

УДК 547.211 : 547.212; 547.312

7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАН В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ, ЗАМЕЩЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Б. П. Беспалов, В. В. Титов

Обзор посвящен свойствам 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХД), одной из самых сильных из известных органических π -кислот. Обобщены данные о методах синтеза тетрацианхинодиметана и его аналогов и физико-химических свойствах этого ряда соединений. Рассмотрены реакции присоединения, замещения и комплексообразования тетрацианхинодиметана, его спектральные, электрические и магнитные свойства и структура его комплексов и ион-радикальных солей с органическими и неорганическими донорами. Библиография — 232 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2249
II. Синтез тетрацианхинодиметана и его аналогов и их физико-химические свойства	2250
III. Химические свойства	2255
IV. Физико-химические свойства комплексов тетрацианхинодиметана	2265

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние 20 лет широко исследовались полупроводниковые свойства молекулярных комплексов или комплексов с переносом заряда. Хотя органические полупроводники в отличие от неорганических пока не нашли широкого практического применения, сам интерес к ним стимулировал синтез нескольких новых сильных акцепторов, таких, как тетрацианэтилен (ТЦЭ), 7,7,8,8-тетрацианхинодиметан (ТЦХД), тетрациан-*p*-бензохинон. Хотя первые два соединения по своим акцепторным свойствам несколько уступают последнему, их сравнительно легкий синтез привел к интенсивному изучению как химических свойств этих соединений, так и физических свойств их комплексов.

Особенно интересным в этом плане оказался ТЦХД. Наличие в его молекуле четырех сильных акцепторных групп приводит к тому, что для этой молекулы характерны реакции нуклеофильного присоединения, которые в случае непредельных соединений встречаются редко, а также реакции присоединения, идущие через стадию одноэлектронного переноса, которые особенно интересны с точки зрения современного понимания механизмов реакций гетеролитического замещения. Сильные электроноакцепторные свойства в совокупности со сравнительно большой системой сопряжения в молекуле (8 π -электронов) приводят к тому, что ТЦХД образует устойчивый анион-радикал, а с большим числом органических и неорганических доноров дает стабильные ион-радикальные соли, из которых некоторые обладают рекордной для органических соединений электропроводностью.

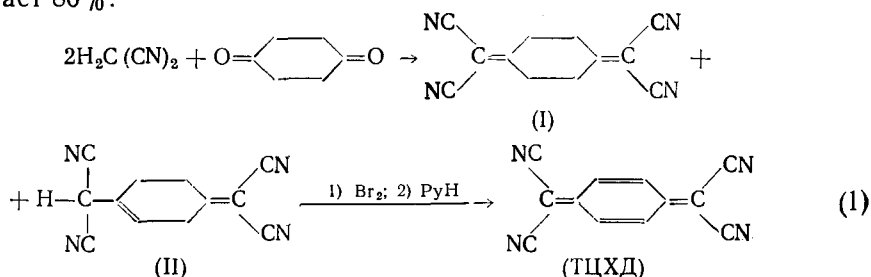
За последние годы синтезировано несколько анион-радикальных солей ТЦХД, в которых обнаружена «металлическая» зависимость электропроводности от температуры. Для объяснения механизма электропроводности в таких системах привлекаются самые современные и фун-

даментальные представления физики твердого тела. Таким образом, ТЦХД является объектом пристального изучения специалистами как химического, так и физического профиля.

В настоящее время нет обзора, в котором бы рассматривалось все многообразие свойств как самого ТЦХД, так и его комплексов, а несколько опубликованных обзоров посвящены узким вопросам свойств комплексов ТЦХД. Библиография по ТЦХД и его комплексам насчитывает около 600 работ. Данный обзор охватывает наиболее интересные данные по методам синтеза, физико-химическим и химическим свойствам ТЦХД и его аналогов, а также комплексам и ион-радикальным солям на их основе, опубликованные до начала 1975 г. Часть работ по ТЦХД, особенно ранних, можно найти в обзорах, ссылки на которые приведены в соответствующих разделах данной статьи.

II. СИНТЕЗ ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА И ЕГО АНАЛОГОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

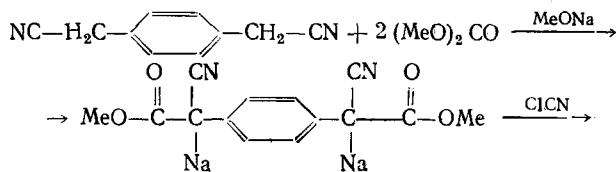
Хотя сообщения о свойствах комплексов ТЦХД относятся к 1960 г., впервые его синтез был описан в 1962 г.¹ На первой стадии проводится конденсация малонитрила с циклогександионом-1,4, а затем бромированием и дегидробромированием в присутствии пиридина (в одну стадию) получают ТЦХД [схема (1)], причем общий выход продукта достигает 80%.

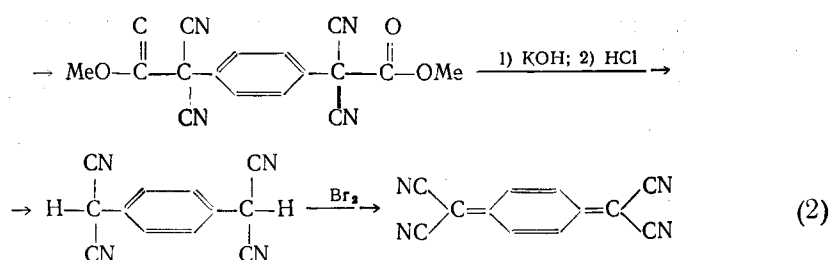


Первая стадия может быть проведена как в бензольном растворе в присутствии небольших количеств уксусной кислоты и ацетата аммония, так и в водной среде в присутствии β-аланина. В первом случае образуется смесь изомеров (I) и (II) (что несущественно для следующей стадии) с выходом 75,1%. Во втором случае образуется только (I) с выходом 97%.

