

## ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

В. П. Парини

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	822
I. Природа комплексов с переносом заряда	822
II. Доноры	824
III. Акцепторы	826
IV. Методы исследования и некоторые свойства КПЗ	827
1. Оптические исследования КПЗ	827
2. Исследования магнитных свойств КПЗ	827
3. Исследования электропроводности КПЗ	829
V. КПЗ и механизм химических реакций	833

## ВВЕДЕНИЕ

Органические молекулярные комплексы были известны уже давно, однако систематическое изучение подобных веществ, вызвавшее появление специальных монографий<sup>1,2</sup>, началось относительно недавно. В последние годы изучение молекулярных комплексов ведут особенно интенсивно не только химики, но также физики и биофизики. Мы имеем в виду комплексы, образовавшиеся в результате донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами — так называемые комплексы с переносом заряда (КПЗ), которым в литературе за последние 10 лет посвящено множество работ, в том числе несколько обзорных<sup>3-6</sup>. Поиски органических полупроводников возбудили особый интерес к КПЗ. В настоящей статье наибольшее внимание уделено исследованиям электропроводности КПЗ, по-видимому, связанным с ней, магнитным свойствам.

## I. ПРИРОДА КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА (КПЗ)

КПЗ представляют собой комплексы, образованные молекулами или ионами, или теми и другими, без участия ковалентной связи в образовании комплекса. Особенностью КПЗ является перенос одного электрона от одного из компонентов комплекса (донора) к другому (акцептору). Степень переноса электрона может в принципе варьировать от нуля до полного переноса с превращением в последнем случае нейтральных молекул в ион-радикалы. Основное состояние КПЗ, в котором на одну молекулу донора приходится одна молекула акцептора, приближенно описывают волновой функцией<sup>7-13</sup>

$$\psi_n(D, A) = a\psi_0(DA) + b\psi_1(D^+A^-) \dots \quad (1)$$

где  $D$  — донор;  $A$  — акцептор;  $\psi_0$  — волновая функция для неионного состояния  $D$  и  $A$ , в котором они могут быть связаны водородной связью или силами диполь-дипольного взаимодействия, или любыми другими, входящими в классическую общность «сил Ван-дер-Ваальса»;  $\psi_1$  — волновая функция связанного состояния, соответствующего полному переносу одного электрона от  $D$  к  $A$ ;  $a$  и  $b$  — коэффициенты. Возбужденное состояние описывается уравнением

$$\psi_e(D, A) = a^*\psi_1(D^+A^-) - b^*\psi_0(DA) \quad (2)$$

Для комплексов со слабо-ионизированной связью  $a \gg b$  и  $|a| \simeq 1$ ,  $|b| \simeq 0$ . Тогда

$$\psi_n \simeq \psi_0(DA), \text{ а } \psi_e \simeq \psi_1(D^+A^-),$$

т. е. возбужденное состояние является почти полностью ионно-бирадикальным. В комплексах с прочной ионной связью между частицами  $D$  и  $A$   $b > a$ . Соотношение коэффициентов  $a$  и  $b$  для некоторых комплексов, выраженное величиной  $100b^2/a^2 + b^2$ , дано в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Значение величины  $100b^2/a^2 + b^2$  для некоторых комплексов

Донор	Акцептор	$\frac{100b^2}{a^2 + b^2}$	Ссылки на литературу
Гексаметилбензол	Тринитробензол	3,8	14
Стильбен	»	3,5	14
Нафталин	»	2,8	14
Дурол	»	2,1	14
Гексаметилбензол	Хлоранил	4,4	14
Бензол	Йод	2,8	9
Бензол	»	8,2	15
Пиридин	»	25	16

Из приведенных данных следует, что почти всегда  $a > b$ .

В случаях, когда  $A$  и  $D$  являются слабыми донорами и акцепторами:

$$\psi_n(D, A) = a\psi_0(DA) + b\psi_1(D^+A^-) + c\psi_2(D^-A^+), \quad (3)$$

где обычно  $c \ll b$ .

Для так называемых автокомплексов, которые могут возникнуть из одинаковых молекул ароматических углеводородов,  $b = c$ , поскольку донор и акцептор обладают одинаковыми свойствами. Получаемое при этом общее выражение совпадает с таковым для основного состояния молекулы водорода.

Такая квантово-механическая трактовка КПЗ была развита Малли-кеном применительно к состоянию их в растворах. Применение этих взглядов к твердому состоянию КПЗ может быть связано с некоторыми ограничениями или дополнительными условиями. Ясно, однако, что присущие твердому состоянию меньшие межмолекулярные расстояния приводят к большим величинам кулоновских сил и, тем самым, к стабилизации ионной структуры. С наличием возбужденных ионных структур связывают глубокую окраску, присущую многим КПЗ.

Энергетика комплексов с переносом заряда подробно рассмотрена<sup>3</sup>. Совершенно очевидно, что сам процесс образования комплекса и энергетические характеристики его связаны с величинами ионизационного потенциала молекулы  $D$  и сродства к электрону молекулы  $A$ . Так, энергия, необходимая для перехода комплекса в возбужденное состояние, может быть выражена<sup>17</sup>

$$h\nu = I - E_a - W$$

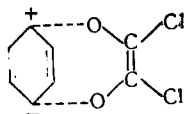
где  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — частота, соответствующая переносу заряда;  $I$  — ионизационный потенциал донора;  $E_a$  — сродство к электрону акцептора и  $W$  — энергия диссоциации возбужденного состояния комплекса.

К изложенным взглядам на природу КПЗ близко примыкают трактовки их как веществ чисто ионного характера<sup>18, 19</sup>, а также как резонансные гибридные формы<sup>20</sup>, находящиеся между несвязанным состоянием  $D : A$  и ионным  $D^+ : A^-$ . Кроме того, рассматривалась<sup>21, 22</sup> возмож-

ность туннельного проникновения свободных  $\pi$ -электронов донора сквозь потенциальный барьер, как условие осуществления этими электронами связи между молекулами  $D$  и  $A$ .

Энергия образования КПЗ колеблется от десятых долей до нескольких килокалорий на моль.

Что касается взаимного расположения молекул  $D$  и  $A$  в комплексе, то предположенное для ароматических (в том числе хиноидных) структур наложение двух копланарных молекул, было для ряда случаев подтверждено кристаллографическими исследованиями<sup>23-27</sup>. Часто, однако, это расположение оказывалось иным. Так, например, комплекс *сим.м.*-тринитробензола с антраценом является одним из примеров наложения копланарных молекул  $D$  и  $A$ <sup>28</sup>, в то время как комплекс тринитробензола с *p*-йоданилином содержит, кроме накладываются слоев, чередующиеся молекулы  $D$  и  $A$ , расположенные в одном слое<sup>29</sup>. В автокомплексе *p*-нитроанилина близость атома О нитрогруппы к атому N соседнего кольца (2,66 Å)<sup>30</sup> привела к предположению о возможности локализации акцепторных центров в заместителях и образованию цепей типа «голова к хвосту». С другой стороны, результаты спектрофотометрического исследования фенохинона<sup>31</sup> не дают указаний на существенное влияние образующейся здесь водородной связи на перенос заряда и взаимное расположение ядер. Весьма вероятно, что в случаях значительных нарушений равномерного распределения электронной плотности у атомов С бензольного кольца возникает склонность к образованию хиноидных структур с локализацией активных (донорных или акцепторных) центров. Например, для комплекса бензола с оксалилхлоридом было предложено строение<sup>32</sup>



Для так называемых «ониевых» комплексов между третично-связанным атомом азота и молекулой галогена доказана линейная структура<sup>33, 34</sup>  $\gg N - \text{Гал} - \text{Гал}$ . Таким образом, возможны, по-видимому, как структуры КПЗ с взаимным наложением частиц  $A$  и  $D$ , так и иные структуры.

