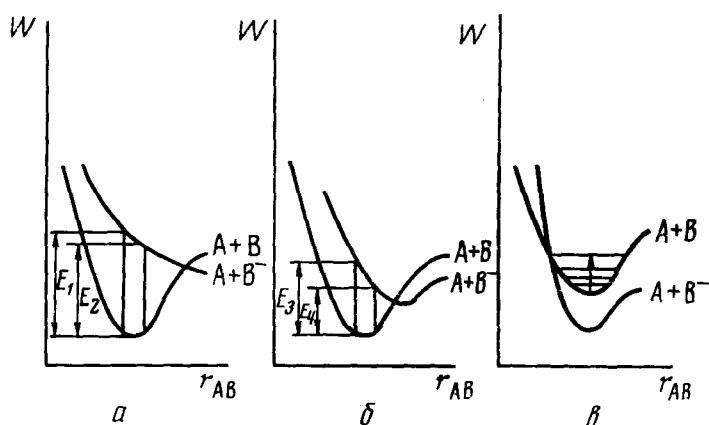


Рис. 1. Захват электрона двухатомной молекулой AB

ны, кинетическая энергия которых меняется в пределах от E_1 до E_2 ; электроны с другой кинетической энергией рассеиваются. В случае *б* (рис. 1) захват электронов с кинетической энергией $E_4 < E_{\text{кин}} < E_3$ приводит к колебательно возбужденному анион-радикалу AB^- , который стабилизируется при столкновениях с другими молекулами. Кривая потенциальной энергии ион-радикала имеет минимум. В случае *в* молекула может захватить электрон лишь в колебательно возбужденном состоянии; ион-радикал стабилизируется последующими межмолекулярными столкновениями.

Следует отметить, что лишь в последнем случае молекула AB характеризуется положительным сродством к электрону (EA). Сродство к электрону представляет собой энергетическую характеристику процессов электронного захвата и равно количеству энергии, которая потребляется или выделяется при присоединении электрона к молекуле в газовой фазе, находящейся в состоянии с наименьшей энергией. В зависимости от того, приводит ли присоединение электрона к ион-радикалу в основном (рав-

новесном) или в колебательно возбужденном состоянии, различают адабатическое (термодинамическое) и вертикальное сродство к электрону. Все выше сказанное может быть выражено следующими уравнениями

$$\text{AB} + \text{e} \rightleftharpoons \text{AB}^{\pm}$$

$$EA \text{ (адиабатическое)} = E(\text{AB}^{\pm}, r_{\text{AB}}^{\pm}) - E[(\text{AB}, r_{\text{AB}}) + \text{e}]$$

$$EA \text{ (вертикальное)} = E(\text{AB}^{\pm}, r_{\text{AB}}) - E[(\text{AB}, r_{\text{AB}}) + \text{e}],$$

где E — полная энергия частиц AB^{\pm} и AB в равновесном ($\text{AB}^{\pm}, r_{\text{AB}}^{\pm}$) и AB, r_{AB}) и колебательно возбужденном ($\text{AB}^{\pm}, r_{\text{AB}}$) состояниях.

Согласно определению, адабатический потенциал ионизации (IP) анион-радикала AB^{\pm} выражается следующим образом:

$$-IP_{\text{ад}}(\text{AB}^{\pm}) = E[(\text{AB}, r_{\text{AB}}) + \text{e}] - E(\text{AB}^{\pm}, r_{\text{AB}}^{\pm})$$

и

$$EA_{\text{ад}}(\text{AB}) = IP_{\text{ад}}(\text{AB}^{\pm}).$$

Для вертикальных процессов такое соотношение несправедливо.

Рассмотрение подобных процессов для многоатомных молекул не приводит к трудностям принципиального характера, хотя сильно усложняется вследствие большого числа степени свободы. В принципе молекула может присоединять не только первый электрон, образуя ион-радикал, но и второй, образуя дианион. В последнем случае следует говорить о вторичном сродстве к электрону. В газовой фазе такие процессы крайне маловероятны, но известны в конденсированной фазе, где их протеканию способствует сильная сольватация заряженных частиц.

Различают также сродство к электрону в газовой фазе и в конденсированной среде. В конденсированной среде величина сродства к электрону характеризует не отдельную молекулу, а молекулу в той или другой кристаллической решетке или сольватной оболочке, и соответственно возрастает на энергию поляризации (P) или сольватации⁹ ($E_{\text{сольв}}$):

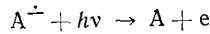
$$EA_{\text{kp}} = EA + P$$

$$EA_{\text{сольв}} = EA + EA_{\text{сольв}}^{\pm} - E_{\text{сольв}}^A.$$

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ

Основные методы определения величины сродства к электрону рассмотрены в ряде монографий и обзоров¹⁵⁻²³. Большинство из этих методов являются косвенными, позволяющими рассчитать величину сродства к электрону из общей энергетики исследуемого процесса. Часть из них связана с изучением акцепторной молекулы в конденсированной среде.

Фотоотщепление электронов от отрицательных ионов (метод фотоотрыва) является прямым и наиболее точным методом определения сродства к электрону^{20, 21, 24, 25}. Отрицательные ионы после их генерации, захвата и детектирования подвергаются облучению монохроматическим светом с плавно изменяемой частотой. При пороговой энергии фотонов начинается процесс фотоотщепления электронов от отрицательных ионов A^{\pm} .

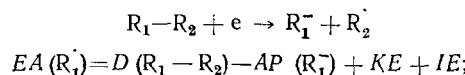


Кривые эффективности или кривые относительных сечений фотоотщепления электронов в зависимости от энергии фотонов дают возможность определить пороговые значения энергии фотонов, по которым оп-

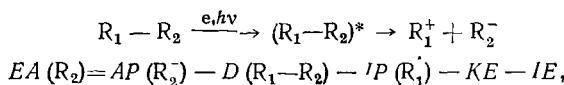
ределяются величины сродства к электрону акцепторов A. Достигнут значительный прогресс в аппаратурном оформлении метода, и изучению подвергаются все более сложные ионы²⁶⁻²⁸, в том числе ароматические²⁹.

В последнее время все чаще применяется метод масс-спектрометрии отрицательных ионов. Измерение потенциалов появления (AP) отрицательных фрагментов под электронным или фотонным ударом позволяет рассчитать величины сродства к электрону радикалов, сопряженных с образующимися отрицательными ионами^{23, 30, 31}. Принципы этого метода могут быть описаны следующими уравнениями:

1) диссоциативный электронный захват:



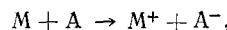
2) образование ионной пары:



где $D(R_1 - R_2)$ — энергия гомолитической диссоциации связи, KE и IE — кинетическая и внутренняя энергия частиц. Необходимость определения значений D , KE , IE и IP осложняет применение этого метода.

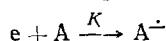
Для определения величин сродства к электрону органических свободных радикалов использован также метод масс-спектрометрического изучения равновесий реакций переноса протона³².

Перспективным является метод столкновительной ионизации атомов щелочных металлов. Расчет величин сродства к электрону проводится по порогу реакции



где M — щелочной металл, обычно цезий. Определение порога осуществляется изучением зависимости относительного сечения реакции от поступательной энергии реагентов³³. Значение порога реакции равно разности между величинами потенциала ионизации щелочного металла и сродством к электрону акцептора A. Метод дает надежные результаты и не имеет принципиальных ограничений, за исключением того, что в результате процесса должен образовываться молекулярный ион A^- а не продукты его распада. Точность метода³⁴⁻³⁶ обычно не превышает $\pm 0,1$ эв. Перенос электрона на акцептор может быть осуществлен с использованием также других доноров электрона с известными потенциалами ионизации^{36, 37}.

Электронный захват или метод термического равновесия^{15, 19} сводится к исследованию равновесия реакций захвата термолизованных электронов акцептором



в газовой фазе. Стационарная концентрация электронов экспоненциально зависит от концентрации акцептора в системе $[e] = [e_0]e^{-\kappa[A]}$, где κ — коэффициент электронного захвата. Метод основывается на определении величин коэффициентов электронного захвата. При условии, что $[e] \gg [A]$, $\kappa = K$. При достаточно высоких температурах $\ln \kappa T^{1/2}$ линейно зависит от $1/T$, причем тангенс угла наклона прямой равен EA/K . Отрезок, отсеченный прямой на оси ординат, не является постоянным. Считается, что именно вариация κ с температурой является необходимым условием правильного определения EA . При низких температурах κ становится при-

близительно постоянным. Большое число значений EA для органических соединений определено также с использованием относительных констант ¹⁹ электронного захвата κ' .

