

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ — 1982 г.

ТОМ LI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 539.196 : 547.5 : 547.63 : 547.7 : 547.556.7

## КПЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ ДОНОРОВ С АКЦЕПТОРАМИ — ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

*Кампар В. Э.*

Рассмотрены основные результаты исследования  $\pi$ -комплексов с переносом заряда (КПЗ), имеющих в качестве акцептора органический катион (карбониевый, гетероароматический, гетероониевый). Обсуждены вопросы классификации КПЗ на основе строения их основного и возбужденного состояний. Проанализированы термодинамические и спектральные данные для рассматриваемого типа КПЗ. Рассмотрены и обобщены результаты определения величин сродства к электрону катионов-акцепторов. Даны представления о фотохимических свойствах КПЗ арендиазониевых ионов, представляющих интерес в качестве материалов для записи информации.

Библиография — 101 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	185
II. Схемы энергетических уровней и классификация КПЗ	186
III. Общие сведения о спектральных и термодинамических свойствах КПЗ между нейтральным $\pi$ -донором и акцептором — органическим катионом	187
IV. Сродство к электрону катионов-акцепторов	191
V. Фотохимические свойства КПЗ арендиазониевых ионов	203

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Химия и физика комплексов с переносом заряда (КПЗ) в настоящее время во многих отношениях является самостоятельной областью, имеющей тесные связи как с рядом других фундаментальных научных дисциплин, так и с практикой [1]. Несмотря на достаточно обширное число обзоров и книг в этой области [2—12], некоторые типы КПЗ освещены пока крайне поверхностно. К таким типам относятся и КПЗ, которые образуют нейтральный электронодонор и катион-акцептор. Хотя удельная электропроводность кристаллических [13—15] КПЗ этого типа довольно низка, нельзя утверждать, что взаимодействие таких КПЗ не представляет практического интереса. Известно, что ряд катионов-акцепторов принимает прямое участие в важных биологических процессах [4] или обладает выраженной биологической активностью [12, 13, 16, 17]. Комплексы с переносом заряда катиона нитрония рассматриваются как промежуточные продукты в реакциях нитрования ароматических соединений [18, 19], а КПЗ диазониевых солей — как возможное средство улучшения светочувствительности фотоматериалов [20, 21]. Из этого следует, что сравнительно малоизученный тип КПЗ образующихся между нейтральным  $\pi$ -донором и катионом-акцептором является достаточно интересным и в чисто практическом отношении.

Цель настоящего обзора — рассмотрение общих закономерностей образования КПЗ этого типа; особое внимание уделено сродству к электрону катионов-акцепторов и фотохимическим свойствам КПЗ диазониевых солей. Комплексы между ароматическими углеводородами и катионами металлов в настоящей работе не рассматриваются; читателю, интересующемуся этим вопросом, рекомендуется обратиться к содержательной монографии Малликена и Персона [5].

## II. СХЕМЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ И КЛАССИФИКАЦИЯ КПЗ

Образование КПЗ обычно сопровождается появлением одной или нескольких новых полос в электронном спектре поглощения. Эти полосы называются полосами переноса заряда (ПЗ) и обусловлены межмолекулярным электронным переходом при возбуждении КПЗ. Несмотря на то, что присутствие в спектре полос ПЗ в общем случае не является доказательством образования термодинамически стабильного КПЗ, а их отсутствие не исключает образования комплекса, все же ПЗ являются наиболее характерной особенностью спектров поглощения КПЗ. Энергия ПЗ зависит от потенциала ионизации донора  $IP(D)$ , сродства к электрону акцептора  $EA(A)$  и энергий стабилизации основного и возбужденного состояний КПЗ [5]. Схематически процесс электронного перехода в случае различных компонентов КПЗ может быть изображен следующим образом:



Из этой приближенной схемы следуют принципиальные различия между энергиями стабилизации КПЗ, образованных двумя нейтральными молекулами (I) или ионом и нейтральной молекулой (II). В первом случае возбужденное состояние стабилизируется сильным кулоновским взаимодействием противоположно заряженных частиц, тогда как во втором случае этого не происходит. Разное строение основных и возбужденных состояний указанных КПЗ позволяет отнести их к двум отдельным типам КПЗ [22]. Энергетические уровни, возникающие при их образовании, приведены на рис. 1. В обоих случаях рассматриваются слабые КПЗ, при образовании которых вклад сил ПЗ незначителен.

Энергии ПЗ для КПЗ обоих типов в газовой фазе выражаются следующими уравнениями:

$$h\nu_{ПЗ}(D, A) = IP(D) - EA(A) + (W_0 - E_c) + (R_N + R_E) \quad (1)$$

$$h\nu_{ПЗ}(D, A^+) = IP(D) - EA(A^+) + (W_0' - W_1) + (R'_N + R'_E) \quad (2)$$

Здесь  $W_0$ ,  $W_0'$ ,  $W_1$  — энергии стабилизации основного и возбужденного состояний вследствие всех видов взаимодействия, за исключением взаимодействия путем ПЗ;  $E_c$  — энергия кулоновского взаимодействия противоположно заряженных частиц;  $R_N$ ,  $R_E$ ,  $R'_N$ ,  $R'_E$  — энергии стабилизации или дестабилизации вследствие взаимодействия конфигураций без переноса и с полным переносом заряда в основном ( $N$ ) и в возбужденном ( $E$ ) состояниях соответственно. Считая, что в случае слабых КПЗ суммы  $R_N + R_E$  и  $R'_N + R'_E$  будут небольшими, причем приблизительно одинаковыми величинами, приходим к выводу, что свободные члены в уравнениях (1) и (2) в основном определяются разностями  $W_0 - E_c$  и  $W_0' - W_1$  соответственно. Верхним пределом величины  $W_0$  является экспериментально определяемые значения  $\Delta H$ , которые для КПЗ тетрацианэтилена с метилзамещенными бензолами и нафталином в газовой фазе не превышают 0,5 эВ [10]. Величина  $E_c$  согласно теоретическим оценкам [5] несколько превышает 3 эВ. Таким образом,  $W_0 - E_c \simeq -3$  эВ, и из уравнения (1) получаем

$$h\nu_{ПЗ} \simeq IP(D) - EA(A) - 3 \text{ (эВ)}$$

что достаточно хорошо согласуется с экспериментом [23]. В случае образования КПЗ между ионом и нейтральной молекулой можно предположить, что  $W_0 \geq W_1$  и в газовой фазе энергия ПЗ приближенно будет выражаться следующим уравнением:

$$h\nu_{ПЗ} \simeq IP(D) - EA(A^+) + E_{II} \quad (3)$$

где  $E_{II} \geq 0$ . Согласно принципу Франка — Кондона, значение в растворах будет возрастать (см. рис. 1).

Таким образом,  $h\nu_{ПЗ}$  для обоих рассмотренных случаев сильно отличаются друг от друга, причем это отличие кажется более ощутимым,

нежели изменения, возникающие вследствие различия типа взаимодействующих граничных орбиталей компонентов ( $n$ ,  $\sigma$ ,  $\pi$  и др.) для обоих рассмотренных типов КПЗ. Отличительные черты КПЗ, имеющих разные основные и возбужденные состояния, проявляются и в прямом эксперименте. Так, например, установлено [24], что энергия ПЗ и константы

