

ПРОЯВЛЕНИЕ СЛАБЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ
РАСТВОРОВ ПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ
В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. В. Сечкарев и Г. Е. Тростенцова

Исследованы колебательные спектры (КР и ИК) алифатических кетонов: ацетона, метилэтилкетона (МЭК), диэтилкетона (ДЭК), растворенных в неполярных растворителях (CCl_4 и C_2Cl_4) при разных концентрациях (от 1 : 1000 до 1 : 1 моль/моль) и разных температурах. Они показали сложное строение полосы валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ во всех рассмотренных случаях. Выявлена также структура полос, относящихся к колебаниям полярных групп, и в растворах других полярных соединений — монозамещенных бензола и ацетонитрила. Показано, что сложное строение колебательных полос во всех случаях может быть объяснено образованием локальных межмолекулярных групп растворенного вещества под действием диполь-дипольных межмолекулярных сил.

Известно, что межмолекулярное взаимодействие нередко приводит к появлению сложной структуры полос в колебательных спектрах молекул в конденсированных средах. Этот факт хорошо известен для случаев водородной связи, а также для достаточно сильных локальных взаимодействий донорно-акцепторного характера. Аналогичное проявление более слабых межмолекулярных сил, типа обычных вандерваальсовских, изучено значительно меньше и требует дальнейших экспериментальных исследований. В частности, вопрос о строении полосы $\nu \text{C}=\text{O}^1$ в карбонильных соединениях, например, в кетонах, как в чистой жидкости, так и в растворах, до сих пор не решен. Ряд авторов указывает на ее сложное строение в инфракрасном (ИК) спектре поглощения, а также в спектре комбинационного рассеяния (КР) [1] кетонов, растворенных в различных растворителях, в том числе и неполярных. Другие отрицают сложный характер $\nu \text{C}=\text{O}$ кетонов [3, 2]. В ряде работ рассматривается изменение параметров этой полосы, таких как интенсивность, положение максимума, ширина при вариациях концентрационных и значительно реже температурных условий, но ничего не говорится о структуре полосы [4]. После опубликования работы [5] стало ясно, что при регистрации контура полосы $\text{C}=\text{O}$ кетонов возможны серьезные искажения за счет присутствия в этой области полос атмосферной воды.

Целью настоящей работы явилось исследование строения ряда колебательных полос полярных веществ в неполярных растворителях на примере кетонов (ацетон, МЭК, ДЭК), моногалогенидов бензола, а также ацетонитрила. Изучены области спектра, в которых ранее были зарегистрированы наибольшие частотные изменения при фазовом переходе газ—жидкость [6-8].

¹ Используются обозначения: ν — валентное колебание, δ — деформационное, γ — внеплоскостное.

В чистых жидкостях полоса ν C=O названных кетонов представлена контуром, имеющим сложный характер в спектрах КР (рис. 1). Некоторые детали контура выявляются на грани достоверности и сопоставимы с шумом. Несомненным является присутствие по меньшей мере двух слабо разделенных максимумов вблизи 1715 и 1725 см^{-1} . Растворение кетона в неполярном растворителе приводит к перераспределению интенсивности в структуре полосы. Так, в спектре КР МЭК при изменении концентрации от 1 : 2 до 1 : 50 моль/моль максимум полосы перемещается из области 1718 см^{-1} в область 1727 см^{-1} в чистой жидкости он находится при 1714 см^{-1} .

В спектре ИК поглощения жидкого МЭК в области C=O наблюдается одиночная широкая полоса, имеющая явно недисперсионный контур с выраженной асимметрией. На рис. 2 (кривая 1) она представлена так, как ее дает прибор высокого разрешения (ИКС-16) или однолучевой спектрометр за вычетом поглощения атмосферной воды. Здесь следует заметить, что запись на приборе UR-20 не дает точного представления этой полосы. В центре полосы прибор регистрирует провал (кривая 2), обусловленный поглощением атмосферной воды в этой области. Ни осущкой прибора, ни контролем условий компенсации исключить влияние атмосферной воды на приборе UR-20 нам не удалось. Сама полоса

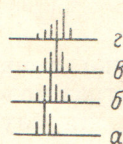
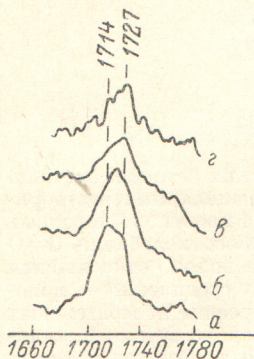


Рис. 1. Концентрационная зависимость КР полосы ν C=O метилэтилкетона при 60° С (микрофотограмма).