## II. ДОНОРЫ

Донорами в органических КПЗ являются почти исключительно ароматические соединения. Для бензола и его производных донорные свойства молекулы и, соответственно, стабильность комплекса с данным акцептором определяются характером заместителя. Относительная стабильность комплексов производных бензола с ионом серебра оказалась<sup>35-37</sup> (цифры даны в скобках после каждого заместителя, стабильность комплекса, полученного из йодбензола, принята за 5,0):  $\text{NO}_2$  (0,19), F (0,46),  $\text{COCH}_3$  (0,54),  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  (0,56), Cl (0,69), Br (0,97), OH (2,19), H (2,41),  $\text{OCH}_3$  (2,50),  $\text{CH}_3$  (2,63), J (5,00),  $\text{CH}=\text{CH}_2$  (18,2). За исключением двух последних случаев, когда ион серебра, видимо, тяготеет к заместителю, стабильность комплекса непосредственно связана с индукционным эффектом заместителя. Для относительных стабильностей комплексов производных бензола с тетранитрометаном получен следующий ряд<sup>38</sup>: H (0,05),  $\text{CH}_3$  (0,90),  $\text{OSOCN}_3$  (1,68), OH (12,28),  $\text{OC}_6\text{H}_5$  (15,87),  $\text{OCH}_3$  (20,41),  $\text{OC}_2\text{H}_5$  (20,62). Хорошими донорами являются алкилбензолы, относительные стабильности комплексов которых с различными акцепторами приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Относительные стабильности комплексов алкилбензолов с различными акцепторами (бензол=1,00)

Донор	Акцептор				
	Ag <sup>+</sup> <sup>35,37</sup> 39,40	иод <sup>39</sup>	тетранитрометан <sup>38</sup>	HF <sup>41</sup>	тетрацианэтилен <sup>42</sup>
Бензол	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Толуол	1,09	1,09	20,0	7,0	1,87
o-Ксилол	1,31	1,82	143	12,2	—
m-Ксилол	1,36	2,09	143	290	—
p-Ксилол	1,09	2,09	143	12,2	3,80
Псевдокумол	—	—	—	700	—
Гемеллитол	—	—	—	770	—
Мезитилен	0,74	5,50	465	145000	8,65
Дурол	0,93	4,25	590	1560	27,1
Пренитол	—	—	—	4450	—
Изодурол	—	—	—	178000	—
Пентаметилбензол	—	5,90	800	320000	61,5
Гексаметилбензол	—	9,10	1120	1080000	—
Этилбензол	1,22	—	26	—	—
Гексаэтилбензол	—	0,88	—	—	—
Пропилбензол	1,31	—	—	—	—
Изопропилбензол	1,26	—	18,5	—	—

Как видно из табл. 2 накопление метильных групп усиливает донорные свойства бензольного ядра. Введение более крупных алкильных группировок, по мнению некоторых авторов<sup>42</sup>, ослабляет комплекс, препятствуя сближению донора и акцептора.

Донорные свойства и способность к комплексообразованию ароматических азотистых соединений типа аминов, пиридина, хинолина и их производных общеизвестны.

Многоядерные ароматические углеводороды являются активными донорами. Стильбен и дифенилполиены<sup>43, 44</sup> дают с *симм.*-тринитробензолом комплексы в отношении 1:2, что позволяет считать в данном случае бензольные ядра самостоятельными донорами, но с увеличением длины полиеновой цепочки донорные свойства таких систем усиливаются.

Величина ионизационного потенциала углеводородов с конденсированными ядрами падает, а следовательно, их способность к образованию комплексов растёт, как было показано<sup>45</sup>, не с увеличением общего количества аннелированных ядер, а с накоплением в молекуле ядер, обладающих хиноидным строением. Ионизационный потенциал при этом падает от 9,24 eV у бензола до 4,39 eV у графита. Способность графита к образованию комплексов весьма велика<sup>46</sup>. Величины ионизационного потенциала некоторых доноров приведены в табл. 3.

Важность величины ионизационного потенциала донора была подтверждена тем, что на серии комплексов иода с различными донорами

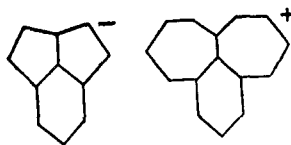
ТАБЛИЦА 3  
Ионизационные потенциалы и. п. некоторых доноров

Донор	Величина и. п., eV	Ссылки на литературу
Бензол	9,24	47
Нафталин	8,12	47
Антрацен	7,4	48
Нафтацен	7,0	48
Толуол	8,82	47
Мезитилен	8,39	47
Дурол	8,3	47
Гексаметилбензол	7,95	48
Анилин	7,70	47
Диметиланилин	7,3	48
Тетраметил-р-фенилендиамин	6,5	48
Пиридин	9,23	47
Триметиламин	7,82	47
Калий	4,34	49
Натрий	5,14	49
Медь	7,72	49

показана линейная зависимость частоты полосы электронного спектра поглощения, соответствующей переносу заряда, от потенциала ионизации донора<sup>50</sup>. Поскольку у многоядерных ароматических систем наряду с падением ионизационного потенциала возрастает сродство к электрону, они, при взаимодействии со щелочными металлами как донорами проявляют и свойства акцепторов, образуя в этих случаях отрицательно заряженные ион-радикалы. Многие комплексы щелочных металлов могут быть инициаторами анионной полимеризации<sup>51</sup>. При взаимодействии с достаточно сильными акцепторами, как, например, тетрацианэтилен, донорами могут быть и такие металлы, как магний, алюминий, цинк и даже медь<sup>52</sup>.

Весьма склонными к образованию КПЗ должны быть ароматические структуры, не способные к существованию в виде нейтральных

молекул типа



и т. п.<sup>53</sup>.

### III. АКЦЕПТОРЫ

В качестве акцепторов в КПЗ известны многие неорганические вещества, среди них прежде всего хлор<sup>54</sup>, бром<sup>55–58</sup>, иод<sup>55, 57–67</sup>, галогеноводороды<sup>41, 68–71</sup>, хлористый алюминий<sup>72, 73</sup>, хлорное железо<sup>46, 74, 75</sup>, хлориды сурьмы<sup>74, 76, 77</sup>, олова<sup>74, 76</sup> и титана<sup>78, 79</sup>. Далее следует упомянуть двуокись серы<sup>80–82</sup>, хлористый сульфурил<sup>82, 83</sup>, а также воду<sup>84</sup>.

Из органических соединений употребляются ангидриды ди- и поликарбоновых кислот, такие, как малеиновый<sup>20, 83, 85–87</sup>, фталевый<sup>83</sup>, меллитовый<sup>83</sup>, а также хлорангидриды — оксалилхлорид<sup>32, 83</sup>, фумарилхлорид<sup>83</sup>, фталоилхлорид<sup>83</sup>. Исследованы также галогенпроизводные, такие, как хлороформ<sup>89, 90</sup>, четыреххлористый и четырехбромистый углерод<sup>91–93</sup>, ангидриды хлормалеиновой<sup>85</sup> и тетрахлорфталевого<sup>94, 95</sup> кислот.

Из нитропроизводных необходимо отметить тетранитрометан<sup>20, 38</sup>, нитро- и динитробензолы<sup>96–100</sup>, *симм*-тринитробензол<sup>15, 19, 26, 101–106</sup>, пикриновую кислоту<sup>101, 103, 106–109</sup>, пикрилхлорид<sup>102, 110–112</sup>, стифниновую кислоту<sup>76</sup>; из нитрилов — *симм*-трицианбензол<sup>96</sup>, тетрацианэтилен<sup>42, 52, 113–115</sup>, 7,7,8,8-тетрацианхинодиметан<sup>116–118</sup>.