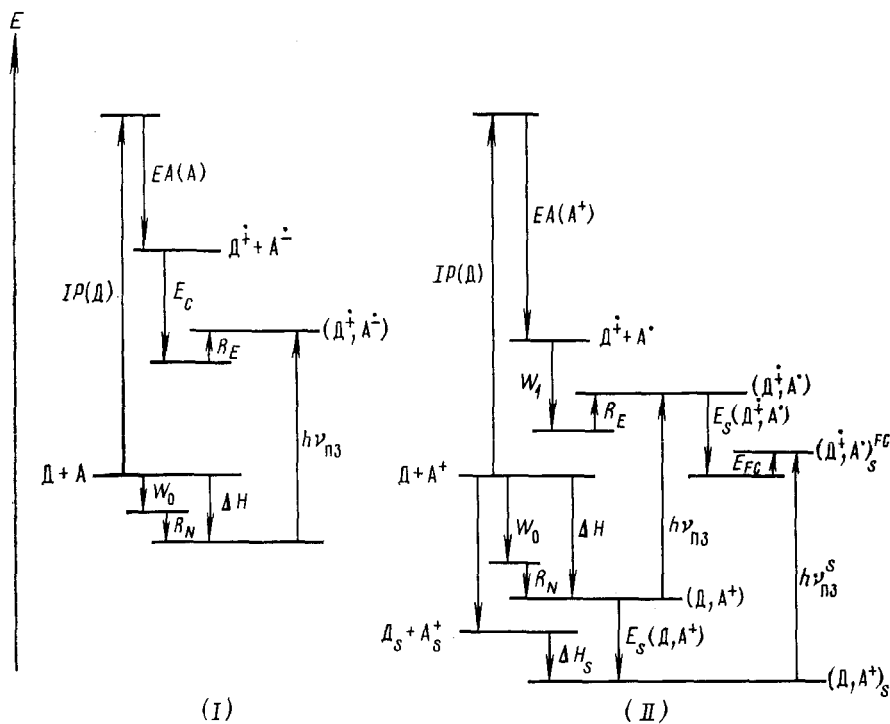


Рис. 1. Схема энергетических уровней для КПЗ между нейтральными молекулами (I) и нейтральной молекулой и ионом (II);  $E_c$  — энергия кулоновского взаимодействия;  $R_N$ ,  $R_E$  — энергии стабилизации или дестабилизации вследствие взаимодействия конфигураций без переноса и с полным переносом заряда в основном и в возбужденном состояниях соответственно;  $W_0$ ,  $W_1$  — энергии стабилизации основного и возбужденного состояний вследствие всех видов взаимодействий, за исключением сил ПЗ;  $\Delta H$ ,  $\Delta H_s$  — энтальпии комплексообразования в газовой фазе и в растворах;  $h\nu_{ПЗ}$  — энергия ПЗ;  $E_s(X)$  — энергия сольватации соответствующей структуры  $X$ ;  $E_{FC}$  — энергия дестабилизации неравновесного возбужденного состояния по отношению к равновесному (франк-кондоновское состояние)

образования КПЗ при повышении давления изменяются по-разному в зависимости от того, образует ли КПЗ нейтральные молекулы, нейтральная молекула и ион или два противоположно заряженных иона.


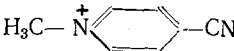
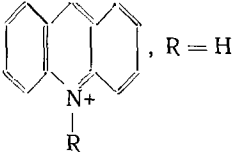
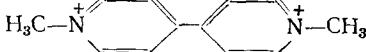
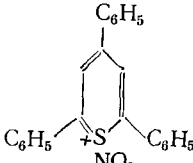
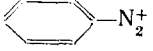
По изложенным выше причинам нам кажется целесообразным классификацию КПЗ начинать именно со строения их основного и возбужденного состояний, выделив три основных типа: 1) КПЗ между нейтральными молекулами ( $D$ ,  $A$ ); 2) КПЗ между ионом и нейтральной молекулой ( $D^-$ ,  $A$ ) и ( $D^+$ ,  $A$ ); 3) КПЗ между противоположно заряженными ионами ( $D^-$ ,  $A^+$ ). В пределах этих типов дальнейшая классификация может быть осуществлена в соответствии с видом взаимодействующих орбиталей [5], а в пределах полученных подтипов — по классам соединений.

### III. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СПЕКТРАЛЬНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КПЗ МЕЖДУ НЕЙТРАЛЬНЫМ $\pi$ -ДОНОРОМ И АКЦЕПТОРОМ — ОРГАНИЧЕСКИМ КАТИОНОМ

За период, прошедший после опубликования первых работ по исследованию КПЗ рассматриваемого типа [25], накоплен сравнительно небольшой экспериментальный материал. Однако полученных данных до-

## Термодинамические параметры КПЗ в растворах

Таблица 1

№ п. п.	Донор	Акцептор	Растворитель	K, л/моль	$\epsilon_{\text{макс}}$ моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$-\Delta H$ , ккал/моль	T, К	Ссылка
1	Антрацен		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,2	—	2,0	298	[27]
2	ГМБ *	То же	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,1	—	1,5	298	[27]
3	Нафталин	»	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,55	—	1,3	298	[27]
4	Мезитилен	»	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	0,67	1850	—	298	[28]
5	1,4-Диметоксибензол		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (96 %)	0,35	350	1,46	298	[29]
6	Антрацен	 , R = H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,5	1020	—	294	[30]
7	Антрацен	То же, R=CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,7	910	—		[30]
8	Пирен		CH <sub>3</sub> OH	3,4	360	—	298	[31]
9	Гидрохинон	То же	CH <sub>3</sub> OH	5,2	115	5,5	298	[13,31]
10	1-Нафтамин **	»	CH <sub>3</sub> OH	8,7	192	—	298	[31]
11	N-Фенил-2-нафтиламин **	»	CH <sub>3</sub> OH	88	42	—	293	[32]
12	p-Фенилендиамин **	»	CH <sub>3</sub> OH	15,4	95	—	298	[31]
13	Трифениламин **		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,1	100		293	[15]
14	Нафталин		CH <sub>3</sub> COOH : H <sub>2</sub> O = 4 : 1	4,4	—	—	293	[33]

15	1-Метилнафталин		CH <sub>3</sub> COOH : H <sub>2</sub> O = 4 : 1	14, 4	—	—	293	[33]
16	1-Нафталинсульфокислота	То же	CH <sub>3</sub> COOH : H <sub>2</sub> O = 4 : 1	30, 6	—	—	293	[33]
17	Флуорен		CH <sub>3</sub> CN	0, 56	—	—	293	[34]
18	Фенантрен	То же	CH <sub>3</sub> CN	0, 61	—	—	293	[34]
19	ГМБ	»	CH <sub>3</sub> CN	0, 65	—	—	293	[34]
20	Пирен	»	CH <sub>3</sub> CN	0, 88	—	—	293	[34]
21	Антрацен	»	CH <sub>3</sub> CN	0, 64	—	—	293	[34]
22	Пирен	То же, R=CN	CH <sub>3</sub> CN	1, 26	—	—	293	[34]
23	Пирен	», R=COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CN	1, 13	—	—	293	[34]
24	Пирен	», R=CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	0, 6	—	—	293	[34]
25	Пирен	», R=OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	0, 56	—	—	293	[34]

\* ГМБ—гексаметибензол.

\*\* Соединения являются I-донорами, и координация может происходить как по атому азота, так и по остаточной π-системе.

статочно для того, чтобы сделать ряд заключений, что облегчается доступностью результатов анализа обширного экспериментального материала для КПЗ между нейтральными частицами [1—12].

Обнаружено что КПЗ с нейтральными π-донорами способны образовывать органические катионы различных классов соединений. К ним относятся карбониевые ионы (катионы тропилия, трифенилметильные и дифенилметильные катионы), гетероароматические ионы (протонированные и алкилированные N-гетероциклы, производные пирилия и тиопирилия) и гетерониевые ионы (катионы диарилиодония и арендиазониевые ионы). Пока не совсем ясно, чем обусловлена комплексообразующая способность ионов диарилиодония, так как сообщалось лишь об образовании их КПЗ с ароматическими аминами [26], которые способны использовать для взаимодействия свою l-орбиталь. Для остальных катионов исследованы и КПЗ с чистыми π-донорами.

Константы комплексообразования КПЗ (*K*) в растворах обычно невелики и в зависимости от свойств компонентов КПЗ и растворителя меняются в пределах 1—10 л/моль<sup>-1</sup> (см. табл. 1). Те отдельные случаи, когда величины *K* значительно больше 10 л/моль, либо связаны со специфическими условиями, способствующими комплексообразованию, либо объясняются экспериментальными трудностями правильного определения этих величин [10].

В большинстве случаев величины *K* для КПЗ нейтральный донор—акцептор-катион близки к таковым для слабых π—π КПЗ нейтральных молекул. Как и в случае последних, наблюдается тенденция к увеличению *K* с уменьшением потенциала ионизации донора и с увеличением сродства к электрону акцептора (см. № 1—4 и 17—25, табл. 1). Однако существование подобной тенденции не является доказательством превалирующего вклада сил ПЗ [5, 10], и в настоящее время нет оснований считать, что именно силы ПЗ являются основными при комплексообразовании. Наиболее вероятно, что степень переноса заряда в основном состоянии незначительна и

комплексообразование в большей мере обусловлено силами универсальных межмолекулярных взаимодействий, нежели силами ПЗ. Тем не менее вопрос о вкладе сил ПЗ при образовании КПЗ данного типа следует считать открытым вследствие недостаточности экспериментального материала. Шире изучен вопрос о том, являются ли КПЗ данного типа контактными или термодинамически стабильными комплексами. КПЗ данного типа являются термодинамически стабильными комплексами, так как энтальпии комплексообразования ( $\Delta H$ ) — величины отрицательные (табл. 1). Абсолютная величина  $\Delta H$  не превышает 6 ккал/моль, что характерно для слабых  $\pi$ — $\pi$ -комплексов нейтральных молекул [5, 10]. Как и последние, КПЗ между нейтральным донором и катион-акцептором могут быть получены в кристаллическом состоянии [13—15, 27, 31, 32, 35].

