

УДК 543.42 : 541.515

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ИОН-РАДИКАЛОВ *

С. Н. Р. Рао, В. Калианараман и М. В. Джордж

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	940
II. Теория	941
III. Равновесие, включающее анион-радикалы и родственные соединения	946
1. Равновесие между щелочными металлом и углеводородом и равновесие между ион-радикалом и углеводородом	946
2. Равновесие диспропорционирования анион-радикалов	947
3. Равновесие ионных пар	949
4. Реакции переноса электрона с участием ион-радикалов	952
5. Димеризация ион-радикалов	953
IV. Электронные спектры ион-радикалов и родственных соединений	953
1. Ион-радикалы ароматических углеводородов и родственных соединений	953
2. Ион-радикалы гетероциклических соединений	956
3. Кетилы и родственные системы	957
4. Анилы и имины	960
5. Азо-соединения	961
6. Нитро- и нитрозо-соединения	963
V. Ион-радикалы, образованные из комплексов с переносом заряда	966

I. ВВЕДЕНИЕ

Органические молекулы могут принять избыточный электрон, образуя анион-радикалы $R^{\cdot-}$ — или отдать электрон в результате ионизации, образуя катион-радикалы $R^{\cdot+}$. Некоторые ион-радикалы относительно стабильны в основных состояниях и могут быть легко охарактеризованы спектроскопическими методами. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) — идеальный метод изучения неспаренного электрона в этих ион-радикалах. Большинство ион-радикалов интенсивно окрашены и дают характеристические полосы поглощения в электронных спектрах. Кроме того, электронная спектроскопия является одним из немногих методов, применимых к изучению дианионов, которые в общем случае диамагнитны. Электронная спектроскопия используется не только для описания ионных частиц в растворе, но также и для исследования химического равновесия, включающего различные типы ионных частиц.

Вопрос об ион-радикалах становится очень актуальным в последние годы и рассмотрен несколькими авторами. Особенно следует отметить обзоры Мак Клелланда ¹ и Шварца ², а также книгу под редакцией Кайзера и Кевана ³. Хотя опубликовано много обзоров по ЭПР-спектроскопии ион-радикалов, в литературе отсутствуют обзоры по электронной спектроскопии ион-радикалов. Некоторые аспекты электронной спектроскопии обсуждались в обзорах Мак Клелланда ¹, Шварца ² и Де Бура ⁴ и в некоторых главах книги Кайзера и Кевана ³.

Мы попытались сделать обзор по электронным спектрам ион-радикалов и родственных частиц, включающий работы вплоть до последнего времени. Отдельно обсуждались различные классы соединений: углеводороды, гетероциклы, карбонильные соединения, азо-, нитро- и другие органические производные. В дополнение к обсуждению результатов

* Applied Spectroscopy Revs, 3(2), 153 (1970). Сокращенный перевод с англ. А. И. Прокофьева и С. П. Солодовникова.

электронной спектроскопии, мы кратко рассмотрели различные методы получения ион-радикалов для изучения электронных спектров. Мы также включили изучение различных равновесий с участием ион-радикалов, исследованных электронной спектроскопией. В некоторой степени мы обсудили электронные спектры ион-радикалов, возникающих при образовании промежуточного комплекса с переносом заряда. Электронные спектры ион-радикалов, полученные облучением стекол, лишь кратко упомянуты, учитывая недавнюю статью Хамилла⁵ на эту тему*. Мы не включили в этот обзор какого-либо обсуждения электронного сродства органических молекул; этот вопрос был рассмотрен Шварцем² и Бриггсом⁶.

Для удобства читателей данные по ион-радикалам объединены в таблицах. Данные по электронным спектрам ион-радикалов, которые не вошли в таблицы, обычно упомянуты в тексте. Для краткости используются следующие символы обозначения растворителей: А — ацетонитрил, Э — диэтиловый эфир, ДМЭ — диметоксиэтан, ДМФ — диметилформамид, ДМСО — диметилсульфоксид, Д — диоксан, МП — 3-метилпентан, МТГФ — метилтетрагидрофуран, ТГФ — тетрагидрофуран и ТГП — тетрагидропиран. Символы R , $R^{\cdot-}$ и R^{2-} обозначают нейтральную, моноотрицательную и диотрицательную формы органической молекулы. При написании обзора мы, возможно, опустили ссылки по недосмотру или ошибке в оценке материала и хотим извиниться за такие упущения.

II. ТЕОРИЯ

Предпринято несколько попыток интерпретировать электронные спектры ион-радикалов и дианионов органических молекул на основе квантово-механических расчетов. Хойтинк с соотр.⁷⁻¹⁰ первыми провели расчеты анион-радикалов альтернантных углеводородов простым методом молекулярных орбиталей. Полосы в электронных спектрах альтернантных углеводородов соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам. Переходы в анион-радикалах и дианионах могут быть представлены схематической диаграммой, показанной на рис. 1. На этом рисунке энергия локализованного $2P\pi$ электрона показана пунктиром с точками, а самая нижняя незанятая разрыхляющая орбиталь обозначена через $m+1$. В альтернантных углеводородах существует соотношение парности между разрыхляющими и связывающими орбиталями. Однократно возбужденные конфигурации и их энергии по отношению к основному состоянию могут быть записаны в следующем виде:

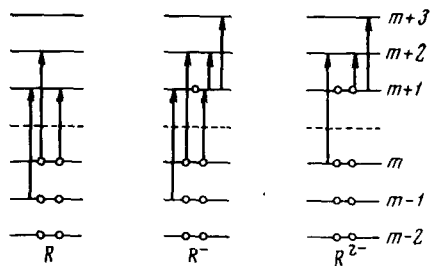


Рис. 1. Электронные переходы в альтернантных углеводородах и их моно- ($R^{\cdot-}$) и диотрицательных R^{2-} ионах

$$\left. \begin{aligned} {}^2\psi_A &= {}^2\chi_{m \rightarrow m+1} \\ {}^2\psi_I &= {}^2\chi_{m+1 \rightarrow l} \\ {}^2\psi_{B_1} &= {}^2\chi_{k \rightarrow m+1} \\ {}^2\psi_{B_2} &= {}^2\chi_{m \rightarrow l} \end{aligned} \right\}$$

$$\psi_0$$

$$\begin{aligned} E_A &= -2\chi_m\beta \\ E_I &= (\chi_l - \chi_{m+1})\beta \\ E_B &= (\chi_{m+1} - \chi_k)\beta \\ E &= 0 \end{aligned}$$

* Разделы «Ион-радикалы, полученные облучением растворов и стекол» и «Экспериментальная техника» при переводе обзора опущены. (Прим. перев.)

В верхнем выражении $l = 2m + 1 - k$ и $E_L - E_M = E_{m+1} - E_k$. Конфигурация В вырождена, и между ${}^2\psi_{B_1}$ и ${}^2\psi_{B_2}$ существует конфигурационное взаимодействие. Так как $(m + 1)$ -ый уровень содержит неспаренный электрон в основном состоянии, то двухэлектронное возбуждение ${}^2\chi(m + 1 \rightarrow l; m \rightarrow m + 1)$ дает конфигурацию ${}^2\psi_B$ (с энергией E_B); при расчетах также должно быть учтено конфигурационное взаимодействие между ${}^2\psi_{B_1}$, ${}^2\psi_{B_2}$ и ${}^2\psi_B$. Другие конфигурации вообще говоря не вырождены, и мы можем взять ${}^2\psi_A$ и ${}^2\psi_1$ для представления волновых функций возбужденных дублетных состояний ψ_A и ψ_1 .

Электронные спектры моноотрицательных и моноположительных ионов какого-либо углеводорода очень похожи (рис. 2) благодаря специальному соотношению между молекулярными орбиталями этих двух ио-

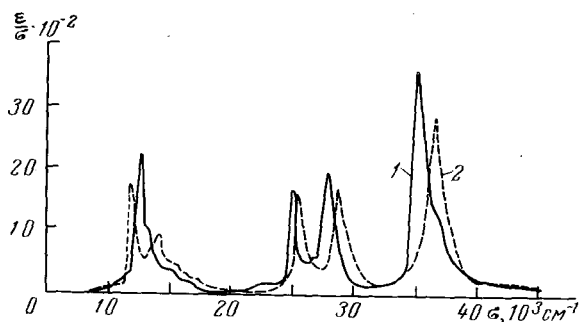


Рис. 2. Спектры поглощения моноотрицательного (1) и моноположительного (2) ионов тетрацена ⁴

нов ¹¹; интерпретация спектров этих двух частиц также очень похожа.

Теперь кратко сформулируем характеристики электронных спектров моно- и дианионов в свете энергетической диаграммы, обсуждавшейся ранее. В случае нейтральных ароматических молекул конфигурации, соответствующие переходам $m - 1 \rightarrow m + 1$ и $m \rightarrow m + 2$, являются вырожденными. Лучшие волновые функции в этом случае получаются выбором подходящих линейных комбинаций. Так как в анион-радикалах $m + 1$ уровень содержит неспаренный электрон в основном состоянии, то самая длинноволновая полоса поглощения возникает от перехода с $m + 1$ уровня на более высокие уровни. Кроме того, как указывалось ранее, переходы $m \rightarrow m + 1$ и $m + 1 \rightarrow m + 2$ могут иметь параллельные переходные моменты, приводя таким образом к конфигурационному взаимодействию. Такое взаимодействие в общем случае дает как интенсивные, так и слабые полосы. Имеются еще два других перехода приблизительно той же самой энергии ($m \rightarrow m + 2$ и $m - 1 \rightarrow m + 1$), который в результате конфигурационного взаимодействия вызывают три других возбужденных состояния. В спектрах ароматических анион-радикалов в общем случае обнаруживаются три одинаково поляризованные полосы. Типичные результаты, получающиеся в результате применения приближений метода Паризера—Парра к анион-радикалам ⁷, сравниваются с экспериментальными результатами в табл. 1.

Спектры анион-радикалов соединений, отличных от альтернантных углеводородов, труднее интерпретировать на основе теории молекулярных орбиталей. В таких случаях предположение о плоском строении углеводородного остова молекулы может быть неверно; даже в ароматических ионах и радикалах имеются искажения из-за эффекта Яна — Теллера ¹².

ТАБЛИЦА 1

Экспериментальные и теоретические электронные спектры ароматических нон-радикалов⁷

Углеводород	N ^a	Переход ^б	D ^в _{рассч}	D ^г _{набл.}	ν _{рассч} , см ⁻¹	ν _{набл.} , см ⁻¹
Антрацен	7	8→9	1,01	0,95	12,0	14,0
Тетрацен	9	10→11	2,04	1,01	9,9	12,6
Фенантрен	7	8→10	0,92	0,34	11,0	9,3
Пирен	8	9→13	4,72	1,89	23,6	20,3
Перилен	10	10→11	6,48	1,75	19,6	17,2
Дифенил	6	7→10	1,84	0,30	12,5	15,7

^a 2 N—число атомов углерода.^б Нумерация соответствует хюккелевским энергетическим уровням в порядке возрастания энергии; компоненты вырожденных уровней обозначаются различными числами.^в Рассчитанные силы осцилляторов.^г Экспериментальные силы осцилляторов; из-за наложения полос могут появиться вклады в D_{набл.} от слабых переходов, которые не указаны в таблице.

В последние годы появилось несколько статей¹³⁻¹⁵, в которых электронные переходы нон-радикалов рассчитаны по методу молекулярных орбиталей. Мак-Клелланд¹⁶ рассчитал частоты поглощения в спектрах кетиллов. Спектры катион-радикалов альтернантных углеводородов анализировались методом, аналогичным применявшемуся для анион-радикалов¹⁷⁻¹⁸.

Хаш и Роуландс¹⁹ проанализировали спектры отрицательных и положительных ионов дифенилена в приближении самосогласованного поля метода молекулярных орбиталей. Силы осцилляторов полос в катионах и анионах нафталина и антрацена были рассчитаны Кумосом и Гуарино²⁰ с применением модели свободного электрона; рассчитанные ими значения согласуются с литературными данными.

Спектры дианионов в общем случае проще спектров моноанионов, поскольку в дианионах орбитали $m+1$ заполнены, поэтому переходы $m-1 \rightarrow m+1$ и $m \rightarrow m+1$ в дианионах невозможны. Силы осцилляторов переходов в дианионах с уровня $m+1$ на более высокие уровни должны быть вдвое больше, чем для соответствующих моноанионов. Далее в дианионах будет наблюдаться голубой сдвиг полос по отношению к анионам, благодаря электронному отталкиванию в первых. Дианионы будут также проявлять интенсивные полосы $m \rightarrow m+2$ с интенсивностью, равной приблизительно половине наблюдаемой в нейтральной молекуле. Это действительно было обнаружено экспериментально в спектрах дианионов (рис. 3 и 4).

Ряд авторов и особенно Хойтинк с сотруд.^{8-10, 21} провели детальное сравнение спектров нейтральных, моноотрицательных и диотрицательных ионов ароматических углеводородов и полиаценов. Выражения для энергий и сил осцилляторов электронных переходов нейтральных молекул, моно- и дианионов^{10, 12}, данные ниже, описывают характеристики электронных спектров этих частиц.

Переходы I

$$\begin{array}{lll} R^{\cdot-} & E_I = (\chi - \chi_{m+1})\beta & D = D_{m+1,I} \\ R^{2-} & E_I = (\chi - \chi_{m+1})\beta + K_{m+1,I} & D = 2D_{m+1,I} \end{array}$$

Переходы A

$$\begin{array}{lll} R & E_A = -2\chi_m\beta + K_{m,m+1} & D = 2D_{m,m+1} \\ R^{\cdot-} & E_A = -2\chi_m\beta & D = D_{m,m+1} \end{array}$$

Переходы В

R	$E_{B^-} = (\chi_l - \chi_m) \beta - \frac{3}{4} K_{m,l}$	$D = 0$
	$E_{B^+} = (\chi_l - \chi_m) \beta + \frac{11}{4} K_{m,l}$	$D = 4D_{m,l}$
$R^{\dot{-}}$	$E_{B_a} = (\chi_l - \chi_m) \beta - K_{m,l}$	$D \approx 0$
	$E_{B_b} = (\chi_l - \chi_m) \beta + \frac{1}{2} K_{m,l}$	$D \approx D_{m,l}$
	$E_{B_c} = (\chi_l - \chi_m) \beta + \frac{5}{2} K_{m,l}$	$D \approx 2D_{m,l}$
R^{2-}	$E_B = (\chi_l - \chi_m) \beta + K_{m,l}$	$D = 2D_{m,l}$

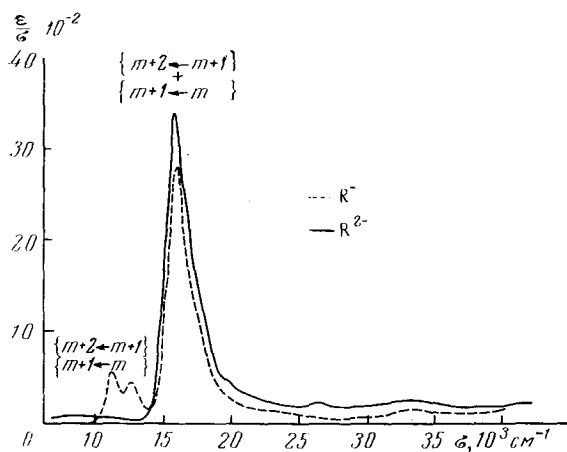


Рис. 3

Рис. 3. Спектры поглощения моно- и дианионов 1,6-дифенилгексатриена⁴

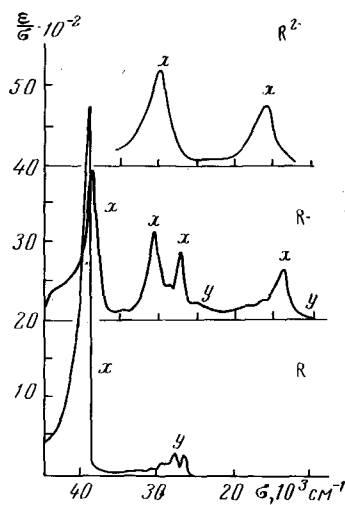


Рис. 4

Рис. 4. Спектры поглощения молекулы антрацена и ее ионов. Символы над максимумом полос поглощения указывают на поляризацию. Ось x берется вдоль более длинной оси молекулы. x — поляризованная полоса при 30 000 волновых числах обусловлена $m+1 \rightarrow m+3$ переходом. Другие x — поляризованные полосы моноаниона обусловлены $m \rightarrow m+1$ и $m-1 \rightarrow m+1$ ¹⁰

В предыдущих обозначениях

$$K_{j,l} = \iint \psi_j(1) \psi_l(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j(2) \psi_l(1) d\tau(1) d\tau(2)$$

и

$$D_{j,l} = \frac{m^2}{e^2}, \quad \text{где } m = e \int \psi_j r \psi_l d\tau$$

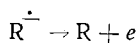
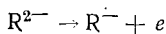
Подведем теперь краткое резюме: 1) Так как $K_{m,l} > 0$, А-полоса в $R^{\dot{-}}$ находится при большей длине волны, чем полоса в R и имеет около половины интенсивности последней. 2) Подобное соотношение существует между I-полосами $R^{\dot{-}}$ и R^{2-} . 3) В $R^{\dot{-}}$ есть три В-полосы, увеличивающиеся по интенсивности с увеличением частоты. Наиболее интенсивная В-полоса $R^{\dot{+}}$ расположена при тех же длинах волн как и самая интенсивная В-полоса R (и имеет около половины интенсивности последней); R^{2-} будет также давать полосу в этой области, приблизительно той же интенсивности.

