

УДК 547.1 : 541.57

СТЕПЕНЬ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМАХ  $\pi - \pi$ -ТИПА*Камнар В. Э., Нейланд О. Я.*

Рассмотрены основные методы определения степени переноса заряда; дан обзор экспериментальных данных по межмолекулярному распределению электронной плотности в комплексах с переносом заряда и нон-радикальных солях  $\pi - \pi$ -типа. Обсуждена связь степени переноса заряда потенциалом ионизации донора, потенциалом полуволны анодного окисления донора, сродством к электрону и потенциалом полярографического восстановления акцептора, которые в основном определяют степень переноса заряда в донорно-акцепторных системах  $\pi - \pi$ -типа.

Библиография — 104 ссылки.

## Оглавление

I. Введение . . . . .	637
II. Степень переноса заряда и методы ее определения . . . . .	637
III. Теоретические представления о зависимости степени переноса заряда от характеристик компонент системы . . . . .	644
IV. Экспериментальные данные . . . . .	645
V. Заключение . . . . .	649

## I. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие  $\pi$ -электронодонора с  $\pi$ -электроноакцептором сопровождается межмолекулярным перераспределением электронной плотности. От эффективности этого процесса, которую характеризует степень переноса заряда (ПЗ), зависят все свойства системы в целом. Слабые  $\pi - \pi$ -комплексы характеризуются полупроводниковыми и фотопроводящими свойствами [1—3]. Системы со степенью ПЗ в пределах 0,4—0,7 часто являются органическими металлами, тогда как дальнейшее возрастание степени ПЗ вновь приводит к полупроводнику [6—13]. Поэтому степень ПЗ следует считать одной из самых важных характеристик донорно-акцепторной системы.

Основные книги и обзоры по донорно-акцепторному взаимодействию [14—19] включают лишь отрывочные данные по определению степени ПЗ в системах  $\pi - \pi$ -типа. В настоящем обзоре впервые рассмотрены теоретические представления о закономерностях изменения степени ПЗ, а также обсужден накопленный экспериментальный материал в области исследования систем  $\pi - \pi$ -типа.

## II. СТЕПЕНЬ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Согласно Малликену [15], поведение донорно-акцепторной системы может быть описано следующей волновой функцией:

$$\psi_N = a\psi_0(D, A) + b\psi_1(D^+ - A^-)$$

где  $\psi_0$  — волновая функция гипотетической структуры, в которой реализуется только ван-дер-ваальсово взаимодействие;  $\psi_1$  — волновая функция гипотетической «дательной» структуры, в которой один электрон от донора перенесен на акцептор, и между донором и акцептором существует семиполярная связь, не обязательно характеризующаяся локализованной межатомной природой. Возрастанию коэффициента  $b$  соответствует увеличение доли электронной плотности, перенесенной от донора на акцептор. Количественной характеристикой этого процесса является величина результирующего заряда или степень ПЗ ( $\delta$ ). Степень ПЗ вы-

ражается [15] как  $\delta = b^2 + abS_{01}$ , где  $S_{01}$  — интеграл перекрывания волновых функций  $\psi_0$  и  $\psi_1$ . Некоторые авторы определяют степень ПЗ как  $b^2$  или  $b^2/a^2 + b^2$  [14], что приводит к результатам, которые совпадают с подходом Малликена [15] лишь при незначительных величинах  $\delta$ .

Таким образом, подход Малликена базируется на представлениях о частичном переносе заряда: реальная система предполагается как бы составленной из двух крайних структур. Аналогичная интерпретация вытекает из расчета межмолекулярного комплекса как «супермолекулы» методом МО ЛКАО [20—29]. Вследствие образования молекулярных орбиталей, делокализованных по всей супермолекуле, происходит межмолекулярное перераспределение заряда, и как на доноре, так и на акцепторе возникают частичные результирующие заряды. При определении величины этого результирующего заряда имеют место те же трудности, которые существуют при определении заряда на атомах при расчете обычных молекул.

При описании свойств кристаллических донорно-акцепторных систем часто используется иная модель. Согласно этой модели, донорно-акцепторная система представляет собой смесь реальных донорно-акцепторных пар с нулевым и с полным переносом заряда. Степень ПЗ или степень ионности есть отношение числа пар с полным переносом заряда к общему числу донорно-акцепторных пар [6]. Хотя эта модель принципиально отличается от предыдущих, но в отношении численных значений она, по-видимому, приводит к таким же результатам, как модель Малликена.

Для определения степени ПЗ чаще всего используют метод дипольных моментов, ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), рентгено-электронную спектроскопию (РЭС), ИК- и Раман-спектроскопию (РС), а также квантовохимические расчеты [6, 14, 16, 20]. Метод дипольных моментов является одним из основных и подробно рассмотрен в [16]. Дипольный момент является общей характеристикой комплекса, характеризует распределение заряда по комплексу в целом. Экспериментально определяемый дипольный момент комплекса обычно рассматривают как векторную сумму дипольных моментов донора, акцептора и донорно-акцепторной связи (при заданной геометрии комплекса). Однако процесс образования комплекса может сопровождаться изменением дипольных моментов компонентов, а также осложняться образованием комплексов разной геометрии; это сильно затрудняет правильную оценку дипольного момента донорно-акцепторной связи при исследовании комплексов с незначительной степенью ПЗ. Поэтому применение метода дипольных моментов при исследовании слабых  $\pi$ — $\pi$ -комплексов сопряжено со значительными трудностями [16, 30].

В отличие от метода дипольных моментов, метод ЯКР [20] дает информацию о локальном распределении валентных электронов в местах нахождения обладающих квадрупольным моментом ядер, что следует считать большим преимуществом метода ЯКР. Однако точная интерпретация экспериментально измеряемых сдвигов резонансной частоты не всегда возможна, так как константы квадрупольного взаимодействия зависят не только от распределения валентных электронов, но и от вклада остальных электронов резонансного атома, от степени гибридизации, от влияния кристаллического поля и от теплового движения молекул. При малых степенях ПЗ именно последние эффекты являются преобладающими; анализ экспериментальных данных, полученных при исследовании слабых  $\pi$ — $\pi$ -комплексов методом ЯКР, показал [31], что влияние ПЗ на сдвиг резонансной частоты может полностью перекрываться эффектами кристаллического поля. Поэтому получить количественные характеристики степени ПЗ методом ЯКР для слабых комплексов практически невозможно [32].

Рентгеноэлектронная спектроскопия базируется на симбатности изменения эффективного заряда изучаемых атомов и сдвига их линий в рентгеноэлектронном спектре, или же на характерном изменении формы полосы [33]. Принципы метода достаточно подробно рассмотрены в

работах [20, 33]. Необходимо отметить, что информацию о перераспределении валентных электронов при комплексообразовании в данном случае получают на основании изменения потенциала ионизации внутренних электронов, процесс ионизации которых сопровождается значительной реорганизацией электронной оболочки. Так как понижение энергии иона вследствие реорганизации электронной оболочки может на порядок превышать изменение потенциала ионизации вследствие перераспределения валентных электронов, интерпретация экспериментальных данных может оказаться весьма сложной задачей. Практически этот вопрос решается путем предварительного исследования ряда родственных комплексов с заранее известной степенью ПЗ. Однако ясно, что метод РЭС мало пригоден для исследования комплексов с незначительной степенью ПЗ, причем осложнения могут возникнуть и при исследовании донорно-акцепторных систем со значительным переносом заряда.