В большинстве случаев в электронном спектре КПЗ наблюдается более или менее отчетливо выраженная полоса ПЗ. Энергия ПЗ обычно определяется по максимуму полосы ПЗ, что в общем случае не соответствует О—О-переходу. Определение энергий ПЗ для О—О-перехода показало [36], что последние меняются приблизительно параллельно энергиям ПЗ, определенным по максимумам полос ПЗ, и на 0,35—0,4 эВ меньше первых. В связи с этим полученные закономерности зависимости  $h\nu_{\text{ПЗ}}$  от характеристик компонентов останутся неизменными, независимо от того, как проведено определение энергии ПЗ.

При исследовании КПЗ, образованных одинаковыми акцепторами с различными донорами, оказалось, что энергия ПЗ обычно линейно зависит от величины  $IP(D)$ ; характерно также для КПЗ других типов [5, 10]. Тангенс угла наклона прямых в координатах  $h\nu_{\text{ПЗ}}$ — $IP(D)$  близок к 1: для КПЗ ароматических углеводородов с катионом тропилия в хлористом метиле он равен 0,98 [27], в ацетонитриле — 1,0 [37]; для КПЗ N-метил-4-цианопиридиния с полиалкилбензолами в 96%-ном этаноле тангенс угла наклона равен 0,87 [29], а с ароматическими углеводородами в хлороформе, содержащем 8 об. % этанола, — 0,96 [38]; для КПЗ ароматических углеводородов с катионами бензолдиазония в нитрометане — 0,92 [39, 40]. Подобные зависимости следует считать хорошим доказательством того, что вновь появившиеся в спектре полосы поглощения действительно являются полосами ПЗ. Наклон упомянутых выше прямых мало зависит от свойств растворителя, то, что в разных работах получены различные значения, в большей степени обусловлено различием природы доноров и величин их потенциалов ионизации.

Влияние растворителя на энергию ПЗ исследовано в ряде работ [28, 29, 36, 41, 42]. Согласно схеме энергетических уровней (рис. 1), энергия ПЗ в газовой фазе выражается уравнением (2), тогда как в растворе имеется более сложная зависимость:

$$h\nu_{\text{ПЗ}}(D, A^+)_{\text{сольв}} = IP(D) - EA(A^+) + \\ + (W'_0 - W_1) + (R'_N + R'_E) + [E_{\text{сольв}}(D, A^+) - E_{\text{сольв}}(D^+, A')] + E_{FC} \quad (4)$$

Поскольку в хорошем приближении можно считать, что энергия сольватации  $E_{\text{сольв}}(D, A^+) \approx E_{\text{сольв}}(D^+, A')$ , что частотный сдвиг при переходе от газовой фазы к раствору, а также при изменении растворителя в основном должен определяться величиной  $E_{FC}$ , т. е.  $\Delta h\nu_{\text{ПЗ}}(D, A^+) \approx \Delta E_{FC}$ . В таком случае следует ожидать наличия сравнительно небольшого гипсохромного сдвига при переходе от газовой фазы к раствору и сравнительно слабую сольватохромию в разных растворителях. Последнее предположение подтверждается экспериментально (табл. 2). Тем не менее нет оснований считать, что растворитель практически не влияет на энергию ПЗ [36]. Сдвиг полосы ПЗ в ряду 14 растворителей, приведенных в табл. 2, для большинства КПЗ составляет  $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ . Эта величина мала по сравнению с соответствующим сдвигом полосы ПЗ для КПЗ противоположно заряженных ионов ( $\sim 7000 \text{ см}^{-1}$ ), но слишком велика для того, чтобы влиянием растворителя можно было пренебречь. Влияние свойств растворителя на энергию ПЗ подтверждается также экспериментальными данными по сольватохромии веществ, имеющих аналогичный внутримолекулярный переход [44, 45].

ТАБЛИЦА 2

Влияние растворителя на положение максимума полосы ПЗ ( $10^{-3}$  в, см $^{-1}$ )

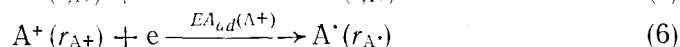
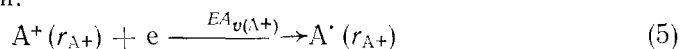
Растворитель	$E_T$ [43]	Комплекс с переносом заряда					
		Гексамети- сел-ор-бор- фторид тропи- лия [41]	Антрацен- борфторид тропилия [41]	Пирен-бор- фторид тро- пилия [41]	Антрацен- борфторид N-мети- л-акридиния [41]	Диметилани- лин-борфто- рид N-(n-де- цил)-4-пило- пиридиния [29]	Фтор-адип- борфторид тропилия [42]
Метанол	55,5	—	—	—	20,1	21,37	—
Этанол	51,9	—	—	—	—	21,14	—
Уксусная кислота	51,2	24,6	20,4	20,3	—	—	16,9
n-Пропанол	50,7	—	—	—	—	21,19	—
Нитрометан	46,3	24,0	20,2	—	19,9	—	—
Ацетонитрил	46,0	24,2	20,6	20,5	19,9	21,62	17,0
Диметилсульфоксид	45,0	—	21,3	21,3*(п)	—	22,52	14,7
Уксусный ангидрид	43,9	24,2	20,6	20,5	20,3	—	17,0
Диметилформамид	43,8	24,5	21,7	22,2(п)	21,5(п)	22,47	15,5
Ацетон	42,2	24,3	20,8	20,8	20,2	22,2	17,1
Нитробензол	42,0	22,2	19,4(п)	19,3	19,5	—	15,9
Дихлорэтан	41,9	22,6	18,6	18,7	19,0	—	14,9
Метилен хлористый	22,9	18,7	—	19,1	20,83	—	—
Хлороформ	39,1	—	—	—	19,7	21,03	—

\* Здесь п — перегиб.

Между энергетическими сдвигами полос ПЗ для всех шести КПЗ, приведенных в табл. 2, существует удовлетворительная линейная зависимость. Следовательно, кроме отдельных случаев специфического взаимодействия компонентов или КПЗ с растворителем эти данные содержат информацию о влиянии растворителя на КПЗ этого класса в целом. Изменения в энергиях ПЗ при замене растворителя не коррелируют с такими эмпирическими параметрами растворителя, как величины  $Z$  и  $E_T$  [29, 41, 42]. Не наблюдается также их зависимости от поляризуемости растворителя, выраженной в виде  $(n^2-1)/(2n^2+2)$ , где  $n$  — коэффициент преломления. Количественное описание зависимости энергии ПЗ от свойств растворителя в данном случае вероятно возможно только с помощью многопараметрового уравнения [43]. В общих чертах состояние вопроса очень похоже на таковое в случае нейтральных  $\pi$ — $\pi$ -комплексов [45, 46, 47], хотя между частными сдвигами для КПЗ обоих типов корреляции не существует. В обоих случаях наиболее важную роль вероятно играет строение так называемой циботактической области [4].

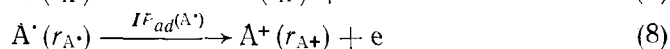
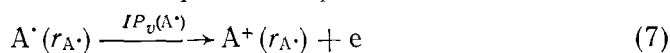
#### IV. СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ КАТИОНОВ-АКЦЕПТОРОВ

Сродством к электрону ( $EA$ ) называется энергия, которая выделяется (+) или поглощается (—) при захвате частицей (атомом, молекулой, ионом, радикалом, нон-радикалом) электрона в газовой фазе. Если такой частицей является положительный ион, то процессы вертикального и адиабатического захвата электрона могут быть показаны следующими уравнениями:



Здесь  $EA_v(A^+)$  и  $EA_{ad}(A^+)$  — вертикальное и адиабатическое сродство к электрону катиона  $A^+$ ,  $r_{A^+}$ ,  $r_{A^{\cdot}}$  — обозначения равновесной геометрии иона и радикала соответственно.

Большинство методов, используемых для определения величин  $EA$  нейтральных частиц [48], неприменимо для определения величин  $EA$  положительных ионов, и единственным способом прямого определения величин  $EA$  ионов является изучение энергетических характеристик обратного процесса — ионизации сопряженных радикалов.

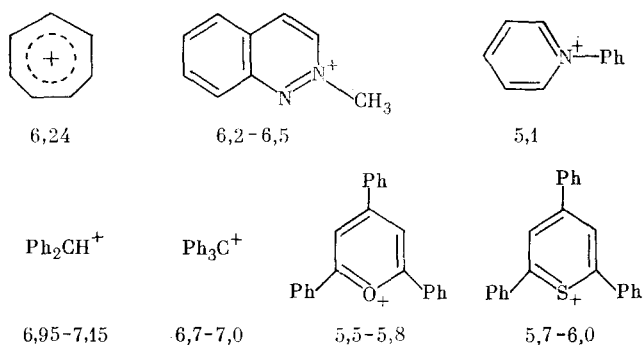


Здесь  $IP_v(A^{\cdot})$  и  $IP_{ad}(A^{\cdot})$  — вертикальный и адиабатический потенциалы ионизации сопряженного радикала  $A^{\cdot}$ .