Исследованиями с помощью магнитного резонанса было отчетливо показано, что в моноанионах ароматических углеводов имеется де-локализованный неспаренный электрон. Сверхтонкая структура в спектрах ЭПР в общем случае описывается членом изотропного контактного взаимодействия Ферми. Константа сверхтонкого взаимодействия пропорциональна доле неспаренного электрона, локализованной на $2p$ -орбитали углеродного атома, к которому присоединен протон. Электронное распределение в анионах легко может быть понято из анализа ЭПР-спектров.

Дианионы углеводов находятся обычно в синглетном состоянии и диамагнитны²². Дианионы молекул с осями вращения третьего и шестого порядков, могут, однако, существовать в триплетном состоянии. Так, дианионы декациклена и 1,3,5-трифенилбензола существуют в триплетном состоянии²³. С другой стороны, диотрицательные ионы коронена и 18-аннулена в основном состоянии синглетны^{24, 25}. Это объясняется колебательным смещением вырожденного синглетного состояния, что приводит к стабилизации синглетного состояния по отношению к триплетному²⁴. Расчеты дианиона коронена по методу молекулярных орбиталей, включающие дважды возбужденные конфигурации, указывают что самое нижнее синглетное состояние находится на 0,1 эв выше основного триплетного состояния. Экспериментально, однако, обнаружено, что основное состояние является синглетом и самое нижнее триплетное состояние на $\sim 0,05$ эв выше основного состояния²⁵. В случае дианионов с основным синглетным состоянием для понимания зарядового распределения полезны исследования ЯМР.

Идентификация полос в электронных спектрах моноанионов и дианионов обычно производится сравнением наблюдаемых и рассчитанных энергий и сил осцилляторов переходов. Хотя для переходов довольно трудно точно предсказать силы осцилляторов, рассчитанные энергии обычно вполне надежны. Поляризационные измерения иногда позволяют подтвердить идентификацию полос в электронных спектрах отрицательных ионов ароматических углеводов^{10, 21, 26}.

Дихроизм в застеклованных растворах ди- или моноанионов возникает из-за отрыва электрона от аниона:

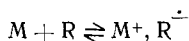


Продукт, образованный в этих реакциях, будет распределен анизотропно. При применении поляризованного облучения получают относительные направления поляризации электронных переходов в частицах реагента и продукта. Так как поляризация полос в нейтральных молекулах обычно известна, то становится возможной идентификация полос в ионе. Так, в случае углеводородного дианиона антрацена²⁻ (симметрия D_{2h}) разрешенные переходы поляризованы вдоль двух взаимно перпендикулярных осей в плоскости ядер. Если длина волны плоско-поляризованного света соответствует x -поляризованному переходу, отрыв электрона будет иметь место лишь в ионах с x -осями, параллельными поляризации падающего света; это сопровождается образованием моноанионов с той же ориентацией. Остающиеся дианионы, вообще говоря, должны быть ориентированы их x -осями перпендикулярно этому направлению. Направление поляризации электронных переходов может быть определено путем сравнения коэффициентов экстинкции для света поляризованного перпендикулярно и параллельно электрическому вектору первичного облучения (см. рис. 4).

III. РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ИОН-РАДИКАЛАМИ И РОДСТВЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

1. Равновесие щелочной металл — углеводород и ион-радикал — углеводород

Восстановление ароматических углеводородов и других органических производных щелочными металлами или амальгамами определяется равновесием между щелочными металлами и органическими соединениями:



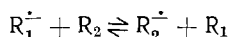
Равновесие между щелочными металлами и углеводородами в жидкой фазе в общем случае сильно сдвинуто вправо, для того чтобы было возможно измерить константы равновесия. Однако в случае дифенила реакция с металлами приводит лишь к частичному превращению в анион-радикалы. Рядом авторов^{27, 28} с помощью электронной спектроскопии были определены константы равновесия для системы дифенил — металл в эфирных растворителях. Равновесие связано с отрицательным значением энтальпии. Величины энтальпии и электронного сродства коррелируют между собой. Типичные термодинамические данные для равновесия дифенил — натрий приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические данные равновесия $M + R \rightleftharpoons M^+ + R^{\cdot -}$; дифенил—натрий

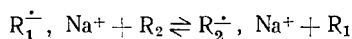
Растворитель	K, °	ΔH , ккал/моль	ΔS , э. ед.
1,2-Метокси-этокси-этан (МЭЭ)	$7,2 \pm 0,8$	$-17,4 \pm 0,5$	-60 ± 2
ТГФ	$1,4 \pm 0,1$	$-11,2 \pm 0,5$	-40 ± 2
ТГП	0,06	$-6,8 \pm 0,2$	-31 ± 1

Равновесие между ион-радикалами и углеводородами



легко исследуется электронной спектроскопией. Такие исследования проливают свет на электронное сродство углеводородов.

Результаты спектрофотометрических исследований²⁹ равновесия



в ТГФ при 25° приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Термодинамические данные равновесия $R_1^{\cdot -}, Na^+ + R_2 \rightleftharpoons R_2^{\cdot -}, Na^+ + R_1$

Системы	$K_{R_1 R_2, p}$	$K_{R_1 R_2, i}$	$\Delta \epsilon$ из $K_{R_1 R_2, i}$	$\Delta \epsilon$ наблюдаемая, e
Перилен (R_1)—тетрацен (R_2)	52	34	0,092	0,093
Пирен (R_1)—антрацен (R_2)	111	74,5	0,112	0,113
Нафталин (R_1)—трифенилен (R_2)	3	73	0,111	0,089

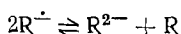
В табл. 3, $K_{R_1R_2,p}$, константа равновесия, полученная из спектрофотометрических наблюдений, связывается с $K_{R_1R_2,i}$ следующим уравнением:

$$K_{R_1R_2,p} = K_{R_1R_2,i} \cdot K_{\text{дисс.}R_1^{\cdot-}, M^+} \cdot K_{\text{дисс.}R_2^{\cdot-}, M^+}$$

где $K_{\text{дисс.}R_1^{\cdot-}, M^+}$ и $K_{\text{дисс.}R_2^{\cdot-}, M^+}$ относятся к константам диссоциации ионных пар соответственно $R_1^{\cdot-}M^+$ и $R_2^{\cdot-}M^+$. Следовательно, если последние константы известны, определение $K_{R_1R_2,p}$ приводит к величине $K_{R_1R_2,i}$. Константа равновесия $K_{R_1R_2,i}$ дает разницу в электронном сродстве R_1 и R_2 в растворе. Последняя значительно отличается от $\epsilon_{R_1} - \epsilon_{R_2}$, определенной в газовой фазе³⁰.

2. Равновесие диспропорционирования анион-радикалов

Многие ион-радикалы, которые образуют дианионы присоединением другого электрона, как известно, вступают в реакцию диспропорционирования. Электронное сродство нейтральной молекулы в общем случае выше, чем ион-радикала из-за кулоновского отталкивания, препятствующего присоединению другого электрона (к ион-радикалу) с образованием дианиона. Энергия отталкивания $\Delta E_{\text{отталк.}}$ связана со свободной энергией диспропорционирования, и поэтому важно исследовать свободную энергию диспропорционирования монорадикалов в растворе,



На эту энергию в жидкой фазе, однако, влияет энергия сольватации ионов в растворе. Тогда $\Delta G_{\text{диспр.}}$ дается выражением:

$$\Delta G_{\text{диспр.}} = \Delta E_{\text{отталк.}} - \Delta S$$

где член ΔS представляет общую свободную энергию сольватации аниона.

Если существует ионная ассоциация, то и она будет влиять на величину энергии диспропорционирования, так как в общем дианионы более сильно ассоциированы с противоионами, чем моноанионы.

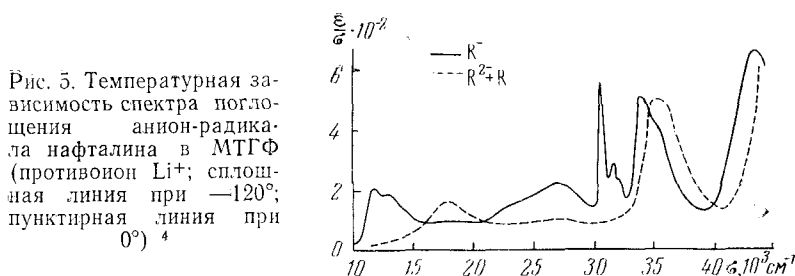
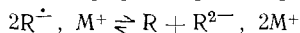


Рис. 5. Температурная зависимость спектра поглощения анион-радикала нафталина в МТГФ (противоион Li^+ ; сплошная линия при -120° ; пунктирная линия при 0°)⁴

Температурная зависимость спектра анион-радикала нафталина в МТГФ носит отчетливые черты реакции диспропорционирования^{4, 21}. Таким образом, электронная спектроскопия чрезвычайно полезна для изучения равновесия диспропорционирования. На рис. 5 спектр при 0° соответствует дианиону нафталина, в то время как спектр при -120° несомненно принадлежит анион-радикалу. Очевидно, повышение температуры способствует в этом частном случае реакции диспропорционирования. Следует отметить, что это явление сильно зависит от растворителя и катиона. Так, в ДМЭ или ТГФ не наблюдается диспропорционирования анион-радикала нафталина независимо от выбора катиона. Добав-

ление избытка нейтральных молекул к дианионам приводит к образованию анион-радикалов. Хойтинк и Зандстра²¹, так же как и Де Бур⁴ отчетливо показали наличие этой реакции с помощью электронной спектроскопии.

Диспропорционирование в эфирных растворителях дается уравнением



Ожидается, что равновесие не изменяется с разбавлением и его можно уверенно исследовать, используя характеристические полосы поглощения анион-радикала и дианиона. Константа равновесия дается

$$K = \frac{[R^{2-}][R]}{[R^{\cdot-}]^2}$$

В действительности, однако, было обнаружено, что в случае анион-радикала тетрафенилэтилена (ТФЭ) константа равновесия уменьшается при разбавлении^{31, 32}. Этот эффект разбавления возникает, очевидно из-за наличия трех независимых равновесий:

1. $2R^{\cdot-}, Na^+ \rightleftharpoons R + R^{2-}, 2Na^+; K_1$
2. $R^{\cdot-}, Na^+, R^{\cdot-} \rightleftharpoons R + R^{2-}, Na^+; K_2$
3. $2R^{\cdot-} \rightleftharpoons R + R^{2-}; K_3$

Третьим равновесием можно пренебречь, принимая во внимание низкую концентрацию дианиона, а две другие константы могут быть найдены с помощью электронной спектроскопии. Такие исследования были проведены в случае ТФЭ³¹. Результаты приводятся в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Константы равновесия диспропорционирования ТФЭ

Температура ;	K_1	K_2
20*	400	3,3
0	39	0,72
-20	2,6	0,40
-37	0,44	0,038

* При 20°; $\Delta H_1 = 19 \pm 2$ ккал/моль, $\Delta S_1 = 75$ э. ед.
 $\Delta H_2 = 13 \pm 2$ ккал/моль, $\Delta S_2 = 45$ э. ед.

Очевидно, константа диссоциации ионной пары $R^{\cdot-}, Na^+$ высока, хотя реакция не является сильно экзотермичной. Константа диссоциации $R^{2-}, 2Na^+$ меньше, хотя процесс сильно экзотермичен; предполагается, что это вызвано диссоциацией плотной ионной пары в ионную пару, разделенную растворителем, в то время как первый случай характерен для поведения разделенных ионных пар. Сольватация ионной пары, разделенной растворителем $R^{\cdot-}Na^+$, является сильно экзотермичным процессом и ведет к тому, что диспропорционирование 1 является более эндотермичным, чем диспропорционирование 2. Эти исследования показывают важность противоионов в реакции диспропорционирования.

Исследованиями Гарста и сотр.³²⁻³⁴ показано, что на диспропорционирование ТФЭ заметно влияют как катион, так и растворитель. Диспропорционирование затруднено в ТГФ и еще больше в ДМЭ в случае трифенилэтилена, несмотря на то, что они эффективно сольватируют катион. При подходящем выборе растворителей и ионов металла, как показано Заболотным и Гарстом в случае ионов стильбена³⁵, можно изменять константу равновесия диспропорционирования от 10^{-3} до 10^3 . В таких растворителях, как гексаметилфосфорамид диспропорционирование не имеет места, поскольку ионы находятся в свободном состоянии³⁶; в этом растворителе для реакции диспропорционирования нет движущей силы (выигрыша энтропии). Это обсуждение ясно указывает, что необходимо действительно понимать природу ионных частиц в растворе, для того чтобы интерпретировать различные характеристики электронных спектров ион-радикалов.

3. Равновесие ионных пар

Теория электронных спектров поглощения анион-радикалов и дианионов обсуждалась ранее, в разделе II, в предположении, что в растворе ионы свободны; при этом не делалось никаких допущений относительно взаимодействия между катионом и анионом. Как упоминалось в предыдущих разделах, взаимодействие между анионами и катионами является важным фактором, который управляет поведением анионов в растворе; в настоящее время в литературе появились убедительные доказательства (из электронной и ЭПР-спектроскопии) существования ионной пары в растворе³⁷⁻⁴⁰.

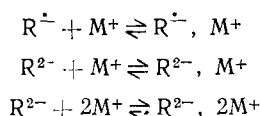
Влияние ионов щелочных металлов на электронные спектры анион-радикалов впервые исследовано Картером и др.³⁷, которые обнаружили, что максимумы поглощения анион-радикалов сдвигаются в сторону более длинных волн с увеличением радиуса иона щелочного металла. Они предложили соотношение

$$\nu_{\text{макс}} \propto \frac{1}{r_c} + 2$$

Величина $\nu_{\text{макс}}$, экстраполированная к бесконечному радиусу катиона, дает величину для сольватированного аниона. Такая зависимость $\lambda_{\text{макс}}$ от радиуса катиона появляется благодаря присутствию контактных ионных пар в растворе. В контактных парах ионы находятся в непосредственной близости друг от друга и окружены растворителем. Мак-Клелланд^{16, 39} теоретически рассмотрел влияние катионов на спектры анионов. Хойтинк с сотр.⁴⁰ рассмотрели образование ионной пары в зависимости от радиуса сольватации катиона и температуры.