Термолизованные электроны получаются в виде вторичных электронов при облучении смеси газов, обычно метана и аргона. Кроме термолизованных электронов, генерируются радикалы и положительно заряженные ионы, концентрация которых не меняется в стандартных условиях и в присутствии небольших количеств исследуемого акцептора. Присутствие исследуемого газа влияет лишь на концентрацию термолизованных электронов. Экспериментально определяемыми величинами являются $[e]$ и $[A]$. Отдельное их определение основывается либо на различной подвижности электрона и молекулы акцептора, либо на магнетронном эффекте. О последнем следует говорить особо, так как метод на основании этого эффекта получил название «магнетронный метод». Впервые примененный в работах Саттона и Майера ^{38, 39}, этот метод особенно удачно был использован в работах Пэйджа с сотр. ^{17, 40}. Экспериментальная установка состоит из вмонтированного в соленоид катода, сетки и анода. Исследуемое вещество вводится в газообразном состоянии (давление пара 10^{-4} — 10^{-2} мм рт. ст.). Термолизованные электроны генерируются нагретым катодом. При отсутствии магнитного поля как электроны, так и анион-радикалы A^- достигают анода. Магнитное поле заставляет двигаться электроны по круговой орбите, и они захватываются сеткой. На движение A^- магнитное поле оказывает малое влияние. Таким образом можно отдельно измерить токи, создаваемые потоком электронов (i_e) и анион-радикалов (i_i). Так как

$$\begin{aligned} i_e/i_i &= K \cdot \exp(-EA/RT) \quad \text{и} \\ &\rightarrow \frac{R d \ln(i_e/i_i)}{d(1/T)} = EA(\bar{T}), \end{aligned}$$

то тангенс угла наклона прямой $R d \ln(i_e/i_i) = c d(1/T)$

равен сродству к электрону при температуре \bar{T} . Температура \bar{T} определяется как средняя температура катода в той области температур, где проводились измерения. Переход к сродству к электрону при 0°K осуществляют, используя следующее соотношение: $EA_0 = EA(\bar{T}) - \frac{3}{2}R\bar{T}$.

Ненадежность метода состоит в том, что отрицательный ион, соответствующий частице, для которой проводится определение EA , не идентифицируется. Это может привести к ошибочным результатам ⁴¹. Небольшие примеси и продукты термических реакций также могут связывать электроны и привести к значительным ошибкам.

Метод исследования комплексов с переносом заряда (КПЗ) основан на определении энергии переноса заряда (ПЗ) для комплексов ряда доноров с исследуемым электроноакцептором ¹⁹. Энергия ПЗ обычно определяется по максимуму полосы ПЗ. Согласно теории Малликена ⁵, энергия ПЗ для случая слабого взаимодействия между донором и акцептором может быть выражена следующим уравнением:

$$hv_{\text{ПЗ}} = IP - EA + G_0 - C + X_0 + X_1 \quad (1)$$

где G_0 — энергия всех видов взаимодействия между донором и акцептором в основном состоянии КПЗ, за исключением донорно-акцепторного; C — кулоновское взаимодействие между компонентами в возбужденном состоянии КПЗ; X_0 , X_1 — энергия резонансного взаимодействия между $\psi(D, A)$ и $\psi(D^+, A^-)$ в основном и возбужденном состояниях КПЗ.

Используя выражения для X_0 и X_1 , можно получить следующее уравнение:

$$\hbar v_{\text{ПЗ}} = IP - EA - C - G_0 + \frac{\beta_0^2 + \beta_1^2}{IP - EA - C - G_0},$$

где $\beta_0 = H_0 + S_{01}W_0$ и $\beta_1 = H_{01} - S_{01}W_1$.

Последнее уравнение может быть упрощено вследствие того, что величины C и G_0 с довольно хорошим приближением могут приниматься постоянными для КПЗ одного типа. Интеграл перекрывания S_{01} в случае слабого взаимодействия между донором и акцептором — малая величина, следовательно, приблизительно постоянными могут считаться также β_0 и β_1 . Таким образом получаем¹

$$\hbar v_{\text{ПЗ}} = IP - (EA + E) + \frac{C_1}{IP - (EA + E)}.$$

При малых значениях C_1 и достаточно больших потенциалах ионизации это уравнение приобретает еще более простую форму, часто используемую в различных работах^{1-4, 42-45}:

$$\hbar v_{\text{ПЗ}} = IP - EA - W, \quad (2)$$

где W — величина, приблизительно постоянная для данного класса КПЗ.

В принципе уравнение (2) непосредственно может быть использовано для расчета величин сродства к электрону акцепторов, если известна величина W . Поскольку точное значение ее неизвестно, то обычно исходят из уравнения (2), получая таким образом для комплексов общего донора с рядом акцепторов следующее уравнение¹⁹:

$$\hbar v_{\text{ПЗ}}^x - \hbar v_{\text{ПЗ}}^0 = EA^0 - EA^x + W^0 - W^x, \quad (3)$$

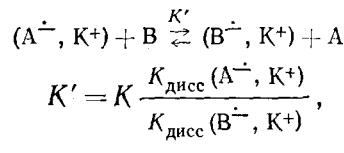
где EA^0 и EA^x — сродство к электрону акцептора сравнения и исследуемого акцептора соответственно.

Часто принимают^{1-4, 19}, что $W^0 - W^x = 0$, и используют для расчета EA^x упрощенное таким образом уравнение (3). Видимо, это оправдано лишь для акцепторов сходного строения и при использовании не отдельного донора, а ряда доноров, чтобы исключить случаи специфического взаимодействия компонентов, так как было показано⁴⁶, что ошибка при введении последнего приближения может достигать даже 0,4 эв. В качестве доноров лучше всего использовать ароматические углеводороды, не имеющие энергетически мало различимых первого и второго потенциалов ионизации. Акцептором сравнения наиболее часто является *n*-хлоранил^{3, 19, 47}.

Метод изучения равновесия между ион-радикалом и нейтральной молекулой основан на определении константы равновесия реакции



с использованием для этого спектральных методов анализа. Если среда недостаточно полярна и присутствуют ионные пары, то фактически имеет место другое равновесие:



где $K_{диссо}$ — константы диссоциации ионных пар. В растворах ион-радикалов могут быть также более сложные равновесия⁴⁸. Энталпия реакции (4) коррелируется с разницей в значениях EA для акцепторов А и В. Обычно пользуются⁴⁹ менее обоснованным уравнением

$$-RT \ln K' = EA(A) - EA(B).$$

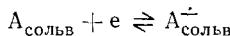
Потенциометрический метод¹⁵ основан на измерении потенциала, возникающего в редокс-системе A/A^\pm . Наибольшее применение нашел видоизмененный метод, напоминающий потенциометрическое титрование. Измеряется потенциал между двумя платиновыми электродами, один из которых погружен в стандартную редокс-систему A_0/A_0^\pm , а другой — в раствор с исследуемой редокс-системой A_x/A_x^\pm . Исследуемая редокс-система получается при титровании раствора A_x стандартным раствором A_0/A_0^\pm . По кривой титрования определяется потенциал полуволны ε , который согласно⁵⁰ равен

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0,03 \ln (K_{A_0}/K_{A_x}) + 0,03 \ln \frac{[A_x, K^+]_t}{[A_0, K^+]_t}$$

где ε_0 — стандартный потенциал реакции $A_0^\pm + A_x \rightleftharpoons A_x^\pm + A_0$; K_{A_0} и K_{A_x} — константы диссоциации соответствующих ионных пар; $[A^\pm, K^+]_t$ — общее количество (A_0^\pm, K^+) и (A_x^\pm, K^+) .

Стандартный потенциал ε_0 равен разнице в сродствах к электрону A_x и A_0 , т. е. метод дает относительные величины сродства к электрону. Полученные таким образом относительные величины сродства к электрону хорошо коррелируются с соответствующими абсолютными значениями для газовой фазы, причем тангенс угла наклона прямой близок к единице¹⁵.

Полярографический метод. Обратимое одноэлектронное восстановление акцептора А определяется следующим процессом



Потенциал полуволны⁵¹

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{D_1}{D_2},$$

где E_0 — формальный или стандартный потенциал, R — универсальная газовая постоянная, F — число Фарадея, D_1 , D_2 — коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм в приэлектродном слое.

Значение E_0 определяется энергетическими характеристиками ряда процессов¹⁹, в том числе и сродством к электрону акцептора А:

$$EA = E_{1/2} - \Delta E_{\text{сольв}} - 5,07 + \frac{RT}{F} \ln D_1/D_2,$$

где $\Delta E_{\text{сольв}}$ — разница в энергиях сольватации A^\pm и А.