Растворитель CCl_4 . Концентрации (моль/моль): а — чистый жидкий МЭК, б — 1 : 2, в — 1 : 10, г — 1 : 50. Внизу схематическое, наиболее вероятное, представление полосы, полученное в результате статистической обработки нескольких десятков спектрограмм.

воды, записанная в однолучевом режиме, представлена кривой 3. Из сравнения кривых 1 и 3 видна погрешность, допускаемая при записи на UR-20. Существенно, что искажения сказываются только на форме максимума полосы.

Несимметричный и явно недисперсионный контур истинной полосы поглощения C=O жидкого МЭК позволяет предположить неразрешенную сложную структуру. Нами была сделана попытка представить наблюдаемый контур в виде суперпозиции двух лорентцовских контуров 4 и 5, которые в сумме дают кривую 6. Из рис. 2 видно, насколько это удается сделать.

В верхней части рис. 2 представлено концентрационное поведение ИК полосы C=O МЭК. Сопоставление кривых 6 с экспериментально зарегистрированными 2 показывает, что основные черты концентрационного поведения полосы могут быть описаны перераспределением интенсивностей составляющих контуров 4 и 5. Понижение концентрации ведет к сравнительному усилению интенсивности высокочастотной компоненты 5. Аналогичную концентрационную зависимость показывают также ИК полосы валентного колебания C=O и других исследованных кетонов — ацетона и диэтилкетона.

Зависимость структуры от концентрации раствора обнаружена нами и в области деформационных колебаний групп C—H (1330—1480 см^{-1} [9]). Характерно, что эти колебания, так же как и колебание C=O (это было специально показано в работе [10]), наиболее чувствительны к межмолекулярному взаимодействию. Форма полосы и концентрационные перераспределения интенсивности повторяются и для растворов МЭК в другом неполярном растворителе — тетрахлорэтилене.

Изучение изменений в полосе ν C=O МЭК при изменении температуры в широком интервале — от комнатной до температуры замерзания раствора (-85°C , для концентрации 1 : 1 моль/моль) — показало, что при этом с понижением температуры увеличивается интенсивность низкочастотной компоненты, т. е. охлаждение раствора ведет к качественно таким же изменениям в поведении полосы, что и повышение концентрации. Температурные изменения в области деформационных колебаний C—H групп также соответствуют концентрационным перераспределениям интенсивности в соответствующей области спектра [9].

Наряду с кетонами были изучены спектры КР моногалогенидов бензола (фтор, хлор и бромбензола) и ацетонитрила, растворенных в неполярных растворителях н-гексане и бензоле. Наиболее чувствительные к межмолекулярному взаимодействию колебания C—Hal в мономерных бензолах (область $190\text{--}220\text{ см}^{-1}$ [6]) в чистой жидкости представлены одиночными полосами. В растворах этих веществ при концентрациях 1 : 100 ÷ 5 : 100 моль/моль названные полосы обнаруживают структуру, которая также испытывает концентрационные и температурные изменения, но на этот раз с увеличением концентрации или при охлаждении интенсивность низкочастотной компоненты уменьшается. При концентрации выше 5 : 100 моль/моль наблюдается только одна линия, характерная для чистой жидкости. В качестве примера приведена спектрограмма фторбензола и его растворов (рис. 3). Аналогичные явления происходят и в спектре ацетонитрила, полоса которого δ CCN (область 380 см^{-1}) обнаруживает структуру еще при концентрации раствора (в бензоле) 1 : 10 моль/моль [11].

Заметим, что структура всех рассматриваемых полос проявляется и в спектре газа. Как показано в работе [11], для газообразных галогенидов бензола и ацетонитрила она имеет вращательное происхождение и не связана с процессом растворения.²



Рис. 3. Концентрационная зависимость полосы γ C—Hal КР фторбензола (при 60°C).

a — чистая жидкость, б — раствор в н-гексане 5 : 100 моль/моль, в — раствор в н-гексане 1 : 100 моль/моль.