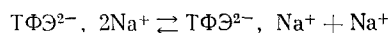
Образованию контактных ионных пар, вообще говоря, благоприятствует увеличение радиуса катиона, уменьшение диэлектрической константы растворителя, и увеличение температуры.

Влияние ионной ассоциации на электронный спектр анионов кватерфенила показано на рис. 6. Тщательные исследования Хойтинка и сотр.³⁸ показали, что в растворе существуют следующие равновесия:



Из рис. 6 ясно видно наличие двух форм аниона; при рассмотрении спектров предполагалось, что лишь один тип частиц присутствует в разделенной ионной паре. Из этих исследований Хойтинк и сотр.³⁸ установили, что спектры ассоциированных форм подобны спектрам сольватированных свободных ионов. Их теоретическими расчетами также показано, что противоионы моноанионов и дианионов локализованы в различных положениях; расстояние между дианионом и катионом много короче, чем между катионом и моноанионом.

Робертс и Шеарц³¹ спектрофотометрически и кондуктометрически изучили реакции динатриевой соли тетрафенилэтилена с исходным углеводородом в ТГФ. Их результаты обсуждались в разделе III, 2, но мы еще раз рассмотрим здесь некоторые важные результаты. Реакция диссоциации является экзотермичной. Константа диссоциации составляет



около 1/100 от константы диссоциации соответствующего анион-радикала, $T\Phi\Theta^{\cdot-}, Na^+$. Дианион $T\Phi\Theta^{2-}$ существует как контактная пара, в то время

как моноанион образуется в форме разделенной растворителем пары, если противоионом является ион Na^+ . Далее, эти авторы рассмотрели термодинамику равновесия диспропорционирования с точки зрения стереохимических конфигураций ионных частиц. Результаты Робертса и Шварца полностью совпадают с результатами Гарста и сотр.^{32, 33}, которые также показали, что равновесие диспропорционирования анион-радикала ТФЭ изменяется в зависимости от иона металла и растворителя.

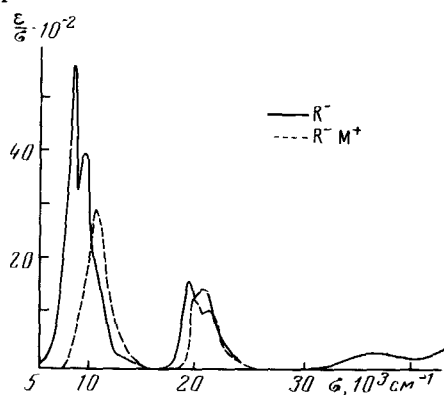


Рис. 6. Спектры поглощения моноотрицательного иона кватерфенила, свободного и ассоциированного с Na^+ ³⁸

Температурные коэффициенты положительны. Степень диспропорционирования в зависимости от растворителя изменяется в порядке: $\text{Э} \approx \text{Д} > \text{ТГФ} > \text{диглим} > \text{ДМЭ}$.

Шварц и сотр.⁴¹ обнаружили, что соли натрия ароматических ион-радикалов ассоциированы в контактные ионные пары даже в ДМЭ, а в ТГФ доля разделенных растворителем ионных пар больше. Термодинамические данные, касающиеся ион-радикала дифенила в этих двух растворителях (получены с помощью электронной спектроскопии), убедительно демонстрируют различное поведение ионных пар. Сольватация

ионов, происходящая через диссоциацию контактных пар, приводит к большим отрицательным значениям ΔS (52 э. ед.), менее отрицательные значения (от -20 до -3) ΔS обнаружены для диссоциации сольватированных или частично разделенных пар (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Термодинамические данные для контактных и разделенных растворителем ионных пар натрия—дифенила

	ДМЭ	ТГФ		ДМЭ	ТГФ
$10^6 K_{\text{дисс.}}$ при 25° , М	4,6	1,0	$\Delta S_{\text{дисс.}}$ при 20° , э. ед.	$-31,5$	-52
$10^6 K_{\text{дисс.}}$ при -55° , М	17,0	24,5	$\Delta H_{\text{дисс.}}$ при -55° , ккал/моль	0	$-1,6$
$\Delta H_{\text{дисс.}}$ при 20° , ккал/моль	$-2,1$	$-7,3$	$\Delta S_{\text{дисс.}}$ при -55° , э. ед.	$-22,0$	$-28,0$

Шварц с сотр.⁴¹ рассмотрели концепцию контактной и разделенной пар растворителем ионных пар.

Смид с сотр.^{42, 43}, применяя спектрофотометрические методы, недавно исследовали равновесие между контактной и разделенной растворителем ионными парами карбанионов, в частности, флуорена и его производных. Контактные пары, как правило, поглощают при более низких длинах волн, чем пары, разделенные растворителем. Доля разделенных пар уменьшается в ряду $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$. Разделение растворителем солей лития и натрия имеет место при добавлении небольших количеств ДМСО или диизопропиламина. Максимумы поглощения контактной ионной пары флуорениллития в диэтиловом эфире наблюдаются при 420, 430 и 460 нм, в то время как в оксетане эта пара разделена растворителем и имеет $\lambda_{\text{макс.}}$ при 458, 487 и 522 нм. Очевидно, основность кислорода в цикличе-

ских эфирах, так же как стерическая затрудненность играют важную роль в определении равновесия между двумя типами ионных пар. Для того чтобы суммировать основные результаты исследования ионных пар и родственных систем, с помощью электронной спектроскопии, приведем несколько рисунков, относящихся к иону флуоренила (рис. 7—11), взятых из работы Хоген-Эша и Смида ⁴². Хотя ион флуоренила являет-

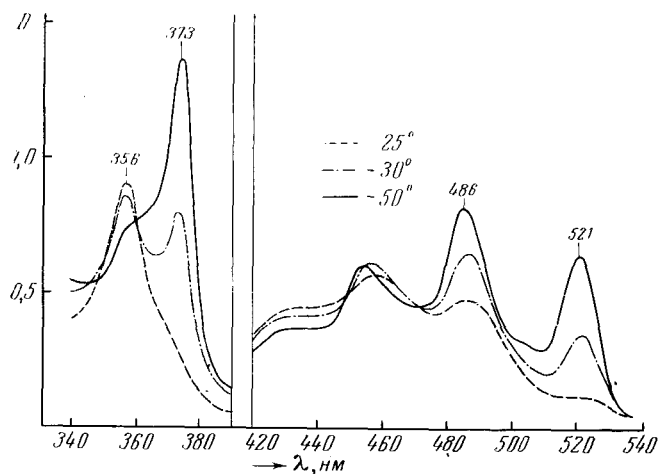


Рис. 7. Спектры поглощения флуоренилнатрия в ТГФ в зависимости от температуры ⁴²

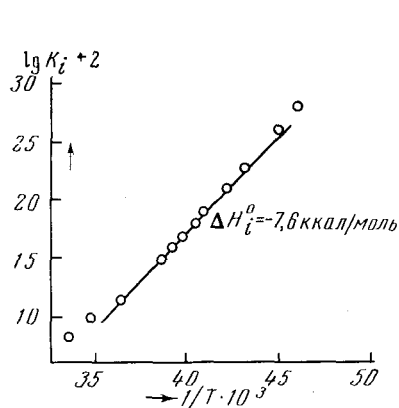


Рис. 8

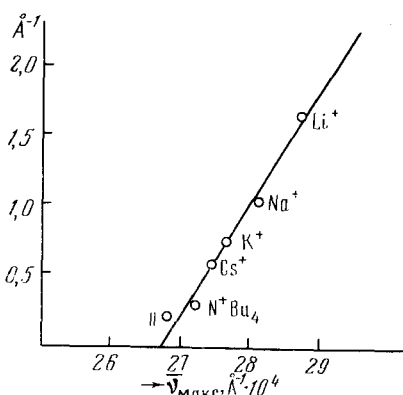


Рис. 9

Рис. 8. Температурная зависимость равновесия $F^-, Na^+ + \text{ТГФ} \rightleftharpoons F^- \cdots Na^+$ ($K_i = [F^- \cdots Na^+] / [F^-, Na^+]$)

Рис. 9. Корреляционная зависимость между волновым числом и обратной величиной радиуса катиона для контактной ионной пары солей флуоренила в ТГФ при 25° ⁴²

ся карбанионом, эти рисунки приведены для иллюстрации различных явлений, связанных с ион-радикалами. Эта система выбрана постольку, поскольку идентификация карбаниона очевидна и растворы чрезвычайно стабильны.

В спектрах большинства ион-радикалов разделенные растворителем пары поглощают при более длинных волнах, чем контактные пары. Кроме ассоциации аниона с катионом, также известно, что ион-радикалы

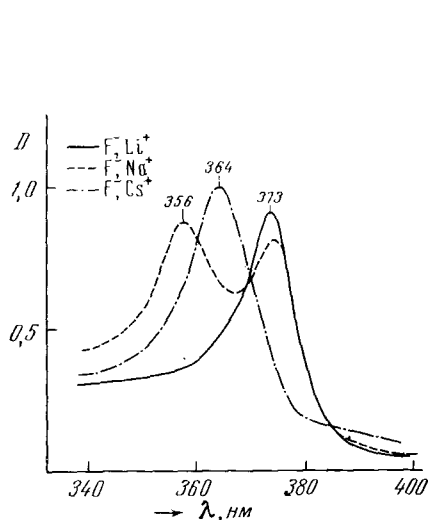


Рис. 10

Рис. 10. Спектр поглощения солей флуоренила в ТГФ при -30° как функция противоиона ⁴²

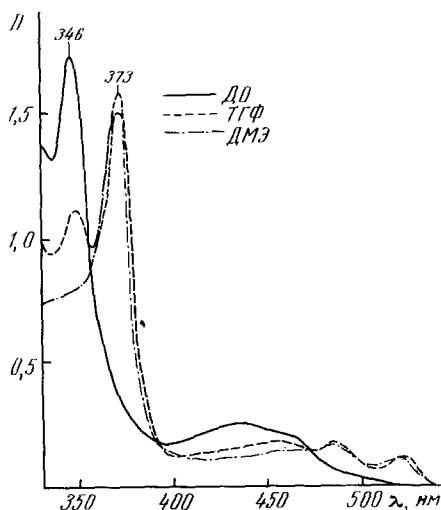


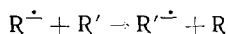
Рис. 11

Рис. 11. Спектр флуоренила в ДО, ТГФ и ДМЭ при 25° ⁴²

ассоциируются в другие ионные пары в эфирных растворителях. Например, максимумы поглощения литийдифенилкетила в ТГФ заметно сдвигаются при добавлении LiBr, благодаря образованию агломератов ионных пар ⁴⁴.

4. Реакции переноса электрона с участием ион-радикалов

Электронный перенос между ион-радикалами и нейтральными молекулами



протекает быстро. Уорд и Вейсманн ⁴⁵ первыми исследовали кинетику реакций электронного переноса с помощью ЭПР-спектроскопии. На реакции электронного переноса влияют катион, растворитель и температура. Хотя ЭПР-спектроскопия идеально подходит для этих исследований, электронная спектроскопия также применяется для изучения реакций, в особенности там, где процессы электронного переноса относительно медленны. Эванс и Эванс ⁴⁶ изучали реакцию Na-кризена и Na-пицена с 1,1,3,3-тетрафенилбутеном, используя полосы ион-радикала; при электронном переносе зеленая окраска переходила в оранжевую. Подобные исследования взаимодействия ион-радикалов также проводили ТФЭ с использованием полосы при 675 нм анион-радикала ТФЭ ⁴⁷. Показано, что на кинетику электронного переноса к винильным мономерам влияет димеризация анион-радикала ⁴⁸. Электронный перенос с ароматических анион-радикалов на толан исследовали Дадли и Эванс ⁴⁹; вид катиона влияет на относительные скорости димеризации зеленого анион-радикала толана ($\lambda_{\text{макс.}}$ 420 нм) и на образование красного дианиона.

Реакции электронного переноса с карбанионов на углеводороды проходят с образованием анион-радикалов углеводородов. Шварц с сотр. ^{50, 51} исследовали реакции электронного переноса, включающие димерный дианион 1,1-дифенилэтилена ($\lambda_{\text{макс.}}$ 470 нм, в ТГФ, Na^+) и ароматические углеводороды. За реакцией следили как по характеристическим полосам

карбаниона, так и анион-радикала. Джагур-Гродзинский и Шварц⁵² изучали электронный перенос с димерного дианиона α -метилстирола на антрацен, полоса, принадлежащая димерному дианиону (341 нм), уменьшалась по интенсивности при добавлении антрацена и образовывалась новая при 451 нм. Реакция очень быстрая, но оптическую плотность новой полосы при 451 нм можно было определить, используя проточную методику^{53, 54}. Результаты, по-видимому, указывают на образование аддукта между дианионом и антраценом, как частицы, предшествующей образованию анион-радикала антрацена.

5. Димеризация ион-радикалов

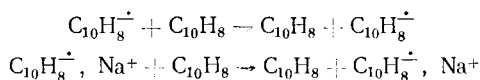
Ион-радикалы ароматических углеводородов не димеризуются, так как димеризация связана с потерей резонансной стабильности. Гетероароматические ион-радикалы такие, как пиридин, хинолин, фенотиазин и т. п. хорошо димеризуются, особенно когда они находятся в виде ионных пар. Димеризации можно избежать, если радикал-ионы находятся в виде свободных ионов. Димеризация ион-радикалов винильных и винил-инденовых мономеров протекает очень быстро; считается, что реакция электронного переноса является иницирующей стадией при полимеризации^{55, 56}. Кетилы, как известно, подвержены димеризации. Эта реакция димеризации легко может быть исследована электронной спектроскопией; этот объект будет обсужден в разделе IV, 3. Реакции димеризации ТФЭ⁴⁸, толана⁴⁹, 1,1-ДФЭ^{50, 51} и α -метилстирола^{52, 53, 54} уже упоминались ранее, в разделе III, 5.

IV. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ИОН-РАДИКАЛОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Ион-радикалы ароматических углеводородов и родственных соединений

Хаш и Роуландс⁵⁷, Вейсман с сотр.^{22, 58–60}, Хойтинк с сотр.^{7–10, 21, 61}, Сухурман и Матъес⁶², Картер, Мак-Клеланд и Вархарст³⁷, Пойнтю и Фавди⁶³ и некоторые другие авторы описали электронные спектры поглощения ряда ароматических углеводородов, полученных главным образом восстановлением металлами в эфирных растворителях. Результаты, полученные большинством авторов, находятся в соответствии с теоретическими предсказаниями, обсужденными ранее в главе II. (В оригинале имеется сводная таблица по электронным спектрам ион-радикалов углеводородов и родственных соединений — С. С.).

Асертон и Вейсман⁶⁴ вычислили энтальпию ассоциации между Na^+ и нафталин-ионом, которая равна $-7,5 \pm 1,5$ ккал/моль в ТГФ, $-2,6 \pm 1,5$ ккал/моль в ТГП и $-4,7 \pm 2,0$ ккал/моль в МТГФ. Влияние Д и ТГФ как растворителей на стабильность и сольватацию отрицательных ионов в калиевых соединениях нафталина и антрацена изучили Брандс и Джердс⁹⁵. Чтобы исследовать скорость быстрой реакции



Зандстра и Вейсман⁶⁶ использовали оптические спектры для определения концентрации ион-радикалов.