Поскольку коэффициенты диффузии D_1 и D_2 не могут различаться более чем на один-два порядка, последний член этого уравнения пренебрежимо мал и может быть отброшен. Следовательно, связь между сродством к электрону в газовой фазе и потенциалом полуволны обратимого одноэлектронного восстановления выражается следующим уравнением:

$$EA = E_{1/2} - \Delta E_{\text{сольв}} + 5,07 \quad (\text{эв}) \quad (5)$$

Так как энергии сольватации нейтральных молекул небольшие, то вели-

чины $\Delta E_{\text{сольв}}$ определяется в основном энергией сольватации соответствующего анион-радикала, т. е. $\Delta E_{\text{сольв}} \sim E_{\text{сольв}}^A$. Изучение анион-радикалов ароматических углеводородов^{19, 51, 52}, а также других электроноакцепторов¹⁹ указывает на то, что энергии сольватации анион-радикалов не изменяются существенно в зависимости от структуры делокализованного ион-радикала. Согласно работе Бриглеба¹⁹, различия в $\Delta E_{\text{сольв}}$ в ацетонитриле для целого ряда различных электроноакцепторов не превышают $\pm 0,15$ эв. Переход от одного растворителя к другому может сильнее изменить энергию сольватации и, следовательно, значения $E_{1/2}$. Так, при переходе от ацетона к дихлорметану⁵³ значения $E_{1/2}$ для ряда различных акцепторов изменяются на величину $0,31 \pm 0,05$ в, т. е. изменения в энергиях сольватации для различных ион-радикалов при переходе от одного растворителя к другому приблизительно одинаковы. Поэтому с достаточно хорошим приближением для расчета величин сродства к электроноакцепторам, образующих делокализованные ион-радикалы, может быть использовано уравнение

$$EA \approx E_{1/2} + C$$

$$\Delta EA \approx \Delta E_{1/2},$$

где C — константа, $E_{1/2}$ — потенциал полуволны полярографического восстановления в одних и тех же условиях.

Кроме упомянутых выше методов, известны также другие методы определения величин сродства к электрону^{21, 54}, которые в данной работе не рассматриваются.

IV. ВЕЛИЧИНЫ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРОВ

Подавляющее большинство экспериментальных данных получено методами, не дающими непосредственно абсолютных величин сродства к электрону, а позволяющими их рассчитать при той или иной оценке остальных неизвестных, входящих в уравнения для определения EA . Поэтому не удивительно, что методы полярографии и КПЗ приводят к весьма различной оценке абсолютных величин сродства к электрону (табл. 1) различными авторами. Если рассмотреть не абсолютные, а относительные величины сродства к электрону, полученные при одинаковой оценке других неизвестных, то положение резко улучшается (см. табл. 1), и большинство величин для определенного акцептора находится в пределах точности $\pm 0,15$ эв. Оказывается также, что относительные величины сродства к электрону удовлетворительно коррелируются (рис. 2 и 3) с абсолютными величинами сродства к электрону, полученными независимыми методами (ЭЗ, ММ, МС), причем угол наклона прямых близок к 45° .

Следовательно, проблема нахождения абсолютных величин сродства к электрону может быть решена путем определения относительных величин сродства к электрону для различных акцепторов и выбора наиболее вероятной абсолютной величины сродства к электрону для акцептора сравнения — *n*-хлоранила (НА). Абсолютные величины сродства к электрону для *n*-хлоранила, полученные магнетронным методом, также приведены в табл. 1. Оценить корректность последних результатов можно несколькими способами. Один из них — это сравнение результатов, полученных различными методами, с использованием относительных величин сродства к электрону; необходимые данные приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 1

N _o пп	Соединение	EA, эв	ΔEA *, эв	EA (абс.), эв	Метод ** и ссылка
1	2	3	4	5	6
1.	Тетранитрометан 	1,8	—	1,8	Э3 ⁵⁵
2.	R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ =H	-1,8	—	—	КП ⁵⁶
3.	R ₁ =COOC ₂ H ₅ ; R ₂ =R ₃ =R ₄ =H	0,25	—	0,25	Э3 ¹⁹
4.	R ₁ =R ₃ =COOC ₂ H ₅ ;	0,6	—	0,6	Э3 ¹⁹
5.	R ₂ =R ₄ =H (<i>транс</i>)	0,8±0,4	—	0,8	ММ ⁵⁷
6.	R ₁ =R ₃ =CN; R ₂ =R ₄ =H	—	-0,4	2,4	КПЗ ¹⁹
7.	R ₁ =R ₄ =CN; R ₂ =R ₃ =COOH	—	-0,3	2,35	П14, 58
8.	R ₁ =R ₂ =CN; R ₃ =R ₄ =CF ₃	2,89±0,1	-0,4	—	КПЗ ¹⁹
	R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ =CN	1,6	—	2,75	ММ ⁵⁷
		—	+0,3	—	Э3 ⁴⁰
		—	+0,34	—	КПЗ ^{19, 61}
		—	+0,25	—	КПЗ ⁶²
				—	П19
9.			-0,42	2,05	КПЗ ⁵⁹
10.	Гексацианобутадиен	3,3±0,1	-0,7	3,2	ММ ⁵⁷ КПЗ ⁶³
11.					
	R=H, X=O	— 1,43 1,4±0,2	-0,83 — —	— 1,4 —	П, КПЗ ¹⁹ КР ⁶⁴ МС ⁶⁵
12.	R=Cl, X=O	0,55	-1,25	—	КПЗ ⁶⁶
13.	R=I, X=O	0,45	-0,8	1,65	КПЗ ^{66, 67}
14.	X=S, R=Cl	0,6	-0,9	1,55	КПЗ ⁶⁷
		—	-0,75	1,7	КПЗ ⁶⁸
15.		0,4	—	0,4	Э3 ¹⁹
16.	R=Cl	0,4	—	0,4	Э3 ¹⁹
17.	R=Br	0,54	—	0,5	Э3 ¹⁹
18.	R=I	0,43	—	0,5	Э3 ^{69, 70}
19.	R=CHO	—	-1,85	—	П11
20.	R=COOCH ₃	0,2	—	≥0,2	Э3
21.	R=COF	-0,42	-1,85	0,6	П19, 71
22.	R=COCl	0,03	-1,40	≤1,05	П19, 71
23.	R=COBr	0,20	-1,20	≤1,25	П19, 71
	R=NO ₂	0,54	—	—	Э3 ¹⁹
		—	-1,15	≤1,3	П72
24.					
25.	R ₁ =COCl, R ₂ =OCH ₃	-0,13	-1,55	≤0,9	П19, 71
	R ₁ =COCl, R ₂ =CH ₃	-0,05	-1,45	≤1,0	П72

ТАБЛИЦА I (продолжение)

№ пп	Соединение	$EA, \text{ эв}$	$\Delta EA^*, \text{ эв}$	$EA (\text{абс.}), \text{ эв}$	Метод ** и ссылка
1	2	3	4	5	6
26.	$R_1=COCl, R_2=NO_2$	0,77	-0,65	$\leq 1,8$	Π^{*1}
27.	$R_1=R_2=CHO$	0,21	-1,17	$\leq 1,3$	Π^{*1}
		0,98	--	--	KP^{68}
		0,60	--	--	$\mathcal{E}3^{73}$
28.	$R_1=R_2=COCl$	0,52	-0,9	$\leq 1,55$	Π^{*1}
29.	$R_1=R_2=COBr$	0,54	-0,9	1,55	Π^{*1}
30.	$R_1=R_2=COCH_3$	0,64	--	0,65	$\mathcal{E}3^{73}$
		0,95	-0,47	0,9	$\Pi, K\pi Z^{71}$
31.	$R_1=R_2=CN$	--	-1,65	--	Π^{*4}
32.	$R_1=R_2=NO_2$	--	-0,7	$\leq 1,75$	Π^{*5}
33.	$R_1=Cl, R_2=NO_2$	0,7	-0,67	1,35	KPZ^{19}
		--	-1,1	--	Π^{*5}
34.		0,55	--	$\geq 0,55$	$\mathcal{E}3^{73}$
35.	$R_1=R_2=COCH_3$	$1,1 \pm 0,13$	--	1,1	MM^{57}
36.	$R_1=R_2=CN$	--	-0,84	$\leq 1,6$	Π^{*5}
37.		0,55	--	0,55	$\mathcal{E}3^{73}$
38.	$R_1=R_2=NO_2$	0,3	-0,9	--	Π^{*5}
		1,5	-1,1	--	$K\pi Z^{19}$
		--	-1,1	1,35	Π^{*8}
		--	-1,1	--	$K\pi Z^{76}$
		--	-1,2	--	$K\pi Z^{77}$
39.		0,1	-1,27	1,25	$K\pi Z^{19}$
	$R_1=R_3=R_5=CN; R_2=R_4=R_6=H$	--	-1,20	--	$K\pi Z^{78}$
40.	$R_1=R_2=R_4=R_5=CN; R_3=R_6=H$	0,4	-0,71	--	Π^{*9}
		$2,19 \pm 0,2$	-0,97	--	$K\pi Z^{19}$
		2,15	--	2,0	MM^{57}
41.	$R_1=R_2=CN; R_3=R_4=R_5=R_6=Cl$	--	-1,0	1,45	$K\pi Z^{78}$
42.	$R_1=R_3=R_4=R_5=CN; R_2=R_6=CH_3$	--	-0,8	1,65	$K\pi Z^{40}$
43.	$R_1=R_5=CN; R_6=CH_3$	--	-0,3	2,15	$K\pi Z^{40}$
44.	$R_1=R_6=CN$	2,55	--	--	KP^{64}
		2,55	--	2,55	MM^{57}
		--	+0,1	--	$K\pi Z^{90}$
45.	$R_1=R_6=Cl$	0,58	--	$\geq 0,6$	$\mathcal{E}3^{19}$
46.	$R_1=R_6=F$	--	-2,05	$\geq 0,4$	$K\pi Z^{81}$
47.	$R_1=R_4=COCH_3; R_2=R_3=R_5=R_6=Cl$	0,77	--	0,8	$\mathcal{E}3^{73}$
48.	$R_1=R_3=NO_2R_4=CH_3; R_2=R_5=R_6=H$	--	-1,27	1,2	$K\pi Z^{19}$
49.	$R_1=R_3=NO_2 R_4=F; R_2=R_5=R_6=H$	--	-0,9	1,55	Π^{*5}
50.	$R_1=R_3=NO_2 R_2=R_4=F; R_5=R_6=H$	--	-0,85	1,60	Π^{*5}
51.	$R_1=R_2=NO_2 R_3=OH; R_4=R_5=R_6=H$	0,6	--	$\geq 0,6$	$\mathcal{E}3^{19}$
52.	$R_1=R_3=R_5=NO_2; R_2=R_4=R_6=H$	0,7	-0,6	1,75	Π^{*5}
		1,86	-0,7	--	$\Pi, K\pi Z^{19}$
		2,63	-0,74	--	Π^{*8}
		--	--	--	MM^{17}
53.	$R_1=R_3=R_5=NO_2; R_2=OCH_3; R_4=R_6=H$	1,78	-0,75	--	$K\pi Z^{62}$
		--	-0,82	1,4	Π^{*8}
		--	-1,08	--	$K\pi Z^{82}$