Важную группу акцепторов представляют хиноны: орто-<sup>119</sup> и пара- их производные — хлоранил<sup>20, 23, 31, 111, 112, 119, 124</sup>, броманил<sup>23, 113, 119</sup> и иоданил<sup>113, 119</sup>, а также нафтохиноны<sup>23</sup>, замещенные антрахинона и фенантренхинона<sup>125</sup>.

ТАБЛИЦА 4

Сродство некоторых акцепторов к электрону<sup>128</sup>

Акцептор	Сродство к электрону, eV
Малеиновый ангидрид	0,5
Тринитробензол	0,6
Иод	0,8
Хлоранил	1,35
Тетрацианэтилен	1,6

Влияние заместителей в бензольном ядре отражается на свойствах акцептора так же, как и на свойствах донора. Показано<sup>126</sup>, что у замещенных хинонов тенденция к образованию комплексов изменяется в следующем порядке: хлорхинон > бензохинон > толухинон > ксилохинон > дурухинон.

В ряду 4-замещенных 1,3-динитробензола сила акцептора убывает в таком порядке<sup>127</sup>: Cl > Br > OH > H > CH<sub>3</sub> > NH<sub>2</sub>. Во всех случаях довольно отчетливо проявляется индукционный эффект заместителя.

Приближенные значения сродства некоторых акцепторов к электрону приведены в табл. 4.

#### IV. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КПЗ

Обычно применяются следующие методы, позволяющие как установить сам факт образования комплекса, так и изучить свойства комплекса: исследование растворимости и распределения между различными растворителями, измерение упругости пара, построение кривых зависимости точки плавления от состава смеси донор — акцептор, спектрофотометрические измерения, определение дипольных моментов, вискозиметрия, радиоспектроскопия, исследование электропроводности как растворов комплексов, так и самих комплексов в твердом состоянии. Остановимся коротко на оптических методах, к которым прибегают чаще всего и которые до сих пор являются важнейшими в исследованиях КПЗ.

##### 1. Оптические исследования КПЗ

Спектрофотометрия чрезвычайно удобный метод констатации образования комплекса, а также установления его состава и константы равновесия реакции  $D + A \rightleftharpoons \text{КПЗ}$ . Смещению электронной плотности, имеющему место при образовании КПЗ, соответствует значительное углубление окраски, а также рост ее интенсивности. Измерения смещения максимумов электронных спектров поглощения, а также оптической плотности растворов КПЗ широко применяются при исследовании подобных систем. Отметим проведенные таким способом исследования пикратов<sup>129, 130</sup> комплексов стильбена и дифенилполиенов с тринитробензолом<sup>44</sup>, комплексов ароматических нитросоединений с углеводородами и аминами<sup>131–136</sup>, комплексов малеинового ангидрида<sup>124, 137</sup>, тетрацианэтилена<sup>42</sup>. Измаильским и его сотрудниками широко исследованы оптические свойства ароматических систем, содержащих донорные и акцепторные группировки как связанные между собой системой сопряженных связей, так и разобщенные<sup>138–146</sup>. Совершенно очевидно, что в этих случаях образуются КПЗ. Весьма вероятно образование КПЗ при так называемой агрегации красителей<sup>147, 148</sup>, а также в некоторых случаях сольватохромии<sup>149–154</sup>.

ИК-спектроскопия применялась для исследования донорно-акцепторных взаимодействий ароматических соединений с галогенами<sup>151–157</sup> и галогенводородами<sup>158–160</sup>, пиридина с иодом<sup>106</sup>, а также анилина<sup>161</sup>, диметиланилина и аценафтена<sup>162</sup> с ароматическими нитросоединениями.

ИК-спектры, спектры комбинационного рассеяния, а также рентгеноструктурный анализ свидетельствуют о некотором ослаблении межатомных связей как в молекуле донора, так и в молекуле акцептора при образовании ими КПЗ<sup>3</sup>.

Исследование спектров люминесценции КПЗ<sup>163–165</sup> показало, что возникающая связь  $D \cdots A$  изменяет характер люминесценции донора.

##### 2. Исследования магнитных свойств КПЗ

Исследования магнитной восприимчивости статическим методом показали, что диамагнетизм многих комплексов оказывается даже большим, чем это вытекает из правила аддитивности<sup>105, 122, 166</sup>. Следует отметить, что рост диамагнетизма КПЗ соответствует падению ионизационного потенциала донора в ряду нафталин-фенантрен-антрацен<sup>96</sup> в их комплексах с тринитробензолом. По-видимому, этот факт связан с увеличивающейся (при образовании КПЗ) степенью делокализации электронов в комплексах неионного типа. Для таких комплексов  $a \gg b$  в уравнении (1).

Для комплексов преимущественно ионного типа  $D^+ A^-$  энергия возбуждения на триплетный уровень должна быть невелика, и здесь

может возникнуть парамагнетизм КПЗ даже при комнатной температуре. Резкое падение диамагнетизма отмечено при образовании КПЗ брома и иода с многоядерными ароматическими углеводородами.

Методом электронного парамагнитного резонанса для таких КПЗ установлено наличие парамагнетизма, не зависящего от температуры. Произведенные расчеты показали, что для комплекса виолантрена с йодом вес ионно-бирадикального состояния составляет  $\sim 14\%$ <sup>167</sup>. Исследования комплексов N-тетраметил-*p*-фенилендиамин с *p*-бензохиноном и его тетрагалогенпроизводными, а также с тетрабром-*o*-бензохиноном, проведенные методом электронного парамагнитного резонанса<sup>119, 162</sup>, также показали наличие парамагнетизма. Еще раньше<sup>169</sup> парамагнетизм был обнаружен у комплекса N-диметиланилина с хлоранилом. По данным<sup>119</sup> комплекс тетраметил-*p*-фенилендиамин с хлоранилом содержит 0,4% бирадикальной формы, а с тетрабром-*o*-бензохиноном, обладающим значительно большей величиной окислительно-восстановительного потенциала, 80% бирадикальной формы. Парамагнетизм полученных комплексов в температурных пределах 6—300°K удовлетворял закону Кюри, что наводит на мысль о том, что бирадикальное состояние является в данном случае, как и в некоторых других<sup>161</sup> не возбужденным, а основным.

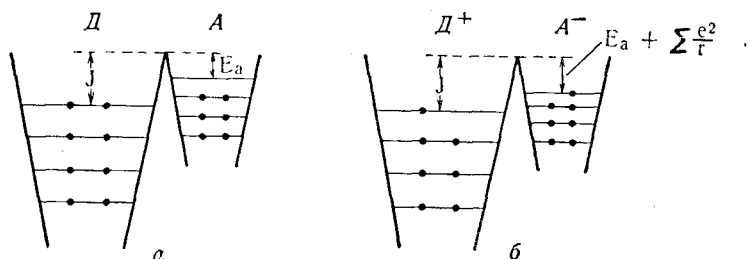


Рис. 1

В более новых исследованиях<sup>170</sup> найдено, что вес ионно-бирадикальной формы в КПЗ диметиланилина и тетраметил-*p*-фенилендиамин с хлоранилом, броманилом и йоданилом достигает 17%. В то же время

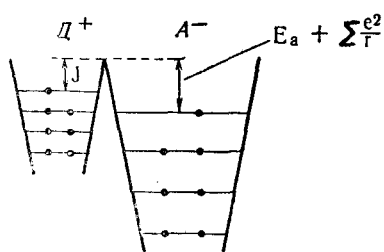


Рис. 2

показано, что интегральная интенсивность сигнала ЭПР этих комплексов, а также форма и ширина сигнала значительно изменяются при хранении комплексов как на воздухе, так и в инертной атмосфере. Предполагается, что ответственны за эти изменения процессы распада и нового образования комплексов, происходящие при хранении уже выделенных КПЗ. Изменение концентрации парамагнитных частиц, а также изменение цвета КПЗ с течением времени отмечены и в другой работе<sup>171</sup>. Вместе с тем констатировано, что форма сигналов ЭПР зависит от способа приготовления и выделения взятого для исследования образца КПЗ.