Методы ИК- и Раман-спектроскопии пока не нашли широкого применения для определения степени ПЗ. При исследовании  $\pi$ — $\pi$ -комплексов ИК-спектроскопия используется, как правило, только для качественного изучения особенностей строения комплекса, т. е. помогает установить, является ли исследуемый межмолекулярный ассоциат собственно КПЗ или ион-радикальной солью, происходит ли перенос протона и т. п. [14—17, 34—40]. Это обусловлено тем обстоятельством, что изменения, которые наблюдаются в ИК-спектрах при переходе от слабого комплекса к ион-радикальной соли, гораздо более существенны, чем разница в спектрах изолированных компонент и слабого комплекса или в спектрах двух разных слабых комплексов. Однако и при образовании слабых  $\pi$ — $\pi$ -комплексов в спектрах наблюдается ряд изменений [40], которые несут информацию об электронном строении КПЗ. Поскольку ИК-спектроскопия как метод определения степени ПЗ до сих пор заслуженного внимания исследователей не привлекла, мы считаем необходимым несколько более подробно рассмотреть особенности ИК-спектров КПЗ.

При образовании КПЗ в ИК-спектрах могут наблюдаться следующие изменения: появления «запрещенных» колебаний донора и акцептора и новых колебаний связи донор—акцептор, а также спектральный сдвиг и изменение интегральной интенсивности разрешенных колебаний донора и акцептора.

Появление запрещенных колебаний компонент в ИК-спектре комплекса наблюдается не часто [41]. Одним из хорошо исследованных в этом отношении случаев является КПЗ тетрацианоэтилена [42—45]. В ИК-спектре КПЗ гексаметилбензол—тетрацианоэтилен появляется полоса при  $1561$ — $1565$   $\text{см}^{-1}$ , которая обусловлена  $A_{1g} \nu_{C=C}$ -колебаниями тетрацианоэтилена. Исследование поляризованных ИК-спектров монокристалла КПЗ показало, что эти колебания активны тогда, когда вектор электрического поля поляризованного излучения направлен перпендикулярно плоскостям молекул донора (Д) и акцептора (А) вдоль альтернирующей стопки ДАДА [42, 45].

Этот вывод хорошо согласуется с моделью Фергюсона—Персона—Фридриха [46], которая предусматривает эффект делокализации или осцилляцию величины заряда в направлении переноса заряда при совершении колебаний в плоскости молекул донора или акцептора. В случае КПЗ гексаметилбензол—тетрацианоэтилен (2 : 1) в ИК-спектре наблюдаются две новые полосы (при  $1567$  и  $1295$   $\text{см}^{-1}$ ), поляризованные перпендикулярно плоскостям молекул донора и акцептора. Последняя полоса, по всей вероятности, относится к полносимметричным колебаниям  $C(CH_3)_2$ -группы гексаметилбензола. В спектрах комплексов гексаметилбензол—гексацианобензол, фенантрен—гексацианобензол и 1,3,5-триметоксибензол—гексацианобензол наблюдается появление новой полосы при  $1300$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленной, по-видимому,  $A_{1g} \nu_{C=C}$ -колебаниями гексацианобензола, которые в спектрах комбинационного рассеяния наблюдаются при  $1310$   $\text{см}^{-1}$  [47].

Сдвиги А-полос в ИК- или КР-спектрах при образовании КПЗ

Донор	Акцептор	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесение	Ссылки
Пирен	БХ	1655	-5	$\nu_{\text{CO}}$	[50]
Гидрохинон	БХ	3063	-1	$\nu_{\text{CH}}$	[51]
»	»	1654	-21	$\nu_{\text{CO}}$	[51]
»	»	3250	0	$\nu_{\text{OH}}^*$	[51]
»	»	1357	-97	$\nu_{\text{COH}}^*$	[51]
Гексаметилбензол	ТЦНЭ	1557	-5	$\nu_{\text{CC}}$	[52]
»	»	2228	-3	$\nu_{\text{CN}}$	[52]
»	»	1564	-16	$\nu_{\text{CC}}$	[53]
»	»	2230	-7	$\nu_{\text{CN}}$	[53]
n-Ксилол	ТЦНЭ	1564	-6	$\nu_{\text{CC}}$	[53]
»	»	2230	-7	$\nu_{\text{CN}}$	[53]
Мезитилен	»	1564	-4	$\nu_{\text{CC}}$	[53]
»	»	2230	-3	$\nu_{\text{CN}}$	[53]
Анизол	ТЦНЭ	1564	-8	$\nu_{\text{CC}}$	[53]
»	»	2230	-3	$\nu_{\text{CN}}$	[53]
o-Диметоксibenзол	ТЦНЭ	1564	-9	$\nu_{\text{CC}}$	[53]
»	»	2230	-3	$\nu_{\text{CN}}$	[53]
Пирен	ТЦНЭ	2230	-10	$\nu_{\text{CN}}$	[53]
o-Фенилендиамин	ТЦНХД	2223	-13	$\nu_{\text{CN}}$	[54]
Гексаметилбензол	ХА	1659	-12	$\nu_{\text{CO}}$	[55]
»	»	1572	-11	$\nu_{\text{CC}}$	[55]
»	»	1112	-2	$\nu_{\text{CCI}}$	[55]
Пирен	ТНБ	1340	-5	$\nu_{\text{NO}_2}$	[56]
Антрацен	ТНБ	1546	-4	$\nu_{\text{NO}_2}$	[56]
»	»	1360	-5	$\nu_{\text{NO}_2}$	[56]
Перилен	ТНБ	1546	-4	$\nu_{\text{NO}_2}$	[56]
Нафталин	ТНБ	1546	-6	$\nu_{\text{NO}_2}$	[56]
»	»	1360	-8	$\nu_{\text{NO}_2}$	[56]
Гексаметилбензол	ТНБ	1546	-6	$\nu_{\text{NO}_2}$	[56]
»	»	1360	-9	$\nu_{\text{NO}_2}$	[56]
1,2-Бензперилен	ТНБ	1546	-2	$\nu_{\text{NO}_2}$	[56]
1,2,5,6-Дибензантрацен	ТНБ	1546	-2	$\nu_{\text{NO}_2}$	[56]
Толуол	ТЦНХД	2223	-1	$\nu_{\text{CN}}$	[57, 58]
o-Ксилол	ТЦНХД	2223	-2	$\nu_{\text{CN}}$	[57, 58]
Вератрол	ТЦНХД	2223	-2	$\nu_{\text{CN}}$	[57]
1-Метоксинафталин	ТЦНХД	2223	-3	$\nu_{\text{CN}}$	[57]
Нафталин	ТЦНХД	2223,5	-3,5	$\nu_{\text{CN}}$	[58]
2,6-Диметилнафталин	ТЦНХД	2223,5	-2,5	$\nu_{\text{CN}}$	[59]

Обозначение:  $\nu$  — частота колебаний соответствующих групп «свободного» донора или акцептора;  $\Delta\nu$  — величина сдвига при комплексообразовании. БХ — 1,4-бензохинон, ТЦНЭ — тетрацианоэтилен, ТЦНХД — 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан, ТНБ — сим-и-тринитробензол, ХА — п-Хлоранил.

\* Д — Колебания функциональных групп донора, во всех остальных случаях — колебания соответствующих групп акцептора.

