

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1974 г.

ТОМ XLIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ.

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.122 : 543.422.6 : 547-386

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДАМИ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Э. Г. Полле

Рассмотрены применяемые в литературе методы определения констант равновесия (K) и коэффициентов погашения (ϵ) слабых органических электроно-донорно-акцепторных комплексов. Показано, что большинству методов, выведенных комбинацией законов Бугера — Ламберта — Бера и действующих масс и предполагающих использование избытка одного из компонентов, присущи те же недостатки, что и родоначальнику спектрофотометрических методов — методу Бенеши — Гильдебранда (несоответствие K и ϵ , появление отрицательных значений K , зависимость K от длины волны, зависимость K и ϵ от соотношения донора и акцептора и т. д.). Обсуждены критерии надежности Пирсона и Деранлея. Показана ограниченность предлагаемых критериев. Высказывается мнение, что абсолютные значения K и ϵ , полученные спектрофотометрически, представляют интерес только в сравнении комплексообразования рядов близких по структуре органических соединений, причем все измерения должны быть проведены в максимально идентичных условиях. В обзоре охвачены работы, опубликованные до середины 1973 г.

Библиография — 177 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1337
II. Спектрофотометрические методы определения констант устойчивости слабых органических комплексов	1338
III. Затруднения, возникающие при определении K и ϵ	1344
IV. Надежность представляемых в литературе величин K и ϵ	1351

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию устойчивости комплексных соединений в растворах посвящено значительное количество обобщающей литературы¹⁻⁶, которая посвящена, главным образом, изучению сильных неорганических и органо-неорганических комплексов. Слабым органическим электроно-донорно-акцепторным комплексам посвящено также немало работ⁷⁻¹⁷, однако основное внимание здесь уделено свойствам комплексов, но не расчетам констант устойчивости. Рассматриваемая группа комплексов

($K < 20 \text{ л/моль}$) характеризуется появлением специфического поглощения в электронном спектре. Даже очень слабые комплексы нередко показывают значительное отклонение оптической плотности от аддитивности в спектре смеси взаимодействующих молекул. Причины такого явления широко дискутируются — это может быть и полоса переноса заряда, и синглет-триплетное поглощение донора, и разрешение скрытых полос акцепторов и т. д.— и в настоящем обзоре они рассматриваться не будут. Однако само появление нового поглощения при взаимодействии привело к очень широкому распространению спектрофотометрических методов. В то же время в литературе не имеется ни одной работы, в которой была бы критически рассмотрена вся совокупность методов, применяемых для изучения слабых молекулярных комплексов. Такое рассмотрение тем более необходимо, что для большинства исследователей определение констант равновесия не является самоцелью; скажем, для органиков-синтетиков K служит для сравнения комплексообразующей способности вновь полученных веществ с ранее изученными и т. д. При этом берется широко используемый в литературе метод, чаще всего метод Бенеши — Гильдебранда¹⁸ (или его модификации), очень доступный и наглядный.

Настоящий обзор ставит своей целью показать ограниченность спектрофотометрических методов определения K и ϵ и необходимость большой осторожности при оценке полученных результатов.

II. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Спектрофотометрические методы исследований устойчивости органических комплексов известны давно, например,^{19, 20}, но широкое распространение эти методы начали получать в начале пятидесятых годов. Толчком послужили теоретические работы Малликена^{21—24}, частично основанные на экспериментальном материале Бенеши и Гильдебранда^{18, 25}.

Предпосылки для анализа комплексообразующих систем по методу Бенеши — Гильдебранда (Б—Г¹⁸) можно сформулировать так: а) в системе существует состояние равновесия; б) оптическая плотность раствора обусловлена молекулярным соединением; в) в растворе образуется только один комплекс; г) поглощение комплекса подчиняется закону Бугера — ЛамBERTA — Бера.

Для реакции



имеем

$$K = C_{AB_n} / C_A \cdot C_B^n \quad (2)$$

где А и В — компоненты; K — константа устойчивости; C_{AB_n} — концентрация комплекса в момент равновесия; $C_A = a - C_{AB_n}$; $C_B^n = (b - C_{AB_n})^n$, где a и b — исходные концентрации акцептора и донора; C_A и C_B — равновесные.

По закону Бугера — ЛамBERTA — Бера для комплекса можно написать:

$$D = C_{AB_n} \epsilon_{AB_n} l \quad (3)$$

где D — оптическая плотность раствора; ϵ_{AB_n} — молярный коэффициент поглощения комплекса; l — толщина поглощающего слоя.

Комбинируя уравнения (2) и (3), Б—Г пришли к выражению

$$al/D = (1/K \cdot \epsilon_{AB_n})(1/b^n) + 1/\epsilon_{AB_n} \quad (4)$$

График зависимости al/D от $1/b^n$ представляет собой прямую линию, где $1/\varepsilon_{AB_n}$ — угловой коэффициент, а $1/\varepsilon_{AB_n} \cdot K$ — начальная координата. При построении этой прямой возникают три случая: а) начальная координата положительна, т. е. ε_{AB_n} и K имеют положительные и отличные от нуля значения; б) начальная координата равна нулю, т. е. $\varepsilon_{AB_n} = \infty$, $K = 0$; в) начальная координата отрицательна, т. е. $\varepsilon_{AB_n} < 0$ и $K < 0$.

В качестве иллюстрации рассмотрим системы *m*-динитробензол (ДНБ) — *o*-бромалин и *m*-ДНБ — 2-метилнафталин²⁶ (рис. 1, 2). В обеих системах для различных концентраций донора получается разный ход прямых. Первая система (рис. 1) при избытке *o*-броманилина в 60—124 раза дает прямую вида а, 124—200 раз — б. Вторая система (рис. 2): избыток 2-метилнафталина 40—120 раз — прямая вида а, избыток 120—320 — вид б.

Метод Б—Г является самым распространенным до настоящего времени^{25, 27}, причем авторы не всегда критически относятся к полученным результатам.

Для расчета K и ε_{AB} более аккуратным является уравнение Кетелара и сотр.⁵⁸, отличающееся от выражения Б—Г учетом поглощения акцептора:

$$1/(\varepsilon_a - \varepsilon_A) = 1/K \cdot b \cdot (\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A) + 1/(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A) \quad (5)$$

где $\varepsilon_a = D/la$. График зависимости $1/(\varepsilon_a - \varepsilon_A)$ против $1/b$ дает прямую линию и позволяет определять K и ε_{AB} ⁵⁹⁻⁶².

Ландауэр и Мак-Коннелл⁶³ дали выражение для оценки K_1 и K_2 комплексов 1 : 1 и 1 : 2, одновременно присутствующих в растворе^{51, 60, 64-73}. Вводится формальный коэффициент погашения: $\varepsilon = D/al$, где D — полная оптическая плотность раствора. Если $l=1$, то

$$D = a\varepsilon = \varepsilon_A \cdot C_A + \varepsilon_{AB} \cdot C_{AB} + \varepsilon_{AB_2} \cdot C_{AB_2} \quad (6)$$

так как

$$a = C_A + C_{AB} + C_{AB_2}$$

или

$$a = C_A (1 + K_1 b + K_2 b^2) \quad (7)$$

Обозначив $Q = b/(\varepsilon - \varepsilon_A)$ (8) и, используя соотношения (6—7), получаем

$$Q = \frac{1 + K_1 b + K_2 b^2}{(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A) K_1 + (\varepsilon_{AB_2} - \varepsilon_A) K_2 b} \quad (9)$$

Предполагается, что $C_{AB} \gg C_{AB_2}$, поэтому в первом приближении можно пренебречь членом, содержащим K_2 , т. е.

$$Q = (1 + K_1 b)/(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A) K_1 \quad (10)$$

Q линейно зависит от b , из графика зависимости получают значения K_1 и ε_{AB} . Зная их, можно оценить K_2 и ε_{AB_2} :

$$(1 + K_1 b)/Q = (\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A) K_1 + (\varepsilon_{AB_2} - \varepsilon_A) K_2 b$$

Формула (10) после подстановки Q из (8) и небольшого преобразования примет вид:

$$al/(D - \varepsilon_A l) = 1/(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A) K_1 b + 1/(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A) \quad (11)$$

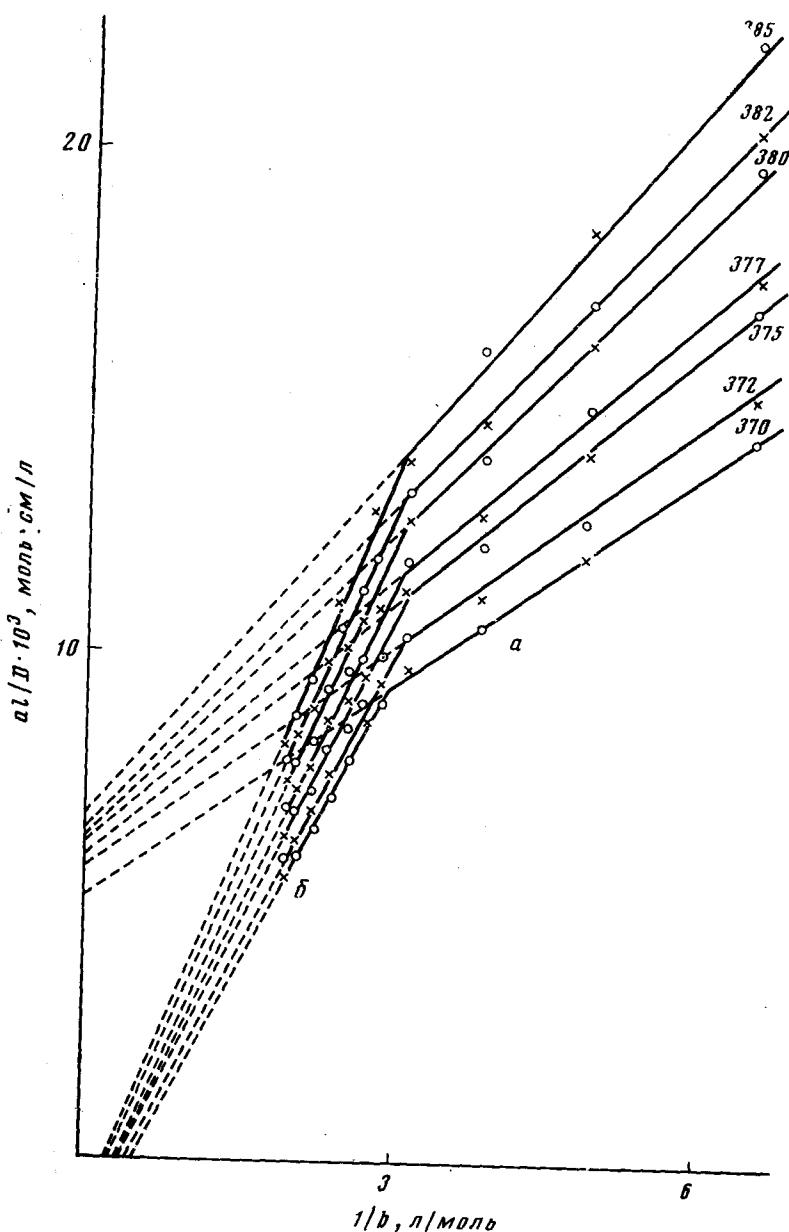


Рис. 1. Применение метода Б—Г к системе *m*-ДНБ — *o*-броманилин²⁶. Растворитель метанол. Длины волнны даны в нм

При $\varepsilon_A = 0$ соотношение (11) превратится в (4), т. е. если акцептор не поглощает, то данный метод сводится к методу Б—Г и отличается от последнего другой группировкой параметров.