Поскольку только уравнения (6) и (8) отражают переходы между одинаковыми энергетическими уровнями, то только определение величины  $IP_{ad}(A^{\cdot})$  дает возможность одновременно определить и значение  $EA_{ad}(A^+)$ , тогда как  $IP_v(A^{\cdot})$  в общем случае будет отличаться как от  $EA_v(A^+)$ , так и от  $EA_{ad}(A^+)$ .

В связи с чисто экспериментальными трудностями определения величины  $IP(A^{\cdot})$  в настоящее время известно всего несколько потенциалов ионизации для тех радикалов, ионизация которых приводит к катионам, образующим стабильные КПЗ. Одним из них является радикал тропиля, значение  $IP(A^{\cdot})$  для которого составляет 6,24 эВ [49, 50] (получено на основании ридберговских спектров). Метод электронного удара приводит к более высокому значению, равному 6,6 эВ [51]. Эти отличия в значительной степени могут быть обусловлены самой методикой измерения, так как известно, что без специальных модификаций измерительной аппаратуры последний метод дает завышенные результаты [52]. Для бензола, величины  $IP_{ad}$  и  $IP_v$  которого равны между собой, полученное в [52] значение потенциала ионизации на 0,3 эВ выше величины  $IP$ , полученной фотоэлектронной спектроскопией. В связи с этим следует считать, что истинный адиабатический потенциал ионизации радикала тропиля близок к 6,24 эВ. Известен также потенциал ионизации для радикала N-метилциннолила, который составляет 6,5 эВ [53] (метод электронного удара). В свете сказанного выше следует ожидать, что истинное значение потенциала ионизации последнего радикала находится в пределах 6,2—6,5 эВ. Данные фотоэлектронной спектроскопии, упомянутые в работе [54], согласно которым величины  $IP_v$  и  $IP_{ad}$  для 1-этил-4-карбометокси-пиридил-радикала составляют 7,2 и 6,8 эВ соответственно, следует считать ошибочными. По всей вероятности, эти потенциалы ионизации не соответствуют ионизации пиридил-радикала. Потенциал ионизации 1-фенилпиридил-радикала, определенный методом масс-спектрометрии и оцененный по величине  $IP$  соответствующего 1,4-дигидропиридина, составляет 5,1 эВ [55]. Приблизительно можно оценить и величину  $IP$  для трифенилметильного радикала. Согласно результатам изучения КПЗ дифенилметильного и трифенилметильного радикалов с нейтральными  $\pi$ -акцепторами [56], величина  $IP$  последнего на ~0,2 эВ ниже. Предполагая, что переход от бензильного радикала к дифенилметильному связан с таким же изменением величины  $IP$  и используя значения  $IP_{ad}$  для бензильного радикала, равное 7,2—7,3 эВ [57, 58], получаем, что величина  $IP_{ad}$  для трифенилметильного радикала должна быть в пределах 6,7—7,0 эВ. Используя данные масс-спектрометрического изучения пирилиевых солей [59], можно сделать оценки величин  $IP$  и для радикалов 2,4,6-трифенилпирилия и 2,4,6-трифенилтиопирилия. Наиболее вероятно их значения составляют 5,5—5,8 и 5,7—6,0 эВ соответственно.

Все изложенные выше результаты дают возможность прямой оценки величин  $EA(A^+)$  акцепторов и вместе с их структурными формулами приведены ниже:





Результаты квантохимических расчетов в принципе также позволяют оценить величины  $EA$  катионов-акцепторов. Приближенный характер практически наиболее легко реализуемых вариантов расчета все же заставляет с осторожностью относиться к полученным абсолютным значениям, тогда как относительные изменения величин  $EA$  в отдельных рядах соединений могут быть получены с довольно высокой точностью.

Для расчета величин  $EA$  могут быть использованы по крайней мере три подхода. Это расчет значений  $IP(A^+)$  и  $EA(A^+)$  как орбитальных энергий в приближении теоремы Купменса и расчет  $EA(A^+)$  как разницы полных энергий радикала и иона. Расчет величин  $IP(A^+)$  для тропил-, 1-метилпиридинил-, 1-метил-3-цианопиридинил- и 1-метил-2-карбометоксипиридинил-радикалов привел к следующим значениям: 8,85; 7,83; 7,96 и 8,73 эВ соответственно [60]. Несмотря на то, что все результаты сильно завышены, разница между величинами  $IP$  для тропил- и 1-метилпиридинил-радикалов отвечает эксперименту достаточно хорошо, что позволяет надеяться на прогресс в данном направлении при условии улучшения методов расчета [61, 62].

В ряде работ проведены расчеты для акцепторов-катионов [63—67]. Наиболее удовлетворительное согласие с приведенными выше экспериментальными данными получено при учете всех валентных электронов. В качестве примера приведем данные расчета катиона N-метилпиридиния. Согласно методу ППДП/2, энергия низшей вакантной молекулярной орбитали составляет 4,74 эВ [64], согласно неэмпирическому расчету [67] — 5,23 эВ.


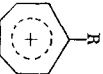


Косвенными методами определения величин  $EA$  являются спектроскопия КПЗ и электрохимическое восстановление. Согласно уравнениям (3) и (4), энергия ПЗ как в газовой фазе, так и в растворах приближенно может быть выражена следующей зависимостью:

$$h\nu_{ПЗ} = IP(D) - EA(A^+) + E \quad (9)$$

где  $E$  — величина, которая несколько меняется в зависимости от условий исследования. При известных величинах  $h\nu_{ПЗ}$ ,  $IP(D)$  и  $EA(A^+)$  может быть определена величина  $E$  и осуществлена оценка  $EA(A^+)$  для других акцепторов-катионов. Впервые этот подход осуществили авторы работы [37], которые на основании результатов изучения КПЗ катиона тропилия ( $EA(A^+) = 6,24$  эВ) установили, что величина  $E$  в растворах близка к 1,2 эВ. Это значение хорошо согласуется с ожидаемым на основании анализа энергетических уровней КПЗ данного типа и сильно отличается от такого для КПЗ между нейтральными  $\pi$ -донором и  $\pi$ -акцептором. Нет оснований сомневаться в том, что при исследовании разных КПЗ в одинаковых условиях в подавляющем большинстве случаев величина  $E$  в хорошем приближении может рассматриваться как константа. Изменения величины  $E$  при изменении растворителя могут быть учтены путем исследования стандартной системы (КПЗ катиона тропилия) в разных растворителях (см. табл. 3).

Следует отметить, что возникают некоторые осложнения из-за того, что полоса ПЗ связана с вертикальным переходом и энергия ПЗ зависит от  $IP_v(D)$  и  $EA_v(A^+)$ . В этом отношении параметризация уравнения (5) относительно величины  $EA_{ad}$  катиона тропилия обоснована лишь в том случае, если для этого катиона  $EA_v(A^+) = EA_{ad}(A^+)$ . К сожалению, данные по измерению абсолютных значений этих величин неизвестны ни для одного из акцепторов-катионов; поэтому усложнение параметризации путем введения каких-либо предположений в настоящее время кажется необоснованным. Удовлетворительное соответствие значений  $IP(A^+)$  и  $EA(A^+)$ , полученных методом изучения КПЗ (рис. 2), позволяет считать, что уравнение типа (5) может быть использовано для оценки величины  $EA(A^+)$ . Все же следует иметь в виду, что полученные таким образом величины  $EA(A^+)$  должны меняться пропорционально  $EA_v(A^+)$  и могут поэтому отличаться от величин  $EA_{ad}(A^+)$ , полученных другими методами. Это отличие должно быть особенно сильно выражено