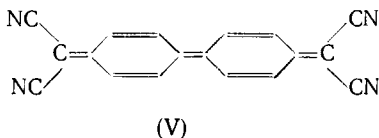
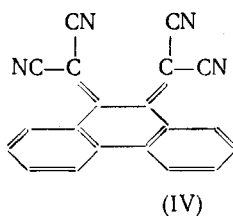
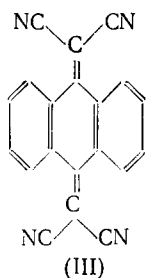
Вторая стадия — дегидрирование соединения (I) или смеси (I) и (II) — может быть проведена с помощью различных реагентов: N-бромсукцинимид, брома, двуокиси селена или N-хлорсукцинимид; самый чистый продукт был получен при использовании брома¹.

По аналогичной схеме были синтезированы алкильные производные ТЦХД: 2-метил-, 2-пропил- и 2,5-диметил-ТЦХД². Исходными соединениями для их синтеза служили алкильные производные циклогександиона-1,4, полученные восстановлением натрием в жидком аммиаке соответствующих алкильных производных диметилового эфира гидрохинона с их последующим деметилированием.



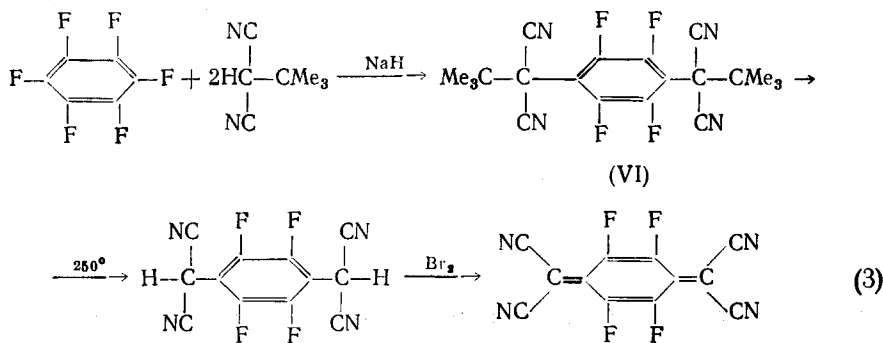


Методом, представленным схемой (2), было синтезировано около 20 производных ТЦХД с различными заместителями в кольце (алкильными, алкоксильными, галоидными, арильными), а на основе конденсированных ароматических углеводородов — 15,15,16,16-тетрацианантрахинодиметан-9,10 (III), 15,15,16,16-тетрацианфенантрохинодиметан-9,10 (IV) и 13,13,14,14-тетрациандифенохинодиметан-1,12 (V)³.

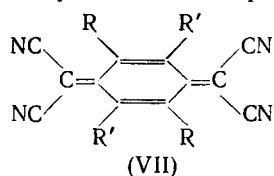


Недавно ТЦХД (с выходом 80%) был получен одностадийной конденсацией циклогександиона-1,4 с $(\text{CN})_2\text{CO}$ или с фосгеном в присутствии HCN или NaCN⁴.

Исходными соединениями для синтеза 2,3,5,6-тетрафтор-ТЦХД являются *трет*-бутилмалонитрил и гексафторбензол, в присутствии гидроксида натрия образующие продукт конденсации (VI), который после пиролиза и обработки избытком брома превращается в тетрафтор-ТЦХД [схема (3)]⁵.



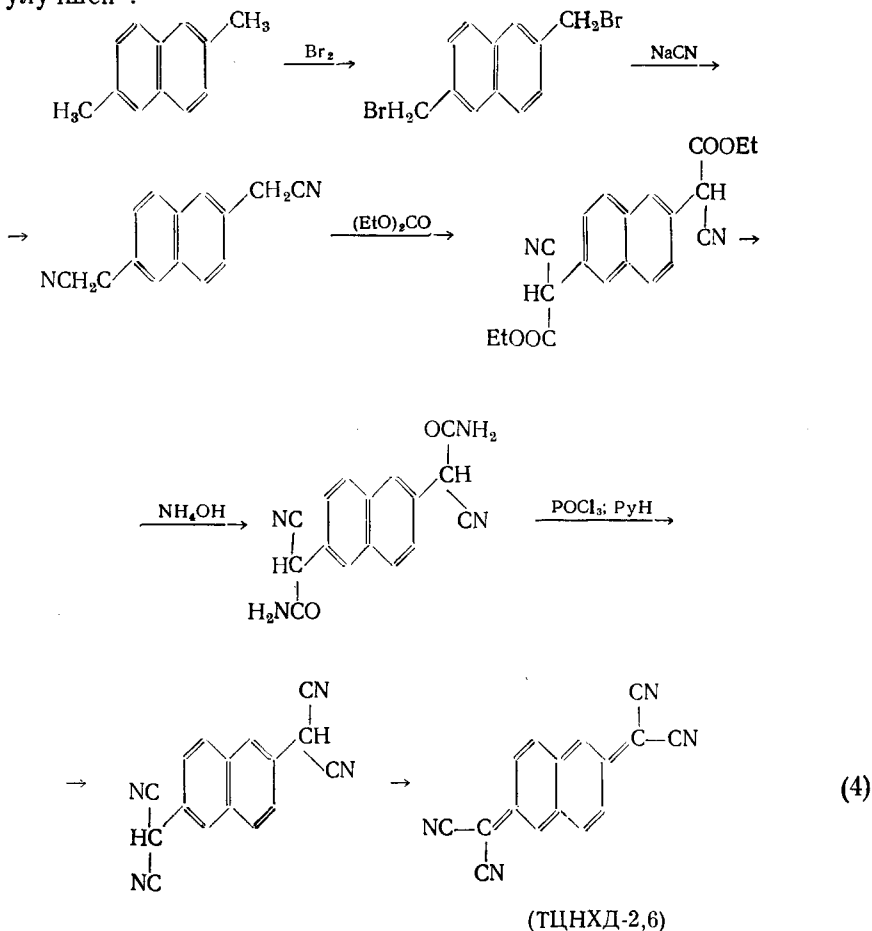
По этой же схеме с использованием полигалоген- и цианбензолов была получена целая серия замещенных ТЦХД (VII) ⁵.