Различные состояния КПЗ можно схематически представить следующим образом (рис. 1 и 2).

В этих схемах *Д* — донор, *А* — акцептор, *I* — ионизационный потенциал, *E<sub>a</sub>* сродство к электрону,  $\sum \frac{e^2}{r}$  — силы кулоновского взаимодействия. Для случаев с распаренными электронами вес ионно-бира-

дикального состояния может фактически быть и меньше 100% вследствие частичного перекрыwania волновых функций  $D^+$  и  $A^-$ .

Поскольку в принципе величины  $g$ -фактора у обоих компонентов КПЗ в ион-радикальном состоянии, т. е. у  $D^+$  и  $A^-$ , различны, можно было надеяться получить на спектре два отдельных пика, соответствующих каждому из компонентов КПЗ. Это удалось сделать для комплекса  $p$ -фенилендиамина с хлоранилом и доказать, таким образом, достаточно слабое электронное взаимодействие между компонентами<sup>171</sup>. По-видимому, при разных соотношениях коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (1), возможно существование КПЗ как диамагнитных в широких температурных пределах (при  $a \gg b$ ), так и способных относительно легко возбуждаться в парамагнитное ионно-бирадикальное состояние (при  $a \leq b$ ) и, наконец, таких, ионно-бирадикальное состояние которых является основным. К сожалению, авторы цитированных работ не всегда приводят точные условия получения комплексов, что затрудняет сравнение результатов исследований.

Изучение температурной зависимости спектров ЭПР для ионных комплексов тетрацианхинодиметана<sup>118</sup> привело к выводу, что основное синглетное состояние их термически возбуждается настолько легко, что уже при  $-100^\circ \sim 4^\circ$  вещества переходит в триплет.

Парамагнетизм некоторых многоядерных ароматических углеводородов так же, как и форма даваемых ими сигналов ЭПР, в сильнейшей степени зависят от наличия или отсутствия кислорода и предположительно связан с образованием КПЗ между молекулой  $O_2$  в качестве акцептора и молекулой углеводорода в качестве донора<sup>172</sup>. Тесная связь между парамагнетизмом и электропроводностью таких систем позволяет предположить наличие общего механизма, обуславливающего оба явления<sup>173</sup>.

В некоторых случаях, в частности у КПЗ пирена и перилена с йодом, интенсивность сигнала ЭПР показывает экспоненциальную зависимость от температуры (при  $T = 77-350^\circ K$ ), весьма близкую к температурной зависимости электропроводности<sup>69</sup>. Напрашивается предположение, что в этих случаях неспаренные электроны и являются электронами проводимости.

### 3. Исследования электропроводности КПЗ

В данной части статьи речь будет идти исключительно об электрической проводимости КПЗ в твердом состоянии. В литературе уже встречаются<sup>174</sup> предположения о возможной связи магнитных, электрофизических и каталитических свойств таких высокоупорядоченных структур, как нуклеиновые кислоты, нуклеопротеиды, а также полимеры с сопряженными связями, с образованием внутри таких структур КПЗ. Считается, что упорядоченная группа молекул (или макромолекул), предпочтительно уложенных в стопки, т. е. наложенных друг на друга, может служить передатчиком электрона, осуществляя, таким образом, дальнедействующий окислительно-восстановительный процесс<sup>175</sup>. Для КПЗ здесь имеется в виду попеременное расположение  $D$  и  $A$ .

Недавно предложен<sup>176</sup> следующий механизм проводимости КПЗ. *Первая стадия*: один из спаренных  $\pi$ -электронов, получив энергию  $E$ , переходит с высшего заполненного на низший из незаполненных электронных уровней. Степенью легкости возбуждения определяется величина «энергии активации» проводимости. *Вторая стадия*: неспаренный электрон осуществляет туннельный переход сквозь межмолекулярный потенциальный барьер. Уменьшение межмолекулярных расстояний весьма облегчает этот процесс. Степенью легкости перехода определяется подвижность носителя заряда и величина предэкспоненциального члена  $\sigma_0$  в уравнении (4).



Электропроводность многоядерных ароматических углеводородов с конденсированными ядрами значительно выше, чем в насыщенных системах и удовлетворяет уравнению:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4)$$

Величина энергии «активации» проводимости  $E$  связана линейной зависимостью с энергией возбуждения в триплетное состояние<sup>177</sup> и падает с накоплением в молекуле ядер хиноидной структуры<sup>45</sup>. Указанные зависимости проявляются наиболее ясно при естественно упорядоченном расположении кристаллов ароматических углеводородов, которое получается при испарении растворителя из раствора<sup>45</sup>. Вместе с тем известно, что копланарные молекулы многоядерных углеводородов располагаются в кристаллах большей частью накладываясь друг на друга с некоторым смещением<sup>28</sup>. Все это не может не привести к мысли, что в данных случаях имеет место образование авто-КПЗ, обеспечивающих относительно высокую проводимость рассматриваемых систем. Делали даже предположение о возможной ионной проводимости ароматических углеводородов, с образованием ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ag}^-$ <sup>178</sup>. Автокомплексы ароматических систем неоднократно рассматривались<sup>9, 21, 22</sup>. Близкая связь между величинами энергии активации проводимости и энергии возбуждения в триплет указывает на то, что ответственно за проводимость вероятно, возбужденное либо основное (в тех случаях, где это возможно) триплетное состояние. Многоядерные ароматические системы, содержащие ядра хиноидного строения<sup>45</sup> не отличаются выравниванностью электронной плотности, но содержат локальные активные центры<sup>179</sup>, которые и являются наиболее вероятными областями переноса заряда. Результаты измерений проводимости многоядерных ароматических углеводородов и родственных им систем неоднократно публиковались и сравнивались между собой<sup>180–183</sup>. Приводимые величины энергии активации проводимости ( $E$  в уравнении 4) изменяются в пределах 2,0–0,2 eV. Примерно таковы же величины энергии возбуждения. Тип проводимости — дырочный<sup>184–186</sup>.

Полупроводниковые свойства были констатированы для таких копланарных ароматических систем, как фталоцианины<sup>187</sup> и полифталоцианины<sup>188</sup>, а также хлорофиллы, заключенные в слоисторасположенных частицах хлоропластов<sup>189</sup>. Исследования процессов переноса энергии в ароматических углеводородах<sup>190</sup>, родственном им по строению графите<sup>191</sup>, а также в КПЗ<sup>192</sup> интенсивно продолжаются.

Проводимости органических красителей и их фотоэлектрическим свойствам посвящен недавно опубликованный обзор<sup>193</sup>, автор которого уделяет специальное внимание возможности переноса электрона парами противоположных заряженных ионов.

В табл. 5 представлены литературные данные по измерениям электрического сопротивления специально синтезированных КПЗ. Бросающаяся в глаза пестрота результатов объясняется, с одной стороны, входящими факторами. Во-первых, можно сомневаться в том, что результаты, приписываемые комплексам *p*-фенилендиамина и диаминопиренов с хлоранилом, броманилом и иоданилом действительно относятся к КПЗ. Известно, что амины легко реагируют с галогенпроизводными бензохинона. В частности, диамины дают с этими производными полимеры как обладающие повышенной проводимостью, так и дающие спектры ЭПР<sup>204</sup>.