Обсуждение результатов

Для выяснения причин наблюдающегося расщепления колебательных полос прежде всего была проверена инертность растворителя. Опыты

² Такой вывод был сделан из экспериментальных данных по спектрам КР паров, полученных при разных температурах, и расчетов вращательной структуры [11].

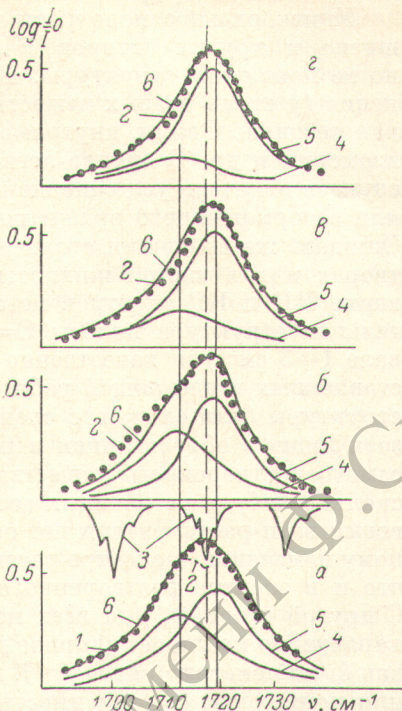


Рис. 2. Полоса ν (C=O) ИК спектра МЭК чистого (a) и его растворов в CCl_4 при концентрациях 1 : 1 (б), 1 : 50 (в), 1 : 1000 (г) моль/моль.

1 — экспериментальные точки при записи на приборах высокого разрешения; 2 — экспериментальный контур, полученный на UR-20; 3 — полосы пропускания атмосферной воды; 4, 5 — составляющие лорентцовские контуры; 6 — результирующая лорентцовских контуров.

показали, что каких-либо заметных изменений в спектрах самих растворителей не происходит. Кроме того, смена растворителя CCl_4 на C_2Cl_4 не приводит к нарушению концентрационных перераспределений.

Универсальное поле растворителя, как это показано в работах Бахшиева и других авторов [12], вызывает изменение параметров полос, но не появление структуры. Не могут вызвать наблюдаемые общие изменения (у столь разных веществ) и внутримолекулярные процессы, такие, как резонанс Ферми, внутримолекулярная водородная связь, таутомерия, изомерия и др. В случае легких молекул простейшей структуры в ряде случаев отмечено усложнение колебательных полос за счет квантованного или заторможенного вращения молекул в конденсированных средах [13]. Ожидать же вращения столь разветвленных молекул, как кетоны, в растворах или в чистой жидкости вряд ли возможно. Более того, исследование ИК и КР спектров кетонов в газовой фазе показало, что вращательная структура полосы $\text{C}=\text{O}$ сильно стянута к ее центру (в интервале $1\div 3 \text{ см}^{-1}$) и качественно отлична от того, что наблюдается в представленных в настоящей работе спектрах [14]. Таким образом, появление структуры (или сложного спектра ИК полосы $\text{C}=\text{O}$ кетонов) можно связать лишь с образованием в растворах локальных молекулярных групп самого растворенного вещества. В самом деле, допустить возникновение сколько-нибудь устойчивых ассоциаций между молекулами растворенного вещества и растворителя нет оснований, так как это привело бы к заметному изменению в спектре растворителя по крайней мере того же порядка, что и в спектре растворенного вещества, чего, однако, не наблюдается. С другой стороны, для всех исследуемых соединений в чистой жидкости характерно межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие, которое, как было показано ранее [6-8], ведет к сдвигу частот в сторону повышения или понижения (в зависимости от формы колебания) при переходе газ-жидкость. Естественно, что оно проявляется и в растворах на тех же самых колебательных полосах. Далее, во всех рассмотренных случаях соблюдается необходимое условие существования ассоциаций: $U_{\text{дип.-дип.}} > kT$. Так, для $kT = 0.6$ ккал./моль ($T = 300^\circ \text{K}$), значение $U_{\text{дип.-дип.}}$ таковы:

| | Кетоны | Фторбензол | Хлорбензол | Бромбензол | Ацетонитрил |
|-------------------------------------|--------|------------|------------|------------|------------------|
| $U_{\text{дип.-дип.}}$, ккал./моль | 5.4 | 1.7 | 1.5 | 1.4 | 1.8 ³ |

Приведенные значения энергии $U_{\text{дип.-дип.}}$ ни в коей мере не характеризуют полную энергию образования димера, во-первых, потому, что «стабилизирующее поле окружения» [15, 16] в растворе или чистой жидкости способно сильно повлиять на энергию парного взаимодействия молекул. Во-вторых, для оценки энергии взаимодействия необходим одновременный учет и других межмолекулярных сил, в первую очередь дисперсионных [17]. Значения $U_{\text{дип.-дип.}}$ характеризуют степень взаимодействия колебаний молекул, димеризованных за счет диполь-дипольных сил.