- а) $R=H$, $R'=CN$; б) $R=F$, $R'=CN$;
 в) $R=R'=CN$; г) $R=H$, $R'=F$;
 д) $R=F$, CN ; $R'=F$; е) $R=F$, CN , $R'=CN$;
 ж) $R=F$, H , $R'=F$

Синтезированы два нафталиновых аналога ТЦХД: 11,11,12,12-тетрацианнафтохинодиметаны-1,4 (ТЦНХД-1,4) и -2,6 (ТЦНХД-2,6). ТЦНХД-1,4 был получен, исходя из *цис*-2,3,5,8,9,10-гексагидронафтохинона-1,4, по схеме (1) ⁶.

Гораздо сложнее синтез ТЦНХД-2,6 [схема (4)] ². Исходным веществом для него служил 2,6-диметилнафталин, в который последовательно вводились четыре CN-группы; отщепление двух метиновых H-атомов приводило к общей сопряженной системе двойных связей в молекуле. Недавно синтез ТЦНХД-2,6 был проведен также по схеме (2), причем метод получения исходного 2,6-нафтилендималононитрила был значительно улучшен ⁷.



Взаимодействие дифенилдиазометана с ТЦХД приводит к 2-бензгидрил-ТЦХД ⁸.

Данные об акцепторной способности ТЦХД, его аналогов и производных (и для сравнения ТЦЭ⁹) приведены в табл. 1. Основной характеристикой силы акцептора является его сродство к электрону E_A . Величины E_A для ТЦХД и ТЦЭ, определенные магнетронным методом, равны 2,75 и 2,76 эв соответственно¹⁰.

Другой распространенный метод определения E_A основывается на пропорциональности сродства акцептора к электрону потенциалу полуволны его полярографического титрования. Так определены значения

ТАБЛИЦА 1

Свойства ТЦХД и его производных ($E_{1/2}^-$ и $E_{1/2}^{=}$ — потенциалы полуволны полярографического титрования с образованием аниона и дианиона соответственно; E_A — сродство к электрону)

Акцепторы	Т. пл., °С	$E_{1/2}^-$, в	$E_{1/2}^{=}$, в	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10$) ⁻⁴	E_A , эв	Ссылки на литературу
2,5-Дифтор-3,6-дициан-ТЦХД		+0,75	+0,23	—	—	5
2,5-Дициан-ТЦХД		+0,07	+0,07	—	—	5
2,3,5,6-Тетрафтор-ТЦХД	295—300	+0,52	+0,03	—	—	5
ТЦНХД-2,6	>420	+0,21	-0,17	248 (1,8) 258 (1,4) 472 (8,7)	1,65*	2
ТЦЭ	199—200	+0,15	-0,57	265	2,76**	9
ТЦХД	296—298	+0,14	-0,29	395 (6,36)	2,75**	1
2,5-Диизопропил-ТЦХД	—	+0,12	-0,38	—	—	2
2-Метил-ТЦХД	200—201	+0,12	-0,26	396 (6,0)	—	2
2-н-Пропил-ТЦХД	125—127	+0,10	-0,31	397 (6,0)	—	2
2,5-Диметил-ТЦХД	265—267	+0,02	-0,28	403 (6,0)	—	2
ТЦНХД-1,4	244—245	-0,088	-0,36	288 (6,9) 392 (3,47) 409 (3,3)	1,49*	6
2-Бензгидрил-ТЦХД	350—353	—	—	361 (2,56) 258 (0,665) 221 (1,77)	—	8

* Данные работы⁶.

** Данные работы¹⁰.

E_A для ТЦНХД-1,4 и ТЦНХД-2,6⁶. Поскольку для остальных акцепторов в литературе нет значений E_A , мы приводим литературные данные полярографического титрования в стандартных условиях: в 0,1 М растворе перхлората лития в ацетонитриле относительно насыщенного каломельного электрода. Как следует из данных табл. 1, введение фтора или CN-группы резко увеличивает акцепторные свойства ТЦХД. Алкильные производные ТЦХД, так же как и ТЦНХД-1,4, явно более слабые акцепторы (особенно последний) по сравнению с ТЦХД. По данным рентгеноструктурного анализа, в ТЦНХД-1,4 группы CN не находятся в одной плоскости с нафталиновым ядром из-за их стерического взаимодействия с H-атомами в положениях 5 и 8¹¹. В электронном спектре 2-бензгидрил-ТЦХД полоса поглощения имеет довольно значительный гипсохромный сдвиг (табл. 1), что свидетельствует о неплоской конформации его молекулы. Однако все производные ТЦХД, приведенные в табл. 1, являются довольно сильными акцепторами и образуют комплексы и ион-радикальные соли с органическими и неорганическими донорами^{2, 6}. Поскольку по своей структуре все эти акцепторы сходны, в дальнейшем мы будем рассматривать только ТЦХД, так как именно его свойствам и свойствам его комплексов уделено основное внимание исследователей.

ТЦХД — кристаллическое вещество желто-бурого цвета с точкой плавления 296—298°, легко возгоняется при температуре выше 250°. В твердом виде на воздухе он устойчив, но в растворах чувствителен к влаге¹. По данным рентгеноструктурного анализа, элементарная ячейка ТЦХД имеет следующие параметры: $a=8,906$; $b=7,060$; $c=16,395$ Å; $\beta=98,54^\circ$; плотность 1,315 г/см³. Длины связей и углы между ними в молекуле ТЦХД приведены на рис. 1. Расстояние между плоскостями соседних молекул в кристалле 3,45 Å¹².

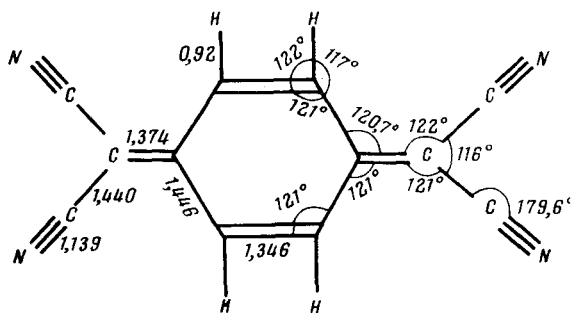


Рис. 1

В электронном спектре ацетонитрильного раствора ТЦХД наблюдается одна полоса поглощения (395 нм, $\epsilon=6,36 \cdot 10^4$)¹; для монокристалла в поляризованном свете по осям a и b найдены четыре максимума при 304, 341, 402 и 424 нм¹³. Квантовохимические расчеты молекулы ТЦХД¹⁴⁻¹⁷ приводят к системе электронных переходов, согласующихся как с экспериментальными наблюдаемыми электронными полосами поглощения, так и с фотоэлектронными спектрами ТЦХД^{18, 19}.