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

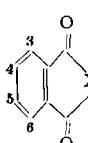
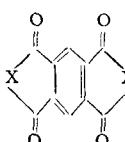
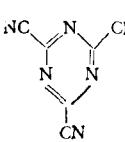
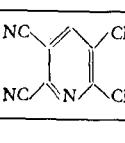
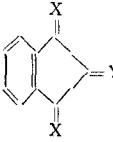
№ пп	Соединение	$E\Delta$, эв	$\Delta E\Delta^*$, эв	$E\Delta$ (абс.), эв	Метод ** и ссылка
1	2	3	4	5	6
54.	$R_1=R_3=R_5=NO_2;$ $R_2=CH_3; R_4=R_6=H$	0,6 1,69	-0,77 -0,9	1,55	КПЗ ¹⁹ П ⁵⁸
55.	$R_1=R_3=R_5=NO_2;$ $R_2=Cl; R_4=R_6=H$	1,7	-0,9	1,95	П ⁵⁸
56.	$R_1=R_3=R_5=NO_2;$ $R_2=CN; R_4=R_6=H$	—	-0,45 -0,25	2,2	КПЗ ⁸³ КПЗ ⁸⁴
57.	$R_1=R_3=R_5=NO_2;$ $R_2=R_4=CH_3; R_6=H$	—	-0,97	1,45	КПЗ ¹⁹
58.		0,1	-1,3	1,15	П ¹⁹
59.	X=S	0,38	-1,0	≤1,45	КПЗ ⁶⁸
60.	X=O 3,4,5,6-тетрахлор-	0,55	-0,82 -0,85	1,65	КПЗ ¹⁹ КПЗ ⁷⁸
61.	X=O; 3,5-динитро-	1,8	-0,8	—	П ⁵⁸
62.	X=NH	— 1,5	-0,34 -1,1	2,1 1,35	КПЗ ⁴⁵ П ⁷⁰
63.		0,8	-0,55	1,9	П, КПЗ ¹⁹
64.	X=O, дигром-	1,15	-0,32	2,15	П, КПЗ ¹⁹
65.	X=S	—	-0,95	1,5	КПЗ ⁸⁸
66.		—	-0,25	2,2	КПЗ ⁷⁸
67.		2,18±0,07	—	2,2	ММ ⁸⁷
68.		—	-0,3	2,15	КПЗ ⁸⁶
69.	X=Y=O	—	0	2,45	КПЗ ⁸⁶
70.	X=C(CN) ₂ ; Y=O	—	+0,2	2,65	КПЗ ⁸⁶

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ пп	Соединение	EA, эв	$\Delta EA^*.$ эв	EA (абс.), эв	Метод ** и ссылка
1	2	3	4	5	6
71.		—	+0,15	2,60	КПЗ ⁸⁷
72.		—	-0,45	1,85	КПЗ ⁸⁸
73.		—	-0,75	—	П ⁸⁸
74.		—	-0,35	1,95	КПЗ ⁸⁷
75.		—	-0,35	1,95	КПЗ ⁸⁷
75.		—	-0,65	—	П ⁸⁸
75.		—	-0,15	2,15	КПЗ ⁸⁷
76.		—	-0,65	1,85	П ⁸⁹
77.		—	-0,53	1,95	П ⁸⁹
78.		—	-0,45	2,05	П ⁸⁹
79.		—	-0,3	—	КПЗ ¹⁹
79.		—	-0,25	2,2	П ⁸⁹
80.		—	-0,25	2,2	П, КПЗ ⁸⁹
81.		—	-0,25	2,2	П, КПЗ ⁸⁹
82.		—	-0,2	2,25	КПЗ ¹⁹
83.		—	-0,25	2,2	КПЗ ⁸⁹
84.		—	-0,15	2,3	КПЗ ⁸⁹
85.		—	0	2,45	КПЗ ⁸⁹
86.		—	+0,1	—	КПЗ ^{90,91}
86.		—	+0,1	2,55	КПЗ ⁸⁹
87.		0,15	—	0,15	ЭЗ ⁹²
88.		0,67	—	0,7	ЭЗ ⁹³
89.		0,62	—	0,6	ЭЗ ⁹³
90.		—	-0,67	1,8	КПЗ ^{93,94}
91.		—	-0,67	1,8	КПЗ ⁹³
92.		—	-0,37	2,1	КПЗ ⁹³
93.		—	-0,27	2,2	КПЗ ⁹³
94.		—	+0,4	2,85	КПЗ ⁹³
95.		—	-0,55	1,9	КПЗ ⁹³
96.		—	0,45	2,0	КПЗ ⁹³

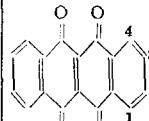
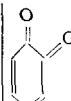
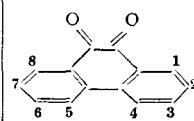
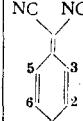
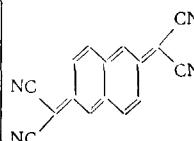
ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ пп	Соединение	EA, эв	$\Delta EA^*,$ эв	EA (абс.), эв	Метод ** и ссылка
1	2	3	4	5	6
97.					
98.	R=H R=COH	0,57 1,0	—	0,6 1,0	ЭЗ ⁶ ЭЗ ¹⁰
99.		—	+0,1	2,55	П ⁹
100.		1,4 1,94 0,64	— — —0,60 —0,52 —0,7	1,85	ММ ^{14,97} КР ⁶ ЭЗ ¹⁰ КПЗ ¹⁹ П ¹⁹ КПЗ ⁸ КПЗ ¹⁹
101.	Метил-	—	—0,71	1,75	П ¹⁹
102.	Метокси-	—	—0,6		П ⁷⁰
103.	Диметиламино-	—	—0,63	1,70	П ⁷⁰
104.	Фтор-	2,16	—0,76 —0,45 —0,39 —0,35 —0,37 —0,4	1,60 2,05 2,05 2,05 2,05	ММ ¹⁷ КПЗ ^{14,19} П ⁷⁰ П ¹⁹ КПЗ ¹⁹ КПЗ ¹⁹
105.	Хлор-	—	—0,37	2,05	КПЗ ¹⁹
106.	Бром-	—	—0,37	2,05	П ¹⁹
107.	Иод-	—	—0,4	2,05	КПЗ ¹⁹
108.	Карбометокси-	—	—0,40	2,05	КПЗ ⁷⁰
109.	Ацетил-	—	0,32	—	П ⁷⁰
110.	Трифторметил-	—	—0,32	2,1	КПЗ ¹⁹
111.	Циано-	—	—0,4	—	КПЗ ⁷⁰
112.	Нитро-	—	—0,25	2,2	КПЗ, П ⁷⁰
113.	Фенил-	—	—0,15	2,3	КПЗ ¹⁹
114.	2,6-Диметил-	—	—0,15	—	П, КПЗ ⁷⁰
115.	2,6-Дихлор-	—	—0,1	2,55	П, КПЗ ⁷⁰
116.	2,6-Дибром-	—	—0,1	—	П, КПЗ ¹⁹
117.	2,6-Дициано-	—	—0,1	2,25	КПЗ ¹⁹
118.	2,6-Динитро-	—	—0,1	2,25	КПЗ ¹⁹
119.	2,5-Диметил-	—	—0,1	≤3,4	КПЗ ¹⁹
120.	2,5-Ди- <i>трет</i> -бутил-	—	—0,1	2,85	П, КПЗ ¹⁹
121.	2,5-Дихлор-	—	—0,1	1,75	П ¹⁹
122.	2,5-Дициано-	—	—0,1	1,95	П, КПЗ ¹⁹
123.	2,3-Дихлор-	—	—0,1	2,25	П ¹⁹
			—0,19	2,25	КПЗ ¹⁹
			—0,22	2,75	КПЗ ¹⁹
			—0,27	2,2	КПЗ ¹⁹