Фостер с сотр.⁷⁴⁻⁷⁶, используя соотношения (1), (2), (3), пришли к выражению:

$$D/b^n = K \alpha \varepsilon_{ABn} - KD \quad (12)$$

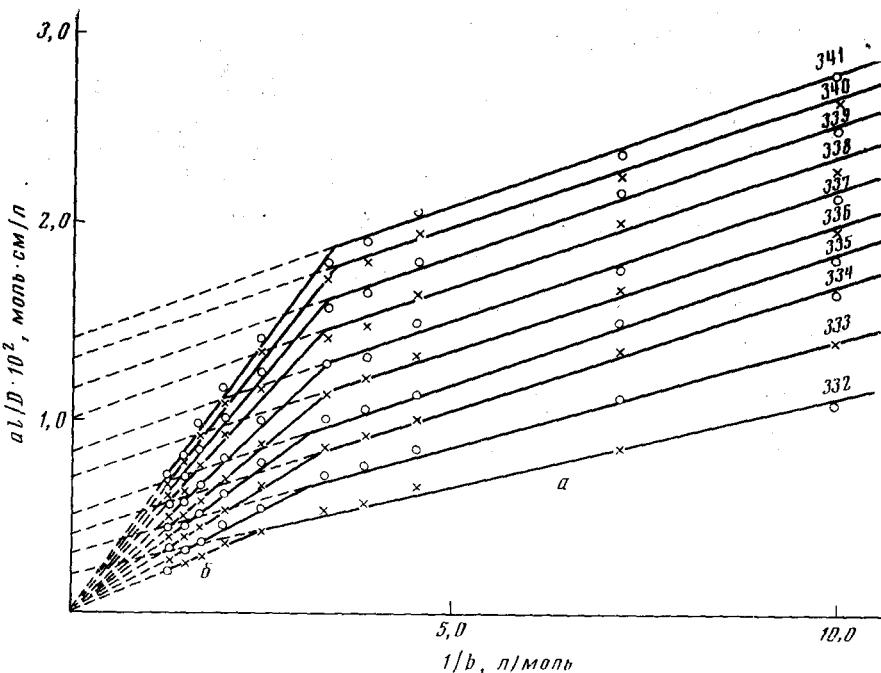


Рис. 2. Применение метода Б—Г в системе *m*-ДНБ — 2-метилнафталин²⁶. Растворитель — циклогексан. Длины волн даны в нм

В случае прямолинейной зависимости D/b^n против D можно найти K и ϵ_{AB_n} . При использовании метода возникают три случая:^{55, 60-69, 72, 77-85} а) угловой коэффициент отрицательный, т. е. K и ϵ_{AB_n} — величины положительные и отличные от нуля; б) угловой коэффициент равен нулю, т. е. $K = 0$, $\epsilon_{AB_n} = \infty$; в) угловой коэффициент положительный, т. е. $K < 0$ и $\epsilon_{AB_n} < 0$.

Скотт⁸⁶ модифицировал метод Б—Г, предлагая откладывать $x_B \cdot a/D$ против x_B , где x_B — мольная доля донора. Это позволяет исследовать начальный наклон при очень низких концентрациях, так как он экстраполируется через область уменьшения концентраций к интерцепту^{55, 87}.

Роуз и Дрэго^{88, 89} на примере систем основание Льюиса — молекулярный иод продемонстрировали использование следующего соотношения

$$K^{-1} = (D - D_A)/(\epsilon_{AB} - \epsilon_A) - a - b + ab(\epsilon_{AB} - \epsilon_A)/(D - D_A) \quad (13)$$

Выражение (13) справедливо при толщине слоя 1 см. Наличие двух неизвестных предполагает вести расчет K и ϵ_{AB} для двух растворов с различными соотношениями a и b . Если экспериментальные условия таковы, что отношение $(D - D_A)/(\epsilon_{AB} - \epsilon_A) - a$ пренебрежимо мало по сравнению с отношением $ab(\epsilon_{AB} - \epsilon_A)/(D - D_A) - b$, то уравнение (13) принимает форму (5). Когда при выбранной длине волны полосы не перекрываются, D_A и ϵ_A равны нулю и соотношение (13) превращается в

$$K^{-1} = D/\epsilon_{AB} - a - b + ab \cdot \epsilon_{AB}/D \quad (14)$$

Если выражение $D/\epsilon_{AB} - a$ является пренебрежимо малым, уравнение (14) легко преобразуется в (4), т. е. уравнения Б—Г и Кетелара являются частными случаями соотношения (13), широко используемого в практике^{54, 90-94}.

Кортюм и Вебер⁹⁵ вводят для расчета устойчивости модуль экстинкции: $m = \epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B + \epsilon_{AB} \cdot C_{AB}$. Для реакции (1) имеем:

$$(m - \epsilon_A a - \epsilon_B b)/a - b = (\epsilon_{AB} - \epsilon_A - \epsilon_B)[K_1 - K_1^2(a + b)] \quad (15)$$

Уравнение (15) предлагается использовать в случае комплекса 1 : 1. Для определения параметров одновременно присутствующих комплексов 1 : 1 и 1 : 2 авторы предлагают следующее соотношение

$$\begin{aligned} m/ab &= \epsilon_{AB} \cdot K_1 [1 - K_1(a + b) + K_1^2 ab - 2K_1 K_2 ab - K_1 K_2 b^2] + \\ &\quad + \epsilon_{AB_2} \cdot K_1 K_2 [b - 2K_1 ab - K_2 b] \end{aligned}$$

В работе⁹⁶ рассматриваемым методом исследовано 20 систем. Полученные данные мало отличаются от рассчитанных по^{18, 63, 74}.

Липтэй⁹⁷ первым предложил метод, требующий компьютерной обработки, и применимый при любых концентрационных соотношениях компонентов⁹⁸.

Модификации метода Б—Г предложили Лэнг⁹⁹ и Чандра^{100—102}, Силенто и Саниото¹⁰³ использовали метод, основанный на разбавлении. Рабочее уравнение:

$$V^n = K \epsilon_{AB} \cdot l \cdot m_A m_B^n / VD - K m_B^n$$

где V — объем раствора; D — оптическая плотность раствора; m_A и m_B — число молей А и В. График V^n против $1/VD$ должен дать прямую линию. Интерцепт будет равен $-K m_B^n$, градиент $K \epsilon_{AB} \cdot l \cdot m_A \cdot m_B^n$. Данные для разных длин волн должны дать одинаковый интерцепт и разный наклон.

Лаврушкин с сотр.¹⁰⁴ представили два уравнения, позволяющие графически определять K и ϵ_{AB} при $b \gg a$:

$$\begin{aligned} a/(D - D_A) &= 1/(\epsilon_{AB} - \epsilon_A) + 1/Kab(\epsilon_{AB} - \epsilon_A) \\ (D - D_A)/a &= \epsilon_{AB} - \epsilon_A - (D - D_A)/Kab \end{aligned}$$

Дьюар и Томсон¹⁰⁵ предложили к использованию с применением ЭВМ систему из четырех уравнений, позволяющих найти K , ϵ_{AB} , C_{AB} ($l = 1 \text{ см}$):

$$C_{AB} = \{Ka + Kb + 1 - \sqrt{[K(a - b) + 2Ka + 2Kb + 1]}\}/2K \quad (16)$$

$$D_{AB} = \epsilon_{AB} \cdot C_{AB} = D - \epsilon_A(a - C_{AB}) - \epsilon_B(b - C_{AB}) \dots \quad (17)$$

$$ab/D_{AB} = 1/K \cdot \epsilon_{AB} + (a + b - C_{AB})/\epsilon_{AB} \dots \quad (18)$$

$$ab/D_{AB}(a + b - C_{AB}) = 1/K \cdot \epsilon_{AB}(a + b - C_{AB}) + 1/\epsilon_{AB} \dots \quad (19)$$

Метод решения следующий: с произвольным значением K решают уравнение (16) относительно C_{AB} ; из (17) вычисляют D_{AB} ; из (18) находят $1/\epsilon_{AB}$ и из уравнения (19) — $1/K\epsilon_{AB}$. Из этих значений получают новое значение K .

Комплексообразование не всегда сопровождается увеличением оптической плотности в спектре смеси взаимодействующих компонентов, нередко наблюдается обратный процесс, т. е. поглощение реакционной смеси меньше аддитивного. Гольцев с сотр.¹⁰⁶ модифицировал метод⁷⁴. K можно получить откладывая $(D_A - D)/b^n$ против $D_A - D$. Угловой коэффициент этой зависимости численно равен K .

Хэммонд^{107, 108} упростил метод¹⁰³, введя в уравнение коэффициент разбавления n . Автор получил соотношение:

$$1/nD = n/Kab\epsilon_{AB} + 1/\epsilon_{AB} \cdot a + 1/\epsilon_{AB} \cdot b \quad (20)$$

Отсюда рабочее уравнение:

$$d \lg D / d \lg n = - \{ 1 + 1 / [1 + (Ka + Kb) / n] \} \quad (21)$$

Выражения (20—21) имеют силу при условии $a \gg b$ или $b \gg a$, что позволяет пренебречь $1/\epsilon_{AB} \cdot b$ или $1/\epsilon_{AB} \cdot a$, соответственно, или $a=b$.