Электронные спектры поглощения ион-радикалов бензола и некоторых его производных изучали Гарднер⁶⁷ и Ишитани и Нагакура^{68, 69}. Полоса

ион-радикала (420 нм) сдвигается в длинноволновую область при введении метильной группы. Теоретические расчеты ион-радикала бензола были выполнены с учетом искажений Яна — Теллера и электронной корреляции в основном состоянии. Ишитани и Нагакура предположили, что полоса 675 нм иона бензола, описанная ранее Татлом и Вейсманом⁵⁹, может возникать благодаря сольватированному электрону. Оказывается, что в анионе 2,2'-парациклофана⁶⁸ имеется резонансное взаимодействие между π -системами двух бензольных колец. Предполагается, что полоса 360 нм этого аниона обусловлена гипсохромным сдвигом полосы 420 нм аниона бензола; полоса 760 нм возникает, вероятно, благодаря резонансному взаимодействию зарядов. Хилльер и Райс¹⁵ рассчитали энергии перехода в анионе парациклофана при различном разделении колец и получили хорошее согласие с экспериментальными энергиями перехода. Ишитани и Нагакура⁶⁹ рассчитали электронную структуру некоторых нитрильных производных бензола с помощью метода самосогласованного поля, учитывающей конфигурационное взаимодействие.

Найдено, что спектры анионов дейтерированных и недейтерированных ароматических соединений идентичны⁶⁰. Хойтинк с сотр.⁶¹ установили, что закон Бера хорошо выполняется при высоких концентрациях моноанионов углеводородных производных; для дианионов отклонения были обнаружены даже при низких концентрациях.

Спектр поглощения аддукта стирола с металлическим натрием был интерпретирован с точки зрения образования различных соединений⁷⁰. Красный раствор, полученный в ТГФ, был приписан анион-радикалу стирола, а соединение с желтой окраской — дианиону. Найдено, что взаимодействие стирола с анионом и дианионом антрацена приводит к лабильному аддукту (AS^-), получающемуся через стадии образования ион-радикала стирола⁷¹. Кинетика таких взаимодействий и последующая полимеризация были изучены спектрофотометрически с помощью техники остановленной струи. Однако анион-радикал стирола не был охарактеризован. Установлено, что в реакциях полимеризации, катализированных металлическим натрием, красно-фиолетовый аддукт (главным образом $C_6H_5CHNaCH_2Na$), получающийся из мономера стирола, поглощает при 510 нм⁷².

Описаны электронные спектры моно- и дианионов линейных полифенилов; обнаружено, что ионы полифенилов обладают высокой электронной поляризуемостью⁷³. Имеются также свидетельства диспропорционирования отрицательных ионов полифенилов.

Полосы поглощения иона антрацена сдвигаются в область высоких частот при изменении противоиона от Li^+ к K^+ ⁷⁴; очевидно, ионы практически не диссоциированы даже при низких концентрациях. Диспропорционирование ион-радикала нафталина с Li в ТГФ несколько подробнее изучал Смид⁷⁵, так, добавление нафталина к раствору ярко-пурпурного дианиона ($\lambda_{\text{макс.}} = 550$ нм) приводит к изменению окраски на зеленую с новым пиком 370 нм. Натриевая соль ион-радикала нафталина существует как контактная пара в ТГФ, в то время как литиевая соль существует в виде пары, разделенной растворителем.

Влияние заместителей на образование ион-радикалов нафталина изучал Елоранта⁷⁶. Как хлор-, так и бромнафталины приводят к образованию анионов ($\lambda_{\text{макс.}} = 350$ нм) при восстановлении металлами в ТГФ; при стоянии они образуют дианионы, поглощающие при ~ 445 нм. α - и β -Нафтолы также образуют моноанионы с $\lambda_{\text{макс.}}$ при 360 нм, однако только β -нафтол, по видимому, дает дианион.

Елоранта⁷⁷ исследовал спектры поглощения моно- и дианионов фенантрена и определил константы скорости прямой и обратной реакции

для равновесного диспропорционирования. Обнаружено, что спектр дианиона фенантрена в Д похож на спектр дигидрофенантрена⁷⁸. Полоса сольватированного электрона обнаружена в спектре отрицательного иона фенантрена вблизи 1100 нм в Д, 900 нм в ТГФ и 720 нм в ДМЭ. Сиода⁷⁹ получил электролитически свободно-радикальные катионы и анионы 9,10-дифенилантрацена и опубликовал спектры поглощения.

Вельтхорст и Хойтинк⁸⁰ изучили электронные спектры поглощения первичного протонированного аддукта RH^- дианионов нафталина, антрацена, тетрацена и пирена и сравнили их со спектрами соответствующих RH^+ . Спектры RH^+ и RH^- очень сходны, хотя и наблюдается небольшая батохромный сдвиг в спектре RH^- (рис. 12). Образование ионной пары возмущает отрицательный ион и вызывает гипсохромный сдвиг полосы поглощения.

По-видимому, основное состояние MH^- больше стабилизируется взаимодействием с катионом, чем возбужденное состояние. Де Бур и Ван дер Мей⁸¹ исследовали спектры R^{2-} , R^{2-} , RH^- , RH^+ и R^{2+} 1,6-дифенилгексатриена; RH^- этого соединения был получен реакцией R^{2-} с *n*-бутанолом. Протонирование дианионов ароматических углеводородов и диспропорционирование карб-анионов было исследовано Вельтхорстом и Хойтинком⁸². Найдено, что тип реакции диспропорционирования различен для различных аценов.

Хойтинк с сотр.³⁸ изучили ассоциацию ароматических отрицательных ионов с ионами щелочных металлов и нашли, что возмущение, вносимое катионом, увеличивается с уменьшением его радиуса: гипсохромный сдвиг растет в порядке K, Na, Li . Анионы полифенилов возмущены в большей степени, чем полиацены, благодаря своей большей поляризуемости. Аналогично, Эванс и Табнер⁸³ нашли увеличение гипсохромного сдвига с уменьшением радиуса противоиона в моно- и дианионе ТФЭ; эти авторы провели также термодинамические оценки взаимодействия этих ионов.

Гарст и Коул³⁴ исследовали влияние растворителей на диспропорционирование анион-радикала ТФЭ. В ДМЭ относительные интенсивности полос 635 и 490 нм меняются в зависимости от количества растворенного натрия. Недавно были исследованы ИК-спектры некоторых анион-радикалов ароматических соединений, и наблюдаемые изменения в положении полос были интерпретированы с точки зрения связей и π -энергий⁸⁴.

Длина волны в спектрах анионов дифенилполиенов, как и дипольный момент перехода, увеличиваются с ростом цепи⁸⁵; это явление аналогично наблюдаемому в электронных спектрах полиенов⁸⁶. Циклооктатетраен дает желтый дианион в реакции с металлами и имеет максимумы поглощения при 236 и 263 нм и перегибы при 330 и 400 нм. Электронные и ИК-спектры этого дианиона согласуются с плоской, ароматической структурой, симметрии D_{8h} ^{87, 88}. Киммель и Штраус⁸⁹, недавно исследовавшие электронные спектры анион-радикала циклооктатетраена, полученного электрохимически в жидком аммиаке, пришли к выводу, что анион-радикал также имеет симметрию D_{8h} . Электронный спектр цикло-

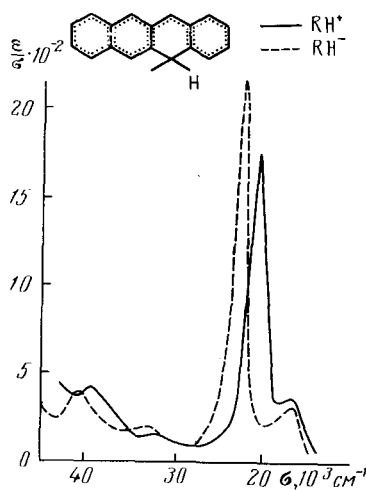


Рис. 12. Электронный спектр поглощения иона карбония и карбаниона тетрацена⁸⁰

нонотетраенил-аниона согласуется с ароматической структурой, содержащей десять π -электронов *цис*-стереохимии⁹⁰. В спектре наблюдается гипсохромный сдвиг при переходе от Li^+ к K^+ , что довольно необычно. Недавние исследования этого аниона указывают, что он также имеет симметрию D_{8h} ⁹¹.

Недавно в литературе были сообщены спектры анион-радикалов гексафенилена⁹², азулена⁹³, тетрацианэтилена⁹⁴, три- α -нафтилборана⁹⁵, кораннулена⁹⁶ и других комплексов металлов⁹⁷. Тетрацианэтилен, очевидно, образует анион-радикал ($\lambda_{\text{макс.}}$ 360—370 нм) в реакции с металлами, анионом иода, аминами и цианидами⁹⁴. В Э, анион-радикале три- α -нафтилборана дает диамагнитный димер⁹⁵. ДМСО при реакции с Na и K образует димзил щелочного металла; спектр калий-димзила в ДМСО имеет интенсивные полосы при 272 и 330 нм⁹⁸.

Дианион-радикал тропилметилового эфира получается при реакции исходного соединения с металлами в эфирных растворителях⁹⁹; моноанион поглощает при 620 нм, а дианион-радикал при 570 нм. Был исследован дианион дибензоциклобутадиена^{100, 101}. Предполагается, что высокая степень диспропорционирования, найденная для анион-радикала, обусловлена специфической стабильностью дианиона. Более вероятно, что причины такого диспропорционирования лежат в относительных величинах энергии сольватации моноаниона и дианиона и энергии электронного отталкивания в дианионе. Были опубликованы электронные спектры дианион-радикалов, полученных из радикала Колша¹⁰² и дианионов дигидропенталена¹⁰³, и его бензалогов¹⁰⁴. Флуорен образует желтый дианион-радикал с K в ТГФ ($\lambda_{\text{макс.}}$ = 430—440 нм)¹⁰⁵.

2. Ион-радикалы гетероциклических соединений

Кувата, Огава и Хирота¹⁰⁶ сообщили об электронном спектре анион-радикала пиридина, полученного реакцией пиридина с Na в ТГФ. Анализ результатов, проведенный этими авторами, вызывает некоторые сомнения, действительно ли они имели дело с анион-радикалом, или с другим соединением, образующимся в реакции пиридина с металлом. Это связано с тем, что авторы¹⁰⁶ наблюдали выделение газа, сопровождавшееся изменением окраски во времени. Возможно, что указанный спектр принадлежит бипиридилу.

Спектры анионов 3- и 4-нитропиридилов получены наряду со спектром анион-радикала 3,5-лутидина ($\lambda_{\text{макс.}}$ = 355 нм)^{107, 108}. Спектры ряда 4-замещенных пиридиновых радикалов обсуждали Ито и Нагакура¹⁰⁹. Спектры нейтральных радикалов аналогичны спектрам соответствующих анион-радикалов и электронооттягивающие заместители сдвигают максимум поглощения в длинноволновую область.

Электронные спектры натриевых солей пиридина, пиридазина, пиримидина и пиазина в ТГФ исследованы Даддом, Хоптоном и Хашем¹¹⁰; в соответствии с их данными стабильные моноанионы можно получать, если избегать дальнейшего контакта с металлом. Киммель¹¹¹ исследовал спектры электролитически полученных анион-радикалов пиридина, пиазина, пиримидина и пиридазина, однако мы не располагаем деталями этого исследования. Спектры моно- и дианионов акридина были опубликованы наряду с термодинамическими данными по равновесию в реакции диспропорционирования¹¹².

В случае анион-радикала феназина было обнаружено наличие диамагнитных димеров¹¹³. Зависящее от температуры обратимое осаждение щелочного металла, связанного с анион-радикалом N-этилкарбазола ($\lambda_{\text{макс.}}$ = 389 нм), найдено в работе¹¹⁴. Там же отмечено влияние темпе-

ратуры на коэффициент экстинкции, соответствующий переносу заряда. Дибензфуран с Na в ТГФ образует голубой анион-радикал ($\lambda_{\text{макс.}} = 379$ и 670 нм) ¹¹⁵.

Недавно исследованы спектры стабильного нитронилнитроксидного ион-радикала бетанна 1,3-диокси-2-имидазолидона ¹¹⁶. Фталоцианин Mg при реакции с Na в растворе ТГФ — Э дает полосы около 570 и 640 нм , которые приписаны анион-радикалу ¹¹⁷. Аналогичная реакция с хлорофиллом не идет. Реакция этиопорфирина цинка с Na приводит к полосам поглощения 450 и 480 нм , которые отнесены соответственно к ди- и тетра-анионам ¹¹⁸. Исследованы спектры поглощения некоторых бензо- и нафто-селендиазолов и бензтиазола с Na в ТГФ ¹¹⁹. Недавно опубликованы величины $\lambda_{\text{макс.}}$ ион-радикалов и дианионов силациклопентадиена ¹²⁰ и дианионов тетраметилтетратриоадамантиана ¹²¹.

3. Кетилы и родственные системы

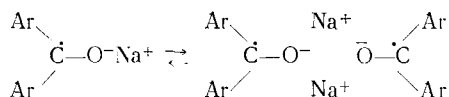
Большинство кетиллов обладают характерными полосами поглощения в видимой и УФ-области, электронные спектры этих систем исследованы рядом авторов ^{37, 122–126}. Спектральные данные по металл-кетилам собраны в табл. 7 наряду со ссылками на литературные источники, относящиеся к данным по равновесию в этих системах.

Вархарст с сотр. ³⁷ нашли, что максимумы поглощения кетиллов сдвигаются в длинноволновую область спектра с увеличением размеров катиона в кетилах щелочных металлов. Эти исследования распространены на кетилы щелочноземельных и редкоземельных металлов ^{126, 127}. Некоторые характерные данные, взятые из работы Хирота и Вейссмана ¹²⁶, относящиеся к кетилу бензофенона в ТГФ, приведены в табл. 8.

Не вызывает сомнения, что кетилы образуют ионные пары. Спектры поглощения металл-кетиллов весьма чувствительны к растворителю, как это можно видеть из данных по Na-бензофенону (10^{-4} M), приведенных в табл. 9 ¹²⁵.

Описание электронных спектров металл-кетиллов было сделано на основании расчетов молекулярных орбиталей ^{7, 8, 16, 39}. Влияние растворителя на максимумы поглощения было интерпретировано с точки зрения полярности растворителя, как это показано на рис. 13 ¹²⁴. Влияние добавок LiBr на положение максимума (655 нм) в спектре кетила бензофенона было интерпретировано с точки зрения образования кластеров ионной пары LiBr вокруг ион-радикала, положительный конец которой (Li) ориентирован по направлению к анион-радикалу ⁴⁴. Этот эффект, по-видимому, достигает насыщения при $0,015 \text{ M LiBr}$. Влияние растворителя на реакционную способность кетила бензофенона подробно обсудили Вархарст и Уйтaker ¹²⁸.