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ пп	Соединение	EA, эв	$\Delta EA^*,$ эв	EA (абс.), эв	Метод ** и ссылка
1	2	3	4	5	6
124.	2,3-Дициано-	—	+0,33 +0,26 +0,38	2,75 — —	КПЗ ¹⁹ КПЗ ³ КПЗ ⁴⁹
125.	2,3,5-Триметил-	—	-0,7	1,75	КПЗ ¹⁹
126.	2,3,5-Трихлор-	—	-0,1	2,35	П, КПЗ ¹⁹
127.	Тетраметил-	—	-0,80	1,65	П, КПЗ ¹⁹
128.	2-Метил-3,5,6-трифтор-	—	-0,25	2,2	П, КПЗ ¹⁹
129.	Тетрахлор-(НА)	2,4 2,46 2,59 2,05	— — — —	2,45 — — —	ММ ¹⁷ ММ ⁴⁶ ММ ^{46,99} ММ, КПЗ ¹⁰⁰
130.	Тетрабром-	—	0	2,45	П, КПЗ ¹⁹
131.	Тетрафтор-	—	-0,05	2,4	П ¹⁰²
132.	Тетраiod-	—	0	2,45	П, КПЗ ¹⁹
133.	2,3-Дихлор-5,6-дициано-	—	+0,54 +0,58 +0,5 +0,62	3,0 — — —	КПЗ ⁶⁰ КПЗ ¹⁹ П ¹⁹ КПЗ ⁴⁹
134.	Тетрациано-	—	+0,43 +0,97	3,40 —	КПЗ ¹⁹ КПЗ ^{80,98}
135.		— — — 1,6	0,6 -0,67 -0,72 —	1,75 — — —	КПЗ ⁸⁷ КПЗ ¹⁹ П ¹⁹ КР ⁸¹
136.	2-Метил-	—	-0,75	1,7	П ¹⁴
137.	2-Окси-	—	-0,82	1,65	КПЗ ¹⁹
138.	5-Окси-	—	-0,5	1,9	П, КПЗ ¹⁹
139.	2-Амино-	—	-0,93	1,5	П ¹⁹
140.	2,3-Дихлор-	—	-0,40	2,05	КПЗ ⁴⁶
141.	2,3-Дихлор-5-нитро-	—	-0,22	2,25	КПЗ ⁴⁶
142.	2,3-Дициано-	—	+0,28	2,70	КПЗ ⁴⁶
143.	2,3-Дициано-5-нитро-	—	+0,33	2,80	КПЗ ⁴⁶
144.		— — — 1,15	-0,87 -0,8 -0,95 —	1,55 — — —	КПЗ ¹⁹ КПЗ ⁸⁷ П ¹⁹ ММ ¹⁴
145.	1-Окси-	—	-0,67	1,75	КПЗ ¹⁹
146.	1,8-Диокси-	—	-0,78	—	П ¹⁹
147.	1,4-Антраценхинон-	—	-0,5	1,95	КПЗ ¹⁹
148.	5,12-Тетраценхинон-	—	-0,76	1,7	П ¹⁰²
149.	6,13-Пентаценхинон-	—	-0,9	1,55	КПЗ ⁸⁷
150.		—	-0,25	2,20	П ¹⁰²
151.	R=H	—	+0,34	2,8	КПЗ ¹⁰³
152.	R=Cl	—	+0,36	2,8	КПЗ ¹⁰³

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

№ пп	Соединение	EA , эз	$\Delta EA^*, эз$	EA (абс.), $эз$	Метод ** и ссылка
1	2	3	4	5	6
153.		—	+0,05	2,5	КПЗ ¹⁰⁴
154.	1-Хлор-	—	+0,05	2,5	КПЗ ¹⁰⁵
155.	2-Хлор-	—	+0,15	2,6	КПЗ ¹⁰⁵
156.	2-Метокси-	—	+0,05	2,5	КПЗ ¹⁰⁵
157.	1,2,3,4-Тетрахлор-	—	+0,05	2,5	КПЗ ¹⁰⁵
158.	2,3-бенз-	—	0	2,45	КПЗ ¹⁰⁵
159.		—	-0,32	2,15	Π^{102}
160.	Тетрахлор-	—	+0,18 +0,1	2,6 —	КПЗ ¹⁰ Π^{10}
161.	Тетрабром-	—	+0,23 +0,2	2,65 —	КПЗ ¹⁰ Π^{10}
162.	3,4-Бенз-	—	-0,77 -0,6	1,85 —	КПЗ ¹⁰ Π^{102} КР ⁶⁴
		1,55	—	—	
163.		— —	-0,67 -0,67	1,75 —	КПЗ ^{10,14} Π^{10}
164.	3,6-Динитро-	—	-0,45 -0,2	2,3 —	КПЗ ¹⁴ Π^{14}
165.	2,7-Динитро-	—	-0,2 -0,30	2,25 —	КПЗ ¹⁴ Π^{14}
166.	2,5-Динитро-	—	-0,25 -0,35	2,20 —	КПЗ ¹⁴ Π^{14}
167.	2,4,7-Тринитро-	—	-0,1	2,35	Π , КПЗ ¹⁴
168.		$2,8 \pm 0,1$ — — $2,88 \pm 0,2$	— +0,35 +0,20 —	2,8 — — —	МС ¹⁰⁶ КПЗ ¹⁹ Π^{10} ММ
169.	μ -Пропил-***	—	+0,12 +0,1	— 2,8	Π^{107} Π^{107}
170.	2,5-Диметил-	—	+0,01	2,7	Π^{107}
171.	2,5-Изопропил-	—	+0,11	2,8	Π^{107}
172.	2,5-Дициано-	—	+0,60	3,3	Π^{107}
173.	Тетрафорт-	—	+0,50	3,2	Π^{107}
174.	2,5-Дициано-3,6-дифтор	—	+0,74	3,4	Π^{107}
175.	2,3-Бенз-	—	+0,13	2,7	Π , КПЗ ¹⁰⁸
176.		—	+0,2	2,9	Π^{109}

* $EA = EA(X) - EA(HA)$, где $EA(X)$ и $EA(HA)$ — величины средства к электрону для исследуемого с акцептором и *n*-хлоранила соответственно, при использовании идентичного метода определения.

** КПЗ — квантовомеханический расчет; ЭЭ — электронный захват; ММ — магнетронный метод; КПЗ — излучение комплексов с переносом заряда; П — полярография; МС — масс-спектроскопия.

*** Для акцепторов¹⁶⁹⁻¹⁷⁶ величины EA (абс.) оценены по значениям $E_{1/2}$, принимая тетрацианхинодиметан в качестве акцептора сравнения.

Об абсолютной величине сродства к электрону *n*-хлоранила можно судить также по более подробному анализу результатов полярографического метода. Главная трудность здесь заключается в оценке энергий сольватации анион-радикалов, возникающих при одноэлектронном восстановлении акцептора. Несмотря на то, что определению величин энергий сольватации заряженных частиц уделяется немалое внимание, их точные значения неизвестны^{23, 110, 111}. Это особенно проявляется в случае

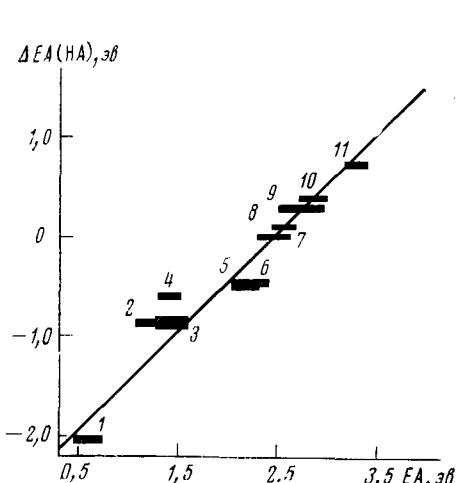


Рис. 2

Рис. 2. Взаимосвязь относительных (метод КПЗ, акцептор сравнения *n*-хлоранил) и абсолютных величин ЕА. 1 — акцептор 45, метод ЭЗ; 2 — 144, ММ; 3 — 11, МС; 4 — 100, ММ; 5 — 104, ММ; 6 — 40, ММ; 7 — 129, ММ, 8 — 44, ММ; 9 — 8, ММ; 10 — 168, ММ; 11 — 10, ММ (нумерация акцепторов согласно табл. 1)

Рис. 3. Сравнение результатов, полученных методами КПЗ и полярографии (нумерация акцепторов согласно табл. 1)

органических ион-радикалов, обусловливая то, что полярографический метод дал два ряда¹⁴ величин сродства к электрону, различающихся на 1 эв.