Энергии ПЗ и величины  $E_A(A^+)$ , полученные на их основе

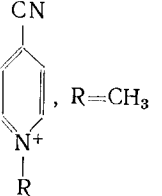
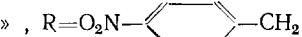
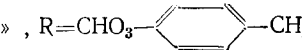
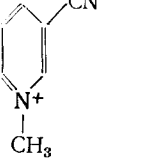
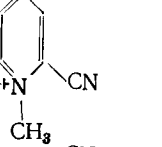
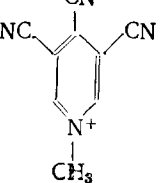
№ п. п.	Акцептор	Донор *	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{в}}$ , эВ	Ссылки	$I^P(A^+)$ , эВ	$E_{\text{ПЗ}}$ , эВ	$E_A(A^+)$ , эВ
1	 То же » » » » » » » » »	перилген	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	611	2,03	[27]	7,12	1,15	6,24
		антрацен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	535	2,32	[27, 41]	7,4	1,16	—
		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	535	2,32	[41, 42, 68]	7,53	1,03	—
		ГМБ	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	437	2,87	[27, 41]	7,95	1,16	—
		фенантрен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	428	2,90	[27]	8,03	1,11	—
		антрацен	$\text{CH}_3\text{CN}$	488	2,54	[37]	7,4	1,35	—
		пирен	$\text{CH}_3\text{CN}$	488	2,54	[42]	7,54	1,25	—
		ГМБ	$\text{CH}_3\text{CN}$	417	2,98	[24, 37]	7,95	1,27	—
		нафталин	$\text{CH}_3\text{CN}$	398	3,11	[37]	8,12	1,23	—
		НДМА	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; $\text{CH}_3\text{CN} = 1:1$	571	2,17	[69]	7,45	0,96	—
2	 $R = \text{OCH}_3$	пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	480	2,59	[68]	7,53	1,05**	6,0
3	То же, $R = \text{OH}$ » , $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ » , $R = \text{Br}$ » , $R = \text{Cl}$ » , $R = \text{CN}$	пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	450	2,76	[68]	7,53	1,05	5,8
4		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	503	2,47	[68]	7,53	1,05	6,1
5		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	585	2,12	[68]	7,53	1,05	6,5
6		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	605	2,05	[68]	7,53	1,05	6,55
7		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	680	1,83	[68]	7,53	1,05	6,75
8		дурол	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	447	2,78	[37]	8,3	1,18	6,7
9	То же » 	ГМБ	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	522	2,38	[37]	7,95	1,13	—
		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	667	1,86	[37]	7,53	1,05	—
		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	575	2,26	[68]	7,53	1,05	6,4

10		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	640	1,94	[68]	7,53	1,05	6,65
11		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	705	1,76	[68]	7,53	1,05	6,8
12	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$	пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	710	1,75	[68]	7,53	1,05	6,85
13	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	790	1,57	[68]	7,53	1,05	7,0
14		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	820	1,51	[68]	7,53	1,05	7,05
15		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	675	1,84	[68]	7,53	1,05	6,75
16		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	725	1,71	[68]	7,53	1,05	6,85
17		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	674	1,84	[37]	7,53	1,05	6,75
	То же	антрацен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	713	1,74	[37]	7,40	1,05	—
18		ТМФД	$\text{CHCl}_3 + 5\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	430	2,88	[23]	6,75	1,2	5,05
19		антрацен	диоксан : вода = 6 : 4	391	3,17	[70]	7,40	1,25	5,5

\* Обозначения: ГМБ—гексаметиленбензол, НДМА—N, N-диметиламин, ТМФД—N, N, N', N'-тетраметил-п-фенилендиамин, ТМОБ—1, 2, 3, 5-тетраметоксибензол.

\*\* Здесь и далее величины  $E_{11}$  приняты, исходя из результатов для КПЗ катиона тропилия, и среднее значение  $EA(A^+)$  округлено до 0,05 эВ.

ТАБЛИЦА 3 (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

№ п. п.	Акцептор	Донор *	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$h\nu$ , эВ	Ссылки	$IP(D)$ , эВ	$E_{11}$ , эВ	$E_A(A^+)$ , эВ
20	 $R = CH_3$	НДМА	$C_2H_5OH$ (96%)	433	2,86	[29]	7,45	1,25	5,85
21	То же, $R = CH_3$ » , $R = CH_3$ » , $R = n-C_4H_9$	ТМОБ пирен ТМОБ	$C_2H_5OH$ (96%) $CHCl_3 + 5\% C_2H_5OH$ $C_2H_5OH$ (96%)	473 434 473	2,62 2,86 2,62	[29] [38] [29]	7,20 7,20 7,20	1,25 1,25 1,25	— 5,85 5,85
22	 $R = O_2N-C_6H_4-CH_2$	ТМОБ	$C_2H_5OH$ (96%)	486	2,55	[29]	7,20	1,25	5,9
23	 $R = CHO_3-C_6H_4-CH_2$	ТМОБ	$C_2H_5OH$ (96%)	482	2,57	[29]	7,20	1,25	5,9
24	 $R = CH_3$	НДМА	$C_2H_5OH$ (96%)	430	2,89	[29]	7,45	1,25	5,8
25	 $R = CH_3$	НДМА	$C_2H_5OH$ (96%)	478	2,59	[71]	7,45	1,25	6,1
26	 $R = CH_3$	ГМБ	$CH_2Cl_2$	507	2,45	[37]	7,95	1,1	6,6

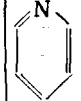
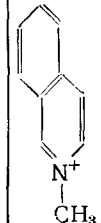
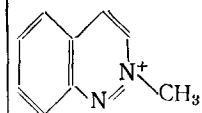
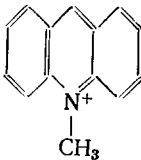
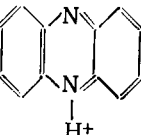
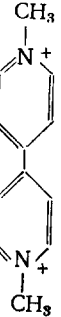
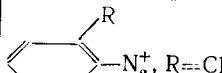
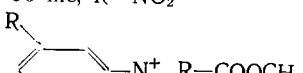
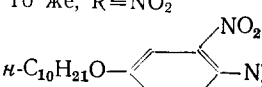
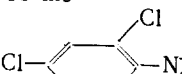
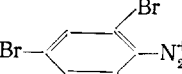
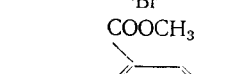
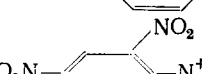
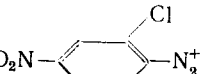
27	То же	пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	620	2,0	[37]	7,53	1,05	—
		нафталин	$\text{CHCl}_3 + 10\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	338	3,67	[38]	8,12	1,2	5,65
28	То же	пирен	$\text{CHCl}_3 + 10\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	400	3,1	[38]	7,53	—	—
	»	антрацен	$\text{CHCl}_3 + 10\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	416	2,98	[38]	7,40	—	—
29	То же	ТМДФ	$\text{CHCl}_3 + 5\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	500	2,48	[23]	6,75	1,2	5,45
		НДМА	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	430	2,88	[72]	7,45	1,05	5,6
30	То же	антрацен	$\text{CHCl}_3 + 5\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	415	2,72	[22]	7,12	1,2	—
	»	перилен	$\text{CHCl}_3 + 5\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	456	2,72	[22]	7,12	1,2	—
30	То же	пирен	$\text{CHCl}_3 + 5\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	420	2,95	[73]	7,53	1,2	—
		нафталин	$\text{CHCl}_3 + 5\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	403	3,08	[38]	8,12	1,2	6,2
	То же	пирен	$\text{CHCl}_3 + 5\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$	496	2,5	[38]	7,53	1,2	—

ТАБЛИЦА 3 (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

№ п. п.	Акцептор	Донор *	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$h\nu$ , эВ	Ссылки	$IP(D)$ , эВ	$E_{11}$ , эВ	$EA(\Delta^+)$ , эВ
31	То же » 	антрацен перилен	$CHCl_3 + 5\% C_2H_5OH$ $CHCl_3 + 5\% C_2H_5OH$	508 564	2,44 2,20	[38] [38]	7,4 7,12	1,2 1,2	— —
		пирен	$CH_2Cl_2$	505	2,46	[42]	7,53	1,05	6,15
	То же » » » » »	антрацен перилен антрацен НДМА НДМА	$CH_2Cl_2$ $CH_2Cl_2$ $CHCl_3$ $CH_2Cl_2$ $C_2H_4Cl_2$	517—525 595 508 538 560	2,36— 2,40 2,09 2,44 2,3 2,21	[30, 37] [30, 37] [41] [69] [72]	7,40 7,12 7,4 7,45 7,45	1,05 1,15 1,20 1,05 1,05	— — — — —
32		пирен	$CH_3CN$	620	2,0	[74]	7,53	1,25	6,8
33		пирен	$CH_3OH$	468	2,65	[34]	7,53	1,25	6,15
	То же »	перилен нафталин	$CH_3OH$ $CH_3OH$	531 383	2,34 3,24	[31] [31]	7,12 8,12	1,25 1,25	— —

34		2,6-Диметилнафталин	$\text{CH}_3\text{CN}$	280	4,43	[23]	7,82	1,25	4,6
35		ТМФД	$\text{CH}_3\text{CN}$	360	3,45	—	6,75	1,25	—
36	 То же, R=H » , R=OCH <sub>3</sub> » , R=Cl » , R=COOCH <sub>3</sub> » , R=CN » , R=NO <sub>2</sub>	антрацен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	570	2,18	[15]	7,4	1,05	6,3
37		антрацен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	540	2,27	[15]	7,4	1,05	6,2
38		антрацен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	580	2,14	[15]	7,4	1,05	6,3
39		антрацен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	600	2,01	[15]	7,4	1,05	6,4
40		антрацен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	610	2,03	[15]	7,4	1,05	6,4
41		пирен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	660	1,88	[68]	7,53	1,05	6,7
42		изобутен	$\text{CH}_3\text{CN}$	400	3,1	[75]	9,35	1,25	7,5
	То же	циклогексен	$\text{CH}_3\text{CN}$	434	2,86	[75]	9,12	—	—
43		антрацен	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	580	2,14	[15]	7,40	1,05	6,3
44		пирен	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	365	3,4	[40]	7,53	1,25	5,4