Изучению межмолекулярных колебаний Д — А посвящено немного работ [41], несмотря на то, что эти исследования могли бы дать информацию как о прочности связи Д — А, так и о степени ПЗ. По-видимому, это обусловлено трудностью экспериментального измерения полос поглощения в области  $100 \text{ см}^{-1}$  и интерпретации результатов. Так, например, в спектре КПЗ мезитилен — тетрацианоэтилен в растворе донора была обнаружена полоса при  $115 \text{ см}^{-1}$ , которую отнесли к межмолекулярным колебаниям [48]. Позднее возникли сомнения в правильности такого отнесения, так как некоторые внутримолекулярные колебания акцептора проявляются в этой же области спектра [41]. Более обширные исследования комплексов тетрацианоэтилена проведены в работе [49], авторы которой пришли к выводу, что в области  $80\text{—}100 \text{ см}^{-1}$  действительно наблюдаются межмолекулярные колебания. Как запрещенные колебания, так и Д — А-колебания несут информацию о степени ПЗ, однако использование этой информации для установления степени ПЗ до сих пор надежно не осуществлено.

Спектральные сдвиги разрешенных полос поглощения компонент КПЗ практически всегда наблюдаются при образовании кристалличе-

ских КПЗ. Величина сдвига колебательных полос при этом обычно не превышает 5—10 см<sup>-1</sup> (табл. 1), и только при образовании ион-радикальных солей составляет более 20 см<sup>-1</sup> [60].

Следует отметить, что величину спектрального сдвига при комплексообразовании некоторые авторы использовали для своеобразной классификации донорно-акцепторных систем. Так, например, было предложено [61] разделить все КПЗ производных *n*-бензохинона на три типа, в зависимости от величины сдвига полос валентных колебаний  $\nu_{CO}$  и  $\nu_{CC}$ .

Теоретические представления о влиянии комплексообразования на ИК-спектры разрабатываются на основе нескольких моделей [14, 15, 41, 62]. В настоящее время не существует общепринятой и точной теории, учитывающей как влияние «классических» сил, так и сил ПЗ на спектральные параметры комплекса. Согласно теории Маллиkena [15], межмолекулярный перенос заряда должен сопровождаться как сдвигом разрешенных полос в ИК-спектре, так и изменением их интегральной интенсивности. Если сдвиги полос незначительны, то связь между  $\Delta\nu$  и степенью ПЗ ( $\delta$ ) описывается следующим уравнением [15, 58]:

$$\delta = \frac{2\Delta\nu}{\nu_0} \left[ 1 - \frac{\nu_1^2}{\nu_0^2} \right]^{-1} \quad (1)$$

где  $\nu_0$  и  $\nu_1$  соответствуют положениям исследуемой полосы в спектрах «свободного» компонента и его ион-радикала соответственно. Экспериментально показано, что, например, для комплексов ТЦНХД (сдвиг  $\nu_{CN}$ ) уравнение (1) приобретает следующий вид [58, 59]:

$$\delta = 43,5 \cdot \Delta\nu/\nu_0 \quad (2)$$

В работе [60] соответствующее уравнение получено на основании экспериментально определяемых сдвигов полос в спектрах КПЗ и ион-радикальных солей с заранее известной и сравнительно высокой степенью ПЗ:

$$\delta = \Delta\nu/44 \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) приводят к близким результатам, хотя полученное по (2) значение степени ПЗ занижено на 12%. Это позволяет считать, что приближение в виде уравнения (1) достаточно обосновано и его можно использовать для расчета степени ПЗ в других донорно-акцепторных системах, например в комплексе тетрацианоэтилена [63]. Используя данные работ [64—69], можно получить уравнения для расчета степени ПЗ по сдвигу полос СО-колебаний в спектрах КПЗ *n*-бензохинона и 2,3-дибром-5,6-дициано-*n*-бензохинона:

$$\delta = 11,2 \cdot \Delta\nu/\nu_0$$

$$\delta = 16,6 \cdot \Delta\nu/\nu_0$$

Влияние комплексообразования на интегральную интенсивность полос валентных колебаний в общем случае более сложно [15]. Интенсивность полосы определяется так называемым «термом  $M_{0,1}$ », который зависит как от изменения дипольного момента ( $\mu_N$ ), так и от «момента делокализации», т. е. от электроноколебательных взаимодействий ( $M_d$ ):

$$M_{0,1} = \partial\mu_N/\partial Q_i + M_d$$

Величина  $M_d$  может отличаться от нуля, если вследствие изучаемых колебаний меняются: межмолекулярное расстояние донор — акцептор, потенциал ионизации, сродство к электрону или интеграл перекрывания ( $S_{0,1}$ ). Если исследуемые колебания не приводят к таким изменениям, то  $M_d = 0$ . Терм  $M_{0,1}$  может быть выражен в виде зависимости от дипольных моментов гипотетических структур «без связи» и «дативной» [15, 57]:

$$\delta = \frac{A_N^{1/2} - A_0^{1/2}}{A_1^{1/2} - A_0^{1/2}} \quad (4)$$

где  $A_N$ ,  $A_0$ ,  $A_1$  — интегральные интенсивности изучаемых валентных колебаний в спектрах комплекса, гипотетической структуры «без связи» и «дативной» структуры соответственно. Если исследуются, например, валентные колебания акцептора, то  $A_0$  и  $A_1$  должны быть приблизительно равны интегральным интенсивностям полос изучаемых колебаний в спектрах «свободного» акцептора и его анион-радикала соответственно [57—59].

В работах [57—59] высказано предположение, что уравнение (4) почти всегда может быть применено при исследовании асимметрических колебаний функциональных групп, происходящих в плоскости донора или акцептора комплексов  $\pi$ — $\pi$ -типа, так как при этом практически не должны наблюдаться изменения ПИ, сродство к электрону, расстояние донор — акцептор и  $S_{01}$ . Правильность этого предположения подтверждается результатами исследования монокристаллов донорно-акцепторных систем с использованием поляризованного ИК-излучения [45, 55]. Было установлено, что разрешенные валентные колебания в большинстве случаев остаются поляризованными практически только в плоскости молекул-компонент КПЗ; следовательно, вклад момента делокализации действительно незначителен. К указанному выше типу принадлежат валентные колебания групп СО и СN в КПЗ хинонов и тетрацианозтилена соответственно [45, 55]. В то же время некоторые колебания, затрагивающие всю электронную систему акцептора, оказываются поляризованными также и вдоль стопки ДАДА, как, например, СС-колебания в молекуле 1,4-хлоранила (полоса при  $1245\text{ см}^{-1}$ ) [45].

Изменение интенсивности полос разрешенных колебаний компонент КПЗ отмечено в ряде работ и используется при исследовании КПЗ  $\sigma$ -акцепторов [41]. В случае же  $\pi$ — $\pi$ -комплексов изменение интенсивности полос разрешенных колебаний компонент до сих пор использовано лишь в отдельных случаях [56—58, 61], хотя в ряде работ отмечалось, что это изменение связано с переносом заряда от донора на акцептор [45, 47, 55]. В работе [57] установлено, что изменение интегральных интенсивностей полос валентных колебаний цианогрупп в спектре ТЦНХД является более чувствительным параметром, нежели спектральный сдвиг, а также получено выражение для расчета степени ПЗ:

$$\delta = \frac{A_N^{1/2} - A_0^{1/2}}{2,8} \quad (5)$$

Уравнение (5) было использовано для определения степени ПЗ как в двухкомпонентных системах донор — акцептор, так и в трехкомпонентных системах донор — акцептор — растворитель [57—59]. Учет влияния универсальных межмолекулярных взаимодействий на спектральные свойства акцептора проводили, исследуя в тех же условиях модельное соединение, не образующее КПЗ. Полученные таким способом данные хорошо совпадают с результатами других методов.