С хорошим приближением можно принять, что нижним пределом энергий сольватации органических ионов в полярных растворителях являются значения энергий поляризации⁹ в кристаллах неполярных ароматических углеводородов, величина которых^{9, 112} имеет порядок 1,5 эв. Поскольку энергия поляризации отрицательных ионов приблизительно на 0,2 эв выше, чем положительных, а отрицательный заряд в анион-радикалах акцепторов более локализован на гетероатомах, можно считать, что нижний предел энергий сольватации анион-радикалов органических электроноакцепторов составляет около 2 эв. Поскольку энергия сольватации сильно зависит от плотности заряда, то верхним пределом, видимо, следует считать энергию сольватации иодид-иона, считая, что в любом органическом анион-радикале с достаточно развитой π-электронной системой заряд более делокализован. В аprotонных полярных растворителях, не способных к специфической сольватации анионов, энергия сольватации иодид-иона^{110, 113} составляет около 2,5—3 эв. Поскольку $\Delta E_{\text{сольв}}$ несколько меньше $E_{\text{сольв}}$, то, согласно уравнению (5), получаем, что наиболее вероятно величина сродства к электрону *n*-хлоранила превышает 2,2 эв.

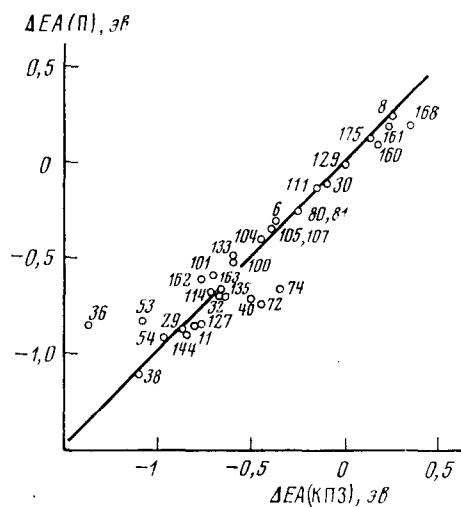


Рис. 3

Еще одну возможность ориентировочной оценки абсолютной величины сродства к электрону *n*-хлоранила представляет метод КПЗ. Считается⁵, что с хорошим приближением уравнение (1) в случае слабых $\pi-\pi$ -комплексов может быть упрощено до следующего уравнения

$$EA = IP - h\nu_{\text{ПЗ}} + g_1 + x_1. \quad (6)$$

Наибольший вклад из неизвестных g_1 и x_1 дает первое, которое в случае $\pi-\pi$ -комплексов полностью состоит из энергий кулоновского взаимодействия (C) между противоположно заряженными ион-радикалами в

ТАБЛИЦА 2

Оценка значения EA для *n*-хлоранила в сравнении с абсолютными величинами EA для других электроноакцепторов

Акцептор	$EA, \text{ эв}$	Метод определения EA	$\Delta EA = EA(X) - EA(\text{HA})$, эв	$EA(\text{HA}), \text{ эв}$
Гексахлорбензол	0,55	ЭЗ	-2,05	2,6
Бензальдегид	0,43	ЭЗ	-1,85	2,3
Нафталин	0,15	ЭЗ	-2,45	2,6
Антрацен	0,57	ЭЗ	-1,95	2,5
Малеиновый ангидрид	$1,4 \pm 0,2$	МС	0,85	$2,25 \pm 0,2$
7,7'8,8'-Тетрацианохинодиметан	$2,88 \pm 0,2$	ММ	0,37	$2,50 \pm 0,2$
	$2,80 \pm 0,1$	МС	0,37	$2,43 \pm 0,1$

* Методы определения — ПЗ и КПЗ.

** $EA_{\text{ср}}(\text{HA}) = 2,45 \text{ эв}$.

возбужденном состоянии КПЗ. Последнюю величину можно оценить, и затем, используя уравнение (6) в виде

$$EA \geqslant IP - h\nu_{\text{ПЗ}} - C, \quad (7)$$

судить об абсолютных величинах сродства к электрону акцепторов. Для оценки величины C применялись несколько моделей^{3, 10, 114}. Самым худшим приближением следует считать модель точечных зарядов в центрах молекул донора и акцептора. Использование модели делокализованных зарядов показало^{5, 114}, что для $\pi-\pi$ -комплексов средние значения C имеют порядок 3,3 эв. Из уравнения (6) следует, что величина $EA(\text{HA}) \geqslant 2,3 \text{ эв}$.

Другим способом определения абсолютных величин сродства к электрону π -акцепторов может быть сравнение величин энергии ПЗ их комплексов с величинами энергий ПЗ для КПЗ акцепторов атомов галогенов. Сравнение результатов исследования КПЗ столь отличающихся на первый взгляд акцепторов может казаться некорректным. Однако характеристики комплексов этих групп крайне близки. Так, энталпии образования для комплексов бензол — I^{114, 115} и о-ксилол — I¹¹⁶ составляют —0,09 и —0,19 эв соответственно. Расстояния между компонентами в КПЗ π -доноров^{115, 116} следующие: для комплексов Br^- — 3,36 Å⁶¹ и для комплексов¹¹⁷ I⁻ — 3,7 Å. Все эти характеристики находятся в пределах величин соответствующих характеристик $\pi-\pi$ -комплексов³. Следовательно, энергии стабилизации возбужденных состояний КПЗ комплексов $\pi-\pi$ — атом галогена не должны отличаться значительно, и разницы в энергиях ПЗ (при наличии общего донора) приблизительно равны разницам в EA . Что касается величин сродства к электрону для акцепторов Br^- и I⁻, то они известны довольно хорошо, хотя данные, приводимые

различными авторами¹¹⁸, несколько варьируют: 3,38—3,55 эв для Br⁻ и 3,08—3,25 эв для I⁻. Согласно работе²¹, следует пользоваться более высокими значениями 3,66 и 3,29 эв. Необходимые данные приведены в табл. 3.

Данные табл. 1—3 показывают, что наиболее вероятным значением абсолютной величины сродства к электрону для *n*-хлоранила является $2,45 \pm 0,15$ эв. Значение 2,45 эв использовано для расчета величин сродства к электрону тех акцепторов, для которых отсутствуют результаты абсолютных методов определения величин E_A , и для уточнения величин сродства к электрону для тех акцепторов, для которых такие данные имеются (см. табл. 1, величины E_A (абс.)). Сравнение результатов различных методов (см. рис. 2 и 3) в свою очередь дает возможность судить о

ТАБЛИЦА 3
Оценка величины E_A для *n*-хлоранила

Донор	Акцептор				$h\nu_{\text{ПЗ}}(\text{X}) - h\nu_{\text{ПЗ}}(\text{HA})$, эв	$E_A(\text{HA})$, эв **		
	Br ⁻		HA (3)					
	$h\nu_{\text{ПЗ}}$, эв	Растворитель	$h\nu_{\text{ПЗ}}$, эв	Растворитель				
Бензол	2,21—2,32	бензол ¹¹⁹	3,71	CCl ₄	-1,39÷-1,50	2,2÷2,3		
Толуол	2,15	толуол ¹¹⁹	3,25	CCl ₄	-1,10	2,56		
Нафталин	1,82		2,61	CCl ₄	-0,80	2,86		
I ⁻								
Бензол	2,48—2,67	бензол ¹¹⁹	3,71	CCl ₄	-1,03÷-1,23	2,2÷2,3		
Бензол	2,88	в газ. фазе ¹²	3,90*	в газ. фазе	-1,0	2,3		
Толуол	2,39—2,41	толуол ¹¹⁹	3,25	CCl ₄	0,85	2,44		
o-Ксиол	2,18	o-ксиол ¹¹⁹	3,06	CH ₂ Cl ₂	0,88	2,41		
Мезитилен	2,10	мезитилен ¹¹⁹	2,89	CH ₂ Cl ₂	0,79	2,50		

* Использована энергия поляризации¹²¹.

** $E_A_{\text{ср}}(\text{HA}) = 2,45$ эв.

величинах ошибок; они, видимо, не превышают значение 0,2 эв, а в тех случаях, когда имеются надежные результаты нескольких методов, значительно меньше этой величины.