ТАБЛИЦА 3 (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

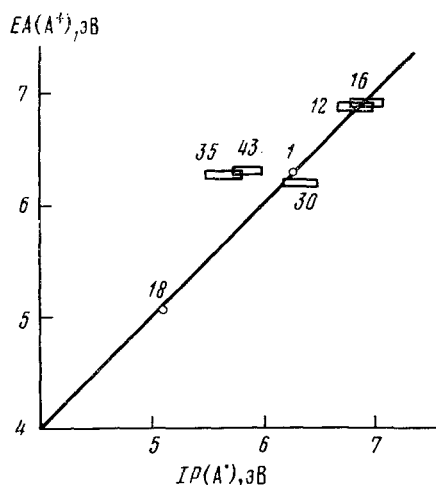
№ п. п.	Акцептор	Донор *	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$h\nu$ , эВ	Ссылки	$IP(D)$ , эВ	$E_{11}$ , эВ	$EA (A^+)$ , эВ
45	То же, R=H	пирен	$CH_3NO_2$	420	2,95	[40]	7,53	1,25	5,85
46	» , R=H	2,6-диметилнафталин	$CH_3NO_2$	385	3,22	[40]	7,82	1,25	—
47	» , R=Br	пирен	$CH_3NO_2$	450	2,76	[40]	7,53	1,25	6,0
48	» , R=Cl	пирен	$CH_3NO_2$	445	2,79	[40]	7,53	1,25	5,95
49	» , R=COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	пирен	$CH_3NO_2$	485	2,56	[40]	7,53	1,25	6,2
	» , R=NO <sub>2</sub>	пирен	$CH_3NO_2$	540	2,30	[40]	7,53	1,25	6,5
50		пирен	$CH_3NO_2$	490	2,53	[40]	7,53	1,25	6,25
51	То же, R=NO <sub>2</sub>	пирен	$CH_3NO_2$	572	2,17	[40]	7,53	1,25	6,6
52		пирен	$CH_3NO_2$	485	2,56	[39,40]	7,53	1,25	6,15
53	То же, R=NO <sub>2</sub>	пирен	$CH_3NO_2$	510	2,43	[39,40]	7,53	1,25	6,4
54	 То же	пирен	$CHCl_3$	544	2,28	[34]	7,53	1,10	6,3
		антрацен	$CHCl_3$	554	2,24	[34]	7,40	—	—
55		пирен	$CH_3NO_2$	500	2,48	[39]	7,53	1,25	6,3
56		пирен	$CH_3NO_2$	520	2,38	[39]	7,53	1,25	6,4
57		пирен	$CH_3NO_2$	520	2,38	[39]	7,53	1,25	6,4
58		антрацен	$CH_3NO_2$	753	1,65	[39]	7,40	1,25	7,0
59		пирен	$CH_3NO_2$	695	1,78	[39]	7,40	1,25	7,0



при изучении таких катионов  $A^+$ , равновесная геометрия которых сильно отличается от таковой для  $A^\bullet$  (например, арендиазониевые соли).

Поляррография является вторым косвенным методом, который довольно часто использовался для оценки величин  $EA$  [48, 76]. Наиболее вероятно, что процесс электрохимического восстановления несет информацию об адиабатическом присоединении электрона, и следовательно, о величинах  $EA_{ad}(A^+)$ .

Рис. 2. Зависимость величин сродства к электрону катионов-акцепторов, определенных методом изучения КПЗ, от величин потенциалов ионизации сопряженных радикалов. Нумерация точек табл. 3. В случае акцептора № 18 использовано значение  $IP(A^\bullet)$  для N-фенилпиридил-радикала; принято, что  $IP(A^\bullet)$  для акцептора № 16 меньше  $IP(A)$  для дифенилметил-радикала (различие может составить 0,1—0,3 эВ)



Потенциал полуволны обратимого одноэлектронного восстановления ( $E_{1/2}$ ) в хорошем приближении может быть выражен следующим уравнением [77]:

$$E_{1/2} = EA + \Delta E_{\text{сольв}} + Z \quad (10)$$

где  $\Delta E_{\text{сольв}}$  — разность величин энергий сольватации восстановленной и окисленной форм,  $Z$  — константа, характеризующая свободную энергию электрона в стандартном электроде по отношению к таковой в вакууме.

Величина  $\Delta E_{\text{сольв}}$  практически определяется энергией сольватации заряженной частицы, так как энергии сольватации для нейтральных частиц незначительны. Энергии сольватации органических ионов с сильно делокализованным зарядом в ряде полярных растворителей составляют ~2,0 эВ [78] и сравнительно мало (на  $\pm 0,2$  эВ) меняются при изменении их структуры. Величина  $Z$  в растворе ацетонитрила для насыщенного каломельного электрода (н.к.э.) составляет 4,38 эВ [78]. При восстановлении катионов сильно сольватированной является окисленная, а не восстановленная форма, как это имеет место при восстановлении нейтральных частиц. Поэтому  $\Delta E_{\text{сольв}}$  входит в уравнение (10) с противоположным знаком, и  $E_{1/2}$  в ацетонитриле относительно н.к.э. будет выражаться следующим уравнением:

$$E_{1/2}(B) = EA(A^+) - 6,38 \pm 0,2 \text{ (эВ)} \quad (11)$$

Используя литературные данные по электрохимическому восстановлению катионов-акцепторов [15, 53, 64, 68, 71, 79—83], можно проверить справедливость уравнения (11). Как следует из рис. 3, в большинстве случаев наблюдается вполне удовлетворительное соответствие между величинами  $E_{1/2}$  и  $EA(A^+)$ . Это соответствие можно считать даже хорошим, так как величины  $E_{1/2}$  получены в разных растворителях с использованием разных фоновых электролитов, что вместе с возможной адсорбцией поверхностью ртуты может заметно изменить [84, 85] величину  $E_{1/2}$ .

Из общей зависимости явно выпадают данные для акцепторов № 41, 44—46 и 49 (рис. 3). Если в случае дибензпирилия (№ 41) это может быть связано с неточными экспериментальными данными, то в случае акцепторов-катионов бензолдиазония [40] вопрос может быть осложнен заметной разницей между величинами  $EA_v(A^+)$  и  $EA_{ad}(A^+)$ . В этом случае можно ожидать, что экспериментально получаемые значения

$EA(A^+, \text{КПЗ})$  будут недостаточно высокими для того, чтобы наблюдалась зависимость (11), и величина отклонения экспериментальных точек будет меняться в зависимости от заместителя. Поскольку это действительно имеет место, то можно предположить, что различие между  $EA_{ad}(A^+)$  и  $EA_v(A^+)$  в случае бензодиазониновых ионов достигает  $\sim 1$  эВ. В случае гетероароматических, а также карбониевых ионов нет оснований ожидать, что разница между адиабатическим и вертикальным сродством к электрону превышает  $0,2\text{--}0,3$  эВ. Следует также считать, что параметризация уравнения (5) проведена правильно и данные табл. 3 отражают истинные вертикальные величины  $EA$  для катионов-акцепторов, которые, за исключением гетероониевых ионов, близки к адиабатическим.