Как правило, спектры поглощения кетиллов обнаруживают концентрационную зависимость, обусловленную наличием равновесия мономер — димер (рис. 14) ¹²⁶. В спектре поглощения Na-флуоренона на рис. 14 полоса 950 нм обусловлена димером, в то время как полоса 525 нм принадлежит мономеру. Равновесие можно представить в следующем виде:



С помощью исследования концентрационной зависимости спектра поглощения при различных температурах было найдено, что энтальпия дис-

ТАБЛИЦА 7

Спектры поглощения кетиллов

Исходное соединение	Растворитель	Противоион	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Цвет	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
Бензофенон	ТГФ	Li	654	голубой	37
То же	Э	Na/Hg	630	—	122
» »	Э	Na	650	—	124
» »	ТГФ	Na	450, 525	—	126
» »	Д	K	676	голубой	127
Бензофенон (дианион)	Д	K	527	пурпурный	137
То же	Д	Ba	635	голубой	127
» »	Д	Ba	456	красно-пурпурный	127
Бензофенон	ТГФ	Li	655	—	44
Бензофенон (дианион)	Д	K	—	—	125
Бензофенон	Д	Na	329, 339	—	138
			655		
Бензофенон (дианион)	Д	Na	545	—	138
<i>p</i> -Фенилбензофенон	Д	Na	387, 740	—	138
То же	Д	Na	385, 735	зеленый	37
<i>p</i> -Фенилбензофенон (дианион)	Д	Na	671	голубой	37
Дибифенилкетон	Д	Li	395, 769	зеленый	37
Дибифенилкетон (дианион)	Д	Li	490, 746	—	37
Дибифенилкетон	Д	Ba	769	зеленый	127
Дибифенилкетон (дианион)	Д	Ba	403	голубой	127
4,4'-Диметоксibenзофенон	Д	Na	654	голубой	37
Кетон Михлера	Д	Na	654	голубой	37
Флуоренон	Д	Li	348, 366, 448	коричневый	37
Флуоренон (дианион)	Д	Li	350, 366, 448, 621	зеленый	37
Флуоренон	Д	Ba	400, 450, 625	зелено-коричневый	127
Флуоренон (дианион)	Д	Ba	395, 555	красно-коричневый	127
Бензил	Д	Na	535	пурпурный	37
Бензил	ТГФ		420	—	132
<i>p</i> -Бензохинон		K	355	—	131
<i>p</i> -Бензохинон	этилен-гликоль — вода			—	134
2,5-Диметил- <i>p</i> -бензохинон	То же	K	408, 430, 318, 370, 412, 436		134
2,5-Диметил- <i>p</i> -бензохинон	» »	K	323, 373, 411, 436	—	133, 134
Триметил- <i>p</i> -бензохинон	» »	K	317, 365, 413, 437	—	134
Тетраметил- <i>p</i> -бензохинон	» »	Na	313, 360, 418, 440	—	134
Хлоранил	этанол	K	321, 422, 448	—	137
Антрахинон	этилен-гликоль — вода	K	297, 400, 480	—	133
Фенантрахинон	То же	K	270, 326, 475, 507	—	133
Фенантрахинон	ТГФ	Li	484, 646	мономер-красный димер-зеленый	129
Фенантрахинон	ТГФ	Ca	670	—	129
ТЦЭ	А	Li	643, 737	—	130

ТАБЛИЦА 8

Влияние противоиона на $\lambda_{\text{макс.}}$
кетила бензофенона

Металл, конц. 10^{-3} M	$\lambda_{\text{макс.}}$ нм
K	681
Na	660
Ba	637
Ca	620
Mg	605
La	595
Sn	592

ТАБЛИЦА 9

Влияние растворителя на $\lambda_{\text{макс.}}$
Na-бензофенона

Растворитель	$\lambda_{\text{макс.}}$ нм
ДМЭ	698
ТГФ	674
Д	646
1,1-ДМЭ	644
Е	634
ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	628

социации димера составляет примерно 2 ккал/моль. Эффект растворителя в спектрах поглощения кетиллов может возникать частично от сдвига равновесия мономер — димер, так же как и от изменения природы ионной пары; вклад первого эффекта значительно больше.

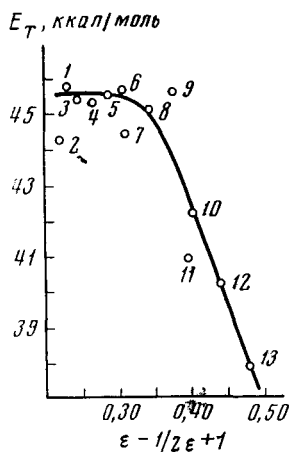


Рис. 13

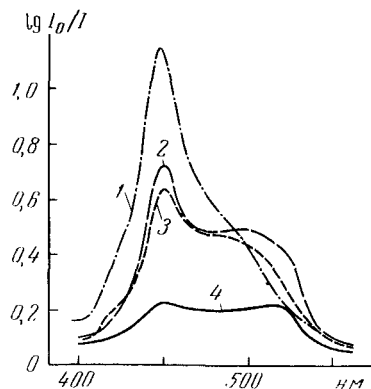
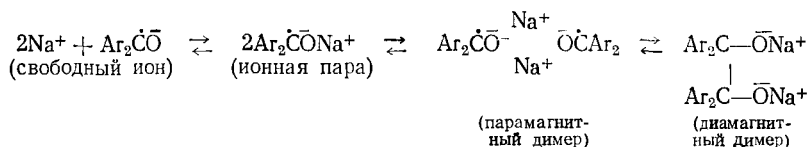


Рис. 14

Рис. 13. Изменения E_T (натриевый кетил бензофенона) в зависимости от растворителя; 1 — бензол; 2 — диоксан; 3 — триэтиламин; 4 — 1,1-диметоксиметан; 5 — ди-*n*-бутиловый эфир; 6 — ди-*n*-пропиловый эфир; 7 — 1,1-ДМЭ; 8 — диэтиловый эфир; 9 — диэтилсульфид; 10 — ТГФ; 11 — ДМЭ; 12 — пиридин; 13 — ДМФ ¹²⁴

Рис. 14. Концентрационная зависимость оптического поглощения натрийфлуоренона в Ме ТГФ: 1 — $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 — $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 — $2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 — $5,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л ¹²⁶

Димеры кетиллов могут быть парамагнитными или диамагнитными. В случае натрийфлуоренона димер в основном парамагнитен в эфирных растворителях. В некоторых растворителях, таких как толуол или циклогексан, интенсивность окраски кетила меньше; это объясняется образованием диамагнитных димеров, как указано ниже ¹²⁶:



Установлено, что это равновесие полностью обратимо в случае кетиллов флуоренона и бензофенона.

Маруяма¹²⁹ подробно исследовал парамагнитный мономер и диамагнитный димер кетила фенантрахинона и нашел дихроизм в кетиле фенантрахинона. Кетилы с большим противоионом парамагнитны и имеют красный цвет при более высоких температурах, однако диамагнитны и окрашены в зеленый цвет при более низких температурах. Исследование концентрационной и температурной зависимостей спектра показало, что красная форма является мономером, в то время как зеленая — димер. Диамагнитные димеры ТЦХД также были описаны в литературе¹³⁰.

Димеризация *p*-бензосемихинона и вюстеровского голубого катиона в этаноле исследована с применением электронной спектроскопии¹³¹. Диспропорционирование анион-радикала дибензоила исследовано с применением электронной и ЭПР-спектроскопии, при этом концентрацию дианионов определяли по интенсивности полосы 420 нм¹³². Электронные спектры поглощения *p*-бензосемихинона и других семихинонов описали Харада и сотр.^{133, 134}. Семихиноны приготавливали в смеси этиленгликоля и водной гидроокиси натрия при восстановлении хинона или окислении гидрхинона.

Спектры некоторых семихинонов в твердых растворителях опубликованы в работе¹³⁵. В работах^{136, 137} исследованы спектры и реакции ион-радикала *p*-хлоранила; ион-радикал имеет полосы ~425 и 450 нм и дианион — ~320 нм. Брудхарст, Чиппендай и Вархарст¹³⁹ обсудили методы получения надежных коэффициентов экстинкции для полос ион-радикалов (на примере бензофенона и *p*-фенилнитрофенона).

Многие ароматические кетоны образуют двухзарядные отрицательные ионы, подобно ароматическим углеводородам. Известно также, что некоторые карбоильные соединения образуют трианионы. Так, дибензоил-метан образует моноанион ($\lambda_{\text{макс.}}$ 355 нм), дианион-радикал (320, 400 и 800 нм) и трианион (~700 нм)^{139, 140}. Енолят дипнона дает оранжевый анион ($\lambda_{\text{макс.}}$ = 360 нм) и голубой дианион-радикал ($\lambda_{\text{макс.}}$ = 580 нм)¹³⁹. Красный дианион дибензоила ($\lambda_{\text{макс.}}$ = 470 нм) при реакции с К в ТГФ¹⁴¹ образует пурпурный трианион-радикал ($\lambda_{\text{макс.}}$ = 140, 550 нм).

4. Анилы и амины

Электронные спектры поглощения анион-радикалов и дианионов некоторых иминов и анилов исследованы в растворе диоксана (табл. 10)^{127, 142}.

ТАБЛИЦА 10

Электронные спектры анион-радикалов и дианионов некоторых анилов и иминов

Соединение	Образец	Катион	Цвет	$\lambda_{\text{макс.}}$ нм
Бензофенонанил	Моноанион	Li	Зеленый	438
	Дианион	Li	Красный	482
Флуоренонанил	Моноанион	Na	Коричневый	439
	Дианион	Na	Зеленый	417, 606
Флуоренонимин	Моноанион	Ca	Красный	523
	Дианион	Ca	Пурпурный	567
Бензофенонанил	Дианион	Ba	Красный	480
Флуоренонимин	Дианион	Ba	Зеленый	423, 622

Анион-радикал N-бензгидрилиденанилина описывается полосами 455, 655 нм в ТГФ (Na⁺ как противоион), в то время как дианион характеризуется полосой 516 нм¹⁴³; для этого ион-радикала диспропорционирование не характерно.

Предварительные эксперименты по электронным спектрам ион-радикалов анилов показали, что ряд полос, приведенных в литературе, могут быть обусловлены соединениями, получающимися при последующих реакциях ион-радикалов¹⁴⁴. Мы исследовали электронные спектры азина ацетофенона в ДМЭ при восстановлении Na ($\lambda_{\text{макс.}}$ 387, 400, 480 и 513 нм). Аналогично, азин флуоренона дает вещество фиолетовой окраски с $\lambda_{\text{макс.}} = 290, 560, 600$ и 743 нм¹⁴⁴. Исследование электронных спектров азинов было бы интересно, поскольку они могут образовывать моно-, ди-, три и тетраанионы. Хотя мы и обнаружили изменение окраски, зависящее от времени и от концентрации реагентов, мы еще не охарактеризовали спектры всех продуктов.

5. Азо-соединения

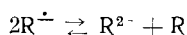
Недавно опубликованы два сообщения^{145, 146} об электронных спектрах ион-радикала и дианиона азобензола. Большинство ион-радикалов производных азобензола имеют зеленый цвет и характеризуются тремя полосами поглощения I, II и III в областях 300—330, 400—460 и 600—650 нм соответственно в порядке уменьшения интенсивности. Данные Калианарамана с сотр.¹⁴⁵ для нескольких ион-радикалов и дианионов замещенных азобензолов приведены в табл. 11. Первая полоса ион-ради-

ТАБЛИЦА 11

Электронные спектры поглощения анион-радикалов и дианионов производных азобензола¹⁴⁵
 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$
 (противоин Li^+ , растворитель ТГФ)

R	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$			
	Анион-радикал		Дианионы	
H	315	420	605	379
4,4-Ди-трет- C_4H_9	323	434	640	378
4,4-Ди-изо- C_3H_7	330	415	610	380
4- OCH_3	302	427	605	378
4,4-Ди- OCH_3	323	401	610	381
4,4-Ди-Cl	303	460	620	376
4,4-Ди-B	303	460	608	372
4,4-Ди- $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	304	515	624	361,400
4,4-Ди- C_6H_5	319	485	640	388,463
3,3-Ди- CH_3	312	424	612	380
3,3-Ди- OCH_3	312	395	610	373

калов соответствует наименьшему $\pi - \pi^*$ -переходу нейтральной молекулы, в то время как II и III полосы могут быть приписаны дополнительным переходам, ожидаемым благодаря присутствию электрона на низшей антисвязывающей орбитали. Дианионы имеют желтое окрашивание и дают одну полосу ~ 380 нм. Число и положение наблюдаемых полос моно- и дианионов и их относительные интенсивности согласуются с предполагаемыми. Спектры многих анионов показывают признаки присутствия дианионов, обусловленных реакцией диспропорционирования



Диспропорционирование анион-радикала азобензола недавно подробно исследовали Эванс с сотр.¹⁴⁷. Влияние температуры на равновесие диспропорционирования анион-радикала в ТГФ контролировали путем измерения концентрации ион-радикалов при различных температурах с

помощью ЭПР-спектроскопии. Данные, приведенные в табл. 12, полученные для диспропорционирования при 0°.

В работе Эванса с сотр.¹⁴⁷ приведена только одна полоса 423 нм для анион-радикала; полосы 315 и 605 нм не упомянуты.

ТАБЛИЦА 12

Термодинамические характеристики диспропорционирования анион-радикала азобензола	Противоион	
	Li ⁺	Na ⁺
ΔG^0 , ккал/моль	0,15	1,25
ΔH^0 , ккал/моль	-2,2	-4,3
ΔS^0 , кал/моль·град	8,5	-20,1
$K_{\text{равн.}}$	0,76	0,10

ТАБЛИЦА 13

Влияние катиона на спектры поглощения
анион-радикала дибензопиридазина

Катион	Радиус катиона, А	$\lambda_{\text{макс.}}$ нм	
		полоса II	полоса III
Li	0,68	415	615
Na	0,95	433	628
K	1,33	445	643
Свобод- ный ион	—	481	680

Полоса II аниона оказывается чувствительной к влиянию заместителя; электронно-оттягивающие заместители вызывают bathochromic сдвиги. Так, величина $\lambda_{\text{макс.}}$ в 4,4'-дикарбоэтоксид-, 4,4'-дихлор, 4,4'-диметокси-производных лежит около 515, 460 и 401 нм соответственно. Эти эффекты заместителя аналогичны найденным недавно для анион-радикалов замещенных нитробензолов¹⁴⁸. Полоса дианиона 380 нм не проявляет чувствительности к заместителю.

Найдено, что полоса II анион-радикалов, как правило, очень широка, причем ширина на полувысоте в некоторых случаях достигает 100 нм. Однако полосы уже, когда противоион Li⁺ или растворители полярны. Это указывает на то, что большая ширина этих полос главным образом обусловлена присутствием плотных ионных пар и пар, разделенных растворителем. Это заключение подтверждается наблюдением узкой полосы II в анионе 4,4'-диметоксиазобензола с Li, где с помощью ЭПР показано отсутствие сверхтонкого расщепления от металла. Наличие плотных и разделенных растворителем ионных пар также, вероятно, является причиной того, что широкая полоса III некоторых ион-радикалов, оказывается дублетом. Обе полосы II и III проявляют ожидаемое изменение в $\lambda_{\text{макс.}}$ в зависимости от катиона. Некоторые данные относительно анион-радикала дибензопиридазина в ТГФ приведены в табл. 13.

Bathochromic сдвиг с увеличением $r_{\text{кат.}}$ возникает вследствие возмущения молекулярных уровней зарядом катиона; увеличение радиуса катиона, вероятно, приводит к большей дестабилизации основного состояния, чем возбужденного. Определены значения $\lambda_{\text{макс.}}$ для сольватированного свободного иона экстраполяцией $r_{\text{кат.}}$ в бесконечность. Анализ относительной интенсивности двух пиков в дублетной полосе III аниона дибензопиридазина в ТГФ с K⁺, Na⁺ и Li⁺ дал долю разделенных растворителем пар, которая примерно составляет ~0,6; ~0,8 и 0,9, соответственно. Расстояние между двумя пиками полос примерно равно 4 ккал/моль. Относительные интенсивности двух пиков полосы III также показывают изменения в зависимости от диэлектрической константы растворителя; доля разделенных растворителем частиц растет с увеличением диэлектрической константы.

Спектры дианионов также носят признаки наличия более, чем одного продукта — возможно плотной и разделенной растворителем ионных пар. Так, полосы дианиона, которые обычно широки, становятся уже, когда Li⁺ является противоионом, а также когда растворители более полярны.