Из методов определения степени ПЗ следует еще отметить рентгеноструктурный анализ (РСА) и электронные спектры поглощения (ЭСП). Использование метода РСА основано на характерных изменениях геометрии акцептора или донора при переходе от нейтрального соединения к его ион-радикалу [70—72]. Метод ЭСП основан на измерении интегральных интенсивностей полос ПЗ в УФ-спектрах поглощения [14, 73—75]:

$$b^2 = \frac{f}{1,085 \cdot 10^{11} h\nu_{\text{ПЗ}} R_{\text{ДА}}^2}$$

где  $f$  — сила осциллятора электронного перехода,  $h\nu_{\text{ПЗ}}$  — энергия ПЗ,  $\text{см}^{-1}$ ,  $R_{\text{ДА}}$  — межмолекулярное расстояние, см. Это уравнение использовали для определения степени ПЗ [14, 15, 73—75] по электронным спектрам разных комплексов в растворах и в кристаллическом состоя-

нии (необходимо учитывать изменение  $f$  при переходе к кристаллическому состоянию). По-видимому, метод ЭСП дает надежные результаты при исследовании КПЗ с небольшой степенью ПЗ, для которых энергия локальных переходов в компонентах КПЗ достаточно отличается от энергии ПЗ.

Электронная спектроскопия может быть использована для определения степени ПЗ по сдвигу максимумов полос ПЗ при изменении растворителя [76].

Кроме упомянутых выше методов определения степени ПЗ, используются и другие [77, 78], среди которых следует отметить упругое рассеяние нейтронов [79] и измерение зависимости магнитной восприимчивости от температуры [80].

Точность и надежность указанных методов оценить довольно сложно. Некоторую возможность такого анализа все же предоставляют результаты расчета модельных комплексов 7,7,8,8-тетрацианохинодимера методом МО ЛКАО в валентном приближении ППДП/С [21]. Как видно из рис. 1, результаты расчета подтверждают весьма высокую чувствительность метода дипольных моментов. Следует отметить, что  $z$ -компонента дипольного момента (выбранная геометрия комплекса характеризуется тем, что донор сдвинут относительно акцептора вдоль оси  $C_{2v}$ ) прямо пропорциональна степени ПЗ во всей области. Полный дипольный момент комплекса может отличаться от нуля и в отсутствие ПЗ; поэтому следует считать, что метод дипольных моментов с высокой точностью может быть применен для исследования комплексов, степень ПЗ в которых превышает 0,03. Из рис. 1 видно, что основанный на измерении интегральных интенсивностей метод ЭСП, вероятно, является сравнительно ненадежным. Его применение обосновано только лишь в тех случаях, когда известно, что переход с переносом заряда не взаимодействует с электронными переходами другого типа.

Следует считать, что надежным методом определения степени ПЗ является ИК-спектроскопия, так как во всей области изменения степени ПЗ наблюдается приблизительно линейная зависимость между степенью ПЗ и порядком связи цианогрупп акцептора (см. рис. 1). Однако необходимо отметить, что этот метод с успехом может быть применен только в тех случаях, когда степень ПЗ превышает 0,03, так как при изменении  $\delta$  в пределах 0,01—0,03 порядок связи практически не меняется.

Весьма интересные результаты получены при сопоставлении степени ПЗ с изменениями зарядовой плотности на отдельных атомах комплекса с переносом заряда. Оказалось, что взаимосвязь изучаемых характеристик не во всех случаях описывается простым линейным уравнением (рис. 2). Следует также отметить, что для области слабых КПЗ ( $\delta < 0,05$ ) изменения зарядовой плотности незначительны и могут оказаться даже противоположными ожидаемым (например, на атоме С(22) донора зарядовая плотность при уменьшении  $\delta$  незначительно увеличивается). Поэтому ясно, что все методы определения степени ПЗ, которые базируются на измерении параметров, зависящих от зарядовой плотности на отдельных атомах, могут быть использованы только при  $\delta \geq 0,03$ —0,05. Возможность существования нелинейной связи между  $\delta$  и  $q$ , в свою очередь, заставляет относиться к результатам этих методов с некоторой осторожностью, по крайней мере в тех случаях, когда экспериментальное определение указанной зависимости не проведено на достаточно большом числе примеров с заранее известной степенью ПЗ.

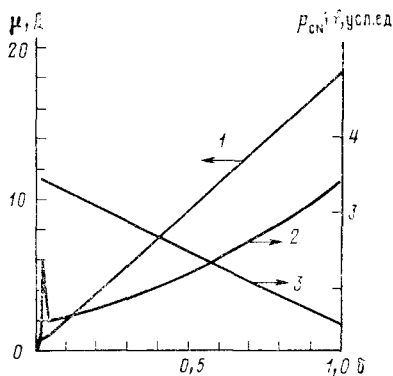


Рис. 1. Рассчитанная зависимость дипольного момента ( $\mu$ ) (1), силы осциллятора  $f$  (2) и порядка CN-связи  $\rho_{CN}$  (3) от степени ПЗ для модельных комплексов 7,7,8,8-тетрацианохинодимера [21]

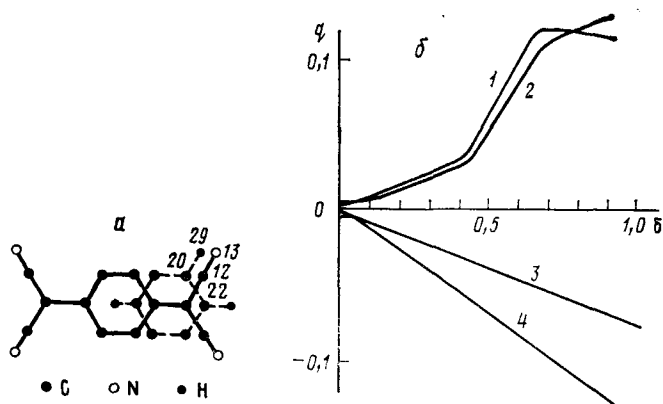


Рис. 2. Выбранная геометрия комплекса (а) и зависимость эффективных зарядов ( $q$ ) на отдельных атомах донора: 1 — С(20), 2 — Н(29) и акцептора: 3 — N(13), 4 — С(7) от степени ПЗ для модельных комплексов 7,7,8,8-тетрацианохиноди-метана (расчет методом МО ЛКАО) [21]

Таким образом, следует заключить, что наиболее простыми и надежными являются методы дипольных моментов и ИК-спектроскопии (а также Раман-спектроскопии), но, по-видимому, пока нет надежного метода для определения степени ПЗ при  $\delta \leq 0,03$ .

### III. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЗАВИСИМОСТИ СТЕПЕНИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА ОТ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОНЕНТ СИСТЕМЫ

Теория Малликена [15] дает несколько простых приближенных уравнений, описывающих зависимость степени ПЗ от разности потенциала ионизации донора  $I_d$  и сродства к электрону акцептора  $EA$ . Среди них следует отметить уравнение

$$\delta^{1/2} \simeq b \simeq \frac{CS_{01}}{I_d - EA - E_c} \quad (6)$$

где  $C$  — константа для КПЗ данного типа, а  $E_c$  — энергия кулоновского взаимодействия противоположно заряженных частиц в возбужденном состоянии ( $D^+, A^-$ )-комплекса ( $E_c \approx 3\text{—}3,3$  эВ).

На основе теории Малликена [15] может быть получено и следующее выражение:

$$\left[ \frac{1-\delta}{\delta} \right]^{1/2} \simeq -\frac{1}{\beta_0} (I_d - EA) + \frac{E_c}{\beta_0} \quad (7)$$

согласно которому сравнительно простая функция от  $\delta$  связана с разностью  $I_d - EA$  приблизительно линейной зависимостью.