В работе ¹⁰⁹ представлен метод, практически не отличающийся от метода Нагакура ^{110, 111}. Здесь

$$K = [a(D_0 - D_1) + a^1(D - D_0)] / a \cdot a^1(D_1 - D) \quad (22)$$

где D_0 , D , D_1 — оптические плотности растворов с концентрациями молекул А: нуль, a , a^1 , соответственно. Соотношение (22) можно использовать при $C_{AB} \ll a$ и при D_A , пренебрежимо малой при длинах волн, используемых для определения константы устойчивости.

Гольдштейн и Гурьянова ¹¹² развили метод, названный «методом исключения одного из неизвестных» и приемлемый для расчета K из спектральных (УФ-, ИК-, КР-, ЯМР-) данных, диэлектрических, калориметрических и т. д. комплексов любой стехиометрии. Метод подробно разобран ¹¹³ и поэтому здесь не приводится. Отметим только общую процедуру. Из общего уравнения с двумя неизвестными ϵ и K исключается одно неизвестное. Это достигается логарифмированием общего уравнения для K и последующим дифференцированием полученного выражения. При этом получается квадратное уравнение с одним неизвестным. Метод применим при машинной обработке и дает хорошие результаты при использовании не менее 10 экспериментальных точек.

В работе ¹¹⁴ на примере комплекса диоксан (А) — анилин (В) в гексане показано использование следующих соотношений

$$a / (\bar{\epsilon} - \epsilon_0) = [1 / (\epsilon_1 - \epsilon_0)] 1 / K + a / (\epsilon_1 - \epsilon_0) + b (\epsilon_1 - \epsilon_0) + b (\bar{\epsilon} - \epsilon_0) / (\epsilon_1 - \epsilon_0)^2 \quad (23)$$

где ϵ_0 , ϵ_1 — молярные коэффициенты поглощения анилина в гексане и диоксане, соответственно; $\bar{\epsilon} = D/b$ — формальный коэффициент погашения анилина в смеси диоксан — гексан.

При $a \gg b$ (23) принимает форму

$$a / (\bar{\epsilon} - \epsilon_0) = [1 / (\epsilon_1 - \epsilon_0)] 1 / K + a / (\epsilon_1 - \epsilon_0)$$

откуда

$$K = (\bar{\epsilon} - \epsilon_0) / a(\epsilon_1 - \bar{\epsilon})$$

Уравнение, описывающее линию гиперболического типа и пригодное для комплексов состава 1 : 1, представлено в работах ^{26, 115}:

$$y^2 + Kxy - y [Ka(\epsilon_{AB} - \epsilon_A - \epsilon_B^*) + \epsilon_B^*] - x\epsilon_B^* K = 0 \quad (24)$$

где $x=D$, $y=D/b$, ϵ_B^* — коэффициент погашения донора в растворе акцептора.

График D/b против D должен дать гиперболу, либо одну из ее ветвей [ср. с уравнением (12)].

$$K = - \operatorname{tg} 2\alpha$$

где α — угол поворота осей координат относительно оси гиперболы. Рис. 3 иллюстрирует использование метода для системы, которую невозможно было обработать методами Б—Г ¹⁸, Фостера и др. ⁷⁴ (рис. 1), $K_1=0,69 \text{ л/моль}$.

Использование предложенного уравнения (24) может быть достаточно эффективным только при машинной обработке способом наименьших

квадратов, так как ручное графическое построение дает относительную ошибку порядка 20—30%.

Кампар и Нейланд¹¹⁶, используя метод дифференциальной спектрофотометрии, предложили соотношение

$$cl/\Delta D = 1/\varepsilon_{AB} + [(1 - KC_{AB})/2K \cdot \varepsilon_{AB}] \cdot 1/c \quad (25)$$

где $c = a = b$, $\Delta D = \varepsilon_{AB} \cdot C_{AB} \cdot 2l$ — разница в оптической плотности исследуемой и отсчетной систем.

Так как в большинстве случаев $K \cdot C_{AB} \ll 1$, то принимается $K \cdot C_{AB} = 0$, и уравнение (25) выражает линейную корреляцию между функцией $cl/\Delta D$ и аргументом $1/c$. Для случая несоблюдения линейности авторы предлагают выражение, позволяющее более точно определить K и ε_{AB} :

$$cl/\Delta D = 1/2\varepsilon_{AB} + [(1 + \sqrt{4Kc + 1})/4K \cdot \varepsilon_{AB}]1/c$$

Метод можно применять с целью определения K и ε_{AB} в тех случаях, когда оба компонента и комплекс поглощают в одной области. Авторы

предлагают свой метод для комплексов типа ион — ион, однако метод можно применить и для изучения комплексов других типов и, несомненно, ему присущи некоторые недостатки метода Б—Г.

Кроме рассматриваемых, в литературе приводится немало выражений для определения K и ε , в основном, отличающихся от представленных внешней формой либо другой группировкой исходных параметров^{65, 98, 117—133}.

Таким образом, все используемые выражения для расчета K и ε выведены комбинацией законов действующих масс и Бугера — Ламберта — Бера, большинство предполагает ис-

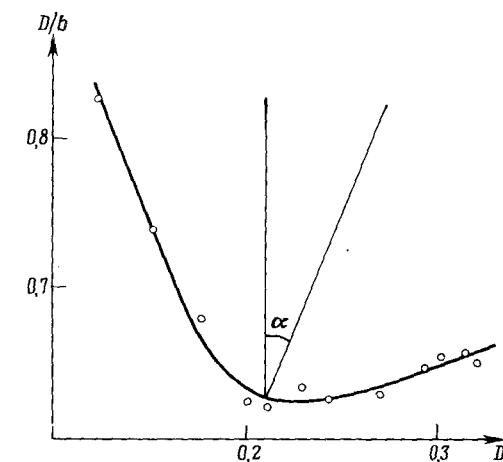


Рис. 3. Система *m*-ДНБ — о-броманилини²⁶. Растворитель — метанол, $\lambda = 380$ нм, $l = 1$ см

пользование подавляющего избытка одного из компонентов. Поэтому основные недостатки метода Б—Г присущи всем спектрофотометрическим методам определения K и ε слабых молекулярных комплексов^{134—135}.

III. ЗАТРУДНЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ K И ε

Главная трудность — несоответствие величин K и ε слабых молекулярных комплексов, т. е. экспериментально определяются низкие значения K и очень большие значения ε . Первыми сделали попытку внести ясность Орджил и Маллиген¹³⁶. Они предложили концепцию контактного переноса заряда, по которой возможно существование комплексов с нулевой устойчивостью и заметной поглощающей способностью, т. е. поглощение комплекса возникает при случайных столкновениях. Иллюстрацией к своей концепции авторы использовали комплексы молекулярного иода с насыщенными и ароматическими углеводородами, обработанные методом Б—Г. Незначительная кривизна, полученная на диаграмме $\ln K$ против $1/T$, была использована Орджилом и Маллигеном как доказательство очевидности присутствия нескольких геометрических

изомеров. Показано, что система иод — *n*-гептан образует только контактные пары, поэтому линии Б—Г пересекают ординату в нулевой точке. Соотношение (4) с учетом «контакта» примет вид:

$$al/D = 1/K\epsilon_{eff} + 1/\epsilon_{eff}$$

где $\epsilon_{eff} = \epsilon_{AB} + \alpha \cdot C_{AB}/K$, где α — коэффициент, характеризующий число молекул В вблизи молекул А.

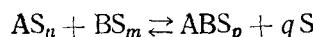
Прю¹³⁷ вывел уравнение для константы устойчивости контактных 1:1 КПЗ между донорными и акцепторными молекулами: $K = 4\pi r^2 \Delta r N$, где r и $r + \Delta r$ — расстояния между центрами молекул, на которых присутствие комплексов проявляется в спектрах переноса заряда. При $r = 5 \text{ \AA}$ и $\Delta r = 0,94 \text{ \AA}$, $K \approx 0,2 \text{ л/моль}$. Показано, что значения K меньше этого, оцененные из спектров переноса заряда, не служат доказательством каких-либо сил притяжения между донорной и акцепторной молекулами в основном состоянии, кроме обычных дисперсионных сил. Следует отметить, что оценка величин r и $r + \Delta r$ в реальных системах представляет весьма непростую задачу.

Марелл¹³⁸, рассматривая несоответствие K и ϵ , предположил, что в серии родственных комплексов относительное поведение интенсивности полосы переноса заряда и устойчивости комплекса зависит от различия в энергии между наиболее устойчивой конфигурацией и конфигурацией, дающей наибольший вклад в интенсивность.

Ряд исследователей видят причину несоответствия K и ϵ во влиянии растворителя^{86, 124, 139–148}.

Авторы работы¹⁴², анализируя концепцию контактного переноса заряда, делают вывод о ее неудовлетворительности по двум причинам: а) малое термодинамическое оправдание для предположения двух видов комплексов, один из которых подчиняется закону действующих масс, другой не подчиняется; б) в теории не отводится места для роли растворителя, хотя в случае слабых комплексов донор конкурирует с растворителем за место вокруг акцептора.

Если принимать во внимание конкуренцию между комплексообразованием и сольватацией, не нужно вводить два вида комплексов и поведение слабых комплексов может быть объяснено той же теорией, что и сильных^{142–144}:



где $q = n + m - p$, т. е. донор, акцептор и комплекс окружены сольватной оболочкой

$$K = C_{AB}x_S q / C_{AS_n} C_{BS_m}$$

где x_S — мольная доля свободного растворителя, определенная из общего числа молей А, В и S (связанных и несвязанных).

K определяется тем же путем, что и по методу Б—Г:

$$al/D = (x_S q / K \cdot \epsilon_{AB}) (1/b) + 1/\epsilon_{AB}$$

Авторы делают вывод, что анализ по Б—Г недооценивает K на величину $q(m+1)/G_0$ (G_0 — общая концентрация растворителя при $b=0$) и переоценивает ϵ_{AB} на величину K/K_{B-G} . Для прочных комплексов $K \gg q(m+1)/G_0$ метод Б—Г дает хорошие результаты.