На специально изготовленных моделях молекул МЭЖ был рассмотрен вопрос о возможной стереохимической конфигурации комплексов типа димеров и тримеров. Для димеров возможна принятая ранее рядом авторов [1] модель с антипараллельным расположением групп $\text{C}=\text{O}$. Для тримеров оказались возможными две конфигурации: с попарно антипараллельным расположением трех групп $\text{C}=\text{O}$ в одной плоскости и в виде треугольника. Нам представляется, что благодаря взаимодействию коле-

³ Столь низкое значение $U_{\text{дип.-дип.}}$ для ацетонитрила по сравнению с кетонами обусловлено тем, что в ацетонитриле дипольный момент молекулы не локализован на $\text{C}\equiv\text{N}$ связи [15].

баний полярных групп в ассоциированных комплексах растворенного вещества существование подобного вида ассоциаций может привести к появлению структуры полос и к концентрационным и температурным перераспределениям компонент. Действительно, уже простейшая димерная ассоциация, согласно [18], дает две новые частоты. Можно предположить, что в структуре полосы $\text{C}=\text{O}$ в КР спектрах, а также в неразрешенной структуре полосы $\text{C}=\text{O}$ в ИК спектрах, большие частоты связаны с колебаниями свободных (неассоциированных) молекул, находящихся в усредненном поле среды; меньшие соответственно — с симметричными и асимметричными (относительно центра инверсии димера) колебаниями ассоциированных в димеры молекул. В структуре полосы $\gamma \text{C}-\text{Hal}$ к неассоциированным молекулам, напротив, следует отнести меньшие частоты [8, 19]. Здесь следует заметить, что эффективное внутреннее поле растворителя [12] оказывает существенное влияние на положение полос в растворах по сравнению с газом. Так, частота $\nu \text{C}=\text{O}$ ацетона в газе (КР [20], ИК [21]) составляет 1740 см^{-1} .

Исходя из предположения о существовании динамического равновесия между димерами и мономерами, следует, что при уменьшении концентрации, а также при увеличении температуры вероятность существования неассоциированных молекул растет.⁴ Вместе с этим должна расти в спектре и сравнительная интенсивность относящейся к ним компоненты. Большее число компонент (например, в полосе $\text{C}=\text{O}$ -спектра КР МЭК) может быть объяснено присутствием более сложных ассоциатов, таких, как тример.

Таким образом, концентрационные и температурные изменения в спектрах качественно объясняются существованием локальных молекулярных групп, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием между молекулами растворенного вещества. Растворитель может считаться достаточно инертным. Его роль проявляется только в некотором сдвиге полос каждого типа — полос мономерных молекул или димеров (если димеры присутствуют в газе) — при переходе газ-конденсированная среда.

Интерес представляет количественная оценка тех изменений, к которым может привести наличие устойчивых ассоциаций типа диполь-диполь. Нами на примере упрощенных механических моделей молекулярных групп проведены оценочные расчеты, в основе которых лежит представление о взаимодействии колеблющихся диполей [6, 18]. С этой целью в функцию Лагранжа для рассматриваемой системы были введены члены, учитывающие диполь-дипольные взаимодействия в виде

$$U_{\text{дип.-дип.}} = -2S \frac{\mu_i \mu_j}{R^3}$$

для валентных колебаний $\nu \text{C}=\text{O}$ кетонов и

$$U_{\text{дип.-дип.}} = -\frac{\mu_i \mu_j}{R^3} (2 \cos \alpha_i \cos \alpha_j - \sin \alpha_i \sin \alpha_j)$$

для деформационных колебаний $\gamma \text{C}-\text{Hal}$ галогенидов бензола (R — расстояние между центрами спаренных диполей, определенное из стереохимических данных, S — фактор взаимной ориентации молекул [6]). Величины диполей μ и углы α (определяющие их взаимную ориентацию) разлагались в ряд по внутримолекулярной колебательной координате q . Решение уравнений Лагранжа дает две частоты ω_k для димера и три для тримера и позволяет найти значение сдвига «центра тяжести» полосы $\delta \omega$

⁴ В пользу такого предположения говорит наблюдающееся в различных растворах возрастание с температурой измеряемого дипольного момента хлорбензола [22, 23] и ацетонитрила [22]. Для других соединений аналогичного рода надежных данных мы не нашли.