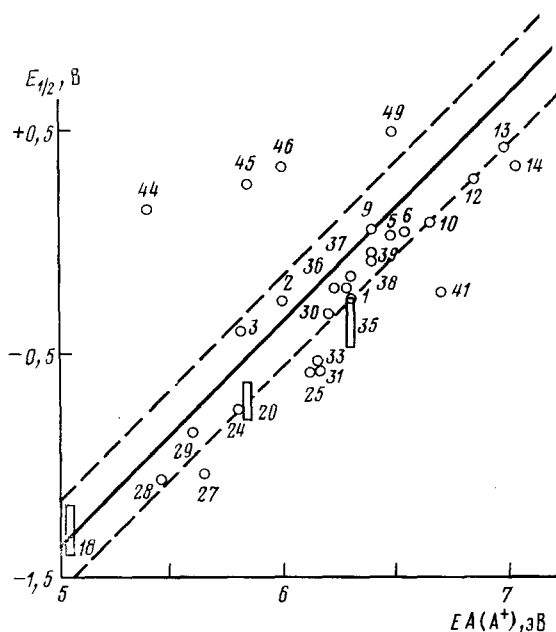


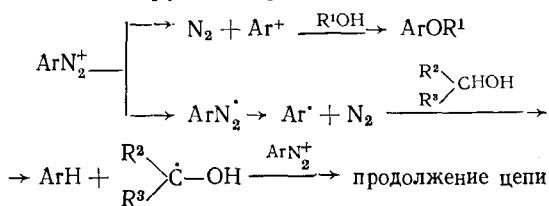
Рис. 3. Зависимость между потенциалами полу- волны полярографического восстановления  $A^+$  и величинами  $EA(A^+)$ , полученными изучением КПЗ. Нумерация акцепторов согласно табл. 3. Прямые проведены в соответствии с уравнением (11)

Несмотря на ограниченное число работ, позволяющих прямо оценивать абсолютные величины  $EA(A^+)$  в газовой фазе, не возникает сомнений в том, что последние значительно превышают таковые для нейтральных электроноакцепторов [48]. Так, например, величина  $EA$  для одного из самых слабых катионов-акцепторов N-метилпиридиния составляет  $\sim 5,05$  эВ, тогда как  $EA$  для одного из самых сильных нейтральных электроноакцепторов — тетрацианохинодиметана равна  $\sim 2,8$  эВ. Если же рассмотреть весь набор возможных акцепторов, то можно заключить, что КПЗ с хорошо регистрируемыми полосами ПЗ образуют нейтральные акцепторы, величины  $EA$  которых находятся в пределах  $0,5\text{--}3,0$  эВ, и катионов-акцепторов, для которых  $EA$  составляет  $4,5\text{--}7,0$  эВ. Фактически эти пределы значений  $EA$  в обоих случаях принадлежат к промежуточной области, заключенной между значениями, обуславливающими слабое взаимодействие типа КПЗ и значениями, характерными для одноэлектронного переноса. Поэтому справедлив и другой вывод, а именно: в конденсированной фазе нейтральный акцептор и катион-акцептор проявляют приблизительно одинаковые электроноакцепторные свойства, если величина  $EA$  (в газовой фазе) для последнего выше на  $\sim 4$  эВ. Эта разница обусловлена эффектами сольватации или поляризации среды, которые наглядно проявляются при сравнении фотоэлектронных спектров растворов и газов нейтральных веществ и ионов [85—87]. Внешний потенциал ионизации для растворов нейтральных молекул на  $1\text{--}2$  эВ ниже, а для растворов ионов — на  $2\text{--}3$  эВ выше соответствующих характеристик в газовой фазе [88]. Исходя из этого, приходим к аналогичному выводу — что нейтральная молекула и ион в растворах будут

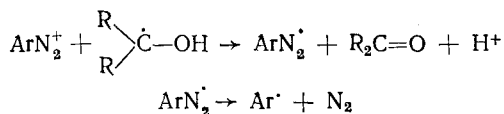
обладать приблизительно одинаковыми электронодонорными или электроакцепторными свойствами, если характерные для них величины  $IP$  и  $EA$  в газовой фазе различаются в среднем на 4 эВ.

## V. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КПЗ АРЕНДИАЗОНИЕВЫХ ИОНОВ

Способность арендиазониевых ионов разлагаться под действием света лежит в основе создания на их базе ряда бессеребряных фотоматериалов и фоторезисторов [20, 21, 89—93]. Многие из них содержат в качестве светочувствительного вещества замещенный катион бензолдиазония. Как правило, недостатком этих материалов является сравнительно низкая общая и не особенно выгодная спектральная чувствительность. При образовании КПЗ с нейтральными  $\pi$ -донорами появляются новые полосы поглощения, которые в принципе могут привести к расширению спектральной и увеличению общей светочувствительности таких материалов [20, 21, 94]. Действительно, в зависимости от используемого донора и арендиазониевой соли полосы ПЗ могут находиться вплоть до 750 нм (см. табл. 3), что в случае фоторазложения при облучении в данной полосе, естественно, должно привести к заметному расширению спектральной чувствительности. Фоторазложение при облучении в полосе ПЗ может рассматриваться как отдельный случай известного механизма фоторазложения по радикальному механизму [20, 21, 95]. В общем случае бензолдиазониевые ионы способны разлагаться как по ионному, так и по радикальному механизмам [20, 21, 94], которые в отдельных случаях могут быть усложнены и другими процессами [96].



Фоторазложение по ионному механизму может рассматриваться как следствие внутримолекулярного электронного переноса на диазониевую группу и приводит к продуктам нуклеофильного замещения. Этот путь не может быть осуществлен с квантовым выходом ( $\phi$ ), превышающим 1. Фоторазложение по радикальному механизму может рассматриваться как следствие межмолекулярного электронного переноса и приводит к продуктам восстановления. Несмотря на то, что и в данном случае первичный фотопроект не может быть осуществлен с  $\phi > 1$ , общий квантовый выход может превышать 1 вследствие протекания цепных реакций с участием растворителя или полимерной матрицы [21, 34, 97—100]. Например, в спиртовых растворах продолжение цепи может быть осуществлено по следующей схеме:



Источником внешнего электрона, необходимого для осуществления первой стадии [21, 34], могут быть растворитель, соответствующий анион или нейтральный электронодонор. Термодинамически этот процесс лимитируется энергией, необходимой для осуществления электронного переноса, и свободная энергия активации выражается следующим уравнением [21, 34]

$$\Delta G^* = E_{1/2}^{oxy}(\text{Д}) - h\nu_{00} - E_{1/2}^{red}(\text{A}^+)$$

где  $E_{1/2}^{oxy}(\text{Д})$  — потенциал полуволны анодного окисления донора,  $h\nu_{00}$  — энергия 0,0-перехода при возбуждении донора, акцептора или КПЗ (в случае термического процесса  $h\nu_{00} = 0$ ).

Простые представления об орбитальной симметрии в фотохимических реакциях подтверждают существование адиабатического перехода от возбужденного ПЗ-состояния на арилдиазо-радикал [101], и экспериментальные результаты для случая растворов [21, 34, 94, 100, 101] доказывают справедливость изложенных выше представлений. Облучение в полосе ПЗ приводит к разложению арендиазониевого иона [34] и в результате фотолиза КПЗ *n*-хлорбензолдиазоний-иона с пиреном происходит 100%-ное образование хлорбензола. Аналогичное увеличение продуктов фоторазложения по радикальному механизму наблюдалось и в других случаях [34, 100, 101]. На осуществление радикального механизма указывает также влияние на протекание процесса различных ингибиторов подобных реакций [34, 100, 101].

Квантовый выход фоторазложения в полосе ПЗ зависит от ряда факторов [34]. Он увеличивается с увеличением электронодонорных свойств Д, электроноакцепторных свойств А<sup>+</sup> и концентрации Н-донорного растворителя и уменьшается в присутствии кислорода и других радикальных ловушек, а также с увеличением концентрации донора. При облучении КПЗ пирена с 4-хлорбензолдиазониевым ионом светом с  $\lambda=405$  нм в атмосфере азота в смешанном растворителе (диоксан : ацетонитрил=4 : 1) величина  $\phi$  при определенных концентрационных соотношениях [34] превышала 10. В атмосфере кислорода квантовый выход фоторазложения составлял  $\sim 0,1$ .

Следовательно, несмотря на то, что применение КПЗ арендиазониевых ионов с нейтральными электронодонорами в принципе и позволяет устранить существенные недостатки применяемых в настоящее время фотоматериалов на основе диазониевых солей, практическое их использование кажется весьма сложной задачей. В полимерной матрице оно еще более усложнится ограниченной диффузией, препятствующей выходу первичной радикальной пары из клетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хидекель М. Л., Тодрес З. В. ЖВХО им. Менделеева, 1978, т. 23, с. 483.
2. Briegleb G. Elektronen-Donator Acceptor Komplexe. Berlin: Springer-Verlag, 1961, S. 279.
3. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967, с. 207.
4. Косовер Э. М. В кн.: Новые проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1969, с. 36.
5. Malliken R. S. Person W. B. Molecular Complexes. New York: Acad. Press, p. 498.
6. Slijkin M. A. Charge Transfer Interactions of Bimolecules. New York: Acad. Press, 1971, p. 243.
7. Kier L. B. Molecular Orbital Theory in Drug Research. New York: Acad. Press, 1971, p. 86.
8. Yarwood J. Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes. London — New York: Acad. Press, p. 105.
9. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 397.
10. Molecular Complexes. Ed. Foster R. London: Elek. Science, 1973, v. 1, p. 369.
11. Molecular Complexes. Ed. Foster R. London: Elek. Science, 1974, v. 2, p. 305.
12. Foster R. Organic Charge Transfer Complexes. New York: Acad. Press, 1969, p. 470.
13. Ledwith A., Woods H. J. J. Chem. Soc., 1970 C, p. 1422.
14. Feldman M., Jackson J. A. Tetrahedron Letters, 1966, p. 797.
15. Van Allan J. A., Chang J. C., Costa L. F., Reynolds G. A. J. Chem. Eng. Data, 1977, v. 22, p. 101.
16. Fischer H., Summers L. A. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 615.
17. Гуццяк Б. М. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 346.
18. Olah G. A., Kuhn S. J., Boden S. H. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4571.
19. Perrin C. L. Ibid., 1977, v. 99, p. 5516.
20. Юппе Г. А., Шабуров В. В., Ельцов А. В. ЖВХО им. Менделеева, 1974, т. 19, с. 412.
21. Becker H. G. O., Fanghanel E., Schiller K. Wiss. Z. Hochsch. Leuna-Merseburg, 1974, B. 16, S. 322.
22. Кампар В. Э., Нейланд О. Я. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 2336.
23. Кампар В. Э. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Рига: РПИ, 1974, с. 28.
24. Ewald A. H., Scudder J. A. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 249.
25. Измаильский В. А., Солодков П. А. ДАН СССР, 1948, т. 60, с. 587.
26. Птицына О. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, М.: МГУ, 1971, с. 49.