Предложенный метод не может найти широкого применения, поскольку далеко не так просто сказать, со сколькими молекулами растворителя объединены донор и акцептор.

Полуэмпирические методы оценки влияния растворителей предложены в работах^{124, 145}. Хантер с сотр.¹⁴⁶, рассматривая 4-компонентные

системы на примере комплексов средней силы, типа хлоранил—гексаметилбензол (ГМБ)—*n*-гептан CCl_4 , показали метод, позволяющий отделить влияние растворителя. Основное уравнение:

$$1/\varepsilon_A = 1/Y \cdot \varepsilon_{AB} + 1/K_{AB} \cdot Y \cdot \varepsilon_{AB} \cdot X \cdot b \quad (26)$$

Соотношение (26) отличается от (4) только присутствием членов X , Y , где ε_A — формальный коэффициент погашения акцептора, вычисленный делением общей оптической плотности раствора на a и b .

$$X = 1 - (C_2 + C_3 + \dots) b, \quad Y = 1 - (C'_2 + C'_3 + \dots) / a$$

где C_2, C_3 и т. д.— концентрация комплексов растворителя с донором; C'_2, C'_3 — концентрация комплексов растворителя с акцептором. В метод закладывается та же предпосылка, что и в метод Б—Г, т. е. $C_{AB} \ll b$. X и Y выражаются через концентрации четырех компонентов, присутствующих в системе:

$$X = (1 + T)^{-1}, \quad Y = [1 + S/(1 + K_{AB} \cdot b \cdot X)]^{-1}$$

где

$$T = \sum_{n=2}^N K_n(x) x_l^{n-1}, \quad S = \sum_{m=2}^M K_m(x) x_h^{m-1}$$

в которых K_m — K комплекса хлоранил—(*n*-гептан)_{*m*-1}; K_n — K комплекса ГМБ—(CCl_4)_{*n*-1}; x_h и x_l — мольные доли *n*-гептана и CCl_4 , соответственно.

При экспериментальном подтверждении метода меняется соотношение концентраций *n*-гептана— CCl_4 и во всех случаях K и ε остаются постоянными. Тот факт, что полученные значения K значительно выше, чем для комплексов в чистом CCl_4 ¹⁴⁹ (хотя комплекс ГМБ— CCl_4 очень слаб) свидетельствует о влиянии CCl_4 на процесс комплексообразования.

В работе¹⁴⁶ показано, что даже для очень сильных комплексов взаимодействие компонентов с растворителем сравнимо с собственно комплексообразованием. Авторы полагают, что образование конкурирующих комплексов с растворителем — наиболее правдоподобное объяснение несоответствия K и ε .

Затрудняет применение метода¹⁴² одновременное использование разных концентрационных шкал (*л/моль* при определении K_{AB} и обратная мольная доля при нахождении K_{AS} , K_{BS}).

Скотт¹⁴⁷ рассматривает определение констант устойчивости слабых комплексов с точки зрения квазихимического расчета для ячеек с молекулами донора, акцептора и инертного растворителя. Используя теорию Гугенхейма¹⁵⁰, автор показывает, что константы устойчивости, вычисленные методами типа Б—Г, являются мнимыми. Недостатком предложенного метода является то, что он исходит из концепции контактного переноса заряда. Более того, автор рассуждает о возможности существования контактных комплексов с $\varepsilon=0$ и $K>0$.

В работе¹⁴⁸ для предсказания влияния растворителей на равновесие использована неполярная аналоговая модель (НАМ), состоящая в использовании неполярного аналога полярного растворенного вещества при вычислении свойств растворов. Выбранная молекула НАМ должна иметь такой же молекулярный объем и такую же энергию взаимодействия с окружающим растворителем, как и полярное растворенное вещество. Показано, что НАМ может применяться в широком интервале условий.

Кунц и сотр.³⁶ видят несоответствие K и ϵ в неправильном выборе концентрационной шкалы. Рассматривается реакция (1) в присутствии инертного растворителя S , т. е. принимается, что конкуренция между донором и растворителем отсутствует. Как результат приводятся соотношения, связывающие разные концентрационные шкалы

$$(K_x)_{B-G} = K_c/v_S + (v_B - v_S)/v_S; \quad (\epsilon_x)_{B-G} = K_c \epsilon_{AB}/(v_B - v_S + K_c);$$

$$(K_m)_{B-G} = \rho_S (K_c + v_B); \quad (\epsilon_m)_{B-G} = \epsilon_{AB} \cdot K_c/(K_c + v_B)$$

где x — указывает выражение концентрации через мольные доли; m — через моляльность; c — через молярность; ρ — плотность; v — мольный объем. Делается вывод, что разумные K_c , v_B и v_S могут давать нулевые или отрицательные значения K_x при использовании метода Б—Г. Однако из хода прямой Б—Г нельзя сделать вывод о предпочтительности той или иной шкалы концентраций, необходимо экспериментальное исследование при помощи двух инертных растворителей. Для комплексов типа ароматический амин — ароматическое нитросоединение предпочтительным является выражение концентрации через молярность.

В статье¹⁴³ даются общие уравнения для взаимодействия с растворителями, связывающие различные концентрационные шкалы.

К проблеме несоответствия K и ϵ можно подойти и по другому. Если исходить из теории сольватации, должно наблюдаться постоянство произведений $K \cdot \epsilon$, полученных методом Б—Г или ему подобными, при широкой вариации концентраций донора и акцептора. Это и было обнаружено при исследовании системы N,N-диметиламилил — симм-тринитробензол (ТНБ) в хлороформе. K изменялась в пределах 0,62—1,18 л/моль, а ϵ с 1800 до 954. Росс и Лэйбс¹⁵¹ объяснили этот результат как существование в системе комплексов 1:2 и 2:1. Фостер с сотр.^{152, 153} предположили, что наблюдаемый коэффициент погашения есть некоторая функция концентрации компонента, находящегося в избытке, обычно донора: $\epsilon = \epsilon_0(1 + \alpha \cdot b)$, где ϵ_0 — коэффициент погашения при бесконечном разбавлении. При использовании этого выражения обнаружено, что заметные вариации в K_{B-G} и ϵ_{B-G} могут быть получены для маленьких значений α ; ϵ переоценивается, а K недооценивается. В то же время произведение $K \cdot \epsilon$ не изменяется. В настоящее время для определения термодинамических параметров нередко рекомендуется использовать не K , а $K \cdot \epsilon$ ^{12, 154}.

Любопытное явление отмечает ряд авторов^{29, 32, 34, 53, 66—69, 105, 121, 144, 155—163} — зависимость K от длины волны. Этому дается разная интерпретация. Так, Джонсон и Боуэн³² (рис. 4) считают, что эта зависимость не может быть объяснена присутствием изомерных 1:1 КПЗ и (или) контактным поглощением. Авторы постулируют существование стабильных КПЗ по крайней мере двух различных стехиометрических составов.

Исследование комплексов ароматических нитросоединений с алкилbenзолами в CCl_4 ¹⁵⁶ показало во всех системах зависимость K от длины волны. Скажем, в комплексе *p*-ДНБ — ТМБ при изменении λ от 325 к 390 нм, K уменьшается с 2,24 до 0,62 л/моль. Журинский и Майне¹⁵⁶ полагают, что полученные результаты не могут быть объяснены

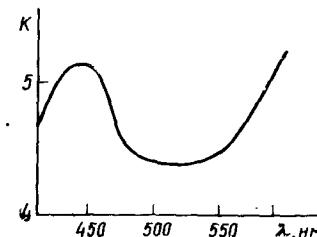


Рис. 4. Вариации K с изменением длины волны³². Система тетрацианэтilen — нафталин. Растворитель — CCl_4 , температура 25°

существованием каких-либо изомерных 1:1 комплексов или комплексов более высокого порядка.

Картер¹⁴⁴ расписал метод Б—Г для случая одновременного присутствия комплексов 1:1 и 1:2.

$$al/D = (1/K_1 \cdot \varepsilon_1)(1/b) + (K_1 - \varepsilon_2 K_2 / \varepsilon_1) / K_1 \varepsilon_1$$

Если работать при условии $b \gg a$, то наблюдаемое значение K будет равно $K_1 - (\varepsilon_2 / \varepsilon_1) \cdot K_2$, наклон будет давать $K_1 \cdot \varepsilon_1$, что и наблюдалось при предположении существования комплексов 1:2. Отсюда делается вывод, что присутствие комплексов 1:2 должно вести к зависимости K от λ .

В статье¹⁶⁰ анализируются экспериментальные результаты и выводы³² и показывается, что зависимость K от λ не надо объяснять присутствием каких-либо изомерных комплексов, но что это просто результат алгебраического сложения оптических плотностей донора, акцептора и комплекса.

Наглядный пример зависимости получаемой величины K от λ и от соотношения концентраций донора и акцептора представлен в табл. 1. Использован метод¹⁰⁵, описанный выше.

ТАБЛИЦА 1

$\lambda, \text{ нм}$	$[ТЦНЭ] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ $[ГМБ] = 1,2-4,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$	$[ТЦНЭ] = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ $[ГМБЭ] = 0,222-0,33 \text{ моль/л}$	$\lambda, \text{ нм}$	$[ТЦНЭ] = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ $[ГМБ] = 1,2-4,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$	$[ТЦНЭ] = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ $[ГМБЭ] = 0,222-0,33 \text{ моль/л}$
450	47,4	19,1	560	26,6	19,1
460	46,9	19,4	570	28,8	19,2
470	39,3	20,1	580	27,6	19,1
480	39,0	20,2	590	26,1	19,2
490	36,7	20,4	600	27,2	19,6
500	33,3	20,1	610	28,4	20,1
510	32,0	20,3	620	24,7	21,1
520	27,7	20,2	630	27,5	22,2
530	31,6	19,7	640	25,5	26,5
540	30,7	19,6	650	23,2	28,6
550	29,7	19,3			

Любопытно, что значения K , полученные из более концентрированных растворов мало изменяются с длиной волны, и направление изменения противоположно наблюдаемому для низких концентраций. Если зависимость K от λ вызвана появлением комплексов высшей стехиометрии^{32, 144}, то должна наблюдаться обратная картина, т. е. при более высоких концентрациях изменения должны быть большими, так как выше вероятность образования комплексов более высоких порядков.