К сожалению, именно на таких комплексах были проведены количественные исследования эффекта Зеебека<sup>200</sup>. Во-вторых, часть комплексов<sup>176, 199</sup> была получена кристаллизацией из растворов, а некоторые другие — непосредственным взаимодействием компонентов. Такая раз-

ТАБЛИЦА 5

Электрическое сопротивление комплексов с переносом заряда

Акцептор	Донор	Молярное отношение A : D	Удельн. сопрот. при 300 °K, ом · см	Измерено в пределах °K	E*, eV	Ссылки на литературу
Br <sub>2</sub>	Перилен	2,2 : 1	7,8	103—253	0,065	194—196
	Пиратрен	1,7 : 1	220	103—253	0,10	194—196
	Виолантрен	2,3 : 1	66	103—253	0,10	194—196
	3,4-Бензохинолин	1,19 : 1	10 <sup>7</sup>		0,45	197
	2,3-Бензохинолин	4,9 : 1	10 <sup>15,4</sup>		2,09	
I <sub>2</sub>	Пирен	2 : 1	75		0,11; 0,068	66, 198
	Перилен	3 : 2	8		0,015; 0,019	66, 198
	Виолантрен	2 : 1	45	103—253	0,07	194—196
	Виолантрен	2 : 1	45	283—388	0,07	194—196
	Перилен	—	10			199
	Коронен	—	10 <sup>9</sup>			
	Акридин	—	10 <sup>13</sup>			
	Акридин	—	10 <sup>13</sup>			199
	Коронен	—	10 <sup>13</sup>			199
	N-Диметиланилин	—	10 <sup>8</sup> , 10 <sup>11</sup>			199
JCl симм- тринит- робен- зол	Коронен	—	10 <sup>12</sup>			199
Пикрино- вая кис- лота	Коронен	—	10 <sup>12</sup>			199
Тринит- рофлуоре- нон	Коронен	—	10 <sup>12</sup>			199
Хлоранил	Пирен	—	10 <sup>11</sup>			199
	Перилен	—	10 <sup>8</sup>			
	Гексаметилбензол	—	10 <sup>1</sup>			
	N-Диметиланилин	1:1	8 · 10 <sup>8</sup>		0,23	176
	p-Фенилендиамин	—	10 <sup>7</sup>			119
	p-Фенилендиамин	—	10 <sup>6</sup>	263—293	0,25	119
	p-Фенилендиамин	3 : 5	10 <sup>7</sup>	250—330	0,57	200
	N-Диметиланилин	—	10 <sup>9</sup> , 10 <sup>10</sup>		0,22	169, 199
	1,5-Диаминонафталин	—	10 <sup>11</sup>			199
	1,8-Диаминонафталин	—	10 <sup>11</sup>			
	p-Аминодифениламин	—	10 <sup>10</sup>			
	N-Тетраметил-p-фенилен- диамин	—	10 <sup>9</sup>			
	То же	1 : 1	2 · 10 <sup>4</sup>		0,26	176
	3,8-Диаминопирен	—	10 <sup>4</sup>			199
	3,10-Диаминопирен	—	10 <sup>6</sup>			199
	p-Анизидин	—	10 <sup>11</sup>			199
	Аценафтен	1 : 1	10 <sup>15</sup>		2,9	203
Броманил	N-Диметиланилин	—	10 <sup>9</sup>		0,22	169, 199
	То же	1 : 1	1,5 · 10 <sup>9</sup>		0,22	176
	p-Фенилендиамин	—	10 <sup>10</sup>			199
	N,N'-Тетраметил-p-фенилен- диамин	1 : 1	1,3 · 10 <sup>5</sup>		0,28	176
	3,8-Диаминопирен	—	10 <sup>7</sup>			199
Иоданил	N-Диметиланилин	—	10 <sup>8</sup>		0,22	169, 199
	То же	1 : 1	1,7 · 10 <sup>8</sup>		0,21	176
	p-Фенилендиамин	—	10 <sup>11</sup>			199
	N, N'-Тетраметил-p-фени- лендиамин	1 : 1	1,5 · 10 <sup>6</sup>		0,29	176
p-Бензо- хинон	3,8-Диаминопирен	—	10 <sup>6</sup>			199
	Гидрохинон	—	10 <sup>11</sup>			199
Тетраци- анэтилен	Пирен	—	10 <sup>8</sup> , 10 <sup>10</sup>			199
	Перилен	—	10 <sup>8</sup> , 10 <sup>11</sup>			199

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Акцептор	Донор	Молярное отношение $A : D$	Удельн. сопрот. при 300 °K, ом. см	Измерено в пределах °K	$E^*$ , eV	Ссылки на литературу
Тетраци- анэтилен	Гексаметилбензол	—	$10^{11}$			199
	Диметоксibenзол	—	$10^{11}$			
	Нафталин	1 : 1	$3,2 \cdot 10^{15}$		1,24	115
	Фенантрен	1 : 1	$2,2 \cdot 10^{12}$		0,76	
	Пирен	1 : 1	$4,5 \cdot 10^{15}$		0,85	
	Перилен	1 : 1	$2,4 \cdot 10^{12}$		0,72	
	Антантрен	1 : 1	$1,1 \cdot 10^{10}$		0,57	
	Виолантрен	1 : 1	$5,2 \cdot 10^8$		0,18	
	Пентаметилбензол	1 : 1	$4,4 \cdot 10^{13}$		0,56	
	Гексаметилбензол	1 : 1	$4,1 \cdot 10^{13}$		0,58	
	Аценафтен	1 : 1	$5,3 \cdot 10^{13}$		1,02	
	Азулен	1 : 1	$4,7 \cdot 10^{10}$		0,38	
Тетраци- анхиноди- метан	Хинолиний	2 : 1	$10^{-2}$		<0,01	117
	Триметиламмоний	2 : 1	0,25		0,14	
	K	2 : 2	$5 \cdot 10^8$		0,34	
Антрацен	Li	1 : 1,16	$10^{11}$	300—350	1,36	201
	Na	1 : 1,08	$10^8$	300—350	1,20	201, 202
	K	1 : 1,18	$10^{11}$	300—350	1,13	201
3,4-Бен- зохинолин	Na	1 : 1,11	$10^{21}$		2,34	202
		1 : 1,49	$10^{10}$		0,35	

\* Из уравнения  $\rho = \rho_0 \cdot \exp(E/kT)$

ница в методах получения может привести к резким изменениям проводимости.

Однако, несмотря на сделанные оговорки, резко выделяются своей высокой проводимостью КПЗ ароматических углеводородов с галогенами. Это можно связать с их структурой, а именно, с чередованием плоскостей углеводородов, между которыми и на одной оси симметрии с ними находятся оба атома молекулы галогена<sup>33, 34</sup>.

Сходным строением, с чередующимися молекулами донора и акцептора, типа... АДАД... обладают комплексы хлоранила, броманила и йоданила с N-диметиланилином и N,N'-тетраметил-p-фенилендиамином<sup>205</sup>, также отличающиеся относительно высокой проводимостью. В чисто органических комплексах стерические и другие эффекты могут препятствовать достаточному сближению донора и акцептора, однако наивысшую проводимость имеют органические ионные комплексы 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана. Связь между кристаллической структурой КПЗ и их проводимостью продолжает обсуждаться.

Имеющиеся данные не позволяют непосредственно связать параметры проводимости с ионизационным потенциалом донора. Одной из причин этого является, безусловно, то, что измерения проводимости проводятся обычно на таблетках, запрессованных из микрокристаллических препаратов. При таком способе приготовления образцов измерения не могут обнаружить безусловно присущую КПЗ анизотропию проводимости и дают заниженный усредненный результат.