Подробно исследованы ИК-²⁰⁻²² и КР-²³ спектры ТЦХД. Наиболее интенсивные линии в ИК-спектре: 3050 (ν_{C-H}), 2220 ($\nu_{C\equiv N}$), 1540 ($\nu_{C=C}$), 1545 ($\nu_{C=C(CN_2)}$) и 861 см (γ_{C-H}); в КР-спектре: 3050 (ν_{C-H}), 2225 ($\nu_{C\equiv N}$), 160 ($\nu_{C=C(CN)_2}$), 1554 ($\nu_{C=C}$), 1210 (δ_{C-H}).

По данным ядерного квадрупольного резонанса ¹⁴N, в молекуле ТЦХД атомы азота могут занимать два неэквивалентных положения. Усредненная частота константы квадрупольного взаимодействия равна для ТЦХД 4021 кГц. Наблюдаемая асимметрия в положении атомов азота объясняется неэквивалентностью поляризации π -орбиталей нитрильной группы в направлениях, параллельных и перпендикулярных плоскости кольца²⁴.

По своим электрическим свойствам монокристалл ТЦХД является типичным органическим полупроводником (удельная электропроводность при 20°С $2 \cdot 10^{-12}$ ом⁻¹·см⁻¹, энергия активации темновой проводимости 0,6 эв²⁵⁻²⁷). Кроме того, монокристаллы ТЦХД обладают фотопроводимостью^{25, 26}. Измерение электрических характеристик монокристаллов ТЦХД, приготовленных различными способами, показало, что как выращенные в вакууме, так и полученные при охлаждении растворов монокристаллы содержат примесь натриевой соли ТЦХД за счет выщелачивания стекла; причем, если темновая проводимость мало чувствительна к этой примеси, фотопроводимость сильно зависит от ее концентрации²⁶.

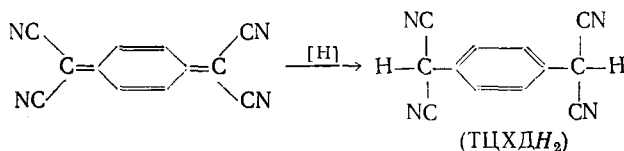
Специальное исследование влияния примеси литиевой соли ТЦХД на электрические свойства ТЦХД выявило противоположное действие этой добавки: 1—2% примеси соли увеличивали темновой ток, но почти

не влияли на фотопроводимость²⁷. Такая разница во влиянии примесей объясняется, вероятно, их количеством: если в первом случае речь идет, по-видимому, о 0,1—0,01%, то втором — это 1—2%.

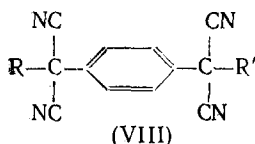
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Реакции присоединения

Если для структурного аналога ТЦХД — *p*-бензохинона — характерны реакции 1,4-присоединения, при которых образуются 3-замещенные гидрохиноны, то для ТЦХД характерны реакции 1,6-присоединения. Простейшим примером такой реакции является его восстановление тиофенолом, меркаптоуксусной или иодистоводородной кислотами с образованием *p*-фенилендималононитрила (ТЦХДН₂)¹:



ТЦХД легко реагирует с сернистым газом в водном ацетонитриле, образуя сульфокислоту (VIII, а)¹. В отсутствие катализаторов ТЦХД не реагирует с галогенами; с хлором в присутствии каталитических количеств триэтиламина или NMe₄Cl получено дихлорпроизводное (VIII, б).



- а) R=H, R'=SO₃H; б) R=R'=Cl;
в) R=R'=Br; г) R=R'=C(Me)₂CN;
д) R=H, R'=4-C₆H₄NR''₂; е) R=H, R'=4-OH-2-R''C₆H₃;
ж) R=H, R'-2-пирролил; з) R=H, R'=3-индолил;
и) R=H, R'-1-азуленил;
к) R=HgOAc, R'=4-C₆H₄NMe₂

Аналогичное бромпроизводное (VIII, в) образуется лишь при взаимодействии брома с динатриевой солью ТЦХДН₂.

При проведении термического разложения α,α'-азо-бис-изобутиронитрила в присутствии ТЦХД выделен продукт присоединения (VIII, г)¹.

N,N-Диметиланилин с ТЦХД также образует продукт 1,6-присоединения (VIII, д, R''=Me)¹. Более подробное изучение взаимодействия ТЦХД с рядом ароматических аминов^{28, 29} показало, что в этой реакции активно только пара-положение к аминогруппе, даже в случае таких аминов, как N,N-диметил-1-нафтиламин. Был получен ряд продуктов присоединения [(VIII, д) где R''=H, Me, Et, Pr, Bu, Ph]. В реакцию с ТЦХД вступают только ароматические амины, потенциал ионизации (I_D) которых ниже 7,8—8,0* эв или, что то же самое, полоса переноса заряда комплексов которых с ТЦХД лежит выше 600 нм (хлороформ).

С фенолами ТЦХД реагирует очень медленно (VIII, е). Использование фенолята натрия приводит к значительному ускорению реакции³¹. Это связано, по-видимому, с тем, что донорные свойства фенолов недо-

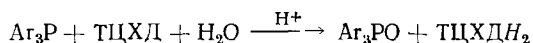
* Потенциал ионизации определен фотоионизационным методом; другие методы дают несколько большую величину I_D.

статочны ($I_D > 8 \text{ эв}$), и в реакцию вступают только фенолят-ионы, концентрация которых в обычных условиях (ацетонитрил) весьма мала.

Пиррол и индол с ТЦХД образуют продукты присоединения [(VIII, ж) и (VIII, з) соответственно]. Если в пирроле 2- и 5-положения заняты, реакционноспособными оказываются положения 3 или 4. В индоле, если положение 3 занято, замещение идет в положение 2, но реакция идет в более жестких условиях³¹.