Зависимость K и ε от соотношения концентраций донора и акцептора наблюдалась и дискутировалась неоднократно^{13, 52, 56, 105, 164}. Инои и Като⁵³, используя метод Б—Г, для системы N,N-диметил—анилин — нитробензол в циклогексане представили два ряда K . При использовании концентрации донора меньше 0,3 M $K_{\text{ср.}} = 0,22 \text{ л/моль}$; при концентрации донора $> 0,3 \text{ M}$ $K_{\text{ср.}} = 0,083 \text{ л/моль}$. Концентрация нитробензола $1,62 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Вообще говоря, прямые Б—Г имеют здесь ход, аналогичный представленным на рис. 1—2, с той лишь разницей, что интерцепт положителен для обоих концентрационных интервалов донора.

Все три типа интерцепта (> 0 , $= 0$, < 0) при использовании метода Б—Г показали для реальных систем Дэвис и Фармер³⁴. Отрицательный

интерцепт метода Б—Г (4) соответствует положительному наклону метода Фостера (12). Будем называть этот наклон аномальным, так как он дает значения K и ϵ , лишенные физического смысла.

Первая попытка объяснения аномальности предпринята Фофоновой¹⁶⁵ при объяснении результатов работы¹⁷. В случае, когда синглет-синглетная полоса акцептора, сдвинувшаяся в сторону под влиянием межмолекулярного взаимодействия, накладывается на синглет-триплетную полосу донора, то может наблюдаться следующее. Если в исследуемой области спектра интенсивности обеих полос одного порядка (синглет-триплетная полоса лежит на крыле синглетной), то с увеличением концентрации одного из компонентов интенсивности обеих полос увеличиваются одновременно. При этом экспериментальные прямые методов Б—Г, Фостера и др. будут иметь аномальный наклон и характеристики комплекса определить невозможно.

Можно рассмотреть причину аномальностей и с другой позиции. Посмотрим возникающие при исследовании спектров поглощения комплексообразующих систем наиболее распространенные случаи (речь идет о системах, имеющих положительное отклонение оптической плотности от аддитивности).

1. Комплекс АВ поглощает в области, где А и В абсолютно прозрачны. В кювете сравнения — растворитель, $b \gg a$, K рассчитывается по уравнениям (4) или (12). При любых численных значениях ϵ_{AB} прямые должны давать нормальный наклон.

2. В области поглощения комплекса поглощает А, в кювете сравнения стоит раствор А концентрации a , $b \gg a$. Анализ спектрофотометрических данных проводят по формулам (5) и (27):

$$D/b^n = -KD + Kab(\epsilon_{AB} - \epsilon_A) \quad (27)$$

Поскольку $\epsilon_{AB} > \epsilon_A$ (положительное отклонение от аддитивности), то прямые линии, описываемые уравнениями (5, 27) всегда будут иметь нормальный наклон, независимо от величины ϵ_A . Таким образом, собственное поглощение компонента А не меняет хода прямой, но сказывается на величине K . Расчет без учета ϵ_A дает заниженные значения ϵ_{AB} на величину, численно равную ϵ_A .

3. Отклонение от аддитивности смеси компонентов наблюдается только в области, где поглощают А и В. Исходя из закона Бугера — ЛамBERTA — Бера, оптическая плотность такого раствора (комплекс 1 : 1) записывается:

$$D = l[(a - C_{AB})\epsilon_A + (b - C_{AB})\epsilon_B + C_{AB} \cdot \epsilon_{AB} - a\epsilon_A] \quad (28)$$

где ϵ_B^* — коэффициент погашения донора в растворе акцептора (не путать с ϵ_B — коэффициентом погашения донора в чистом растворителе).

Из (28) получаем выражение для концентрации комплекса

$$C_{AB} = (D - b\epsilon_B^*)/l(\epsilon_{AB} - \epsilon_A - \epsilon_B^*) \quad (29)$$

Далее

$$(D - b\epsilon_B^*)/l(\epsilon_{AB} - \epsilon_A - \epsilon_B^*) = Kab/(1 + Kb) \quad (30)$$

где правая часть уравнения — выражение, полученное из закона действующих масс при условии $b \gg a$. Замена выражения $(b - c)$ на b не вызывает особой ошибки.

При $l=1$ выражение (30) можно переписать следующим образом:

$$D - \epsilon_B^*b + KbD - Kb^2\epsilon_B^* = Kab(\epsilon_{AB} - \epsilon_A - \epsilon_B^*) \quad (31)$$

После элементарных преобразований получаем из (31)

$$D/b + KD = Ka(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B^*) + \varepsilon_B^* + Kb\varepsilon_B^* \quad (32)$$

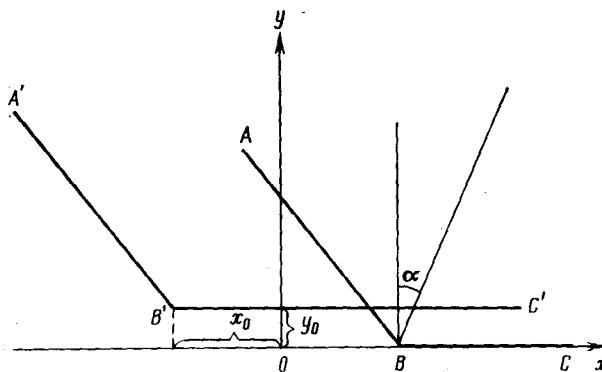


Рис. 5. Предельные случаи уравнения гиперболы²⁶

При введении обозначений $D/b = y$, $D = x$, $b = x/y$ соотношение (32) можно переписать в виде основного уравнения (24). Если $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A + \varepsilon_B^*$, гипербола (24) распадается на две прямых

$$\begin{cases} y_1 = \varepsilon_B^* \\ y_2 = -Kx \end{cases} \quad (33)$$

Координаты центра гиперболы соответственно равны

$$\begin{cases} y = \varepsilon_B^* \\ x = -\varepsilon_B^*/K \end{cases} \quad (34)$$

Уравнение (24) при $\varepsilon_B^* = 0$ приобретает вид:

$$y^2 + Kxy - yKa(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A) = 0 \quad (35)$$

Соотношение (35) описывает вырожденную гиперболу, распадающуюся на две пересекающиеся прямые:

$$\begin{cases} y_1 = 0 \\ y_2 = -Kx + Ka(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A) \end{cases} \quad (36)$$

На рис. 5 изображены два предельных случая уравнения (24): $\varepsilon_B^* = 0$ и $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_A + \varepsilon_B^*$. Линия $A'B'C'$ соответствует двум пересекающимся асимптотам (33), отрезок $y_0 = \varepsilon_B^*$, отрезок $x_0 = -\varepsilon_B^*/K$. Линия ABC описывает две пересекающиеся прямые (36), причем AB является прямой метода Фостера (12). Прямая BC при $\varepsilon_B^* = 0$ совпадает с осью абсцисс, при $\varepsilon_B^* > 0$ — расположена выше оси и ответственна за появление на графиках аномальных наклонов.

Таким образом, на наклон прямых влияет отношение ε_B^*/K . Чем больше эта величина (т. е. чем больше ε_B^* и меньше K), тем больше вероятность получить прямые с аномальным наклоном, и ни изменение концентрации донора, ни изменение других условий опыта не даст прямых с нормальным наклоном. Отсюда становится понятным появление аномальных прямых для слабых комплексов и отсутствие «аномалии» для сильных комплексов, в которых $K \gg \varepsilon_B^*$. При больших ε_B^*/K не окажут помощи и методы, учитывающие

поглощение донора^{88,113}, так как не видно возможности экспериментально определить величину ε_B . В случае небольших значений ε_B/K и больших $\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B$ при изучении достаточно широкого интервала концентрации донора получаем гиперболы (D/b от D) и константа устойчивости определяется согласно (24) через тангенс угла поворота осей координат.

IV. НАДЕЖНОСТЬ ПРЕДСТАВЛЯЕМЫХ В ЛИТЕРАТУРЕ ВЕЛИЧИН K И ε

Потребность в K и ε , основных характеристиках комплексообразующих систем, вызывает появление работ, обсуждающих условия применимости обычных методов.

Так, Хэммонд^{167, 168} рассмотрел влияние экспериментальных ошибок на значения K и ε , получающиеся при использовании четырех форм уравнения Б—Г (4)

$$ab/D = 1/K\varepsilon_{AB} + b/\varepsilon_{AB} \quad (a); \quad b/D = 1/K \cdot \varepsilon_{AB} \cdot a + b/\varepsilon_{AB} \cdot a \quad (b)$$

$$a/D = (1/K \cdot \varepsilon_{AB}) (1/b) + 1/\varepsilon_{AB} \quad (в); \quad 1/D = (1/K \cdot \varepsilon_{AB} \cdot a) (1/b) + 1/\varepsilon_{AB} \cdot a \quad (г)$$

Эффект разброса точек вокруг прямой по-разному оказывается на K . Тогда как формы (а) и (б) дают существенный разброс при малых значениях K , формы (в) и (г) при больших K . Это означает, что при одинаковых значениях a , b , D уравнения (а) и (б) наиболее непригодны при $K < 1$ л/моль. Форма (г) предлагается к использованию, если разброс точек вызван только ошибками в определении b и D ($a = \text{const}$). Показано, что относительная ошибка в измерении K при ошибке измерения D в 1% увеличивается с 11% ($K=1$ л/моль) до 83% ($K=0,10$ л/моль). Примерно такова же ошибка при определении ε —9 и 81%, соответственно. Наилучшие условия при измерении K методом Б—Г достигаются при $5 < K < \varepsilon/12$.

Пирсон¹⁶³, анализируя методы^{18, 58, 86, 83}, делает вывод, что надежные константы равновесия получаются только тогда, когда равновесная концентрация комплекса — величина того же порядка, что и равновесная концентрация разбавленного компонента. Если донор и акцептор образуют соединения только 1 : 1, то $D_{AB} = \varepsilon_{AB} \cdot l \cdot C_{AB} = \varepsilon_{AB} \cdot l \cdot K \cdot C_A \cdot C_B$. При $b \gg a$, $C_B \approx b$, $C_A \approx a - C_{AB}$.