На комплексах тетрацианхинодиметана, на графите и его ламеллярных соединениях, в частности, соединениях с калием состава  $(C_8K)_n$  и с бромом  $(C_8Br)$  показана резкая анизотропия проводимости (разница в  $10^4$  раз), а также рост проводимости графита при введении в него как донора, так и акцептора<sup>206</sup>. Сам графит, у которого величина ионизационного потенциала 4,39 eV равна величине сродства к электрону, может, в зависимости от свойств второго компонента, быть как акцептором, так и донором. Эффект Холла ни на одном из КПЗ обнаружить не уда-

лось, т. е. подвижность носителей тока низка. Измерения термоэлектро-движущей силы были осуществлены на комплексах тетрацианхиноди-метана <sup>117</sup>. Малое количество данных по величине предэкспоненциального члена  $\sigma_0$  и энергии активации проводимости  $E$  не позволяет в большин-стве случаев судить о крутизне температурной кривой проводимости КПЗ. Уже сейчас, однако, ясно, что проводимость КПЗ всегда выше, чем проводимость входящих в него органических компонентов, а также, что могут быть получены КПЗ как с низкими, так и с высокими значе-ниями  $\sigma_0$  и  $E$ . Эти два существенных обстоятельства открывают широкие принципиальные возможности использования КПЗ как органических полупроводящих материалов с различными заранее заданными свойст-вами. В твердом виде КПЗ являются, конечно, полимерными комплек-сами. Если оправдается <sup>174</sup> о том, что проводимость и магнит-ные свойства полимеров с сопряженными связями, многие из которых описа-ны <sup>182, 207–210</sup>, являются ре-зультатом образования КПЗ, то такой подход поз-волит ускорить создание не только синтетических поли-мерных полупроводников, но и синтетических полимерных катализаторов <sup>211–213</sup>, в том числе катализаторов, моде-лирующих биологические каталитические системы <sup>214</sup>.

Было показано <sup>169</sup>, что некоторые КПЗ, в частности комплексы *N*-диметиланилина с хлоранилом, являются катализаторами орто-пара-конверсии водорода. Однако эта каталитическая активность иногда не проявлялась. Наличие или отсутствие ее связаны, вероятно, с различиями в способах приготовления КПЗ <sup>176</sup>.

Значительный интерес с точки зрения электропроводности, магнит-ных и каталитических свойств мог бы представить синтез полимерных донорных и полимерных акцепторных систем. КПЗ, образованные такими системами, должны были бы отличаться прочностью, повышенной элект-ропроводностью и стойким парамагнетизмом. Особенно значительных эффектов можно ожидать в тех случаях, когда как донор, так и акцеп-тор представляют собой полимеры с развитой системой сопряженных связей.

## V. КПЗ И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Если исходить из того, что первый этап множества органических реакций заключается в резком смещении электронной плотности от од-ного из взаимодействующих веществ к другому, а перемещение ядер и фиксация их в новом положении, соответствующем образовавшимся продуктам реакции, является вторичным процессом, то легко прийти к выводу, что первым реакционным комплексом является именно КПЗ. К этому же фактически приводит рассмотрение влияния полярности и поляризуемости реагирующих компонентов на механизм реакции <sup>215, 216</sup>.

Если рассмотреть связь между скоростью галогенирования различ-ных ароматических углеводородов <sup>217</sup> и прочностью КПЗ, образуемых этими углеводородами с такими акцепторами, как  $\text{Br}_2$  <sup>218</sup> и  $\text{HF}$  <sup>41</sup>, то ясно видна симбатность изменения указанных факторов (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6  
Относительные прочности КПЗ и скорости галогенирования ароматических углеводородов (бензол-1)

Углеводород	Прочность КПЗ		Скорость галогени-рования
	с $\text{Br}_2$	с $\text{HF}$	
Бензол	1,00	1,00	1
Толуол	1,43	7	$3 \cdot 10^2$
<i>o</i> -Ксилол	2,4	12,2	$4 \cdot 10^3$
<i>m</i> -Ксилол	2,08	290	$4 \cdot 10^5$
<i>p</i> -Ксилол	2,16	12,2	$2 \cdot 10^3$
Псевдокумол		700	$6 \cdot 10^5$
Гемеллитол		770	$8 \cdot 10^5$
Мезитилен		145000	$1,6 \cdot 10^8$
Дурол		1560	$3 \cdot 10^6$
Пренитол		4450	$4 \cdot 10^6$
Изодурол		178000	$5 \cdot 10^8$
Пентаметилбензол		320000	$7 \cdot 10^8$

В данных случаях склонность углеводорода к образованию КПЗ и устойчивость КПЗ являются, по-видимому, факторами, определяющими скорость галогенирования. Известно, что КПЗ ароматических углеводородов с бромом нестойки и при хранении образуют бромзамещенные.

В реакциях диенового синтеза также предполагается<sup>85</sup> образование КПЗ между малеиновым ангидридом и другими акцепторами — диенофилами, с одной стороны, и донорами — диенами, — с другой.

Взгляды на КПЗ, как на важные промежуточные продукты многих реакций, систематизированы применительно к довольно обширному фактическому материалу<sup>219</sup>. Исследование механизма химических реакций методами современного физического эксперимента такими, как кондуктометрия и радиоспектроскопия, могли бы в конкретных случаях экспериментально подтвердить образование нестабильных КПЗ при химических реакциях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, Stuttgart, 1927.
2. G. Briegleb, *Zwischenmolekuläre Kräfte*, Karlsruhe, 1949.
3. S. P. McGlinn, *Chem. Revs.*, **58**, 1113 (1958).
4. А. Н. Теренин, *Усп. химии*, **24**, 121 (1955).
5. L. J. Andrews, *Chem. Revs.*, **54**, 713 (1954).
6. L. E. Orgel, *Quart. Revs.*, **8**, 422 (1954).
7. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950).
8. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **19**, 514 (1951).
9. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
10. P. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
11. R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, **51**, 341 (1954).
12. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 397 (1955).
13. R. S. Mulliken, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **75**, 845 (1955).
14. G. Briegleb, J. Czekalla, *Ztschr. Elektrochem.*, **59**, 184 (1955).
15. G. Körtüm, H. Walz, *Там же*, **57**, 73 (1953).
16. C. Reid, R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3869 (1954).
17. H. McConnell, J. S. Ham, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **21**, 66 (1953).
18. J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 245.
19. J. Weiss, *Там же*, **1943**, 462.
20. W. Brackmann, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **68**, 147 (1949).
21. K. E. Shuler, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1865 (1952).
22. K. E. Shuler, *Там же*, **21**, 765 (1953).
23. J. S. Anderson, *Nature*, **140**, 583 (1937).
24. K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1739 (1952).
25. H. M. Powell, G. Huse, *J. Chem. Soc.*, **1943**, 435.
26. H. M. Powell, G. Huse, P. W. Cooke, *Там же*, **1943**, 153.
27. S. C. Wallwork, T. T. Harding, *Nature*, **171**, 40 (1953).
28. А. И. Китайгородский, *Органическая кристаллохимия*, 1955, стр. 228.
29. *Там же*, стр. 530.
30. S. C. Abrahams, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2693 (1952).
31. L. Michaelis, S. Granick, *Там же*, **66**, 1023 (1944).
32. B. D. Saksena, R. E. Kagarise, *J. Chem. Phys.*, **19**, 994 (1951).
33. O. Hassel, *J. Mol. Phys.*, **1**, 241 (1958).
34. O. Hassel, H. Stromme, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1781 (1959).
35. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3644 (1949).
36. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *Там же*, **72**, 3113 (1950).
37. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *Там же*, **72**, 5034 (1950).
38. D. L. Hammick, R. P. Young, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1463.
39. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4500 (1952).
40. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *Там же*, **74**, 640 (1952).
41. M. Kilpatrick, F. F. Luborsky, *Там же*, **75**, 577 (1953).
42. R. E. Merrifield, W. D. Phillips, *Там же*, **80**, 2778 (1958).
43. C. Weigand, T. Siebenmark, *Ber.*, **73B**, 765 (1940).
44. R. Kuhn, A. Winterstein, *Helv. chim. acta*, **11**, 144 (1928).
45. В. П. Парини, *ДАН*, **135**, 335 (1960).
46. R. C. Croft, *Quart. Revs.*, **14**, 1 (1960).
47. K. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **26**, 542 (1957).
48. G. Briegleb, J. Czekalla, *Ztschr. Elektrochem.*, **63**, 6 (1959).
49. Landolt Börnstein, *Phys. Chem. Tabellen*, 6 Aufl., 1950, B. 1.
50. H. McConnell, J. S. Ham, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **21**, 66 (1953).
51. M. Levy, F. Copen-Bosidan, *Polymer Sci.*, **1**, 517 (1960).