В своих исследованиях Калианараман с сотр.¹⁴⁵ также столкнулись со спектрами и окрасками, аналогичными наблюдаемым Эйлвардом с

сotr.¹⁴⁶; однако оказалось, что эти окраски обусловлены продуктами, возникающими в последующих реакциях анионов. Можно упомянуть, что моно- и дианионы исключительно чувствительны к кислороду, влаге и протонирующему растворителям.

6. Нитро- и нитрозо-соединения

Видимый спектр анион-радикала нитробензола ($N^{\dot{-}}$), полученного электрохимически, впервые исследовали Кемула и Сиода¹⁴⁹, которые нашли, что $N^{\dot{-}}$ имеет коричневое окрашивание с $\lambda_{\text{макс.}}$ около 435 и 465 нм в ДМФ с $NaNO_2$ в качестве фонового электролита. Нагакура с сотр.¹⁵⁰ нашел, что коричневый раствор $N^{\dot{-}}$, полученный восстановлением калием в ДМЭ превращается со временем в пурпурный и характеризуется пятью полосами 292, 325, 370, 420 и 568 нм. Они приписали полосы 292 и 568 нм к $N^{\dot{-}}$ и предсказали дополнительную полосу ~ 800 нм, характерную для переноса заряда. Кастенинг¹⁵¹ сообщил, что полученный электрохимически в водном растворе $N^{\dot{-}}$ имеет пять полос в области 390—450 нм. Недавние сообщения^{152, 153}, однако, указывают, что $N^{\dot{-}}$ дает только одну полосу ~ 464 нм как в растворе ДМФ, так и в твердом состоянии. Ввиду таких противоречивых сообщений Калианарамана, Рао и Джорджа¹⁴⁸ детально исследовали электронный спектр $N^{\dot{-}}$ и родственных соединений. Они нашли, что коричневый $N^{\dot{-}}$, полученный при восстановлении литием в эфирных растворителях, нестабилен даже в инертной атмосфере и при стоянии изменяет свой цвет на пурпурный, позже на красный или темно-коричневый. Соответствующие изменения наблюдались в спектре. Так, раствор нитробензола в ТГФ сразу после обработки литием, поглощает при 440 нм; новые полосы 295, 340 и 385 нм возникают через 30—40 мин.; через 60—90 мин. другие новые полосы возникают в области 420—710 нм, дополнительно к полосе 760 нм. Из этих нескольких полос некоторые называют полосы нитрозобензола (NO), в то время как другие соответствуют азобензолу и его ион-радикалу и дианиону¹⁴⁵. Поэтому возникла необходимость исследовать химические продукты, образующиеся при восстановлении нитробензола щелочными металлами.

Обработка нитробензола литием в ТГФ дает ряд продуктов, в том числе азобензол (35%), небольшие количества *o*-анилиноазобензола, т. пл. 56°, $\lambda_{\text{макс.}}$ 287 нм ($\lg \epsilon = 4,48$), 322 нм (4,35) и 457 нм (4,03), *o,o*-дианилиноазобензол, т. пл. 158° (d) $\lambda_{\text{макс.}}$ 288 нм ($\lg \epsilon = 4,51$), 323 нм (4,02) и 504 нм (4,13); неидентифицированный изомер дианилиноазобензола, т. пл. 120° (d), $\lambda_{\text{макс.}}$ 290 нм ($\lg \epsilon = 4,51$), 325 нм (4,19) и 472 нм (3,83); и несколько неидентифицированных высокомолекулярных продуктов, также имеющих характерные полосы поглощения в области 285—295, 320—380 и 445—560 нм. Идентификация анилиноазобензола была подтверждена элементарным анализом и масс-спектром. Возможно, что азобензол образуется через промежуточные продукты: нитрозобензол и азоксибензол при восстановлении литием нитробензола, в то время как анилиноазобензол может возникать через нитрен как промежуточный продукт. В подтверждение этого восстановление нитрозобензола литием в ТГФ приводит к азобензолу (55%) и аналогичным продуктам как при восстановлении нитробензола. Азоксибензол (АОВ) с литием в ТГФ количественно приводит к азобензолу.

Для объяснения сложностей спектра $N^{\dot{-}}$ Калианараман, Рао и Джордж¹⁴⁸ исследовали электронные спектры анион-радикалов NO, АОВ, *o*-анилинсазобензола (ААВ) и *o,o'*-дианилиноазобензола (ДАВ). Полосы $NO^{\dot{-}}$ (338 и 406 нм) уменьшаются во времени по интенсивности, приводя к нескольким новым полосам в области 330—600 нм. Известно,

что значения $\lambda_{\text{макс.}}$ для $\text{AB}^{\cdot-}$ равны 315, 420 и 605 нм, а для дианиона азобензола (AB^{2-}) 379 нм¹⁴⁵. $\text{AOB}^{\cdot-}$ дает полосу ~ 380 нм, которая вскоре исчезает, приводя к характерным полосам АВ и $\text{AB}^{\cdot-}$. $\text{AAB}^{\cdot-}$ дает полосу 535 нм, в то время как $\text{DAB}^{\cdot-}$ — 508, 658 и 687 нм. AAB^{2-} ($\lambda_{\text{макс.}} = 327$ нм), полученный восстановлением избытком лития, легко окисляется до $\text{AAB}^{\cdot-}$ и ААВ.

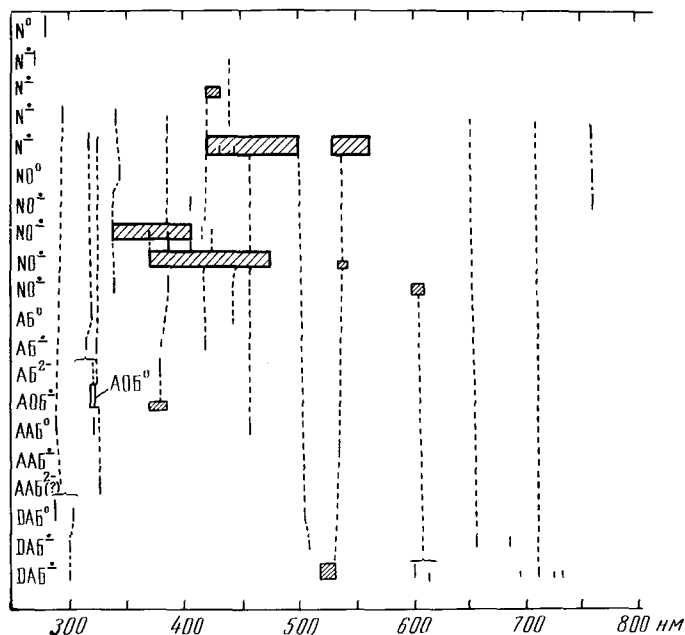


Рис. 15. Корреляционная диаграмма иллюстрирует положение полос, полученных при восстановлении нитробензола (N) и нитробензола (NO) литием в ТГФ. Показано также положение полос нейтрального (⁰) и анион-радикалов (⁻) азоксибензола (АОБ), азобензола (АВ) и анилиноазобензолов (ААВ, ДАВ). В некоторых случаях указаны полосы дианионов¹⁴⁴

С помощью спектральных данных о некоторых нейтральных и анион-радикальных продуктах восстановления нитробензола нам удалось объяснить все меняющиеся во времени (рис. 15) полосы спектра $\text{N}^{\cdot-}$. Теперь очевидно, что только полоса 440 нм характеризует $\text{N}^{\cdot-}$. Этот результат подтвержден исследованием изменения спектра ЭПР $\text{N}^{\cdot-}$ во времени. Свежеприготовленный коричневый раствор $\text{N}^{\cdot-}$ имеет характерные 54 линии в спектре ЭПР; форма линий изменялась во времени, приводя в конце концов к совершенно другому спектру.

Полоса $\text{N}^{\cdot-}$ 440 нм проявляла ожидаемую зависимость от растворителя, причем полоса была уже в ДМЭ. Видно, что в этом растворителе две различных полосы 460 и 430 нм обусловлены контактными и разделенными растворителем ионными парами, находящимися в равновесии, в то время как в ТГФ, диоксане и диэтиловом эфире присутствует только одна полоса 444 нм. Оказывается, что две полосы, которые найдены Кемудла и Сюнда¹⁴⁹, обусловлены этими двумя продуктами, обязанными присутствию поддерживающего электролита. $\lambda_{\text{макс.}}$ $\text{N}^{\cdot-}$ увеличивались с радиусом катиона (Li^+ 440; Na^+ 444; K^+ 470 нм в ТГФ); отношение concentra-

ций контактных и разделенных растворителем пар также меняется в зависимости от растворителя и катиона.

Полоса $N^{\cdot-}$ 444 нм обнаруживает интересную зависимость от заместителя. Электронодонорные заместители, такие, как p -OCH₃ и p -N(CH₃)₂ не сдвигают заметно положение полос, однако электроноакцепторные группы, так же как p -NO₂ и p -CN дают большой батохромный сдвиг (рис. 16). Некоторые данные (в ДМЭ с Na⁺ в качестве противоиона) по влиянию заместителей на спектр радикал-аниона нитробензола приведены в табл. 14.

Введение электроноакцепторных заместителей приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения. Это связано с тем, что электроно-оттягивающие группы могут взаимодействовать с электронообогащенной π -системой посредством резонансного взаимодействия, в то время как донорные группы не могут⁸⁶. Аналогичные эффекты отметили ранее Ито и Нагакура¹⁰⁹ в анионе-радикале пиридина и Калианараман с сотр.¹⁴⁵ в анионах азобензола. Однако мы полагаем, что это одно из первых систематических исследований влияния заместителей на электронные спектры ион-радикалов.

Как можно видеть из вышеприведенных данных, влияние заместителей проявляется также в изменении доли контактных (коротковолновая полоса) и разделенных растворителем ионных пар (длинноволновая полоса). В случае электронодонорных заместителей, вообще говоря, имеется только одна полоса, соответствующая контактным ионам (более короткая длина волны). Наличие электронооттягивающих групп приводит к существованию обоих видов ионных пар. По-видимому, увеличение электронной плотности, вызываемое электронодонорными группами, сдвигает равновесие (а возможно и энтальпию) в сторону контактных ионных пар.

Результаты Калианарамана, Рао и Джорджа¹⁴⁸ по электронным спектрам анион-радикала нитробензола ясно указывают на трудности, с которыми можно столкнуться при интерпретации ЭПР и оптических спектров анион-радикалов, полученных восстановлением щелочными металлами.

Опубликованы электронные спектры некоторых ароматических нитросоединений; изученные системы включают α - и β -нитронафталины^{142, 154, 155}, 2-трифторметилнитробензол¹⁵⁶ и нитромезитилен¹⁵⁴. Электронный спектр 2-трифторметилнитробензола исследован во времени, и его спектр наряду с полярнографическими данными интерпретирован, исходя из

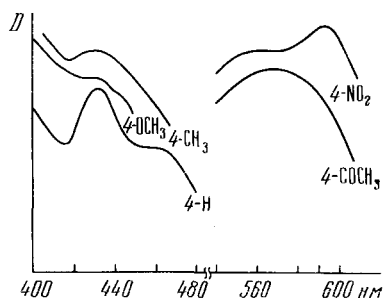


Рис. 16. Влияние заместителей на электронные спектры анион-радикалов нитробензола¹⁴⁴

Влияние заместителя на спектры поглощения анион-радикала

R—C ₆ H ₄ NO ₂	Цвет	$\lambda_{\text{макс. нм}}$	R—C ₆ H ₄ NO ₂	Цвет	$\lambda_{\text{макс. нм}}$
4-N(CH ₃) ₂	Коричневый	420, 445	3-CH ₃	Коричневый	433, 470
4-OCH ₃	Коричневый	430, 440	2-CH ₃	Коричневый	470
4-NHCOCH ₃	Коричневый	385, 415	4-COCH ₃	Розовый	566
H	Коричневый	432, 460	4-CN	Розовый	450—465, 530
4-CH ₃	Коричневый	430,	4-NO ₂	Розовый	560, 593

предположения о существовании анион-радикала ($\lambda_{\text{макс}} 470 \text{ нм}$) и ди-аниона ($\lambda_{\text{макс}} 445 \text{ нм}$). Предполагалось, что дианион переносит электрон на нейтральную молекулу или разлагается с потерей нитрогруппы. Так же рассматривалось образование димера с последующим разложением на анион-радикалы.

Калианараман, Рао и Джордж¹⁴⁴ исследовали электронные спектры ион-радикала α -нитронафталина и нашли полосу $\sim 435 \text{ нм}$, такую же как и в случае N^- , что не согласуется с приведенными значениями^{142, 155}. 2,2-Динитродифенил дает анион-радикал, имеющий коричневое окрашивание, и его спектр медленно исчезает, трансформируясь в спектр дибензопиридазина^{144, 157}. Электронный спектр продукта, полученного из *p*-нитротолуола с *трет.*-бутоксидом натрия, исследовали Миллер и Робинер¹⁵⁸, которые приписали полосе 570 нм анион-радикалу и 360 нм — карбаниону. Они наблюдали также другие полосы в спектре, которые трудно было интерпретировать. Нагакура с сотр.¹⁵⁰ описал полосы 302 , 607 и 675 нм для анион-радикала *p*-нитротолуола. Исследование Калианарамана, Рао и Джорджа¹⁴⁴ показало, что анион-радикалу соответствует только полоса 430 нм . Эту полосу не наблюдали другие авторы.

В ИК-спектрах анион-радикалов алкилнитробензолов наблюдались только небольшие отличия от спектров нейтральных молекул¹⁵⁹. Появление анион-радикалов динитро- и тринитрофенантрахинонов (500 — 530 нм) связано с восстановительными потенциалами этих хинонов¹⁶⁰.

Электронные спектры поглощения нитрозобензола исследовали Ишитани и Нагакура⁶⁹ и Кемула и Сиода¹⁶¹. Ишитани и Нагакура⁶⁹ описали полосы 406 , ~ 530 и 610 нм , в то время как Кемула и Сиода¹⁶¹ не зафиксировали стабильных анион-радикалов. Результаты Калианарамана, Рао и Джорджа¹⁴⁸ относительно анион-радикала нитрозобензола (рис. 15) отличаются от данных Ишитани и Нагакура³³; дальнейшая реакция NO^- с металлами (рис. 15) обусловила эти различия. Гинзберг с сотр.¹⁶² показали, что нитрозосоединения образуют мономерные и димерные анион-радикалы.

V. ИОН-РАДИКАЛЫ В КОМПЛЕКСАХ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Электронные спектры и другие характеристики комплексов с переносом заряда (КПЗ) подробно были исследованы рядом авторов и успешно интерпретированы с помощью теории Малликена^{86, 163–165}. В простейшем виде взаимодействие между донором и акцептором электронов описывается выражениями:

$$\psi_N = a\psi_0(D, A) + b\psi_d(D^+, A^-)$$

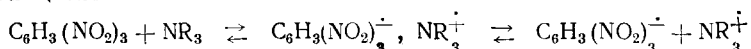
$$\psi_E = a^*\psi_d(D^+, A^-) - b^*\psi_0(D, A)$$

где ψ_0 и ψ_d являются несвязывающими и дативными волновыми функциями. Возбуждение из основного состояния (ψ_N) в возбужденное (ψ_E) соответствует характеристической полосе переноса заряда. В слабых КПЗ коэффициент дативной волновой функции значительно меньше коэффициента несвязывающей волновой функции в основном состоянии. Однако, если вклад дативной функции значителен в основном состоянии, величина переноса заряда от донора к акцептору будет велика, что приведет к образованию ион-радикалов. Эти ион-радикалы должны быть парамагнитными и поэтому давать сигналы ЭПР.