Если берется небольшой избыток донора, то концентрация комплекса в растворе будет очень мала, так что $C_A \approx a$. В этом случае $D_{AB} = \varepsilon_{AB} \cdot l \cdot K \cdot a \cdot b$ и поглощение комплекса увеличивается линейно с увели-

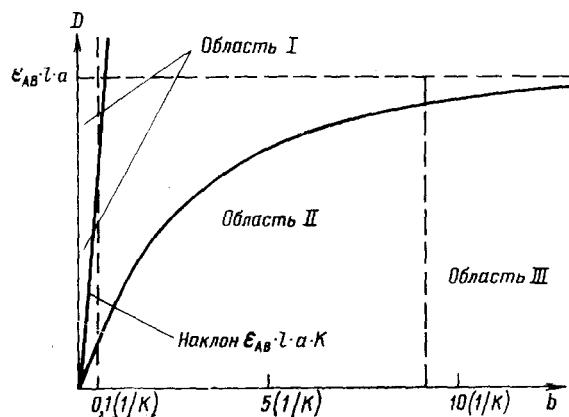


Рис. 6. Изменение поглощения комплекса как функция увеличивающейся концентрации донора¹⁶⁹

чением начальной концентрации донора. С другой стороны, при большом избытке донора весь акцептор закомплексован, и дополнительное добавление донора не изменяет оптической плотности.

Из рис. 6 видно, что график поглощения комплексов против концентрации донора может быть разделен на три области. В области I низкой концентрации донора поглощение увеличивается линейно. При больших b поглощение не меняется. Между двумя этими крайностями имеется область II, в которой поглощение увеличивается не линейно с увеличением b . Предлагается делать измерения в промежуточном концентрационном интервале. Приблизительно этот интервал определен:

$$0,1a < C_{AB} < 0,9a \text{ или } 0,1(1/K) < b < 9,0(1/K) \quad (37)$$

Из этого следует, что нулевой наклон по методам^{74, 86} или нулевой интерцепт по Б—Г¹⁸ могут давать любые комплексы, в том числе и сильные — это зависит от соотношения донора и акцептора.

Деранлей^{166, 170} оперирует термином «доля насыщения» s :

$$s \equiv C_{AB}/a = Kb/(1 + Kb) \quad (38)$$

Доля насыщения меняется в пределах $0 \leq s \leq 1$. Для области II (рис. 6) при $b=0,1(1/K)$ и $9(1/K)$ доля насыщения равна соответственно 0,09 и 0,9; полунасыщенная точка ($s=0,5$) имеет место при $b=1/K$. При $b \gg a$ в уравнении (38) значением C_{AB} пренебрегают, внося в расчеты некоторую ошибку

$$(K^1 - K)/K = - sab \quad (39)$$

где K^1 — приближенное значение константы, K — значение, вычисленное из совершенного уравнения.

Ошибка эта не может превосходить a/b и при любом значении s всегда отрицательна¹¹⁶, т. е. K , вычисленная из приближения, всегда

больше правильной K . Если ошибки в a и b незначительны по отношению к ошибке в s , то относительная ошибка в K практически исследуется количественно

$$\Delta K/K \geq \Delta s [1/s^2 - 1/(1-s)^2]$$

Ошибка в ε_{AB} дается уравнением:

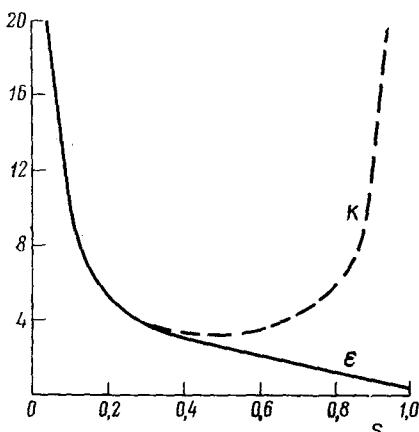
$$\Delta \varepsilon_{AB}/\varepsilon_{AB} \geq \Delta s \sqrt{2/s} \quad (40)$$

Выражения (39—40) дают минимальные значения, но получение их в практическом эксперименте трудно достижимо. Относительные ошибки (39—40) нанесены как функции s на рис. 7. Наиболее аккуратные значения ε_{AB} получают, когда концентрация комплекса максимальна ($s=1$), однако достаточная точность может быть достигнута уже выше доли насыщения, равной 0,2. Для K правильные значения получаются, если s изменяется от 0,2 до 0,8. За пределами этого интервала исследованные значения становятся неопределенными и ошибка достигает 100 и более процентов.

Рис. 7. Процент относительных ошибок $100 \Delta K/K$ и $100 \Delta \varepsilon/\varepsilon$, как функция s ¹⁶⁶

правильные значения получаются, если s изменяется от 0,2 до 0,8. За пределами этого интервала исследованные значения становятся неопределенными и ошибка достигает 100 и более процентов.

Деранлей считает, что только при измерении 75% кривой насыщения можно с уверенностью судить о правильности состава и параметров



анализируемого комплекса. Вообще говоря, автор дает этот вывод для случая слабых комплексов, но отмечает, что предлагаемый критерий годен для любого случая комплексообразования.

В табл. 2¹³⁴ показано использование критериев надежности Пирсона¹⁶⁹ и Деранлея¹⁶⁶. Анализируя представленные данные, можно сказать, что системы с $K > 1$ удовлетворяют требованию (37) Пирсона. Рассмотрим значения s для табулированных систем. Комpleксы 2-метилнафталина с нитросоединениями удовлетворяют критерию Деранлея, т. е. измерения попадают в область, где ошибки в K и ϵ_{av} минимальны. В комплексах НБ — бензол ($K = 0,094 \text{ л/моль}$) и ТНБ — бензол ($K = 0,184 \text{ л/моль}$) измерения оптических плотностей не попадают в пределы надежности по Пирсону и Деранлею. При измерениях системы НБ — бензол концентрация донора (бензола) менялась в пределах $0,68—1 M$, что дает изменение насыщенной доли от 0,06 до 0,09, тогда как, согласно критерию надежности Деранлея, концентрация бензола должна меняться в пределах от $1,5 M$ до $40 M$, Пирсона — от 1 до $90 M$. Для комплексов с $K < 1 \text{ л/моль}$ практически трудно достичь даже нижней границы надежности, не говоря уже об измерении 75% кривой насыщения.

Наиболее приемлемыми критерии надежности оказались для комплексов, имеющих константу устойчивости $2—10 \text{ л/моль}$. Так, для $K = 2, 3, 5, 10 \text{ л/моль}$ интервалы концентрации соответственно $0,12—2,0$; $0,06—1,33$; $0,05—0,8$; $0,025—0,40 M$. Эти величины для доноров вполне реальны, и для комплексов с подобной устойчивостью можно использовать долю насыщения в качестве критерия надежности полученных ре-

ТАБЛИЦА 2
Границные пределы надежности по Пирсону и Деранлею

Система	— $\Delta K/K$		s		b (по Пирсону)	
	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.
<i>m</i> -ДНБ—2-метилнафталин	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,22 \cdot 10^{-3}$	0,08	0,44	$0,37/K$	$0,87/K$
<i>o</i> -ДНБ—2-метилнафталин	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,40	0,80	$1,04/K$	$5,2/K$
<i>p</i> -ДНБ—2-метилнафталин	$0,14 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,32	$0,16/K$	$0,68/K$
<i>s</i> -ТНБ—2-метилнафталин	$0,25 \cdot 10^{-4}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	0,40	0,77	$0,66/K$	$3,32/K$
НБ—2-метилнафталин	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$0,13 \cdot 10^{-2}$	0,16	0,52	$0,20/K$	$1,14/K$
НБ—бензол	$0,13 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,09	$0,066/K$	$0,094/K$
<i>s</i> -ТНБ—бензол	$0,25 \cdot 10^{-4}$	$0,21 \cdot 10^{-3}$	0,05	0,17	$0,062/K$	$0,184/K$

зультатов. Для комплексов, имеющих константу устойчивости порядка 20 л/моль и выше, при выборе концентраций возникают другие затруднения. И по Пирсону и по Деранлею концентрации донора получаются настолько незначительными по величине, что трудно подобрать концентрацию акцептора, подходящую условию $b \gg a$.

Оценка надежности полученных результатов по Деранлею и Пирсону осложняется тем, что не зная константы устойчивости, невозможно предсказать выбор концентрации находящегося в избытке компонента для правильного определения параметров комплекса, а определив константу (быть может неправильно), мы можем узнать, тот ли интервал концентраций был использован. Такая неопределенность и в значениях K делает затруднительным использование предложенных критериев надежности.

Рассмотренные критерии нашли применение^{40, 54, 164}, хотя раздаются и критические замечания. Херик¹⁷¹ пришел к выводу, что при определенных условиях критерий Пирсона приводит к неверным выводам.

Используя принципы математической статистики, автор предлагает исследовать не все точки прямой Б—Г одновременно, а по группам. В одну группу входят точки, отличающиеся не более, чем на 2 стандартных отклонения от средней прямой Б—Г, полученной методом наименьших квадратов, в другую — остальные точки. Далее эти группы делятся на подгруппы, в которых находятся точки, отличающиеся по ординате не более, чем на 2 стандартных отклонения. Аналогичные подгруппы создаются и по значениям абсциссы. Затем привлечение специальной статистической таблицы позволяет, по мнению автора, получать более достоверные результаты, чем с использованием критерия Пирсона.

Анализу ошибок в определении K и ϵ посвящены, кроме рассмотренных выше, работы^{172, 173}.

* * *

Подводя итоги, следует указать причины возникновения рассмотренных выше аномалий (несоответствие K и ϵ , нулевые и отрицательные значения K при заметном поглощении комплексов, зависимость K от длины волны и т. д.).

1. Вычисленные константы равновесия есть концентрационные константы, так как коэффициенты активности в большинстве систем вообще неизвестны. Отсюда, по-видимому, и возникает зависимость K от соотношения концентраций донора и акцептора. Безусловно оказывается и влияние неправильно выбранной шкалы концентраций.

2. Возможная невыполнимость закона Бугера — Ламберта — Бера для исследуемых комплексов. Если закон выполняется, то при большом избытке донора в смеси должна наблюдаться линейная зависимость между оптической плотностью комплекса и исходной концентрацией акцептора¹⁷⁴.