и расщепление частот ассоциированных молекул $\Delta\omega$. Для валентных колебаний C=O в димере

$$\delta\omega = \frac{S\mu}{m\omega_0 R^3} \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2},$$

$$\Delta\omega = \frac{2S}{m\omega_0 R^3} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2.$$

Здесь ω_0 — невозмущенная частота колебания молекулы, m — инерционный коэффициент. Для тримера с попарно антипараллельным расположением диполей

$$\delta\omega_1 = \frac{2S\mu}{m\omega_0 R^3} \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2},$$

$$\delta\omega_{2,3} = \frac{14S\mu}{16m\omega_0 R^3} \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2},$$

$$\Delta\omega_{2,3} = \frac{S}{4m\omega_0 R^3} \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2$$

(частота ω_1 не расщепляется).

В случае деформационных колебаний γ C—NaI в димерах монозамещенных бензола и δ CCN ацетонитрила центр тяжести полосы смещается в сторону повышения частот на величину

$$\delta\omega = \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2}{m\omega_0} |V_0|,$$

и расщепление определится как

$$\Delta\omega = 4 \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2}{m\omega_0} |V_0|$$

(V_0 — средняя энергия диполь-дипольного взаимодействия, отнесенная к одной молекуле).

Сдвиг и расщепление полосы в димере

| Соединение | Тип колебания | $\delta\omega$, см ⁻¹ , вычислено | $\nu_d - \nu_m$, см ⁻¹ | | $\Delta\omega$, см ⁻¹ | |
|-------------|-------------------------|--|------------------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|
| | | | вычислено | наблю- дено | вычис- лено | наблю- дено |
| МЭК | ν_{CO} { КР ИК } | -10 | 11.5 8.5 | 13 6 | 3 | 7 |
| Фторбензол | γ_{CF} КР | +4.3 | 13 | 20 | 17 | — |
| Ацетонитрил | δ_{CCN} КР | +5.7 | 17 | 24 | 23 | — |

Численная оценка, выполненная по этим формулам, и сравнение с экспериментальными данными привели к результатам, представленным в таблице. Обнаруженное экспериментальное различие разностей $\nu_d - \nu_m$ в КР и ИК спектрах можно трактовать как результат проявления альтернативного запрета для симметричных и антисимметричных колебаний в димере. Это дало возможность оценить наблюдаемое расщепление $\Delta\omega$ (см. таблицу). Приближенный характер расчетов вряд ли позволяет ожидать лучшего согласия, особенно если учесть, что внутреннее поле в веществе может оказывать разное влияние на ассоциированные и неассоциированные молекулы [12].

Результаты оценки смещений и расщеплений показывают, что диполь-дипольное взаимодействие способно привести к появлению структуры

полос (которая по направлению сдвига частот и по порядку величины вполне согласуется с опытными данными) и в большинстве случаев оказывается достаточным для того, чтобы структура проявилась в спектре и могла быть обнаружена используемыми приборами.

В ы в о д ы

1. Показано существование сложной структуры полос ν C=O кетонов в КР и сложного контура полосы ν C=O в ИК спектрах чистых жидкостей и растворов в неполярных растворителях, а также структуры полос γ C—Hал в КР спектрах растворов моногалогенидов бензола и δ CCN ацетонитрила в определенном интервале концентраций.

2. Характер структуры не зависит от природы используемых растворителей. Есть основания считать растворители достаточно инертными.

3. Структура названных полос, как явная, так и неразрешенная, проявляет общие закономерности в концентрационных и температурных изменениях, которые можно представить как перераспределения интенсивностей между компонентами структуры. При этом понижение температуры приводит к тем же изменениям, что и повышение концентрации.

4. Сравнение данных по КР и ИК спектрам растворов показало несовпадение значений частот максимумов полос даже в случае мономеров.