Хотя приведенные выше уравнения достаточно хорошо описывают поведение реальной системы лишь при сравнительно небольшом переносе заряда, для предварительного рассмотрения зависимости степени ПЗ от характеристик компонент КПЗ они могут быть успешно использованы (рис. 3). На рис. 3 приведена также зависимость, которая получена при расчете модельных комплексов [21] и представлена в виде функции от разности энергий граничных молекулярных орбиталей комплекса. Как видно, уравнение (6) и расчеты методом МО ЛКАО предсказывают существование области критических значений разности  $I_d - EA$ , в которой должен наблюдаться сравнительно резкий переход от КПЗ к ион-радикальному состоянию.

Первоначально рассмотрение этой зависимости для смешанных стопок ДАДА в кристаллическом состоянии [81—83] привело к нескольким результатам, согласно которым существует не критическая область, а некоторое критическое значение разности  $I_d - EA$ , при котором должен наблюдаться скачкообразный переход к ион-радикальному



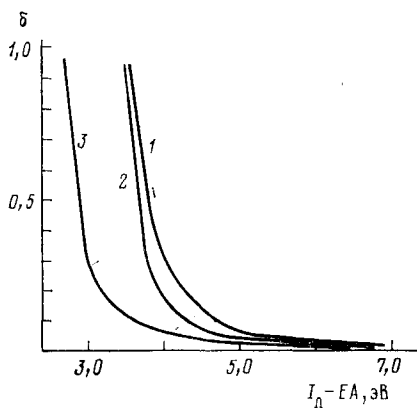


Рис. 3

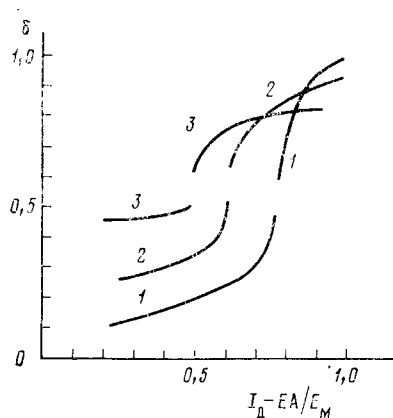


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени ПЗ от разности между потенциалом ионизации донора и сродством к электрону акцептора согласно теории Малликена (1 —  $c^2 S_{01} = 0,1$ ,  $E_c = 3,2$  эВ, 2 —  $c^2 S_{01} = 0,16$ ,  $E_c = 3,2$  эВ) и методу молекулярных орбиталей в валентном приближении ППДП/С (3) [21]

Рис. 4. Характерный вид зависимостей  $\delta$  от  $I_D - EA/E_M$  для различных отношений  $\beta/\gamma$  ( $\beta$  — резонансный,  $\gamma$  — кулоновский интегралы): 1 — 0,1, 2 — 0,3, 3 — 0,5 [6]

состоянию. Однако результаты работ [6, 84] указывают на то, что резкое возрастание степени ПЗ и в кристаллическом состоянии осуществляется также в определенной области значений этой разности (рис. 4). Как отмечено в работе [6], именно эта область и представляет наибольший практический интерес.

В кристаллах, состоящих из отдельных чередующихся стопок Д и А, степень ПЗ также не всегда равна единице [6, 83]. В большинстве рассматриваемых комплексов состояние системы описывается выражением  $E(\delta) = E_M(\delta) + (I_D - EA)\delta$ , где  $E_M$  — энергия Маделунга. При прочих равных условиях это должно привести к приблизительно такой же зависимости  $\delta$  от разности  $I_D - EA$ , как показанная на рис. 4.

#### IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Большинство известных к настоящему времени экспериментальных данных по определению степени ПЗ для донорно-акцепторных систем  $\pi$ — $\pi$ -типа как в растворах, так и в кристаллическом состоянии приведено в табл. 2. Как следует из этих данных (рис. 5), экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с предсказаниями теории (см. рис. 3). Достаточно большой разброс экспериментальных точек обусловлен экспериментальными ошибками определения значений  $I_D$  и  $EA$ , а также приближенным характером уравнений (не учитываются изменения  $S_{01}$ ,  $E_c$ ,  $E_M$  при переходе от одной донорно-акцепторной системы к другой). Несмотря на это, из рис. 5 видно, что переход от слабых КПЗ к состоянию с почти полным ПЗ осуществляется не скачкообразно, а в некоторой переходной области в пределах  $3,8 \leq I_D - EA \leq 4,3$  эВ. Донорно-акцепторным системам со свойствами квазиодномерных металлов отвечает область  $3,5 \leq I_D - EA \leq 4,1$  эВ, так как эти системы характеризуются значительным, но не полным переносом заряда.

По-видимому, не только электрофизические характеристики, но и кристаллическое строение определенным образом контролируется степенью ПЗ. В работе [99] отмечено, что при переходе от одной области степени ПЗ к другой наблюдается также изменение способа упаковки. Действительно, практически неизвестны донорно-акцепторные системы с  $0,3 < \delta < 0,7$ , состоящие из смешанных стопок (согласно работе [100], такой системой является комплекс дибензтетратиафульвален — ТЦНХД); не обнаружено также систем с  $\delta < 0,2$ , состоящих из отдельных стопок донора и акцептора. Все сказанное выше позволяет счи-