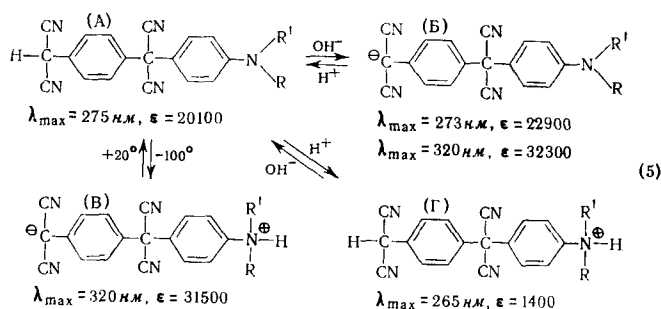
В ацетонитриле ТЦХД легко реагирует с азуленом; при этом, как и в случае ТЦЭ³², образуется 1-замещенное производное азулена (VIII, и)³³. По реакции ТЦХД с *p*-N,N-диметиламинофенилмеркурацетатом получено ртутьорганическое соединение (VIII, к)²⁸.

Следует отметить, что если реакции присоединения хлора, сернистого газа сходны с реакциями нуклеофильного присоединения по двойной связи, а радикала диметилацетонитрила — с радикальной реакцией присоединения, то взаимодействие с ароматическими аминами, фенолами, N-гетероциклами, азуленом, *p*-диметиламинофенилмеркурацетатом начинается, по-видимому, с присоединения к ТЦХД электрона донора с образованием ион-радикальной соли ТЦХД; направление замещения атома водорода в молекуле донора сходно с мягким электрофильным замещением²⁸. По такой же схеме через промежуточный анион-радикал ТЦХД происходит образование ТЦХД H_2 в реакции ТЦХД с триарилфосфином:

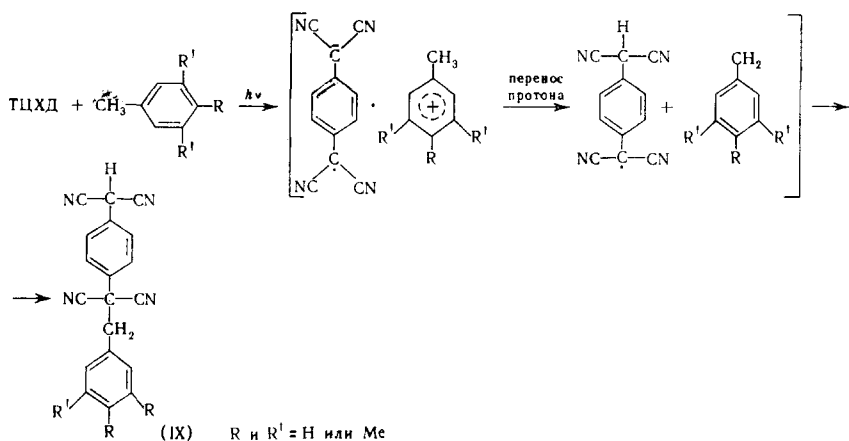


Это было показано при кинетическом изучении реакции с использованием оптически активных арилфосфинов³⁵.

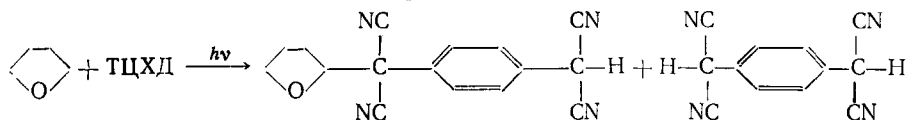
Большая часть соединений (VIII) содержит кислый малононитрильный Н-атом, который может легко отщепляться, в результате чего эти соединения чувствительны к рН среды. Это особенно хорошо видно на примере соединений (VIII, д), которые в растворе могут существовать в виде четырех форм, различающихся по электронным спектрам поглощения и обратимо переходящих одна в другую [схема (5), соединение (VIII, д), $R=R'=CH_3$; (А) — недиссоциированное соединение, (Б) — анион, В — внутренняя соль, (Г) — аммонийная соль]³⁶:



При облучении светом в полосе переноса заряда комплексов ТЦХД с толуолом, *p*-ксилолом, мезитилом образуются соединения общей формулы (IX) — по-видимому, через стадию фотоиндуцированного присоединения протона к ТЦХД³⁷:



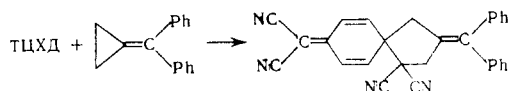
Еще одним примером радикального присоединения к ТЦХД является его взаимодействие с тетрагидрофураном:



Реакция протекает при облучении смеси исходных соединений УФ-светом или в присутствии перекисей³⁸.

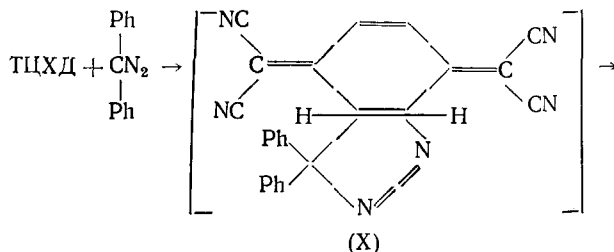
В отличие от *p*-бензохинона³⁹, ТЦХД не образует аддуктов Дильса—Альдера с диенами: с цикlopentadiеном и 2,3-метилбутадиеном он реагирует с образованием лишь полимерного продукта¹.

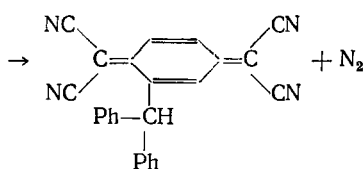
Недавно была обнаружена необычная реакция присоединения к ТЦХД⁴⁰. При взаимодействии ТЦХД с 2,2-дифенилметиленициклопропаном с выходом 60% образуется продукт присоединения приведенной ниже структуры:



2. Реакции замещения

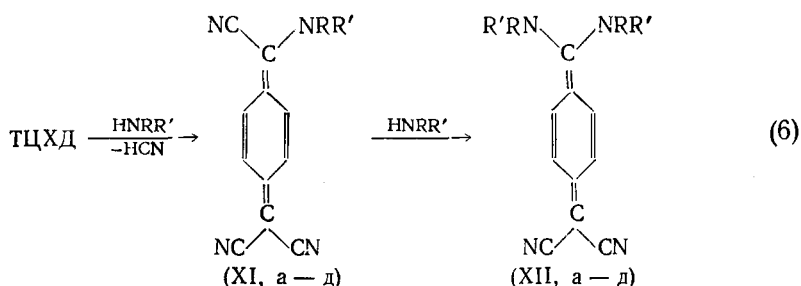
В принципе возможны два типа реакций замещения в ТЦХД: замещение водорода и CN-групп. Единственным примером реакции первого типа является уже упоминавшееся взаимодействие ТЦХД с дифенилдиазометаном⁸:





При этом образуется 2-бензгидрил-ТЦХД, вероятно, через промежуточное циклическое производное (X).