Хорошо известно, что введение заместителей может сильно изменить значение сродства к электрону. Амино-, метокси- и алкильная группы приводят к понижению, а нитро-, циано-, ацил-, алкооксикарбонильная группы и галогены — к повышению величины сродства к электрону. Вопрос о возможности использования инкрементов различных заместителей остался нерешенным ввиду неточности самих величин E_A ¹⁹. Тем не менее, использование эмпирически установленных инкрементов заместителей дало бы наиболее доступный и, возможно, наиболее точный в настоящее время способ оценки величин сродства к электрону соединения, так как квантовомеханические расчеты больших систем с гетероатомами по методам Хюккеля и ППП с использованием теоремы Купменса не дают надежных результатов.

Инкременты заместителей могут быть определены сравнением величин сродства монозамещенных и незамещенного соединения. За стандартную систему мы приняли *n*-бензохинон, поскольку исследовано достаточное число монозамещенных *n*-бензохинонов (см. табл. 1, акцептора № 100—113) и получили следующие величины инкрементов: CH₃O—(-0,15); CH₃—(-0,05); F—(+0,13); Cl—(+0,18); Br—(+0,19); I—(+0,17); CH₃OCO—(+0,20); CH₃CO—(+0,25); CF₃—(+0,30); CN—(+0,43) и NO₂—(+0,70) эв.

Для полизамещенных акцепторов величина EA может быть рассчитана согласно общему уравнению

$$EA = EA_0 + C_1 \sum_n I_n - C_2 C_1 \cdot \sum_n I_n,$$

где EA_0 — величина сродства к электрону исходного незамещенного акцептора; C_1 — коэффициент, характеризующий чувствительность данной системы к введению заместителей, который определяется на основании результатов измерений для монозамещенных соединений и равен 1 для *n*-бензохинонов; I — инкременты заместителей; C_2 — коэффициент, учитывающий эффекты взаимодействия заместителей, т. е. неаддитивность в случае полизамещенных соединений; в случае монозамещенных соединений $C_2=0$.

Оказалось, что $C_2=0,1$ для полизамещенных *n*-бензохинонов и остается постоянной величиной в других рядах соединений, т. е. уравнение для расчета величин полизамещенных акцепторов можно записать в следующей форме

$$EA = EA_0 + 0,9C_1 \sum_n I_n \quad (8)$$

Приведенный ряд величин инкрементов без их модификации и уравнение (8) могут быть использованы для оценки величин EA только в таких системах, где эффекты заместителей в различных положениях приблизительно одинаковы, и введение нового заместителя не приводит к значительным изменениям пространственной структуры молекулы акцептора (малый стерический эффект заместителя). Такими системами оказались производные флуоренона (табл. 1, № 76—79) и дицианометилен-флуорена (№ 80—86) (со значением $C_1=0,25$); 1,4-нафтохинона ($C_1=0,29$ с заместителями в положениях 5, 6, 7, 8 и $C_1=1,08$ с заместителями в положениях 2 и 3 (№ 135—143); 7,7', 8,8'-тетрацианохинодиметана ($C_1=0,63$) (№ 168—174); ангидрида фталевой кислоты ($C_1=0,75$) (№ 11—13); *o*-бензохинона ($C_1=0,7$) (№ 159—161); дифенохинона ($C_1=0,92$) (№ 150—152); тринитробензола с акцепторными заместителями (с небольшими стерическими эффектами) $C_1=1,1$ (№ 52, 55, 56) и этилена ($C_1=1,9$) (№ 3, 4, 5, 7, 8).

Из 45 проверенных соединений расхождение экспериментальных и рассчитанных величин сродства к электрону для 34-х соединений не превышало $\pm 0,05$ эв, для 8 соединений $\pm 0,1$ эв и лишь для трех соединений расхождение было больше 0,1 эв. Это указывает на весьма хорошие возможности использования уравнений такого рода для осуществления целенаправленного синтеза новых электроноакцепторов. Уравнение (8) позволяет оценить также величины сродства к электрону для незамещенных исходных соединений. В случае этилена получается довольно неожиданный результат: $EA=-0,2$ эв.

Увеличение π -электронной системы акцептора приводит к понижению величины сродства к электрону, несмотря на то, что в системах, не содержащих гетероатомы, наблюдается обратная картина. Это свидетельствует о том, что в системах с гетероатомами (все они сильные электроноакцепторы) низшая вакантная молекулярная орбиталь в значительной мере локализована в той части молекулы, которая непосредственно связана с гетероатомом, и ее дополнительная делокализация приводит к повышению ее энергии. Так, переходы от ангидрида малеиновой кислоты (табл. 1, № 11) к ангидриду фталевой кислоты (№ 58) и от 7,7', 8,8'-тетрацианохинодиметана (№ 168) к 11,11', 12,12'-тетрациано-

1,4-нафтохинодиметану (№ 175) связаны с понижением величины сродства к электрону на 0,25 и на 0,2 эв соответственно. В ряду орто-хинонов (№ 159, 162, 163) увеличение системы на одно бензольное кольцо вызывает понижение величины сродства к электрону в среднем на 0,2 эв. Линейная конденсация бензольных колец в производных *n*-бензохиона (№ 100, 135, 144, 147, 148, 149) приводит к понижению величины EA в среднем на 0,1—0,15 эв (в расчете на одно бензольное кольцо), и эта закономерность хорошо соблюдается во всем ряду. С другой стороны, увеличение сопряженной π-электронной системы между акцепторными группами приводит к повышению величины сродства к электрону (см. № 168 и 176).

Замена карбонильной группы дицианометиленовой приводит к повышению сродства к электрону на 0,25—0,45 эв (табл. 1, № 68, 69, 70, 76, 83, 77, 84, 78, 85; 79, 86; 100, 168, 135, 175). В случае хиноидных систем эта величина максимальна и близка к 0,45 эв на каждую дицианометиленовую группу (№ 100, 168; 135, 175).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Briegleb, Electron-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer — Verlag, Berlin, 1961.
2. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
3. R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, Acad. Press, London — N. Y., 1969.
4. Е. Н. Гурянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
5. R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular Complexes, Wiley-Intersci., N. Y.—London — Sydney — Toronto, 1968.
6. Э. М. Косовер, В сб. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969.
7. G. O. Becker, G. Schukat, M. G. Kuzmin, J. Prakt. Chem., 317, 229 (1975).
8. З. В. Тодрес, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 294 (1974).
9. Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, Успехи химии, 41, 1566 (1972).
10. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», М., 1970.
11. А. А. Дулов, А. А. Слижкин, Органические полупроводники, «Наука», М., 1970.
12. Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель, Успехи химии, 41, 2132 (1972).
13. А. И. Александров, А. Карутц, И. В. Кривош, Г. Б. Литинский, В. Е. Старов, В. Э. Уманский, Фан-Льюис, Электронное строение квазиодномерных органических металлов. Препринт физико-технического ин-та низких температур АН УССР, Харьков, 1975.
14. Л. В. Гуревич, Г. В. Каракацевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону, «Наука», М., 1974.
15. M. Szwarc, Progress in Physical Organic Chemistry, v. 6, Intersci. Publ., N. Y.—London — Sydney — Toronto, p. 323 (1968).
16. H. S. Massey, Negative Ions, Cambridge, 1938.
17. F. M. Page, G. C. Goode, Negative Ions and the Magnetron, Willey Intersci., London, 1968.
18. H. O. Pritchard, Chem. Rev., 52, 529 (1952).
19. G. Briegleb, Angew. Chem., 76, 326 (1964).
20. R. S. Berry, Chem. Rev., 69, 533 (1969).
21. Н. С. Бучельникова, Успехи физ. наук, 65, 351 (1958).
22. М. Шварц, Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона, «Мир», М., 1971, стр. 297.
23. П. Кебарле, В кн. Ионы и ионные пары в органических реакциях, «Мир», М., 1975, стр. 41.
24. L. M. Branscomb, D. S. Burch, S. J. Smith, S. Geltman, Phys. Rev., 111, 504 (1958).
25. L. M. Branscomb, Atomic and Molecular Processes, Acad. Press, N. Y., 1962, ch. 4.
26. K. J. Reed, J. Brauman, J. Chem. Phys., 61, 4830 (1974).
27. H. Hotop, T. A. Patterson, W. C. Lineberger, Adv. Mass. Spectrometry, 6, 1974, p. 287.
28. E. Herbst, T. A. Patterson, W. C. Lineberger, J. Chem. Phys., 61, 1300 (1974).
29. J. H. Richardson, L. M. Stephenson, J. I. Brauman, Там же, 59, 5068 (1973).
30. C. A. McDowell (ed.), The Ionization and Dissociation of Molecules in Mass Spectrometry, McGraw Hill, N. Y., 1963.
31. J. C. J. Thynne, Dyn. Mass Spectrometry, 3, 67 (1972).