27. Bhat S. N., Rao C. N. R. J. Chem. Phys., 1967, v. 17, p. 1863.
28. Feldman M., Winstein S. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3338.
29. Verhoeven J. W., Dirks J. P., de Boer Th. J. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 3395.
30. Hammond P. R. Nature, 1964, v. 201, p. 922.
31. White B. G. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 2000.
32. Ledwith A., Iles D. H. Chem. in Britain, 1968, v. 4, p. 266.
33. Koller S., Zollinger H. Helv. Chim. Acta, 1970, v. 53, p. 78.
34. Becker H. G. O., Schukat G., Kuzmin M. G. J. prakt. Chem., 1975, H. 317, S. 229.
35. Weiss R., Gompper R. Tetrahedron Letters, 1970, S. 481.
36. Bendig G., Kreysig D. Z. Chem., 1978, B. 18, S. 33.
37. Feldman M., Winstein S. Theoret. Chim. Acta, 1968, v. 10, p. 86.
38. Кампар В. Э., Нейланд О. Я. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 442.
39. Кампар В. Э., Кокарс В. Р., Нейланд О. Я., Орешин М. М., Мхитаров Р. А., Гордина Т. А. Ж. научной и прикладной фотографии и кинематографии, 1977, с. 302.
40. Кампар В. Э., Кокарс В. Р., Нейланд О. Я. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 858.
41. Beaumont T. G., Davis K. M. C. J. Chem. Soc., 1968 B, p. 1010.
42. Feldman M., Graves B. G. Z. Phys. Chem., 1966, B. 70, S. 955.
43. Reichardt C. Angew. Chem., Int. Ed., 1979, v. 18, p. 98.
44. Reynolds G. A., Van Allan J. A. J. Heterocycl. Chem., 1975, v. 12, p. 367.
45. Nazawa T., Murata J. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1996.
46. Moriguchi I., Fushimi S., Kanewiwa N. Chem. Pharm. Bull., 1971, v. 19, p. 2132.
47. Nagy O. B., Nagy J. B., Bruylants A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 968.
48. Кампар В. Э., Нейланд О. Я. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 945.
49. Trusts B. A., Zwolenik J. J. Proc. Chem. Soc., 1962, p. 339.
50. Elder T. A., Parr A. C. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1027.
51. Müller E., Fricke H., Kessler H. Tetrahedron Letters, 1963, p. 1501.
52. Tajima S., Tsuchiya T. Токё корё сикэнсё хококу, J. Nat. Chem. Lab. Ind., 1973, v. 68, p. 234; РЖХим., 1974, 4Б103.
53. Hvistendahl G., Undheim K. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 1737.
54. Kosower E. M., Waits H. P., Teuerstein A., Bullter L. C. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 800.
55. Ellingsen P., Hvistendahl G., Undheim K. Org. Mass. Spectrom., 1978, v. 13, p. 455.
56. Кузнецов А. А., Новиков С. И., Праведников А. Н. ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 143.
57. Morrison J. D. Mass Spectrometry Phys. Chem., 1972, v. 5, p. 25.
58. Houke F., Beaushamp J. L. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3290.
59. Hvistendahl G., Györfi P., Undheim K. Org. Mass. Spectrom., 1974, v. 9, p. 80.
60. Mackay R. A., Poziomek E. J. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 4167.
61. Dewar M. J. S., Kollman H. W., Suck S. H. Theor. Chim. Acta, 1975, v. 6, p. 237.
62. Dewar M. J. S., Thiel W. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4907.
63. Fabian K., Hartman H., Fabian J., Mayer R. Tetrahedron Letters, 1971, v. 27, p. 4705.
64. Ferre Y., Vincent E. J., Larive H., Metzger J. Bull. soc. chim. France, 1971, p. 2570.
65. Gheorghiu M. D., Balaban A. T. Rev. Roum. Chim., 1976, v. 21, p. 1513.
66. Inuzuka K. J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1977, p. 355.
67. Palmer M. H., Findlay R. H., Mayes W., Gaskell A. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 841.
68. Dauben H. J., Wilson J. D. Chem. Commun., 1968, p. 1629.
69. Beaumont T. G., Davis K. M. C. Nature (London), 1970, v. 225, p. 632.
70. Mason S. F. J. Chem. Soc., 1970, p. 2437.
71. Mackay R. A., Landolph J. R., Poziomek E. J. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5026.
72. Иванов Г. Е. Химия гетероцикл. соед., 1973, с. 663.
73. Nasel J., Van der Donck E. Theor. Chim. Acta, 1972, v. 2, p. 22.
74. Inoue H., Hayashi S., Imoto E. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, p. 336.
75. Yoshida Z., Yoneda S., Sugimoto T. Chem. Letters, 1972, p. 17.
76. Briegleb G. Angew. Chem., 1964, B. 76, S. 326.
77. Peover M. E. Adv. Electroanal. Chem., 1967, v. 2, p. 40.
78. Loutfy R. O., Sharp J. H. Photogr. Scie. and Eng., 1976, v. 20, p. 165.
79. Иванов Г. Е. Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по КПЗ и ион-радикальным солям, Рига, 1973, с. 5.
80. Elafson R. M., Gadallah F. F. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 854.
81. Страдынь Я. П., Кадыш В. П., Гиллер С. А. Химия гетероцикл. соед., 1973, с. 1587.
82. Берберова А. Г., Дорофеев Г. Н., Охлобыстин О. Ю. Там же, 1977, с. 318.
83. Хаскин Б. А., Саблина И. В., Мельников Н. Н., Сунин Г. С. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 2061.
84. Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1975, с. 351.
85. Nemec L., Gaehrs H. J., Chia L., Delahay P. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 4450.
86. Picinlo P. L., Thomas J. K. Ibid., 1978, v. 68, p. 3260.
87. Lukin L. V., Yakovlev B. S. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 42, p. 307.
88. Nemec L., Chia L., Delahay P. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 1820.
89. Динабург М. С. Светочувствительные диазосоединения и их применение. Л.: Химия, 1964, с. 256.
90. Шеберстов В. И., Зеликман В. Л., Чельцов В. С., Подгородецкий Е. К., Цветков Г. М. Основы технологии светочувствительных материалов. М.: Химия, 1977, с. 504.
91. Brinckman E., Delzenne G., Poot A., Willems J. Unconventional Imaging Processes. London — New York: Focal Press, 1978, p. 150.

92. Алфимов М. В., Якушева О. Б. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 585.
93. Успехи научной фотографии, т. 9, Фотохимические способы регистрации информации. Органические материалы. М.: Наука, 1968, с. 276.
94. Нейланд О. Я., Кампар В. Э., Кокарс В. Р., Ругтова Л. Ф. Тезисы докл. III Все-союзн. совещ. по КИЗ и нон-радикальным молям. Рига, 1976, с. 8.
95. Kroupa J. Chem. Listy, 1973, v. 67, p. 1035.
96. Baumann H., Becker H. G. O., Thiele S. J. prakt. Chem., 1977, B. 319, S. 140.
97. Hirose Y., Wahl G. H., Zollinger H. Helv. Chim. Acta, 1976, v. 59, p. 1427.
98. Рычкова Л. А., Киприанова Л. А., Левит А. Ф., Грагеров И. П. Теор. эксперим. химия, 1978, т. 14, с. 256.
99. Becker H. G. O. Wiss. Z. Techn. Nachsch., Leuna-Merseburg, 1978, B. 20, S. 253.
100. Becker H. G. O., Elisch R., Israel G., Kroha G., Kroha W. J. Prakt. Chem., 1977, B. 319, S. 98.
101. Becker H. G. O., Hoffman G., Israel G. Ibid., 1977, B. 319, S. 1021.

Рижский политехнический институт