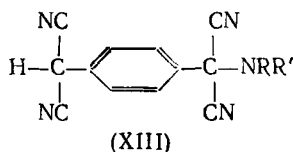
Из реакций второго типа выделим взаимодействие ТЦХД с первичными и вторичными алифатическими и ароматическими аминами (схема 6) ⁴¹:



где

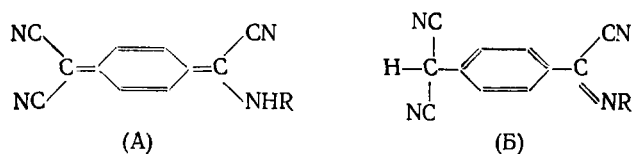
а) $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; б) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Bu}$; в) $\text{NRR}'=\text{N}$ -пирролидил; г) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$; д) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{NH}_2$

Следует отметить, что реакции замещения нитрильных групп в ТЦХД протекают, по-видимому, через образование промежуточного продукта 1,6-присоединения по хиноидной системе ТЦХД (XIII), который при комнатной температуре быстро отщепляет HCN , превращаясь в соответствующий (XI).



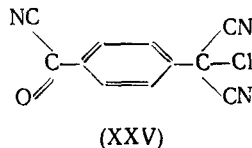
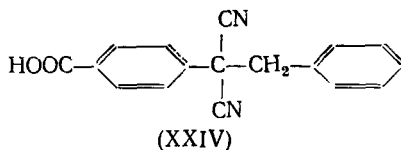
Спектр промежуточного продукта типа (XIII) наблюдали в пленке, полученной одновременным напылением ТЦХД с донорами (*p*-фенилендиамином или *m*-фенилендиамином) на охлажденную до 77 К подложку, при ее медленном нагревании до комнатной температуры ⁴².

Соединения (XI) алифатического ряда (например, (XI, б)) существуют в виде двух изомеров — (А) и (Б) ⁴¹:

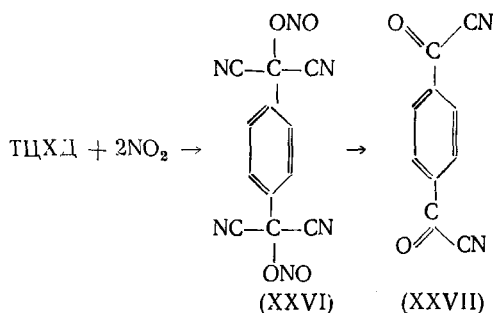


Производное *p*-анизидина (XI, г) получено только в форме (Б) ⁴¹. Судя по электронным спектрам, *p*-фенилендиамин также образует форму (Б), в то время как *m*-фенилендиамин реагирует с образованием хиноидной формы (А) ⁴².

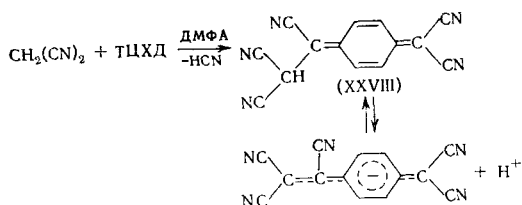
нения (XXIV) и (XXV) соответственно ⁴¹.



Аналогично NaNO_2 с ТЦХД реагирует N_2O_4 . При проведении реакции в ацетонитриле при 0° с выходом 75% получено неустойчивое промежуточное соединение, которому приписана структура (XXVI). Его нагревание в вакууме при 130° приводит к терефталонитриду (XXVII) ⁴¹:



Взаимодействием ТЦХД с малонитрилом в диметилформамиде получен продукт замещения (XXVIII) ⁴³:



Соединение (XXVIII) является сильной кислотой ($\text{p}K_a$ 0,60) и в растворе легко диссоциирует с образованием карбаниона интенсивно синего цвета; в сильнокислых растворах, где диссоциация подавлена, окраска соединения (XXVIII) мало отличается от окраски ТЦХД.

Таким образом, для ТЦХД наиболее характерны реакции нуклеофильного 1,6-присоединения к сопряженной системе двойных связей, во многих случаях являющиеся первой стадией реакций замещения CN-групп. Механизм этих процессов изучен недостаточно, в то же время он представляет определенный интерес, так как в некоторых случаях реакции идут, по-видимому, через одноэлектронное окисление донора с образованием промежуточной ион-радикальной соли.

3. Реакции комплексообразования

Способность хинонов образовывать стабильные твердые комплексы с ароматическими аминами известна давно ⁴⁴. ТЦХД — сильная π -кислота — образует три типа комплексов с донорными соединениями ⁴⁵. Поскольку такие комплексы представляют большой интерес с точки зре-

ния их полупроводниковых свойств, ниже для их характеристики приведены значения σ -темновой удельной электропроводности. Первый тип — классические молекулярные комплексы, в которых в качестве донорных соединений использованы в основном ароматические углеводороды ($\sigma = 10^{-3} - 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, табл. 2)⁴⁵.