32. R. Yamdagni, P. Kebarle, Ber. 1974, 181.
33. S. J. Nalley, R. N. Compton, H. C. Schweinler, V. E. Anderson, J. Chem. Phys., 59, 4125 (1973).
34. Ch. B. Leffert, S. Y. Tang, E. W. Rothe, T. C. Cheng, Там же, 61, 4929 (1974).
35. Ch. B. Leffert, M. W. Jackson, E. W. Rothe, Там же, 58, 5801 (1973).
36. W. A. Chupka, J. Berkowitz, Там же, 55, 2724 (1971).
37. J. Berkowitz, W. A. Chupka, Там же, 55, 2733 (1971).
38. P. P. Sutton, J. E. Mayer, Там же, 2, 145 (1934).
39. P. P. Sutton, J. E. Mayer, Там же, 3, 20 (1935).
40. F. M. Page, Trans. Faraday Soc., 56, 1742 (1960).
41. J. T. Herron, H. M. Rosenstock, J. Schields, J. Phys. Chem., 70, 445 (1966).
42. A. R. Leley, C. C. Thomson, J. Am. Chem. Soc., 89, 5223 (1967).
43. Y. Matsunaga, G. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 963 (1972).
44. H. McConnell, J. S. Ham, J. R. Platt, J. Chem. Phys., 21, 66 (1953).
45. Y. Matsunaga, G. Saito, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 958 (1971).
46. G. Saito, Y. Matsunaga, Там же, 44, 1788 (1971).
47. R. D. Srivastava, G. Prasad, Там же, 43, 1611 (1970).
48. C. H. Pao, В. Калианарапан, М. В. Джордж, Успехи химии, 41, 940 (1972).
49. Y. Iida, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1430 (1971).
50. J. Jagur-Grodzinski, M. Feld, S. L. Yang, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 628 (1965).
51. G. J. Hoijtink, J. Schooten, Rec. trav. chim., 71, 1089 (1952).
52. B. J. Clelland, Chem. Rev., 64, 301 (1964).
53. M. E. Peover, Trans. Faraday Soc., 60, 417 (1964).
54. J. Simons, W. D. Smith, J. Chem. Phys., 58, 4899 (1973).
55. L. G. Chirstophorou, Atomic and Molecular Radiation Physic, J. Willey, London, 1971.
56. N. S. Hush, J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., 51, 600 (1955).
57. A. L. Farragher, F. M. Page, Там же, 63, 2369 (1967).
58. M. Batley, I. E. Lyons, Nature, 196, 573 (1962).
59. W. J. Middleton, J. Org. Chem., 30, 1402 (1965).
60. G. Briegleb, M. Czekalla, Angew. Chem., 72, 401 (1960).
61. G. G. Aloisi, S. Pignataro, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1973, 534.
62. H. Tesmann, Störung aromatischer π -Systeme durch Donator und Akzeptor-Substituenten, Diss. zur Erlangung der Doktorwurde, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1971.
63. O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc., 86, 2898 (1964).
64. T. L. Kuniti, H. Kurode, Theor. Chim. Acta, 11, 97 (1968).
65. R. N. Compton, R. W. Reinhardt, C. D. Cooper, J. Chem. Phys., 60, 2953 (1974).
66. C. H. Wells, Tetrahedron, 22, 1985 (1966).
67. G. L. Davis, C. H. Wells, Chem. Ind., 23, 1968 (1969).
68. G. Davis, G. Roff, C. Wells, Chem. Ind., 1970, 1467.
69. W. E. Wentworth, E. Chen, J. Phys. Chem., 71, 1929 (1967).
70. K. M. C. Davis, P. R. Hammond, M. B. Peover, Trans. Faraday Soc., 61, 1518 (1955).
71. Е. В. Пыжтина, Н. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, ДАН СССР, 215, 380 (1974).
72. A. H. Maki, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., 83, 1852 (1961).
73. W. F. Kuhn, R. J. Levins, A. C. Lilly, J. Chem. Phys., 49, 5551 (1968).
74. K. H. Grellmann, A. R. Watkins, A. Weller, J. Phys. Chem., 76, 469 (1972).
75. M. E. Peover, Trans. Faraday Soc., 60, 479 (1964).
76. R. D. Srivastava, P. C. Srivastava, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 20, 759 (1972).
77. H. Inoue, Y. Kato, Tetrahedron, 28, 527 (1972).
78. A. S. Bailey, B. R. Henn, J. M. Langdon, Там же, 19, 161 (1963).
79. M. E. Peover, Trans. Faraday Soc., 58, 2370 (1962).
80. K. Wallenfels, K. Friedrich, Tetrahedron Letters, 1963, 1223.
81. T. G. Beaumont, K. M. C. Davis, J. Chem. Soc., B1967, 1131.
82. A. Graczyk, J. Konarski, Biul. WAT J. Dobrowskiego, 21, 73 (1972).
83. R. D. Srivastava, P. C. Srivastava, Monatsh. Chem., 103, 1033 (1972).
84. J. Konarski, A. Graczyk, Roczn. Chem., 46, 745 (1972).
85. S. Dupire, J. M. Mulindabyuma, J. B. Nagy, O. B. Nagy, Tetrahedron, 31, 135 (1975).
86. В. Э. Кампар, Автореф. канд. дисс., РПИ, Рига, 1973.
87. R. S. Dickson, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 2699.
88. А. И. Коновалов, Я. Д. Самуилов, Е. Бердников, В. Племенков, ДАН СССР, 208, 862 (1973).
89. T. K. Mukherjee, Tetrahedron, 24, 721 (1969).
90. L. E. Ong, M. S. Samhhi, J. Phys. Chem., 76, 2102 (1972).
91. T. K. Mukherjee, L. A. Levasseur, J. Org. Chem., 30, 644 (1965).
92. W. E. Wentworth, J. Phys. Chem., 70, 445 (1966).
93. H. A. H. Craenen, Intramolecular Charge Transfer Interactions in Aralkyl-2,4,6-trinitrobenzoates and in Substituted Aralkyl-phthalimides and (1,8)-naphthalimides, Diss. doctor in de Wiskunde, in Naturw., Amsterdam, 1970.

94. I. Ilmet, S. A. Berger, J. Phys. Chem., **71**, 1534 (1967).
95. L. E. Lyons, G. C. Morris, L. J. Warren, Там же, **72**, 3677 (1968).
96. E. Le Goff, R. B. La Count, J. Org. Chem., **33**, 2529 (1968).
97. A. L. Farragher, F. M. Page, Trans. Faraday Soc., **62**, 3072 (1966).
98. K. Wallenjels, G. Bachmann, D. Hofmann, R. Kern, Tetrahedron, **21**, 2239 (1965).
99. C. K. Prout, J. D. Wright, Angew. Chem., **80**, 686 (1968).
100. A. Fulton, Austral. J. Chem., **21**, 2847 (1968).
101. T. Amano, H. Kuroda, H. Akamatsu, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1758 (1971).
102. M. E. Peover, J. Chem. Soc., **1962**, 4540.
103. Y. Matsunaga, Y. Narita, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 408 (1972).
104. P. C. Медне, В. Э. Кампар, О. Я. Нейланд, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1972**, 465.
105. P. C. Медне, А. Д. Ливдане, В. Э. Кампар, О. Я. Нейланд, Там же, **1975**, 83.
106. C. E. Klots, R. N. Compton, V. F. Raaen, J. Chem. Phys., **60**, 1777 (1974).
107. L. M. Elmore, Пат. США 3739008 (1973).
108. S. Chatterjee, J. Chem. Soc., **1967B**, 1170.
109. W. H. Hertler, Пат США 3226389 (1965); СА, **64**, Р 11355.
110. B. В. Скорчелетти, Теоретическая электрохимия, «Химия», Л., 1974.
111. R. R. Dogonadze, A. A. Kornyshev, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **70**, 1121 (1974).
112. K. Seki, H. Inokuchi, Y. Harada, Chem. Phys. Letters, **20**, 197 (1973).
113. D. R. Rosseinsky Chem. Rev., **65**, 467 (1965).
114. S. Iwata, J. Tanaka, S. Nagakura, J. Am. Chem. Soc., **88**, 894 (1966).
115. G. Porter, J. A. Smith, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **261**, 28 (1961).
116. R. L. Strong, J. Perano, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5153 (1960).
117. O. Hassel, K. O. Stromme, Acta Chem. Scand., **13**, 1781 (1959).
118. H. A. Bent, Chem. Rev., **68**, 587 (1968).
119. M. J. Blandamer, M. F. Fox, Там же, **70**, 59 (1970).
120. R. E. Bühl, J. Phys. Chem., **76**, 3220 (1972).
121. V. A. Brosseau, J. R. Basila, J. F. Smalley, R. L. Strong, J. Am. Chem. Soc., **94**, 716 (1972).
122. J. Aihara, M. Tsuda, H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 2439 (1970).

Рижский ордена Трудового Красного Знамени
политехнический институт