Степень ПЗ л—л-комплексов и нон-радикальных солей

№ п/п	Донор	$I_D$ , эВ	Акцептор	$\delta$	Условия	Метод	Ссылки
1	Толуол	8,72	ТЦНХД	0,01	I	ИКС	[57]
2	о-Ксилол	8,6	ТЦНХД	0,02	I	ИКС	[57]
3	Анизол	8,42	ТЦНХД	0,06	I	ИКС	[57]
4	Нафталин	8,12	ТЦНХД	0,08	II	ИКС	[57]
	»	8,12	ТЦНХД	0,13	III	РСА	[77]
5	2-Этилнафталин	8,0	ТЦНХД	0,06	I	ИКС	[57]
6	Вератрол	7,99	ТЦНХД	0,08	I	ИКС	[57]
7	Гексаметилбензол	7,95	ТЦНХД	0,08	III	ЭСП	[74]
8	2,6-Диметилнафталин	7,82	ТЦНХД	0,06	II	ИКС	[58]
9	1-Метоксинафталин	7,72	ТЦНХД	0,15	I	ИКС	[57]
10	Аценафтен	7,66	ТЦНХД	0,05	III	ЭСП	[74]
11	Пирен	7,53	ТЦНХД	0,05	III	ЭСП	[74]
12	Карбазол	7,6	ТЦНХД	0,12	III	ЭСП	[74]
13	п-Терфенил	—	ТЦНХД	0,16	III	РСА	[77]
14	Антрацен	7,40	ТЦНХД	0,105	III	ЭСП	[74]
15	Перилен	7,12	ТЦНХД	0,15	III	РСА	[85]
16	Фенотиазин	7,14	ТЦНХД	0,2	III	РСА	[74]
17	Диметилдигидрофеназин	6,9	ТЦНХД	0,3	III	РСА	[77]
18	N-Метилфеназин	6,8	ТЦНХД	0,63	III	РС	[86]
	»	6,8	ТЦНХД	0,63	III	ИКС	[60]
	»	6,8	ТЦНХД	0,7	III	РРС	[87]
19	Тетраметил-п-фенилендиамин	6,75	ТЦНХД	0,9	III	РСА	[88—90]
20	Тетратиафульвален	6,5	ТЦНХД	0,59	III	РЭС	[88—90]
	»	6,5	ТЦНХД	0,59	III	ИКС	[60]
	»	6,5	ТЦНХД	0,56	III	РЭС	[33]
	»	6,5	ТЦНХД	0,59	III	УРС	[75]
	»	6,5	ТЦНХД	0,62	III	УРС	[75]
	»	6,5	ТЦНХД	0,61	IV	РСА	[77]
21	Тетраметилтетратиафульвален	6,3	ТЦНХД	0,72	III	РЭС	[91]
	»	6,3	ТЦНХД	0,63	III	ИКС	[60]
22	Гексаметилтетратиафульвален	6,3	ТЦНХД	0,72	III	ИКС	[60]
23	Тетраметилтетраселенафульвален	6,58	ТЦНХД	0,57	III	ИКС	[60]
	»	6,58	ТЦНХД	0,21	III	—	[60]
24	Тетраселенафульвален	7,17	ТЦНХД	0,63	III	ИКС	[60]
25	Гексаметилтетраселенафульвален	6,6	ТЦНХД	0,74	III	ИКС	[60]
26	Дибензтетратиафульвален	6,8	ТЦНХД	0,46	III	ИКС	[60]
27	Дифенилтетратиафульвален	6,55	ТЦНХД	0,46	III	ИКС	[60]
28	Диметилтетратиафульвален	6,3	ТЦНХД	0,68	III	ИКС	[60]
29	Гексаметилendisелендитафульвален	6,45	ТЦНХД	0,72	III	ИКС	[60]
30	Тетратиафульвален	6,5	ТФТЦНХД	1,0	III	ИКС	[60]
31	Дибензтетратиафульвален	6,8	ТФТЦНХД	1,0	III	ИКС	[60]
32	Гексаметилтетратиафульвален	6,3	ТФТЦНХД	1,0	III	ИКС	[60]
33	Гексаметилтетраселенафульвален	6,6	ТФТЦНХД	1,0	III	ИКС	[60]
34	Гидрохинон	7,95	БХ	0,21	III	РСА	[92]
35	Дурол	8,3	ХА	0,04	II	ДМ	[14]
	»	8,3	ХА	0,06	II	ЭСП	[14]
36	Нафталин	8,12	ХА	0,04	II	ДМ	[14]
	»	8,12	ХА	0,02	II	ЭСП	[14]
37	Гексаметилбензол	7,95	ХА	0,04	—	ДМ	[14]
	»	7,95	ХА	0,04	II	ЭСП	[14]
38	Пирен	7,53	ХА	0,06	II	ЭСП	[14]
39	Антрацен	7,4	ХА	0,02	II	ЭСП	[14]
40	Тетратиафульвален	6,5	ХА	0,2	III	ИКС	[93]
	»	6,5	ХА	0,27	III	РЭС	[93]
41	Дурол	8,3	ТНБ	0,02	II	ДМ	[14]
	»	8,3	ТНБ	0,02	II	ЭСП	[14]

Таблица 2 (продолжение)

№ п/п	Донор	$I_d$ , эВ	Акцептор	$\delta$	Условия	Метод	Ссылки
42	Нафталин	8,12	ТНБ	0,03	II	ДМ	[14]
	»	8,12	ТНБ	0,02	II	ЭСП	[14]
43	Гексаметилбензол	7,95	ТНБ	0,04	II	ДМ	[14]
	»	7,95	ТНБ	0,03	II	ЭСП	[14]
44	Дурол	8,3	ТЦНЭ	0,06	II	ДМ	[14]
45	Гексаметилбензол	7,95	ТЦНЭ	0,07	II	ДМ	[14]
	»	7,95	ТЦНЭ	0,08	III	ЭСП	[73]
46	Нафталин	8,12	ТЦНЭ	0,06	III	ДМ	[14]
47	Аценафтен	7,66	ТЦНЭ	0,12	III	ЭСП	[73]
48	Дибензофуран	7,9	ТЦНЭ	0,05	III	ЭСП	[73]
49	Тетратиафульвален	6,5	3,3,5,5-тетрахлор- <i>n</i> -дифенохинон	0,81	III	РЭС	[93]
50	Тетратиафульвален	6,5	3,3,5,5-тетрабром- <i>n</i> -дифенохинон	0,36	III	РЭС	[93]
51	Тетратиафульвален	6,5	диангидрид пирромеллитовой кислоты	0,54	III	РЭС	[93]
52	Тетратиафульвален	6,5	2,3-ди-хлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон	1,0	III	РЭС	[93]
53	Тетраметилтетратиафульвален	6,3	ТЦНЭ	0,96	II	ИКС	[63]

Обозначения. РС — спектры комбинационного рассеивания, РРС — резонансная спектроскопия комбинационного рассеивания, РЭС — рентгеноэлектронная спектроскопия, УРС — упругое рассеивание нейтронов, ДМ — определение дипольных моментов; ТФТЦНХД — тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан. Условия измерения: I — раствор донора, II — раствор, III — кристаллическое состояние, IV — кристаллическое состояние под давлением 4,6 кбар.

тать, что установление достаточно точных зависимостей между степенью ПЗ и характеристиками входящих в систему компонент, с одной стороны, и степенью ПЗ и химическими, спектральными, фото- и электрофизическими характеристиками донорно-акцепторной системы, с другой, является направлением, развитие которого позволит в будущем осуществить целенаправленный синтез донорно-акцепторных систем.

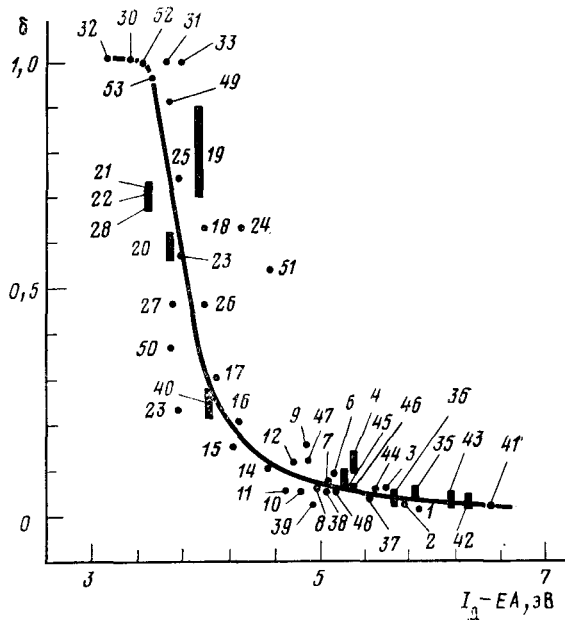


Рис. 5. Зависимость экспериментально определенных значений  $\delta$  от разности  $I_d - EA$ . Величины потенциалов ионизации взяты из работ [94—97], а сродства к электрону — из работы [98]; нумерация точек соответствует номерам комплексов в табл. 2

Возможности уточнения вида зависимости  $\delta = f(I_d - EA)$ , в первую очередь, зависят от точности определения  $I_d$  и  $EA$ . С достаточной точностью в настоящее время могут быть определены лишь потенциалы ионизации, однако обычно это касается только вертикальных, а не адиабатических потенциалов ионизации, которыми следовало бы пользоваться при анализе закономерностей изменения  $\delta$ . Последние работы в этой области показывают [101], что только в случае ароматических углеводородов расхождение между вертикальными и адиабатическими потенциалами ионизации невелико ( $\leq 0,1$  эВ). В случае же таких доноров, как тетрагидрофураны, это расхождение значительно (от 0,35 до 0,52, в зависимости от заместителей). Что касается сродства к электрону, то точность его определения, несомненно, уступает точности определения  $I_d$ , что, наряду с ошибками в определении значений  $\delta$  может привести к дополнительному искажению экспериментальной зависимости.