ТАБЛИЦА 2
Молекулярные комплексы ТЦХД с ароматическими донорами⁴⁵

Донор	Растворитель для синтеза	Выход, %	Т. пл., °С	Уд. сопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$	λ_{max} полосы ПЗ, нм
N,N,N',N'-Тетраметил- <i>p</i> -фенилендиамин	CHCl_3	71	128—129	10^6	1163 ^a
N,N-Диметил- <i>p</i> -фенилендиамин	CHCl_3	38	112—117	10^9	
Диаминодурол	ТГФ	86	190 разл.	10^9	
1,5-Диаминонафталин	CHCl_3	59	197 разл.	10^9	815 ^b 765 ^b
Антрацен	ТГФ	42	282—283	10^{11}	
Пирен	ТГФ	52	260 разл.	10^{12}	
Гидрохинон ^в	ТГФ		180—185		
4,6,8-Триметилазулен	ТГФ	85	160—167	10^9	

^a — Данные работы ⁴⁶; ^b — данные работы ⁴⁷; ^в — мольное отношение донор — ТЦХД 1:2.

Второй тип комплексов ТЦХД — простые ион-радикальные соли общей формулы $M^{n+}(\text{ТЦХД}^{\cdot-})_n$, где M^{n+} — n -зарядный катион металла или органический катион, являющиеся предельным случаем молекулярных комплексов: в них электрон полностью перенесен с молекулы донора на молекулу акцептора ($\sigma = 10^{-4} - 10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)⁴⁵. Отметим, что в литературе такие соединения называют как сильными комплексами, так и простыми ион-радикальными солями. Электронный спектр их растворов содержит полосы поглощения катион-радикалов донора и анион-радикала ТЦХД^{·-}.

Третий тип комплексов ТЦХД — сложные ион-радикальные соли общей формулы $M^+(\text{ТЦХД}^{\cdot-}) \cdot (\text{ТЦХД}^0)$ или $M^{+2}(\text{ТЦХД}^{\cdot-})_2 \cdot (\text{ТЦХД}^0)$. В растворе эти соли диссоциируют с образованием катиона донора, анион-радикала ТЦХД^{·-} и нейтральной молекулы ТЦХД⁰. В кристалле, однако, электрон делокализован на обе молекулы акцептора, и анион-радикал имеет вид $(\text{ТЦХД}^{\cdot-})_2$. Как правило, эти соли дают интенсивный сигнал ЭПР; концентрация спинов в них может достигать 1—1,5 спина на одну донорно-акцепторную пару. Сложные ион-радикальные соли отличаются низким удельным сопротивлением⁴⁵ — $\sigma = 10^{-3} - 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Следует отметить, что не существует резкой границы между слабыми молекулярными комплексами и ион-радикальными солями. Так, комплекс ТЦХД с N,N,N',N'-тетраметил-*p*-фенилендиамином в ацетонитриле диссоциирует с образованием ион-радикальной пары⁴⁵.

Исследование электронных спектров раствора этого комплекса в сравнении со спектрами перхлората голубого Вюрстера и литиевой соли ТЦХД показало, что он диссоциирован более чем на 80%. Исследование поляризационных спектров поглощения монокристаллов комплекса подтвердило его частично ионный характер⁴⁸. Аналогичные выводы сделаны и о строении комплексов ТЦХД с N,N,N',N'-тетраметилбензидином и бензидином⁴⁹.

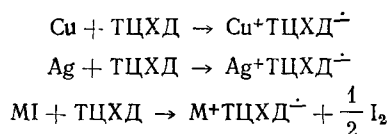
Найдено, что некоторые растворители образуют соединения включения с комплексами ТЦХД (табл. 3)^{50,51}. Изучены кристаллическая структура⁵² и электрические свойства⁵³ таких комплексов.

ТАБЛИЦА 3

Комплексы ТЦХД, образующие соединения включения с растворителями^{50,51}

Донор	Растворитель	Мольное соотношение донор:акцептор:растворитель	Донор	Растворитель	Мольное соотношение донор:акцептор:растворитель
Бензидин	CH ₂ Cl ₂	1,0:1,1:1,6	3,3'-Дихлорбензидин	CH ₂ Cl ₂	1,0:0,8:0,16
Бензидин	C ₂ H ₅ Br	1,0:1,1:1,6	o-Толуидин	CH ₂ Cl ₂	1,0:1,0:0,23
Бензидин	MeCOMe	1,0:0,8:0,8	o-Толуидин	CHCl ₃	1,00:1,07:0,52
3,3'-Диаминобензидин	CH ₂ Cl ₂	1,0:1,0:0,45			

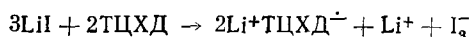
Для синтеза простых ион-радикальных солей ТЦХД использовано свойство ТЦХД легко подвергаться одноэлектронному восстановлению при действии некоторых металлов, иодидов металлов или иодидов органических катионов⁴⁵. Так, медь или серебро легко реагируют с ТЦХД в ацетоне или в ацетонитриле при комнатной температуре:



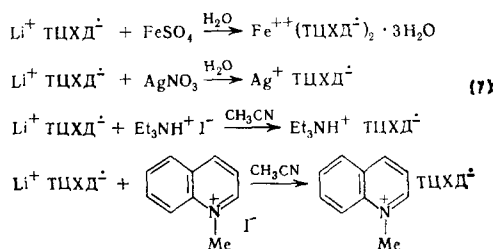
где М — металл или органический катион.

Показано, что система $\text{ТЦХД} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{ТЦХД}^{\cdot-} + \frac{1}{2} \text{I}_2$ является равновесной. Стандартный потенциал восстановления ТЦХД равен 0,581 в относительно стандартного водородного электрода⁵⁴.

Существует несколько способов синтеза простых ион-радикальных солей ТЦХД⁴⁵. Первый способ (а) — взаимодействие иодидов металлов с ТЦХД. Так получены соли ТЦХД с литием, натрием, калием, медью и т. д. Максимальный выход соли достигается при соотношении реагентов, соответствующем уравнению:



По второму способу (б) простые ион-радикальные соли ТЦХД получают реакцией обмена сравнительно хорошо растворимой в воде или ацетонитриле литиевой соли ТЦХД с растворимой солью металла или органического катиона. Примеры синтеза некоторых солей этим способом⁴⁵ приведены на схеме (7).