3. Влияние растворителя, т. е. конкуренция растворителя с компонентами при образовании ассоциатов. Известно, что абсолютно инертных растворителей не существует, к тому же выбору последних мешает растворимость взаимодействующих веществ. Если константы равновесия реакций $A+S$ и $B+S$ пренебрежимо малы по сравнению с K реакции $A+B$, то такой растворитель считается нейтральным и может быть использован в исследовании.

4. Поглощение донора в растворе акцептора, обычно принимаемое в практике равным поглощению донора в чистом растворителе. Выше показано, что чем больше величина ϵ_B^*/K , тем больше вероятность получить кривизну в графиках Фостера, Б—Г и др.

5. Существование комплексов высшей стехиометрии. Как правило, заключения о существовании комплексов $1:2$, $1:3$ и т. д. умозрительны или сделаны на основе графиков Фостера, Б—Г и др. При этом для спрямления зависимости D/b^n от D (метод Фостера) при $n=1$ подставляют $n=2$, 3 и т. д. до получения прямой линии. В гл. III показано, что отклонение от прямолинейности графика Фостера вызвано величиной ϵ_B^* , учет которой позволяет рассчитать параметры комплекса $1:1$. Независимое определение состава слабых комплексов весьма сложная задача, однако в ряде случаев применение методов Жоба¹, Бента и Френча^{171, 175} дает хорошие результаты.

6. Некорректность расчетов K и ϵ_{AB} . Те немногие работы, публикующие графики, из которых вычислены K и ϵ ^{34, 40, 41, 43, 62}, показывают, что используется, в среднем, не более 5 точек для 2—3 длин волн. Напомним о неравноточности точек, соответствующих большим и малым концентрациям донора при использовании методов типа Б—Г. Например, для шести последовательных добавлений значение наиболее разбавлен-

ного раствора (наименее аккуратное) будет иметь статистический весовой фактор, приблизительно равный статистическому весовому фактору четырех значений для более концентрированных растворов¹⁶⁶. В этих случаях, как показывает опыт, прямая проводится, ориентируясь на 2 наименее аккуратных значения (наиболее разбавленные растворы). Этот факт уменьшает вероятность увидеть кривизну в графике. Применение метода наименьших квадратов без предварительного анализа зависимости скрывает ошибочность определения K и ϵ . При использовании малого числа экспериментальных точек не помогут никакие критерии надежности. Определяя K , нужно использовать не менее 10—15 точек в максимально возможном концентрационном интервале и исследование проводить во всем диапазоне длин волн, где наблюдается поглощение комплекса. Изменение K с длиной волны можно использовать для однозначного определения, какой из компонентов комплекса донорно-акцепторного типа является донором электронов⁵⁶. Таким образом, при публикации K и ϵ обязательно следует указывать концентрационные интервалы, число экспериментальных точек и диапазон длин волн, в котором проведено исследование.

Использование появляющихся литературных значений K и ϵ требует известной осторожности. Ценность представляют значения K , полученные для ряда доноров с одним акцептором в одинаковых условиях, и наоборот. В таком случае мы получаем однозначный ответ об относительной прочности исследованных комплексов и можем судить о структуре образующихся ассоциатов. Представляет интерес использование величин относительной устойчивости K/K_0 ^{176, 177}, где K_0 — константа устойчивости эталонного акцептора с рядом доноров или эталонного донора с рядом акцепторов.

Объективность результатов, полученных спектрофотометрически, может быть подтверждена сопоставлением с результатами принципиально отличных методов (диэлектрометрия, калориметрия, ЯМР-спектроскопия и т. д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд. АН УССР, Киев, 1955, стр. 81.
2. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, Киев, 1955.
3. L. Súcha, Chem. listy, 54, 344 (1960).
4. В. Б. Колычев, В. И. Парамонов, в кн. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 30.
5. Г. Л. Шлефер, Комплексообразование в растворах, «Химия», М.—Л., 1964.
6. Ф. Россотти, Х. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, «Мир», М., 1965.
7. А. Н. Теренин, Усп. химии, 24, 121 (1955).
8. С. П. Мак-Глинн, Там же, 29, 1149 (1960).
9. G. Briegleb, Electronen—Donator—Acceptor Komplexe, Springer, Berlin, 1961.
10. В. П. Парини, Усп. химии, 31, 822 (1962).
11. R. S. Mulliken, W. B. Person, Ann. Rev. Phys. Chem., 13, 107 (1962).
12. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
13. J. Rose, Molecular Complexes, Pergamon Press, Oxford, 1967.
14. Органические полупроводники, ред. В. А. Карагин, «Наука», М., 1968, стр. 331.
15. Э. М. Косовер, в кн. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969, стр. 36.
16. R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular Complexes, Willy Intersci. Publ., N. Y., 1969.
17. R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, Academic Press, London, 1969.
18. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 71, 2703 (1949).

19. H. Halban, E. Zimpelmann, *Ztschr. physik. Chem.*, **117**, 461 (1925).
20. Z. Michaelis, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1023 (1944).
21. R. S. Mulliken, Там же, **72**, 600 (1950).
22. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **19**, 514 (1951).
23. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
24. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
25. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2302 (1948).
26. Н. Н. Полле, Кандид. диссерт., ин-т химии УНЦ АН СССР, Свердловск, 1972.
27. G. Briegleb, J. Czekalla, *Ztschr. Electrochem.*, **59**, 184 (1955).
28. G. Briegleb, J. Czekalla, G. Reuss, *Ztschr. phys. Chem. (BRD)*, **30**, 333 (1961).
29. H. Hayman, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2290 (1962).
30. R. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1185 (1962).
31. P. Hammond, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 471.
32. G. Jonson, R. Bowen, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1655 (1965).
33. A. Cooper, C. Crowne, P. Farrell, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2725 (1966).
34. K. Davis, M. Farmer, *J. Chem. Soc. (B)*, **1967**, 28.
35. A. Ewald, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 733 (1968).
36. J. Kuntz, F. Gasparro, M. Jonston, R. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4778 (1968).
37. А. Б. Тронов, Н. Н. Полле, Труды Алтайск. политехн. ин-та, химия и хим. технол., Барнаул, 1968, стр. 49.
38. Н. Н. Полле, Э. Г. Полле, *ЖОХ*, **39**, 1619 (1969).
39. С. Б. Гольштейн, С. Д. Ставрова, С. С. Медведев, *ДАН*, **187**, 93 (1969).
40. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, Теорет. эксп. химия, **6**, 680 (1970).
41. В. А. Трофимов, О. Н. Чупахин, З. В. Пушкирова, *ДАН*, **191**, 1302, (1970).
42. R. Chan, S. Liao, *Canad. J. Chem.*, **48**, 299 (1970).
43. И. П. Чихачева, С. Д. Ставрова, Уч. зап. Моск. ин-та тонкой хим. технол., **1**, 60, (1971).
44. B. V. Tronov, A. Goncharov, *Scienza Rev. (Beograd)*, **22**, 17 (1971).
45. T. Urbanski, *Wiad. Chem.*, **25**, 405 (1971).
46. R. Foster, I. Matheson, *Spectrochim. Acta*, **A27**, 1171 (1971).
47. G. Caquqis, O. Chalvet, G. Thibaud, *Bull. soc. chim. France*, **1971**, 1015.
48. D. Armitage, T. Beament, K. Davis, D. Hall, K. Morcem, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2548 (1971).
49. В. П. Поздняков, В. А. Городынский, *ЖФХ*, **46**, 561 (1972).
50. Р. С. Цеханский, Изв. вузов. Химия и хим. технол., **15**, 1493 (1972).
51. Б. А. Радбиль, Ж. прикл. спектроск., **17**, 907 (1972).
52. Е. А. Круликовская, С. В. Дозмирова, *ЖОХ*, **42**, 2248 (1972).
53. H. Inoue, G. Kato, *Tetrahedron*, **28**, 527 (1972).
54. E. Ong, M. Sambhi, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2102 (1972).
55. M. Barigand, J. Orszagh, J. Tondeur, *Bull. soc. chim. France*, **1973**, part 1, 48.
56. Р. М. Фофанова, в сб. Спектроскопия. Методы и применения, «Наука», М., 1973, стр. 247.
57. Д. Симов, Л. Каменев, С. Стоянов, *ХГС*, **1973**, 497.
58. J. Ketelaar, C. Stolpe, A. Gaugsmitt, W. Drcubas, *Rec. trav. chim.*, **71**, 1104 (1952).
59. A. Brier, Там же, **75**, 866 (1956).
60. Г. Л. Рыжова, Г. Н. Мишустина, Тр. Томского ун-та, **192**, 182 (1968).
61. A. Graczyk, J. Konarski, Biul. WAT J. Dabrowskiego, **21**, № 3, 73 (1972).
62. R. Srivastava, P. Srivastava, *Bull. Acad. pol. sci. Ser. Sci. chim.*, **20**, 759 (1972).
63. J. Landauer, H. Mc Connell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1221 (1952).
64. D. Lawrey, H. Mc Connell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6175 (1952).
65. N. Thakur, C. Kanekar, *Current Sci. (India)*, **35**, № 4, 93 (1966).
66. Б. В. Тронов, Э. Г. Полле, *ЖОХ*, **36**, 1411 (1966).
67. Б. В. Тронов, Э. Г. Полле, Там же, **37**, 2444 (1967).
68. Б. В. Тронов, Э. Г. Полле, Там же, **38**, 470 (1968).
69. Э. Г. Полле, Л. М. Ситникова, Б. В. Тронов, Там же, **38**, 1864 (1968).
70. А. Б. Тронов, Тр. 1-й научн. конфер. Томского отд. ВХО им. Д. И. Менделеева, Томск, Томский ун-т, 1969, 151.
71. Б. В. Тронов, И. М. Яковleva, Там же, стр. 175.
72. Г. П. Налетова, Н. В. Счастливцева, А. А. Галечек, *ЖФХ*, **45**, 1484 (1971).
73. Г. Л. Рыжова, А. М. Погалеева, Там же, **47**, 1104 (1973).
74. R. Foster, D. Hammick, A. Wardley, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3817.
75. R. Foster, D. Hammick, Там же, **1954**, 2685.
76. R. Fester, Там же, **1960**, 1075.
77. Н. В. Сырнева, Р. М. Фофанова, Изв. вузов, «Физика», **1964**, № 2, 46.
78. Н. Н. Полле, Э. Г. Полле, *ЖОХ*, **39**, 1847 (1969).
79. R. Emslie, R. Fester, J. Horman, J. Morris, D. Twiselton, *J. Chem. Soc. (B)*, **1969**, 1161.
80. В. Н. Нагарева, Н. Н. Полле, Э. Г. Полле, *ЖОХ*, **40**, 2320 (1970).
81. Н. М. Коренман, А. А. Горюхов, *ЖОХ*, **41**, 948 (1971)