Природа донорно-акцепторных комплексов в растворе зависит от полярности растворителя. Так, крайне сильный донор, такой как алифатический или гетероциклический амин, с сильным акцептором, таким как тетрацианэтилен (ТЦЭ) или иод, могут образовать слабый КПЗ в неполярных растворителях (CCl_4), однако образуют ионную пару в полярных

средах. Эти ионные пары могут быть либо контактными, либо разделенными растворителем, и диссоциированными ионными парами. Образование таких радикал-ионных пар в твердом состоянии также было замечено. Такие твердые тела, вообще говоря, являются хорошими органическими полупроводниками. Хотя ЭПР-спектроскопия является идеальной для идентификации образования ион-радикалов в таких системах, электронная спектроскопия также является полезным методом для их исследования. Эти ион-радикалы обычно вызывают интенсивное окрашивание и обуславливают характерную длинноволновую полосу поглощения в электронных спектрах. Здесь также важен соответствующий выбор растворителя, поскольку ион-радикалы получаются только в средах с заметной полярностью. Электронная спектроскопия также полезна при исследовании ионной полимеризации и других реакций, инициируемых ион-радикалами КПЗ.

Взаимодействие *смм*-тринитробензола (ТНБ) с алифатическими аминами и пиридином в полярных растворителях, кроме полосы КПЗ при 460 нм приводит к появлению длинноволнового поглощения ~550 нм. Полоса 550 нм, вероятно, возникает от анион-радикала ТНБ^{166, 167}. Ароматические амины, с другой стороны, образуют только слабые КПЗ^{166–168}. Образование анион-радикала ТНБ может быть представлено следующими реакциями:

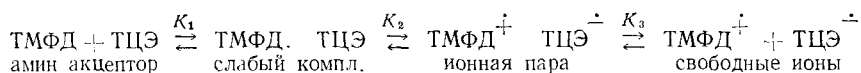


Эти результаты противоречат данным Липтея и Тамберга¹⁶⁹, которые предполагают образование аддукта аниона ТНБ с амином в случае пиперидина.

Взаимодействие ТНБ (и некоторых других акцепторов) с аммиаком и другими алифатическими и ароматическими аминами детально исследовано Фостером с сотр.^{170–172}. Они предположили образование аддукта между алифатическим амином и ТНБ в положении 2 ТНБ. Они также идентифицировали образование окрашенных отрицательных ионов. Образование анион-радикалов полинитробензолов обнаружено в растворах жидкого аммиака¹⁷². Найдено, что в полярных растворителях взаимодействие тетракис-(4-диметиламинофенил)-этилена с ТНБ и другими ароматическими акцепторами (или с иодом) приводит к образованию дикатионов^{173, 174}; с ТЦЭ образуется дикатион и анион-радикал ТЦЭ¹⁷⁵.

Влияние полярности растворителя на видимые спектры N,N,N',N'-тетраметил-*p*-фенилендиамина (ТМФД) с ТЦЭ, тетрагалоидхинонами и другими акцепторами исследовали Фостер и Томсон^{176, 177} и Бриглеб с сотр.¹⁷⁸. Аддукты ТМФД с различными тетрагалоидхинонами, ТЦЭ и родственными акцепторами дают в циклогексане только одну полосу, которая приписана к КПЗ. В средах, являющихся хорошими сольватирующими агентами ионов (вода или метанол), обнаружены только полосы, которые считаются характеристическими для D⁺ и A⁻. В растворителях промежуточной полярности (ацетонитрил) иногда имеют место оба типа полос. Это иллюстрируется данными табл. 15.

Детально исследованы изменения в спектрах комплекса ТМФД—ТЦЭ, которые появляются с увеличением полярности растворителя, и результаты проанализированы с точки зрения следующих равновесий¹⁷⁸:



Для этих реакций были вычислены константы равновесия в ряде растворителей умеренной полярности. Значения $K_1 = 52 (\pm 20\%) \text{ л/моль}$,

ТАБЛИЦА 15

Спектры комплексов ТМФД¹⁷⁶

Вещество	Растворитель	$\lambda_{\text{макс.}}$				
		λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
<i>p</i> -Хлоранил	Циклогексан	—	—	—	—	870
	Вода	428	457	568	616	—
	Метанол	426	452	568	616	—
	Ацетонитрил	422	448	568	618	843
<i>p</i> -Броманил	Циклогексан	—	—	—	—	876
	Вода	428	459	568	616	—
	Метанол	430	455	568	616	—
	Ацетонитрил	426	454	572	619	849
Перхлорат Вюстеровского голубого	Вода	—	—	567	618	—
	Метанол	—	—	426	451	—
	Ацетонитрил	—	—	571	621	—
Натриевая соль <i>p</i> -хлоранила	Вода	426	455	—	—	—
	Метанол	426	451	—	—	—
	Ацетонитрил	423	448	—	—	—
Натриевая соль <i>p</i> -броманила	Вода	431	459	—	—	—
	Метанол	429	455	—	—	—
	Ацетонитрил	432	456	—	—	—

$K_2 = 0,17 (\pm 20\%)$ л/моль, $K_3 = 2,2 \cdot 10^{-5} (\pm 25\%)$ л/моль, приведены для диметилового эфира этиленгликоля при 20° ¹⁷⁸. *p*-Фенилендиамин (ПФД) и ТНБ в растворе метанола и ацетонитрила приводят к катион-радикалу ПФД и анион-радикалу ТНБ¹⁷⁷. Этот результат трудно интерпретировать, так как недавно показано, что раствор ТНБ в спиртах и некоторых других *n*-донорных растворителях дает полосу около 550 нм, обусловленную, вероятно, анион-радикалом¹⁷⁹; образование окрашенных аддуктов ТНБ и ацетона обнаружено ранее¹⁶⁶. Растворители, подобные ацетонитрилу, должны способствовать образованию как катион-радикалов, так и анионов, если в растворе присутствуют такие сильные доноры, как ПФД.

ТМФД, как уже указывалось, в полярной среде дает интересные комплексы с различными акцепторами. В случае хлоранила в качестве акцептора (в растворе ацетонитрила) в спектре поглощения обнаружены полосы, обусловленные анион-радикалом хлоранила ($\lambda_{\text{макс.}} = 450$ нм) и катионов вюстеровским голубым с $\lambda_{\text{макс.}} = 575$ и 620 нм (см. рис. 17)¹⁸⁰. В неполярных растворителях вместо ион-радикалов образуется только обычный комплекс донорно-акцепторного типа.

В CH_2Cl_2 N,N-диметиланилин образует КПЗ с хлоранилом ($\lambda_{\text{макс.}} = 654$ нм); установлено, что если сам донор используется в качестве растворителя, то происходят медленные изменения, которые в конце концов приводят к катиону кристалл-виолета¹⁸¹. В этой системе была найдена новая полоса поглощения ~ 410 нм, происхождение которой пока недостаточно ясно. Косовер¹⁸² склоняется к тому, что полоса 410 нм обусловлена, вероятно, катионом ароматического амина, а не анион-радикалом хлоранила. Взаимодействие ТЦЭ с диметиланилином приводит к интересным продуктам через стадию образования КПЗ, а, возможно, ион-радикалов. Эта система детально исследована с помощью электронной

спектроскопии^{180, 182, 183}. Тетрацнанхинодиметан (ТЦХД) с аминами образует соли, обладающие длинноволновой полосой поглощения и высокой электропроводностью в твердом состоянии и в растворе^{184, 185}. Высокая проводимость и видимое поглощение, несомненно, обусловлены образованием анионов ТЦХД. Как следует из электронных спектров, ТЦЭ образует ион-радикалы при взаимодействии с ионами галоида¹⁸⁶.

Многие амины, такие как бензидин и *p*-фенилендиамин образуют катион-радикалы как в растворе, так и в твердом состоянии при взаимодействии с сильными электронными акцепторами. Эти катионы характеризуются длинноволновым видимым поглощением и высокой электропроводностью^{187–190}. Найдено, что катион-радикалы аминов в растворе димеризуются. Опубликованы полосы поглощения димеров и теплоты димеризации^{189, 191}. Определено, что тринитротолуол и другие полинитробензолы при взаимодействии с алкоксидными ионами дают анион-радикалы, после чего образуются продукты реакции^{192, 193}. Очевидно, полоса 500 нм может быть обусловлена анион-радикалом.

Фенотиазин легко образует катион-радикалы в присутствии иона или SbCl_5 в растворе и в твердом состоянии^{190, 194, 195}. Для этих катион-радикалов были зарегистрированы спектры поглощения.

Углеводороды образуют сильные катион-радикалы с сильными льюисовскими кислотами¹⁹⁶.

Мы можем рассмотреть образование катион-радикалов в таких системах с точки зрения промежуточных КПЗ¹⁹⁷. Эти катионы, полученные при взаимодействии с SbCl_5 и аналогичными льюисовскими кислотами, в твердом состоянии являются хорошими проводниками¹⁹⁰. Электронные спектры поглощения ароматических катионов, полученных при взаимодействии с SbCl_5 , опубликованы рядом авторов^{197–200}.

Катионы ароматических соединений, таких, как азины или трифенил-амин, могут быть получены адсорбцией на поверхности активированных кремния и алюминия²⁰¹. Электронные спектры поглощения таких адсорбированных катионов были приведены в работах^{201, 202}. Анион-радикалы полинитросоединений и галоидхинонов также получены адсорбцией на поверхностях окислов металлов^{203, 204}. Анионы были идентифицированы ЭПР- и электронными спектрами. Трифенилметан, адсорбированный на кремне-алюминиевой поверхности, показывает признаки образования адсорбированных трифенилметильного радикала и карбониевого иона²⁰⁵.

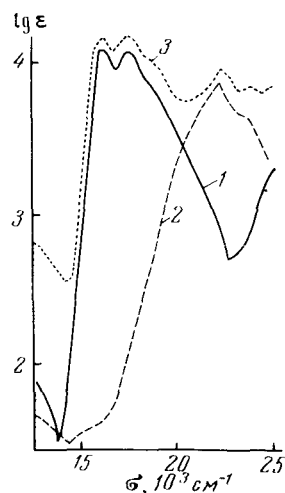


Рис. 17. Спектр перхлората вюстеровского голубого (1), натрий-*p*-хлоранил (2) и комплекс ТМПД (3) в ацетонитриле¹⁸⁰

* * *

Тщательный анализ литературы указывает, что особая осторожность необходима при интерпретации электронных спектров анион-радикалов и родственных соединений, полученных восстановлением щелочными металлами исходных соединений. Во многих системах встречаются следующие реакции анион-радикалов в присутствии избытка металла. Равновесия диссоциации ионных пар и диспропорционирования являются дополнительными факторами, которые усложняют интерпретацию спек-

тров анион-радикалов. Хотя ион-радикалы, полученные электрохимическим восстановлением, по-видимому, идеально подходят для изучения электронных спектров, тем не менее эта техника не столь же проста и легко применима как и методика восстановления щелочными металлами; кроме того, использование поддерживающего электролита также приводит к некоторым особенностям, связанным с равновесием диссоциации ионных пар. Мы полагаем, что еще имеется значительный простор для исследования электронных спектров ион-радикалов. Во-первых, было бы ценно выяснить спорные данные по электронным спектрам анион-радикалов (полученных восстановлением щелочными металлами); может быть необходимо в таких исследованиях изучить спектры продуктов реакции. Имеется много новых систем, которые можно исследовать; например азины, которые могут образовывать моно-, ди-, три- и тетраанионы, могущие представлять интерес. Желательно дополнить такие исследования электронных спектров поглощения полярографическими данными, чтобы понять детали реакций электронного переноса.

Ион-радикалы, псущающиеся как промежуточные состояния в реакциях электронного переноса, нуждаются в детальных исследованиях. По-видимому, имеется ряд неточных литературных данных по электронным спектрам некоторых КПЗ, особенно тех, которые состоят из сильных доноров и акцепторов. Некоторый простор возможен в исследованиях ион-радикалов, полученных облучением борных стекол.

Весьма необходимо иметь надежные термодинамические данные по равновесиям, включающим ион-радикалы. Недостаточно данных по равновесиям типа контактная ионная пара — разделенная растворителем ионная пара — влияние растворителя и противоиона на эти равновесия должно быть тщательно исследовано. Нам кажется, что растворитель и катион могут играть важную роль в определении химической активности ион-радикалов. Наконец, будет ценно исследовать кинетическое поведение ион-радикалов в таких кинетических исследованиях необходимо установить природу ионов в растворе с помощью электронной спектроскопии и других физических методов. С теоретической стороны необходимо провести обширные расчеты анион-радикалов, особенно тех, в которых учитываются противоионы. Должны быть ценны детальные расчеты некоторых систем с различной ориентацией катиона по отношению к аниону.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. J. McClelland, Chem. Rev., **64**, 301 (1964).
2. M. Szwarc, Progr. Org. Chem., **6**, 323 (1968).
3. E. T. Kaiser, L. Kevan, Radikal Ions, Wiley-Intersc. N. Y., 1968.
4. E. de Boer, Adv. Organometal. Chem., **2**, 115 (1964).
5. W. H. Hamill, Radikal Ions (E. T. Kaiser, L. Kevan) Wiley Intersc., N. Y., 1968, стр. 321—416.
6. G. Briegleb, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., **3**, 617 (1964).
7. P. Balk, S. de Bruin, G. J. Hoijtink, Rec. trav. chim., **76**, 860, 907 (1957).
8. P. Balk, S. de Bruin, G. J. Hoijtink, Mol. Phys., **1**, 151 (1958).
9. G. J. Hoijtink, Там же, **2**, 85 (1959).
10. G. J. Hoijtink, N. H. Velthorst, P. J. Zandstra, Там же, **3**, 533 (1960).
11. G. J. Hoijtink, W. P. Weijland, Rec. trav. chim., **76**, 836 (1957).
12. C. A. Coulson, A. Golebiewski, Mol. Phys., **5**, 71 (1962).
13. A. T. Amos, Там же, **5**, 91 (1962).
14. H. Tsubomura, S. Sunadkawa, Bull. chem. Soc. Japan, **40**, 2468 (1967).
15. I. H. Hillier, S. A. Rice, J. Chem. Phys., **45**, 4639 (1966).
16. B. J. McClelland, Trans. Faraday Soc., **57**, 2073 (1961).
17. A. D. McLachlan, Mol. Phys., **2**, 271 (1959).
18. A. D. McLachlan, Там же, **4**, 49 (1961).
19. N. S. Hush, J. R. Rowlands, Там же, **6**, 317 (1963).