52. O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *J. Org. Chem.*, **25**, 1470 (1960).
53. М. Е. Дяткина, Е. М. Шусторович, ДАН, **117**, 1021 (1957).
54. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 462 (1951).
55. N. W. Blake, H. Winston, J. A. Patterson, Там же, **73**, 4437 (1951).
56. R. E. Buckles, N. A. Meinhardt, Там же, **74**, 471 (1952).
57. J. S. Ham, J. R. Platt, H. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1301 (1951).
58. K. Brass, E. Clar, *Ber.*, **69**, 1977 (1936).
59. H. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2832 (1948); **71**, 2703 (1949).
60. T. M. Cromwell, R. L. Scott, Там же, **72**, 3825 (1950).
61. F. Fairbrother, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1051.
62. G. Kortüm, H. Wilski, *Ztschr. Elektrochem.*, **57**, 73 (1953).
63. M. Tamres, R. D. Wizzi, S. Searles, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4358 (1953).
64. M. Chowdhury, S. Basu, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1450 (1960).
65. S. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1212 (1959).
66. J. Kommandeur, F. R. Hall, *J. Chem. Phys.*, **34**, 129 (1961).
67. L. S. Singer, J. Kommandeur, Там же, **34**, 133 (1961).
68. W. Klatt, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **222**, 225 (1935).
69. F. Fairbrother, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 43; **1933**, 1541.
70. S. J. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2709 (1941).
71. А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, ДАН, **85**, 157 (1952).
72. M. Murakami, Y. Yukawa, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. sec.*, **71**, 277 (1960).
73. H. Campbell, D. D. Eley, *Nature*, **154**, 85 (1944).
74. K. Brass, E. Tengler, *Ber.*, **64B**, 1650 (1931).
75. D. D. Eley, P. J. King, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4972.
76. K. Brass, K. Fanta, *Ber.*, **69A**, 1 (1936).
77. T. Sinomiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **15**, 259 (1940).
78. D. S. Brackman, H. Plesch, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1289.
79. M. M. Cullinane, S. J. Chard, D. M. Leyshon, Там же, **1952**, 4106.
80. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4169 (1951).
81. W. G. Barb, *Proc. Roy. Soc.*, **A212**, 66, 177 (1952).
82. G. H. Locket, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 1501.
83. R. Kuhn, T. Wagner-Jauregg, *Helv. chim. acta*, **11**, 144 (1928).
84. R. L. Bohon, W. F. Claussen, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1571 (1951).
85. L. J. Andrews, R. M. Keefer, Там же, **75**, 3776 (1953).
86. W. G. Barb, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 143 (1953).
87. О. А. Осипов, Ю. В. Федоров, ЖОХ, **21**, 1434 (1951).
88. И. С. Мустафин, Там же, **17**, 560 (1947).
89. В. Киреев, ЖФХ, **10**, 298 (1937).
90. M. Tamres, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3375 (1952).
91. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 435; **1950**, 233.
92. N. S. Rao, S. K. Jatkari, *Quart. J. Indian Inst. Sci.*, **5**, 65 (1942); **6**, 1 (1942).
93. W. F. Wyatt, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 48 (1929).
94. N. P. Buu Hoi, P. Jacquignon, *C. r.*, **234**, 1056 (1952).
95. M. Chowdhury, S. Basu, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 335 (1960).
96. G. M. Bennett, R. L. Wain, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1108.
97. E. Hertel, H. Kleu, *Ztschr. phys. Chem.*, **B11**, 59 (1930).
98. E. Hertel, K. Schneider, Там же, **B13**, 387 (1931).
99. E. Hertel, G. Römer, Там же, **B22**, 280 (1933).
100. R. C. Sanhey, R. M. Beri, R. M. Sarna, J. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **26**, 329 (1949).
101. B. R. Brown, D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1395.
102. H. M. Powell, G. Huse, *J. Chem. Soc.*, **1943**, 435.
103. H. Kronberger, J. Weiss, Там же, **1944**, 464.
104. E. Hertel, H. Bergk, *Ztschr. physik. Chem.*, **B33**, 319 (1936).
105. R. C. Sahney, S. L. Aggarwal, M. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **23**, 336 (1946).
106. R. A. Zingaro, C. A. Van der Werf, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 88 (1951).
107. G. M. Bennett, G. H. Willis, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 256.
108. S. S. Bhatnagar, M. B. Nevgi, H. Tuli, *Indian J. Phys.*, **9**, 311 (1935).
109. E. Hertel, K. Schneider, *Ztschr. physik. Chem.*, **A151**, 413 (1930).
110. D. L. Hammick, G. H. Hills, J. Howard, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 1530.
111. K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1739 (1952).
112. R. Tsuchida, M. Kabayashi, K. Nakamoto, *Nature*, **167**, 726 (1951).
113. M. M. Labes, R. Sehr, M. Bose, *J. Chem. Phys.*, **33**, 868 (1960).
114. M. J. S. Dewar, H. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 395 (1962).
115. H. Kuroda, M. Kobayashi, M. Kinoshita, S. Takemoto, *J. Chem. Phys.*, **36**, 457 (1962).
116. S. D. Acker, R. J. Harder и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6408 (1960).
117. R. G. Kepler, P. E. Bierstedt, R. E. Merrifield, *Phys. Rev. Letters*, **5**, 503 (1960).