5. Наличие структуры объяснено существованием ассоциатов молекул растворенного вещества (прежде всего наиболее устойчивой системы — димеров) и может быть обусловлено силами локального диполь-дипольного происхождения.

6. Проведенные оценочные расчеты на простых механических моделях показали, что диполь-дипольное взаимодействие между молекулами растворенного вещества способно привести к возникновению наблюдаемого на опыте строения полос и к различию в частотах КР и ИК спектров.

Авторы выражают свою глубокую благодарность М. О. Буланину и Г. С. Денисову за предоставленную возможность использования ИК приборов высокого разрешения, а также за просмотр рукописи и ценную дискуссию.

Л и т е р а т у р а

- [1] C. Mangin. *J. Phys. et rad.*, **21**, 143, 1960; E. Gray, H. Bottreau. *C. R. Acad. Sci.*, **240**, 2134, 1955; W. Suetasa. *Gazz. chim. ital.*, **82**, 768, 1954; J. Lesomte, F. J. Taboury, E. Gray. *C. R. Acad. Sci.*, **224**, 907, 1947; E. Gray, C. Mangin. *J. Phys. et rad.*, **15**, 9, 1954; F. Taboury. *Cahiers Phys.*, **10**, 24, 1956; E. Gray. *Cahiers Phys.*, **10**, 71, 1956.
- [2] C. Castinel, G. Chiurdoglu, M. L. Josien. *Bull. Soc. Chem., France*, **5**, 807, 1958.
- [3] Г. С. Денисов. *Опт. и спектр.*, **11**, 428, 1961.
- [4] А. Е. Луцкий, Г. И. Шереметьева. *Сб. «Спектроскопия. Методы и приложения»*. Изд. «Наука», 1969; И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, Хунь Хуэ. *Опт. и спектр.*, **26**, 956, 1969.
- [5] R. P. Bauman, E. Thomson. *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, 202, 1963.
- [6] А. В. Сечкарев. *Опт. и спектр.*, **19**, 721, 1965.
- [7] Н. И. Дворовенко, Г. И. Баранов, Г. Е. Тростенцова. *Сб. «Тепловое движение молекул и межмолекулярное взаимодействие»*, 95. Самарканд, 1969.
- [8] А. В. Сечкарев, Н. И. Дворовенко. *Сб. «Вопросы спектроскопии»*, 22. Кемерово, 1967.
- [9] Г. Е. Тростенцова. *Тез. докл. VII Сибирского совещ. по спектроскопии*, 5. Кемерово, 1969.
- [10] А. В. Сечкарев, Г. Е. Тростенцова. *Изв. вузов, физика*, № 5, 125. 1967.
- [11] А. В. Сечкарев, Г. Е. Тростенцова. *Сб. «Тепловое движение молекул и межмолекулярное взаимодействие»*, 90. Самарканд, 1969.
- [12] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гириш, Н. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, **24**, 901, 1968; **25**, 45, 207, 1968; **26**, 369, 537, 1969; **27**, 269, 607, 778, 1969; **28**, 273, 1970.
- [13] *Сб. «Спектроскопия взаимодействующих молекул»*. Изд. ЛГУ, 1970.
- [14] Г. Е. Тростенцова. *Автореф. канд. дисс.*, Красноярск, 1971.

- [15] Е. М. Попов, В. П. Рошупкин. Опт. и спектр., 2, 166. Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
- [16] Г. И. Баранов. Автореф. канд. дисс., Красноярск, 1971; Г. И. Баранов, А. В. Сечкарев. Изв. вузов, физика, № 3, 51, 1968.
- [17] Ко Кішуга, Р. Fujishiro. J. Chem. Soc. Japan, 35, 85, 1962.
- [18] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, 2, М.—Л., 1949.
- [19] А. В. Сечкарев, Н. И. Дворовенко. Изв. вузов, физика, № 1, 13, 1965.
- [20] А. В. Сечкарев, Н. И. Дворовенко. Сб. «Вопросы спектроскопии», 22, Кемерово, 1967.
- [21] Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, М., 1963.
- [22] К. Higashi. Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 159, 1952.
- [23] A. Niini. Ann. Acad. Sci. Fennica, 446, 1, 1936.
- [24] G. L. Lewis, C. P. Smyth. J. Am. Chem. Soc., 61, 3063, 1939.

Поступило в Редакцию 30 декабря 1970 г.