20. S. G. El Komoss, J. P. Guarino, *J. Mol. Spectry*, **13**, 432 (1964).
21. G. J. Hoiijtink, P. J. Zandstra, *Mol. Phys.*, **3**, 371 (1960).
22. E. de Boer, S. I. Weissman, *Rec. trav. chim.*, **76**, 824 (1957).
23. R. E. Jesse, P. Biloen, R. Prins, J. D. W. van Voorst, G. J. Hoiijtink, *Mol. Phys.*, **6**, 633 (1963).
24. P. L. Nordio, N. Rossi, G. Giagometti, *Chem. Phys., Letters*, **1**, 101 (1967).
25. R. E. Jesse, G. J. Hoiijtink, *Там же*, **1**, 109 (1967).
26. K. H. J. Buschow, G. J. Hoiijtink, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2501 (1964).
27. A. T. Shatenstein, E. S. Petrov, E. A. Yakovlava, *J. Polymer Sci.*, **16**, 1729 (1967).
28. A. Renbaum, A. Eisenberg, R. Haack, R. F. Landel, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1062 (1967).
29. J. Jagur-Grodzinski, M. Feld, S. C. Yang, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **69**, 628 (1965).
30. J. Chaudhuri, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Там же*, **71**, 3063 (1967).
31. R. C. Roberts, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5542 (1965).
32. J. F. Garst, E. P. Zabolotny, *Там же*, **87**, 495 (1965).
33. J. F. Garst, E. P. Zabolotny, R. S. Cole, *Там же*, **86**, 2257 (1964).
34. J. F. Garst, R. S. Cole, *Там же*, **84**, 4353 (1962).
35. E. R. Zabolotny, J. F. Garst, *Там же*, **86**, 1645 (1964).
36. E. Franta, J. Chaudhuri, A. Cserhegyi, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Там же*, **89**, 7129 (1967).
37. H. V. Carter, B. J. McClelland, E. Warhursh, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 455 (1960).
38. K. H. J. Buschow, J. Dieleman, G. J. Hoiijtink, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1993 (1965).
39. B. J. McClelland, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1458 (1962).
40. A. C. Aten, J. Dieleman, G. J. Hoiijtink, *Dis. Faraday Soc.*, **29**, 182 (1960).
41. P. Chang, R. V. Slates, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3180 (1966).
42. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 307, 318 (1967).
43. L. L. Chan, J. Smid, *Там же*, **90**, 4654 (1968).
44. D. G. Powell, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 952 (1962).
45. R. L. Ward, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2086 (1957).
46. A. G. Evans, J. C. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 6036.
47. A. G. Evans, B. J. Tabner, *Там же*, **1963**, 5560.
48. M. Levy, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 521 (1960).
49. D. A. Dadley, A. G. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 107.
50. F. J. Jagur, M. Levy, M. Feld, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2168 (1962).
51. D. Gill, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Там же*, **60**, 1424 (1964).
52. J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Там же*, **59**, 2305 (1963).
53. R. Lipman, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3005 (1965).
54. J. Stearne, J. Smid, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 672 (1966).
55. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956).
56. M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956).
57. N. S. Hush, J. R. Rowlands, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1076 (1956).
58. D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5343 (1958).
59. T. R. Tuttle, S. I. Weissman, *Там же*, **80**, 5343 (1958).
60. E. de Boer, S. I. Weissman, *Там же*, **80**, 4549 (1958).
61. P. Balk, G. J. Hoiijtink, J. W. Schrewis, *Rec. trav. chim.*, **76**, 813 (1957).
62. R. Suhurman, R. Matejec, *Ztschr. Physik. Chem.*, **14**, 246, 263 (1958).
63. R. Pointeau, J. Favade, *C. r.*, **250**, 2556 (1960).
64. N. M. Atherton, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1330 (1961).
65. K. K. Brandes, R. J. Gerdes, *J. Phys. Chem.*, **71**, 508 (1967).
66. P. J. Zandstra, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4408 (1962).
67. C. L. Gardner, *J. Chem. Phys.*, **45**, 572 (1966).
68. A. Ishitani, S. Nagakura, *Mol. Phys.*, **12**, 1 (1967).
69. A. Ishitani, S. Nagakura, *Theoret. Chim. Acta*, **4**, 236 (1966).
70. K. Hirota, K. Kuwata, H. Togawa, S. Ishida, *Nippon Kagaku Zasshi*, **79**, 602 (1958); *C. A.*, **53**, 21153i (1959).
71. S. C. Chadha, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2994 (1967).
72. G. Meshitsuka, Y. Okada, *Kobunshi Kagaku*, **14**, 33, 37, 123 (1957); *C. A.*, **52**, 1673c, d, e (1958).
73. K. H. J. Buschow, J. Dieleman, G. J. Hoiijtink, *Mol. Phys.*, **7**, 1 (1962).
74. N. S. Hush, J. R. Rowlands, *Там же*, **6**, 201 (1963).
75. J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 655 (1965).

76. J. Eloranta, Suomen Kemistillehti, **36B**, 33, 151, 171 (1963); C. A., **59**, 7442h (1963); **60**, 123c, 3615b (1964).
77. J. Eloranta, Suomen Kemistillehti, **35B**, 245 (1962); C. A., **58**, 6334c (1963).
78. J. Eloranta, Acta Chem. Scand., **18**, 2259 (1964).
79. E. R. Sioda, J. Phys. Chem., **72**, 2332 (1968).
80. N. H. Velthorst, G. J. Hoijtink, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4529 (1965).
81. E. de Boer, P. H. Van der Meij, Proc. Chem. Soc., 139 (1962).
82. N. H. Velthorst, G. J. Hoijtink, J. Am. Chem. Soc., **89**, 209 (1967).
83. A. G. Evans, B. J. Tabner, J. Chem. Soc., **1963**, 4613.
84. D. H. Eargle, E. W. Cox, Chem. Soc. (London) Spec. Publ., **1967**, № 22, 116; C. A., **68**, 82723 (1968).
85. G. J. Hoijtink, P. H. Van der Meij, Ztschr. Physik. Chem., **20**, 1 (1959).
86. C. N. R. Rao, Ultraviolet and Visible Spectroscopy—Chemical Applications, 2nd ed., Butterworth, London, Plenum Press, N. Y., 1967.
87. P. G. Farrell, S. F. Mason, Naturforsch., **16b**, 848 (1961).
88. H. P. Fritz, H. Keller, Там же, **16b**, 231 (1961).
89. P. I. Kimmel, H. L. Strauss, J. Phys. Chem., **72**, 2813 (1968).
90. T. J. Katz, P. J. Garratt, J. Ab. Chem. Soc., **85**, 2852 (1963); **86**, 5194 (1964).
91. H. E. Simmons, D. B. Chestnut, E. A. La Lancette, Там же, **87**, 982 (1965).
92. P. H. H. Fischer, K. H. Hausser, Naturforsch., **19a**, 816 (1964).
93. R. Sioda, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., **14**, 579 (1966); C. A., **66**, 99896 (1967).
94. O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3678 (1962).
95. C. W. Moeller, W. K. Wilmarth, Там же, **81**, 2638 (1959).
96. J. Janata, J. Gendell, C. Y. Ling, W. Barth, L. Backes, H. B. Mark, мл., R. G. Lawton, Там же, **89**, 3056 (1967).
97. R. E. Dessy, R. L. Phil, Там же, **90**, 1995 (1968).
98. A. Ledwith, N. McFarlane, Proc. Chem. Soc., **1964**, 108.
99. N. L. Bauld, M. S. Brown, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5417 (1967).
100. N. L. Bauld, D. Banks, Там же, **87**, 128 (1965).
101. R. Waack, M. A. Doran, P. West, Там же, **87**, 5508 (1965).
102. E. G. Jansen, J. G. Pacifici, Там же, **87**, 5504 (1965).
103. T. J. Katz, M. Rosenberger, H. K. O'Hara, Там же, **86**, 249 (1964).
104. A. J. Silvestri, Tetrahedron, **19**, 855 (1963).
105. E. G. Janzen, J. L. Gerlock, J. Organometal. Chem., **8**, 354 (1967).
106. K. Kuwato, T. Ogawa, K. Hirota, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 291 (1961).
107. M. Itoh, S. Nagakura, Там же, **38**, 825 (1965).
108. M. Itoh, T. Okamoto, S. Nagakura, Там же, **36**, 1665 (1963).
109. M. Itoh, S. Nagakura, Там же, **39**, 369 (1966).
110. J. W. Dodd, F. J. Hopton, N. S. Hush, Proc. Chem. Soc., **61**, (1962).
111. P. I. Kimmel, Dissertation Abstr., B, **29**, 139 (1968).
112. S. Niizuma, M. Okuda, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 795 (1968).
113. K. H. Hausser, J. N. Murrell, J. Chem. Phys., **27**, 500 (1957).
114. A. Renbaum, A. Eisenberg, R. Haak, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2291 (1965).
115. A. G. Evans, P. B. Roberts, B. J. Tabner, J. Chem. Soc., **B**, **1966**, 269.
116. D. G. B. Boocock, E. F. Ullman, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6873 (1968).
117. A. V. Shablya, A. N. Terenin, Opt. i Spektrosk., **9**, 533 (1960); C. A., **55**, 12028i (1961).
118. А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, ДАН, **170**, 1433 (1966).
119. J. Fajer, J. Phys. Chem., **69**, 1773 (69) (1965).
120. E. J. Janzen, J. B. Pickett, A. H. Atwell, J. Organometal. Chem., **10**, P6 (1967).
121. А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, ДАН, **170**, 1433 (1966).
122. H. E. Bent, A. J. Harrison, J. Am. Chem. Soc., **66**, 967 (1944).
123. J. F. Garst, C. Hewitt, D. Walmsley, W. Richards, Там же, **83**, 5034 (1961).
124. J. F. Garst, D. Walmsley, C. Hewitt, W. R. Richards, E. R. Zabolotny, Там же, **86**, 412 (1964).
125. J. F. Garst, R. A. Klein, D. Walmsley, E. R. Zabolotny, Там же, **87**, 4080 (1965).
126. N. Hirota, S. I. Weissman, Там же, **86**, 2538 (1964).
127. A. Mathias, E. Warhurst, Trans. Faraday Soc., **58**, 948 (1962).
128. E. Warhurst, R. Whittaker, Там же, **62**, 707 (1966).
129. K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 553 (1964).
130. R. H. Boyd, W. D. Phillips, J. Chem. Phys., **43**, 2927 (1965).
131. K. Kimura, M. Yamada, H. Tsubomura, Там же, **48**, 440 (1968).
132. A. G. Evans, J. C. Evans, E. H. Godden, Trans. Faraday Soc., **63**, 136 (1967).
133. Y. Harada, Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 585 (1961).

134. Y. Harada, H. Inokuchi, *Mol. Phys.*, **8**, 265 (1964).
135. H. Masuhara, M. Okuda, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2319 (1968).
136. E. A. Lucken, F. Ramirez, U. P. Catto, D. Rhum, S. Dershowitz, *Tetrahedron*, **22**, 637 (1966).
137. J. J. Andre, G. Weill, *Mol. Phys.*, **15**, 97 (1968).
138. T. G. Broadhurst, J. C. Chippendale, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2586 (1968).
139. N. L. Bauld, M. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5413 (1967).
140. H. van Willigen, S. I. Weissman, *Mol. Phys.*, **11**, 175 (1966).
141. N. L. Bauld, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3894 (1964).
142. A. Mathias, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 943 (1962).
143. A. G. Evans, B. D. Phillips, *Chem. a Ind.*, **1964**, 1718.
144. V. Kalyanaraman, C. N. R. Rao, M. V. George (неопубликованные данные).
145. V. Kalyanaraman, S. S. Dua, C. N. R. Rao, M. V. George, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 235.
146. G. H. Aylward, J. L. Garnett, J. H. Sharp, *Chem. Commun.*, **1966**, 437.
147. A. G. Evans, J. C. Evans, C. L. James, *J. Chem. Soc.*, **B**, **1967**, 652.
148. V. Kalyanaraman, C. N. R. Rao, M. V. George, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 4889.
149. W. Kemula, R. Sioda, *Nature*, **197**, 588 (1963).
150. A. Ishitani, K. Kuwata, H. Tsubomura, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1357 (1963).
151. B. Kastening, *Electrochim. Acta*, **2**, 241 (1964).
152. J. G. Chambers, R. N. Adams, *Mol. Phys.*, **9**, 413 (1965).
153. J. M. Gross, J. D. Barnes, *Chem. Commun.*, **1968**, 50.
154. W. Kemula, R. Sioda, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **11**, 403 (1963); *C. A.*, **60**, 2457c (1964).
155. W. Kemula, R. Sioda, *Naturwiss.*, **50**, 708 (1963).
156. J. W. Rogers, W. H. Watson, *J. Phys. Chem.*, **72**, 68 (1968).
157. J. Sabramanian, P. T. Narasimhan (частное сообщение).
158. J. M. Miller, H. Pobiner, *Anal. Chem.*, **36**, 238 (1964).
159. Y. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1372 (1966).
160. T. K. Mukherjee, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2277 (1967).
161. W. Kemula, R. Sioda, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **10**, 507 (1962); *C. A.*, **58**, 12176h (1963).
162. В. А. Гинзберг, А. Н. Медведев, С. С. Дубов, Н. Ф. Лебедева, *ЖОХ*, **37**, 601 (1967).
163. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
164. G. Briegleb, *Electronen-Donator-Acceptor Komplexe*, Springer — Verlag, Berlin, 1961.
165. L. J. Andrews, R. M. Keeper, *Molecular Complexes in Organic Chemistry*, Holden-Day, San Francisco, 1964.
166. R. E. Miller, W. F. Wynne-Jones, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2375.
167. R. E. Miller, W. F. K. Wynne-Jones, *Nature*, **186**, 149 (1960).
168. R. E. Miller, W. F. K. Wynne-Jones, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4886.
169. W. Liptay, N. Tamberg, *Ztschr. Elektrochem.*, **66**, 59 (1962).
170. R. Foster, R. K. Mackie, *Tetrahedron*, **16**, 119 (1961).
171. R. Foster, R. K. Mackie, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3843.
172. R. Foster, R. K. Mackie, *Tetrahedron*, **18**, 161 (1962).
173. R. Foster, T. J. Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1059 (1963).
174. H. Zolinger, *Angew. Chem.*, **75**, 799 (1963).
175. N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.*, **97**, 618 (1964).
176. R. Foster, T. J. Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 860 (1962).
177. R. Foster, T. J. Thomson, Там же, **59**, 1062 (1963).
178. W. Liptay, G. Briegleb, K. Schindler, *Ztschr. Electrochem.*, **66**, 311 (1962).
179. C. N. R. Rao, P. C. Dwivedi (неопубликованные данные).
180. H. Kainer, A. Überle, *Chem. Ber.*, **88**, 1147 (1955).
181. J. W. Estman, G. Engelsma, M. Galvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1339 (1962).
182. E. M. Kosower, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **3**, 81 (1965).
183. Z. Rappoport, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4498.
184. F. Gutman, L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, Wiley, N. Y., 1967.
185. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochell, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374 (1962).
186. G. Briegleb, W. Liptay, R. Fick, *Ztschr. Elektrochem.*, **66**, 859 (1962).
187. H. Kusakawa, S. Nishizaki, *Nippon Kagaku Zasshi*, **85**, 241 (1964); *C. A.*, **61**, 2937h (1964).
188. H. Kusakawa, S. Nishizaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 783 (1965).

189. K. Takemoto, H. Matsusaka, S. Nakayama, K. Suzuki, Y. Ooshika, Там же, **41**, 764 (1968).
190. S. N. Bhat, C. N. R. Rao, *Canad. J. Chem.*, **47**, 3899 (1969).
191. K. Tacemoto, S. Nakayama, K. Suzuki, Y. Ooshika, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1974 (1968).
192. R. Forster, R. K. Mackiet, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3796.
193. V. Gold, C. H. Rochester, Там же, 1692 (1964).
194. F. Gutmann, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1969 (1967).
195. R. Foster, P. Hanson, *Biochim. Acta*, **112**, 482 (1966).
196. W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijsink, E. L. Mackor, W. P. Weijland, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3049, 3055.
197. M. Das, S. Basu, *Spectrochim. acta*, **17**, 897 (1961).
198. G. E. Blomgren, J. Kommandeur, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1636 (1961).
199. I. C. Lewis, L. S. Singer, Там же, **43**, 2712 (1965).
200. H. Kuroda, T. Sakurai, H. Asamatu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1893 (1966).
201. В. А. Барашевский, В. Е. Холмогоров, Е. И. Котов, А. Н. Теренин, *ДАН*, **147**, 1108 (1962).
202. F. R. Dollish, W. Keithhall, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2127 (1965).
203. Ю. Д. Пименов, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин, *ДАН*, **1963**, 935 (1965).
204. B. D. Flockhart, I. R. Leith, R. C. Pink, *J. Catal.*, **9**, 45 (1967); *C. A.*, **68**, 6723 (1968).
205. H. Arai, Y. Saito, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 312 (1967)

Индийский технологический институт,
Канпур, Индия