82. Б. В. Тронов, А. Е. Гончаров, А. Б. Тронов, ЖХХ, 41, 280 (1971).
83. А. Я. Дейч, В. С. Ломакина, Н. Н. Полле, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1973, 42.
84. Б. Н. Нагарева, Э. Г. Полле, А. Я. Дейч, М. С. Захаров, Там же, стр. 368.
85. Б. Н. Нагарева, Э. Г. Полле, М. З. Фахретдинова, М. С. Захаров, ЖФХ, 47, 2387 (1973).
86. R. Scott, Rec. trav. chim., 75, 787 (1956).
87. I. Sharma, Ztschr. Phys. Chem. (DDR), 249, 408 (1972).
88. N. Rose, H. Drago, J. Am. Chem. Soc., 81, 6138 (1959).
89. R. Drago, N. Rose, Там же, 81, 6141 (1959).
90. T. Jasinski, T. Misiak, T. Skarzynska, Roczn. Chem., 39, 1485 (1965).
91. R. Drago, T. Bolles, R. Niedzielski, J. Am. Chem. Soc., 88, 2717 (1966).
92. T. Jasinski, Z. Kokot, Roczn. Chem., 41, 139 (1967).
93. T. Widernig, K. T. Skarzynska, T. Jasinski, Там же, 45, 1767 (1971).
94. I. Dupont, I. D'Hondt, Th. Zeegers-Huyskens, Bull. soc. chim. Belg., 80, 369 (1971).
95. G. Kortüm, G. Weber, Z. Ztschr. Electrochem., 64, 642 (1960).
96. Э. Г. Полле, Кандид. диссерт., Томский ун-т, Томск, 1967, стр. 49.
97. W. Liptay, Ztschr. Electrochem., 65, 375 (1961).
98. A. Ewald, J. Scudder, J. Phys. Chem., 76, 249 (1972).
99. V. Krishna, B. Bhowmik, J. Am. Chem. Soc., 90, 1700 (1968).
100. A. Chandra, D. Banerjee, J. Phys. Chem., 66, 952 (1962).
101. A. Chandra, D. Mukherjee, Trans. Faraday Soc., 60, 62 (1964).
102. D. Mukherjee, A. Chandra, J. Phys. Chem., 68, 477 (1964).
103. G. Cilento, D. Sanioto, Ztschr. Physik. Chem. (DDR), 223, 333 (1963).
104. В. Ф. Лавришин, В. Н. Толмачев, Л. А. Синяговская, Н. Д. Трусеевич, ЖХХ, 35, 1534 (1965).
105. M. Dewar, C. Thompson, Tetrahedron, 1966, Suppl., N 7, 99.
106. В. Д. Гольцов, А. П. Изакенайте, Л. В. Зиновьева, Н. Д. Стрельникова, Б. В. Тронов, в сб. Применение молекулярной спектроскопии в химии, «Наука», М., 1966, стр. 183.
107. P. Hammond, J. Phys. Chem., 72, 2272 (1968).
108. P. Hammond, L. Burkhardt, Там же, 74, 639 (1970).
109. Ф. Д. Мамедов, С. М. Александрова, ДАН АзербССР, 26, 24 (1970).
110. S. Nagakura, J. Am. Chem. Soc., 76, 3070 (1954).
111. S. Nagakura, Там же, 80, 520 (1958).
112. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Теорет. эксп. химия, 7, 542 (1970).
113. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
114. P. Meallier, J. Randeau, B. Pouyet, Spectrochim. acta, 27, 2243 (1971).
115. Н. Н. Полле, Э. Г. Полле, Тр. Тюменск. индустр. ин-та, Химия и хим. технол., 1972, стр. 229.
116. В. Э. Кампар, О. Я. Нейланд, ЖQрХ, 8, 225 (1972).
117. M. Frank, R. Oswald, J. Am. Chem. Soc., 69, 1321 (1947).
118. G. Schwarzenbach, J. Heller, Helv. chim. acta, 34, 1876 (1951).
119. R. Keefer, L. Andrews, J. Am. Chem. Soc., 74, 1891 (1952).
120. R. Foster, J. Chem. Soc., 1957, 5098.
121. C. Thompson, P. A. D. de Maine, J. Am. Chem. Soc., 85, 3096 (1963).
122. C. Thompson, P. A. D. de Maine, J. Phys. Chem., 69, 2766 (1965).
123. B. Grosh, S. Basu, Trans. Faraday Soc., 61, 2097 (1965).
124. Pham Van Huong, J. Lascombe, J. Chim. Phys., 63, 892 (1966).
125. B. Chakrabarti, S. Basu, J. Chim. Phys., 64, 950 (1967).
126. R. W. Ramette, J. Chem. Educ., 44, 647 (1967).
127. I. Moriguchi, N. Kanenishi, Chem. Pharm. Bull., 17, 2173 (1969).
128. I. Moriguchi, S. Fushimi, N. Kanenishi, Chem. Pharm. Bull., 19, 2132 (1971).
129. M. Barigand, J. Orszagh, J. Tondeur, Bull. soc. chim. France, 1972, 4864.
130. K. Davis, Photoelectr. Spectrom. Group Bull., 1972, 603.
131. В. А. Хадеев, Ж. аналит. химии, 27, 2090 (1972).
132. W. Lüblers, R. Wodick, Naturwiss., 59, 362 (1972).
133. B. Budensky, Anal. chim. acta, 62, 95 (1972).
134. Н. Н. Полле, Э. Г. Полле, Тр. Тюменск. индустр. ин-та, химия и хим. технология, 1972, стр. 202.
135. Э. Г. Полле, в кн.: II Всес. совещ. по комплексам с переносом заряда и ион-радикальным солям, «Зинатне», Рига, 1973, стр. 3.
136. L. E. Orgel, R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 79, 4839 (1957).
137. I. Prue, J. Chem. Soc., 1965, 7534.
138. I. Murrell, J. Am. Chem. Soc., 81, 5037 (1959).
139. I. Corkill, R. Foster, D. Hammick, J. Chem. Soc., 1955, 1202.
140. R. Merrifield, W. Phillips, J. Am. Chem. Soc., 80, 2779 (1958).
141. M. Tamres, J. Phys. Chem., 65, 654 (1961).

142. S. Carter, I. Murrell, E. Rosch, J. Chem. Soc., 1965, 2048.
 143. P. Trotter, M. Hanna, J. Am. Chem. Soc., 88, 3724 (1966).
 144. S. Carter, J. Chem. Soc. (A), 1968, 404.
 145. I. Grundness, C. Sherrill, J. Am. Chem. Soc., 90, 2239 (1968).
 146. T. Hunter, N. Cutress, K. Hutchinson, G. Rowley, M. Stillman, Spectrochim. Acta, A27, 1207 (1971).
 147. R. Skott, J. Phys. Chem., 75, 3843 (1971).
 148. S. Christian, R. Frech, K. Yeo, Там же, 77, 813 (1973).
 149. T. Hunter, D. Norfolk, Spectrochim. acta, 25A, 193 (1969).
 150. E. Guggenheim, Trans. Faraday Soc., 56, 1159 (1960).
 151. S. Ross, M. Labes, J. Am. Chem. Soc., 79, 76 (1957).
 152. P. Emslie, R. Foster, C. Fyfe, J. Horman, Tetrahedron, 21, 2843 (1965).
 153. P. Emslie, R. Foster, Там же, 21, 2851 (1965).
 154. R. Foster, I. Matheson, Spectrochim. acta, 27A, 1171 (1971).
 155. P. A. D. de Maine, M. Maine, C. Froese, J. Mol. Spectr., 8, 373 (1962).
 156. N. Jurinski, P. A. D. de Maine, J. Am. Chem. Soc., 86, 3217 (1964).
 157. R. Foster, I. Horman, J. Chem. Soc. (B), 1966, 171.
 158. H. Kuroda, T. Amano, I. Ikemoto, H. Akamatu, J. Am. Chem. Soc., 89, 6056 (1967).
 159. T. Matsuo, O. Higuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 518 (1968).
 160. J. Christie, B. Selinger, Spectrosc. Letters, 1, 55 (1968).
 161. R. Arnaud, J. Bonnier, J. Chim. phys., 66, 954 (1969).
 162. H. Craenen, T. Verhoeven, Th. Bour, Tetrahedron, 27, 1615 (1971).
 163. R. Foster, Ind. chim. Belge, 37, 547 (1972).
 164. M. Hanna, D. Rose, J. Am. Chem. Soc., 94, 2601 (1972).
 165. Р. М. Фофанова, в сб. Применение молекуллярной спектроскопии в химии, «Наука», М., 1966, стр. 83.
 166. D. Deranleau, J. Am. Chem. Soc., 91, 4044 (1969).
 167. P. Hammond, J. Chem. Soc., 1964, 471.
 168. P. Hammond, Там же, 1964, 479.
 169. W. B. Person, J. Am. Chem. Soc., 87, 167 (1965).
 170. D. Deranleau, Там же, 91, 4050 (1969).
 171. E. Heric, J. Phys. Chem., 73, 3496 (1969).
 172. K. Conrew, D. Johnson, R. Bowen, J. Am. Chem. Soc., 86, 1025 (1964).
 173. T. Maier, R. Drago, Inorg. Chem., 11, 1861 (1972).
 174. D. Holder, C. Thompson, J. Tenn. Acad. Sci., 46, 115 (1971); РЖХим., 1972, 3Б157.
 175. H. Bent, C. French, J. Am. Chem. Soc., 63, 569 (1941).
 176. M. Charton, J. Organ. Chem., 33, 3878 (1968).
 177. См.¹², стр. 109.

Тюменский индустриальный
институт