118. D. B. Chesnut, H. Foster, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **34**, 684 (1961).
119. D. Bijl, H. Kainer, A. C. Rose-Innes, Там же, **30**, 765 (1959).
120. S. Banerjee, *Ztschr. Krist.*, **A100**, 316 (1938).
121. S. Lal, N. Khan, *Current Sci.*, **13**, 312 (1944).
122. H. Mikhail, F. G. Baddar, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 590.
123. S. C. Wallwork, T. T. Harding, *Nature*, **135**, 71 (1935).
124. P. D. Bartlett, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1497, (1946).
125. E. Hertel, H. Kurth, *Ber.*, **61B**, 1650 (1928).
126. W. H. Hunter, E. H. Northley, *J. Phys. Chem.*, **37**, 875 (1933).
127. C. A. Buchler, A. Hisey, J. H. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1939 (1930).
128. G. Briegleb, J. Czekalla, *Angew. Chem.*, **72**, 401 (1960).
129. E. Hertel, J. van Gleeft, *Ber.*, **61**, 1545 (1928).
130. E. Hertel, *J. Mischnat, Ann.*, **451**, 179 (1926).
131. B. Arends, *Ber.*, **64B**, 1936 (1931).
132. G. Briegleb, T. Schachowskoy, *Ztschr. physik. Chem.*, **B19**, 255 (1932).
133. R. Foster, D. L. Hammick, A. A. Wardley, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3817.
134. H. Halban, E. Zimmermann, *Ztschr. physik. Chem.*, **117**, 461 (1925).
135. J. Landauer, H. McConell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1221 (1952).
136. H. Ley, R. Grau, *Ber.*, **58**, 1765 (1925).
137. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1537 (1948).
138. В. А. Измаильский, А. М. Симонов, *ЖОХ*, **7**, 508 (1937).
139. В. А. Измаильский, Е. А. Смирнов, *ЖОХ*, **7**, 513, 523 (1937).
140. В. А. Измаильский, *ДАН*, **10**, 669, 675 (1938).
141. В. А. Измаильский, *Вопросы анилинокрасочной химии*, М., 1950.
142. Е. А. Смирнов, *Докторская диссертация*, МХТИ им. Менделеева, Москва, 1956.
143. В. А. Измаильский, А. Н. Гусева, *ЖОХ*, **24**, 1402 (1954).
144. В. А. Измаильский, Н. А. Китросский, *ДАН*, **129**, 572 (1959); **132**, 598 (1960).
145. Н. А. Китросский, В. А. Измаильский, *Журн. ВХО им. Менделеева*, **5**, 592 (1960).
146. В. Е. Лиманов, *Кандидатская диссертация*, МГПИ им. Потемкина, М., 1959.
147. Э. Валько, *Коллидно-химические основы текстильной технологии*, II, Гизлег-пром, Москва, 1940.
148. G. Scheibe, *Ztschr. Elektrochem.*, **52**, 283 (1948).
149. A. Hantzsch, *Ber.*, **52**, 525 (1919).
150. G. Scheibe, *Ber.*, **58**, 598 (1925).
151. K. Dimroth, *Angew. Chem.*, **60**, 70 (1948).
152. R. Wizinger, H. Henning, *Helv. chim. acta*, **23**, 247 (1940).
153. Н. Е. Григорьева, И. К. Гинце, *ЖОХ*, **28**, 1682 (1958).
154. А. И. Киприанов, *Усп. химии*, **29**, 1336 (1960).
155. N. S. Ham, A. L. Rees, A. Walsch, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1336 (1952).
156. G. C. Pimentel, G. Jura, L. Grotz, Там же, **19**, 512 (1951).
157. E. E. Ferguson, F. A. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3265 (1960).
158. W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, **9**, 215 (1941).
159. E. K. Plyler, D. R. Williams, *Phys. Rev.*, **49**, 215 (1936).
160. D. Williams, Там же, **50**, 719 (1936).
161. А. Н. Теренин, Н. Ярославский, *Acta Physicochim. URSS*, **17**, 240 (1942).
162. W. R. Burton, R. E. Richards, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1316.
163. J. Czekalla, A. Schmillen, K. Mager, *Ztschr. Elektrochem.*, **61**, 1053 (1957).
164. J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre, R. Glier, Там же, **61**, 537 (1957).
165. J. Czekalla, A. Schmillen, K. Mager, *Доклад на VII Международном Коллоквиуме по спектроскопии*, Льеж, 1958.
166. N. S. Rao, S. R. Govindarajan, *Proc. Indian Ac. Sci.*, **15A**, 35 (1942).
167. Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 475 (1955).
168. H. Kainer, D. Bijl, A. C. Rose-Innes, *Naturwiss.*, **41**, 303 (1954).
169. D. D. Eley, H. Inokuchi, *Proceedings of the 3rd Conference on Carbon*, N. Y., 1959, стр. 91.
170. H. Inokuchi, K. Ikeda, H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1622 (1960).
171. Y. Matsunaga, C. A. McDowell, *Nature*, **185**, 916 (1960).
172. H. Kuroda, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1568 (1960).
173. H. Kuroda, E. A. Flood, Там же, **33**, 952 (1960).
174. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, *ДАН*, **133**, 1451 (1960).
175. С. Рид, *Возбужденные электронные состояния в химии и биологии*, Москва, 1960, гл. VI.
176. D. D. Eley, H. Inokuchi, M. R. Willis, *Disc. Faraday Soc.*, **28**, 54 (1959).
177. D. C. Northrop, O. Simpson, *Proc. Roy. Soc.*, **A234**, 124 (1956).
178. F. A. Matsen, *Proceedings of the 3rd Conference of Carbon*, N. Y., 1959, стр. 26.
179. E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Berlin, 1952.
180. B. Pullman, *Proceedings of the 3rd Conference on Carbon*, N. Y., 1959, стр. 19.
181. H. Akamatu, H. Inokuchi, Там же, стр. 51; *J. Chem. Phys.*, **18**, 810 (1950).
182. А. А. Берлин, *Хим. пром.*, **1960**, № 5, 23; № 6, 6.

183. J. J. Bohrer, Trans. N. Y. Acad. Sci., [2], **20**, 367 (1958).
184. Е. К. Пущейко, ДАН, **67**, 1009 (1949).
185. A. G. Chipoweth, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., **22**, 1021 (1954).
186. L. E. Lyons, G. C. Morris, J. Chem. Soc., **1957**, 3648.
187. А. Т. Вартамян, ЖФХ, **22**, 769 (1948).
188. A. Epstein, B. S. Wildi, J. Chem. Phys., **32**, 324 (1960).
189. M. Calvin, J. Chem. Soc., **1956**, 1895.
190. L. J. Basile, A. Weinreb, J. Chem. Phys., **33**, 1028 (1960).
191. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **258**, 329 (1960).
192. S. P. McGlinn, J. D. Boggus, E. Elder, J. Chem. Phys., **32**, 357 (1960).
193. А. Н. Теренин, Журн. ВХО им. Менделеева, **5**, 498 (1960).
194. H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 213 (1956).
195. H. Akamatu, Y. Matsunaga, H. Kuroda, Там же, **30**, 618 (1957).
196. Y. Matsunaga, J. Chem. Phys., **30**, 855 (1959).
197. W. Slough, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., **1957**, 982.
198. J. Kommandeur, F. R. Hall, Bull. Am. Phys. Soc., **4**, 421 (1959).
199. M. M. Labes, R. Sehr, M. Bose, J. Chem. Phys., **33**, 868 (1960).
200. M. M. Labes, R. Sehr, M. Bose, Там же, **32**, 1570 (1960).
201. W. A. Holmes-Walker, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., **1954**, 720.
202. J. P. Gracey, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., **1955**, 4089.
203. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальрозе, Е. Л. Фрацкевич, М. И. Черкашин, ДАН, **134**, 1123 (1960).
204. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомол. соед., **1**, 1644 (1959).
205. T. T. Harding, S. C. Wallwork, Acta Cryst., **8**, 787 (1955).
206. A. R. Ubbelohde, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **58**, 107 (1961).
207. Н. Н. Семенов, Хим. и техн. полимеров, **1960**, № 7—8, 196.
208. Б. И. Лиогонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини, Высокомол. соед., **2**, 1500 (1960).
209. В. А. Каргин, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. С. Полак, Б. Э. Давыдов, Журн. ВХО им. Менделеева, **5**, 507 (1960).
210. А. А. Берлин, Хим. и техн. полимеров, **1960**, № 7—8, 139.
211. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1689.
212. В. П. Парини, З. С. Казакова, А. А. Берлин, Высокомол. соед., **3**, 1870 (1961).
213. С. З. Рогинский, Журн. ВХО им. Менделеева, **5**, 482 (1960).
214. A. Szent-Gyorgyi, Sci., **93**, 609 (1941).
215. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, Москва, 1959.
216. О. А. Реутов, Теоретические проблемы орган. химии, М., изд. МГУ, 1956.
217. H. C. Brown, J. D. Brady, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3573 (1949); **74**, 3570 (1952).
218. R. M. Keefer, L. J. Andrews, Там же, **72**, 4677 (1950).
219. M. J. Dewar, Electronic Theory of Organic Chemistry, London, 1949.

Институт химической физики  
АН СССР