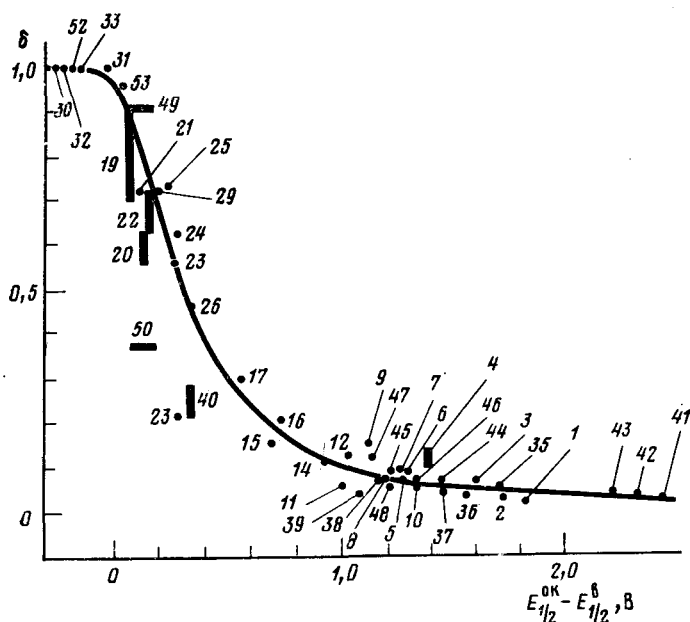


Рис. 6. Зависимость экспериментально определенных значений  $\delta$  от разности  $E_{1/2}^{OK} - E_{1/2}^B$ . Электрохимические характеристики компонентов взяты из работ [10, 98, 102—104]; нумерация точек соответствует номерам комплексов в табл. 2

Учитывая сказанное выше, полученную экспериментальную зависимость (рис. 5) можно считать очень хорошей. Следует отметить также, что при установлении этой зависимости не учитывались структурные особенности донора и акцептора, которые могут приводить к изменению величин, как  $S_{01}$ , так и  $E_c$  и  $E_m$ . Возможно, что в неявном виде некоторая информация об изменении  $E_c$  и  $E_m$  содержится в таких характеристиках донора и акцептора, как потенциал полуволны анодного окисления ( $E_{1/2}^{OK}$ ) и потенциал полуволны полярографического восстановления ( $E_{1/2}^B$ ), поскольку они включают информацию об энергиях сольватации ( $E_c$  и  $E_m$  зависят от ионного радиуса и зарядовой плотности). Поскольку величины  $E_{1/2}$ , кроме того, характеризуют адиабатические процессы, то установление корреляции между  $\delta$  и  $(E_{1/2}^{OK} - E_{1/2}^B)$  представляет несомненный интерес.

Как свидетельствует рис. 6, такая корреляция имеет место, причем в области больших степеней ПЗ она заметнее выражена, чем зависимость между  $\delta$  и  $I_d - EA$ . С ее помощью можно достаточно точно предсказать степень ПЗ, исходя только из двух сравнительно легко определяемых характеристик донора и акцептора —  $E_{1/2}^{OK}$  и  $E_{1/2}^B$ .

Следует отметить, что некоторый разброс экспериментальных точек все же наблюдается. Это может указывать на необходимость учета и более тонких характеристик донорно-акцепторной системы, например изменений интегралов перекрывания и т. п.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее время бурно развивается область синтеза и исследований органических комплексов и ион-радикалов со своеобразными электрофизическими характеристиками. Поэтому особое значение приобретают теоретические представления, позволяющие с определенной надежностью осуществлять выбор исходных компонент комплекса для получения систем с теми или иными свойствами. По нашему мнению, путь к этим теоретическим представлениям ведет через установление связи между такими характеристиками компонент как потенциал ионизации (потенциал полуволны анодного окисления) и сродство к электрону (потенциал полуволны полярографического восстановления) и такой характеристикой комплекса как степень переноса заряда. Здесь остается немало проблем как теоретического, так и практического плана, хотя полученные зависимости позволяют уже сегодня на определенном уровне осуществить целенаправленный выбор компонент комплекса. Нет сомнения и в том, что по мере развития более точных методов определения степени переноса заряда и по мере накопления более обширного экспериментального материала зависимости типа свойства компонент — свойства комплекса будут в значительной степени уточнены.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Передереева С. И., Орлов И. Г., Черкашин М. Н.* Успехи химии, 1975, т. 44, с. 602.
2. *Гутман Ф., Лайонс Л.* Органические полупроводники. М.: Мир, 1970, с. 696.
3. *Гришина А. Д., Ванников А. В.* Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1393.
4. *Ягубский Э. Б., Хидекель М. Л.* Там же, 1972, т. 41, с. 2132.
5. *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*/Ed. by Keller H. J. N. Y.: Plenum Press, 1977, p. 426.
6. *Овчинников А. А., Кривнов В. Я.* Изв. АН ЛатССР, Сер. физ. и технич. наук, 1981, № 6, с. 55.
7. *Нейланд О. Я.* Там же, 1981, № 6, с. 63.
8. *Лаухин В. Н., Щеголев И. Ф.* Там же, 1981, № 6, с. 78.
9. *Александров А. Н., Каруц А., Кривошей И. В., Литинский Т. Б., Старов В. Е., Уманский В. Э., Фан Яюнг.* Электронное строение квазиодномерных органических металлов, т. 1. Проблема выбора структуры. Препринт. Харьков: Физико-технический институт АН УССР, 1975, с. 56.
10. *Sato G., Ferraris J. P.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, 53, p. 2141.
11. *Soos Z. G. J.* Chem. Educ., 1978, v. 55, p. 546.
12. *Хидекель М. Л., Жилыева Е. И.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 506.
13. *Wheland R. S., Gillson J. L. J.* Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3917.
14. *Briegleb G.* Elektron-Donator-Acceptor Komplexe. Berlin: Springer Verlag, 1961, S. 279.
15. *Mulliken R. S., Person W. B.* Molecular Complexes. N. Y.: Acad. Press, 1969, p. 498.
16. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 397.
17. *Molecular Complexes*, v. 1/Ed. by Foster R. London: Elek. Sci. 1973, p. 369.
18. *Molecular Complexes*, v. 2/Ed. by Foster R. London: Elek. Sci. 1974, p. 305.
19. *Foster R.* Organic Charge Transfer Complexes. N. Y.: Acad. Press, 1969, p. 470.
20. *Полещук О. Х., Максютин Ю. К.* Успехи химии, 1976, т. 45, с. 2097.
21. *Кампар В. Э., Бруверс Э. П.* Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2331.
22. *Кампар В. Э., Бруверс Э. П., Кампаре Р. Б.* Тезисы докл. V Всесоюзн. совещ. по КПЗ и ион-радикальным солям. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1981, с. 43.
23. *Sauer J., Mushorff H.* Adv. Mol. Relax. Proc., 1976, v. 8, p. 177.
24. *Джуманазарова А. З., Абронин И. А., Литвинов В. П., Жидомиров Г. М., Корсун В. А.* Химия гетероцикл. соед., 1979, с. 1456.
25. *Ohta T., Kuroda H., Kunii T. L.* Theor. Chim. Acta, 1970, v. 19, p. 167.
26. *Yoshida Z., Kobayashi I.* Ibid., 1971, v. 23, p. 67.
27. *Kysel O. Z.* phys. Chem., 1974, B. 89, S. 62.
28. *Ohta T., Tujikawa T., Kuroda H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2115.
29. *Yakushi K., Iguchi M., Kuroda H.* Ibid., 1979, v. 52, p. 3180.
30. *Le Fevre R. J. W., Radford D. V., Stiles D. J. J.* Chem. Soc., B, 1968, p. 1297.
31. *Weiss A.* Adv. Nucl. Quadr. Res., 1974, v. 1, p. 1.
32. *Makosytin Yu. K., Babushkina T. A., Guryanova E. N., Semin G. K.* Theor. Chim. Acta, 1969, v. 14, p. 48.

33. Ikemoto I., Yamada M., Sugano T., Kuroda H. Bull. Chem., Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 1871.
34. Matsunaga Y. Ibid., 1969, v. 42, p. 2170.
35. Issa Y. M., El Khol A. E., Hindawey A. M., Issa R. M. J. Indian Chem. Soc., 1980, v. 57, p. 216.
36. Koziol J., Tomasik P. Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 1979, v. 27, p. 335.
37. Hindawey A. M., Nassar A. M. G., Issa R. M. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1977, v. 92, p. 263.
38. Matsunaga Y. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 1609.
39. Issa R. M., El Essawey M. M. Z. phys. Chem., 1973, B. 253, S. 96.
40. Varsanyi G., Kubinyi M. J. Mol. Struct., 1978, v. 45, p. 107.
41. Yarwood J. In: Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes. London: Plenum Press, 1973, p. 105.
42. Moszynska B., Tramer A. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 820.
43. Hall B., Devlin J. P. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 465.
44. Moszynska B. Acta Phys. Polon., 1968, v. 33, p. 959.
45. Saheki M., Yamada H. Spectrochim. Acta, 1976, v. 32A, p. 1425.
46. Friedrich H. B., Person W. B. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2161.
47. Suharda-Sobzyk A., Syper L., Sobczyk L. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1975, p. 1994.
48. Larkindale J. P., Simkin D. J. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 3730.
49. Rossi M., Haselbach E. Helv. Chim. Acta, 1979, v. 62, p. 140.
50. Slijskin M. A. Spectrochim. Acta, 1973, v. 29A, p. 835.
51. Pietrzycki W. Roczn. Chem., 1976, v. 50, p. 1555.
52. Jensen P. W. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 45, p. 415.
53. Michaelian K. H., Rieckhoff K. E., Voight E. M. Ibid., 1973, v. 23, p. 5.
54. Ohmasa M., Kinoshita M., Akamatu H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 3296.
55. Yamada H., Kawamori M. Spectrochim. Acta, 1971, v. 27A, p. 2425.
56. Larkindale J. P., Simkin D. J. Ibid., 1972, v. 28A, p. 485.
57. Кампар В. Э., Валтере С. П., Нейланд О. Я. Теорет. эксперим. химия, 1978, т. 14, с. 369.
58. Кампар В. Э., Гуделе И. Я., Нейланд О. Я. Там же, 1980, т. 16, с. 415.
59. Кампар В. Э., Гуделе И. Я., Кампаре Р. Б., Валтере С. П., Нейланд О. Я. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2553.
60. Chapell J. C., Bloch A. N., Bryden W. A., Maxfield M., Pochler T. O., Cowan D. O. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2442.
61. Slijskin M. A. Chem. Phys. Letters, 1970, v. 7, p. 195.
62. Moszynska-Mierzecka B. Acta Phys. Polon., 1977, v. 52A, p. 355.
63. Кампар В. Э. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1982, № 3, с. 283.
64. Girlando A., Pecile C. J. Mol. Spectr., 1979, v. 77, p. 374.
65. Clark B. R., Evans D. H. J. Electroanal. Chem., 1976, v. 69, p. 181.
66. Iida Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 1337.
67. Iida Y. Ibid., 1974, v. 47, p. 99.
68. Girlando A., Zanon I., Bozio R., Pecile C. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 22.
69. Bozio R., Girlando A., Pecile C. Chem. Phys., 1977, v. 21, p. 257.
70. Kistenmacher T. J., de Boer J. L., Vos A. Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 602.
71. Van Bodegom V., de Boer J. L., Vos A. Ibid., 1977, v. B33, p. 602.
72. Coppens P., Row T. N. G. Ann. New York Acad. Sci., 1978, v. 313, p. 244.
73. Tanaka M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 2881.
74. Tanaka M. Ibid., 1978, v. 51, p. 1001.
75. Tanaka J., Tanaka M. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 52, p. 221.
76. Федотов А. Н., Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н. Тезисы докл. V Всесоюзн. совещ. по комплексам с переносом заряда и нон-радикальным солям. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1981, с. 128.
77. Flandrois P. S., Chasseau D. Acta Cryst., 1977, v. B33, p. 2744.
78. Coppens P. Phys. Rev. Letters, 1975, v. 35, № 2, p. 98.
79. Megtert S., Comes R., Vettier C., Pynn R., Garito A. F. Solid State Commun., 1979, v. 31, p. 977.
80. Soos Z. G., Keller H. J., Ludolf K., Queckborner J., Wehe D., Flandrois S. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 5287.
81. McConnell H. M., Hoffman B. M., Metzger R. M. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1965, v. 53, p. 46.
82. Nordio P. L., Soos Z. G. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4077.
83. Soos Z. G., Klein D. J. Treatise Solid State Chem., 1976, v. 31, p. 679.
84. Кривнов В. Я., Овчинников А. А. Физика тв. тела, 1973, т. 15, с. 172.
85. Hanson A. W. Acta Cryst. 1978, v. 34B, p. 2339.
86. Kuzmany H., Elbert M. Solid State Commun., 1980, v. 35, p. 597.
87. Soos Z. G., Mazumdar S., Cheunh T. T. P. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 52, p. 93.
88. Deonyer F., Comes R., Garito A. F., Heeger A. J. Phys. Rev. Letters, 1975, v. 35, p. 445.
89. Mook H. A., Watson C. R. Phys. Rev. Letters, 1976, v. 36, p. 801.
90. Shirane G., Shapiro S. M., Comes R., Garito A. F., Heeger A. J. Ibid., 1976, v. 36, p. 2325.
91. Silverman B. D. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 2585.
92. Sakurai T. Acta Cryst., 1965, v. 19, p. 320.

93. Головкина И. Ф., Кривошей И. В., Стародуб В. А., Алешин В. Г., Гелла И. М., Немошкаленко В. В., Сенкевич А. Н., Суров Ю. Н. 1979, т. 15, с. 181.
94. Sato N., Seki K., Inokuchi H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1981, v. 77, p. 1621.
95. Кампар В. Э., Бите Д. В., Суходуб Л. Ф., Нейланд О. Я. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 663.
96. Gleiter R., Kobayashi M., Spanget-Larsen J., Ferraris J. P., Bloch A. N., Bechgaard K., Cowan D. O. Ber., 1975, B. 79, S. 1218.
97. Bechgaard K., Cowan D. O., Bloch A. N. IV Int. Symp. in the Organic Solid State, Bordeaux University (France), 1975, p. 71.
98. Кампар В. Э., Нейланд О. Я. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 945.
99. Torrance I. B. Mol. Metals Proc. NATO Conf. New York — London, 1979, p. 7.
100. Kistenmacher T. J., Emge T. J., Wiggul F. M., Bryder W. A., Chappell J. S., Stockes J. P., Chiang L. Y., Cowan D. O., Bloch A. N. Solid State Communs, 1981, v. 39, p. 415.
101. Sato N., Seki K., Inokuchi H. J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, 1981, v. 77, p. 1621.
102. Pysh E. S., Yang N. C. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 2124.
103. Zeig A., Hodson W. G., Jura W. H. Ibid., 1964, v. 86, p. 4124.
104. Parker D. Ibid., 1976, v. 98, p. 98.

Рижский политехнический институт  
им. А. Я. Пельше, химический факультет