Третий способ (в) — взаимодействие амина с ТЦХДН₂ и с ТЦХД — более подробно рассматривается в синтезе сложных солей ТЦХД [см. схему (9)]; четвертый способ (г) — прямое взаимодействие амина с

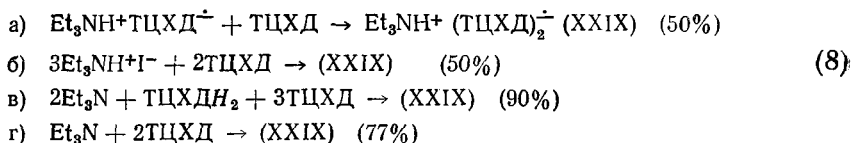
ТАБЛИЦА 4

Константы и метод синтеза простых солей ТЦХД

Катион	Метод синтеза	Растворитель	Выход, %	Т. разл., °С	Удельное сопротивление, ом·см
Li ⁺	(а)	CH ₃ CN	98	>300	2·10 ⁵
Na ⁺	(а)	CH ₃ CN	59	>300	3·10 ⁴
K ⁺	(а)	CH ₃ CN	70	>300	5·10 ³
Cs ⁺	(б)	CH ₃ CN	67	—	3·10 ⁴
Ba ⁺⁺	(а)	CH ₃ CN	70	—	8·10 ⁵
Cu ⁺	(а)	CH ₃ CN	54	—	2·10 ²
Cu ⁺⁺	(б)	CH ₃ CN	80	—	2·10 ²
Cu (NH ₃) ₂ ⁺⁺	(б)	CH ₃ CN	94	—	7·10 ²
NH ₄ ⁺	(а)	ТГФ—MeOH	60	210—215	6·10 ⁴
Et ₃ NH ⁺	(б)	H ₂ O	81	~180	10 ⁹
(n-Bu) ₄ N ⁺	(б)	H ₂ O	—	135	10 ¹²
Морфолиний	(а)	CH ₃ CN	35	~220	10 ⁹
Ph ₃ (Me)P ⁺	(б)	H ₂ O	99	~170	4·10 ¹⁰
Пиридиний	(а)	CH ₃ CN	59	158—195	10 ⁶
N-Метилпиридиний	(б)	CH ₃ CN—EtOH	—	~235	10 ⁵
N-Метилхинолиний	(б)	CH ₃ CN—EtOH	76	240—244	10 ⁷
5,8-Диоксихинолиний	(з)	CHCl ₃	72	168—169	15

ТЦХД. В табл. 4 приведены данные о методе синтеза и некоторые характеристики ряда простых солей ТЦХД⁴⁵.

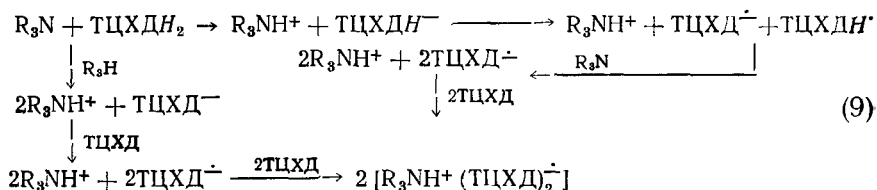
Пути синтеза сложных ион-радикальных солей ТЦХД представлены на схеме (8) на примере получения сложной триэтиламмониевой ион-радикальной соли (XXIX) (в скобках указан выход этой соли)⁴⁵:



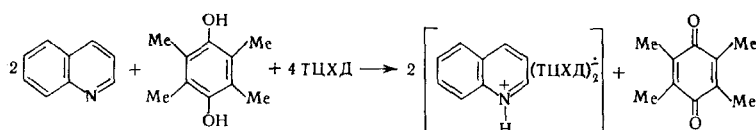
По первому методу (а) смешивают горячие растворы простой соли ТЦХД и нейтрального ТЦХД; сложная соль ТЦХД выкристаллизовывается при охлаждении. Этот метод применяют, когда сложная соль гораздо менее растворима в данном растворителе, чем простая.

По второму методу (б) сложную соль получают из ТЦХД и иодистой соли металла или органического катиона, причем иодид-ион восстанавливает ТЦХД.

При получении сложных солей ТЦХД по третьему методу (в) в качестве исходных соединений используют ТЦХД и ТЦХДH₂ [схема (9)]:



В одном из вариантов этого метода (б') в качестве донора протона и электрона выступает дурогидрохинон:



Четвертый метод (г) применяется для синтеза сложных солей ТЦХД и алифатических аминов. Донором протона в этом случае служит, по-видимому, растворитель, однако механизм реакции не выяснен⁴⁵. Данные о синтезе и свойствах сложных ион-радикальных солей ТЦХД приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Константы и метод синтеза некоторых сложных солей ТЦХД

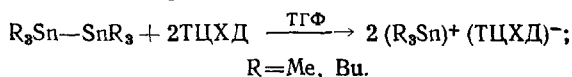
Катион	Метод синтеза	Растворитель	Выход, %	Т. разл., °С	Удельное сопротивление, ом·см
(Et) ₃ NH ⁺	(г)	ТГФ	77	>195	20
	(а)	CH ₃ CN	32	—	—
	(б)	CH ₃ CN	62	—	—
(Me) ₃ NH ⁺	(г)	ТГФ	90	>215	5·10 ⁶
(Et) ₄ N ⁺	(а)	CH ₃ CN	79	255—268	2·10 ⁴
Cs ⁺ *	(а)	CH ₃ CN	82	—	9·10 ⁴
Морфолиний *	(а)	CH ₃ CN	40	210	10 ⁵
Пиридиний	(б)	CH ₃ CN	42	168—185	37
Хинолиний	(б)	CH ₃ CN	91	~250	0,5
	(б)	CH ₂ Cl ₂	44	—	—
	(в)	CH ₃ CN	87	—	—
	(в')	CH ₃ CN	71	—	—
N—Метилхинолиний	(а)	CH ₃ CN	22	245—250	3
N—Этилхинолиний	(а)	CH ₃ CN	—	237—239	8
Феррициний	(г)	CH ₃ CN	—	—	0,24
Ph ₃ (Me)P ⁺	(а)	CH ₃ CN	60	231—233	60; 600; 10 ⁵ **
Ph ₄ P ⁺	(а)	CH ₃ CN	33	223—237	10 ³ ; 10 ⁶ ; 2·10 ⁶ **
Ph ₃ (Me)As ⁺	(а)	CH ₃ CN	56	224—227	57; 900; 10 ⁵ **
Ph ₄ Sb ⁺	(а)	CH ₃ CN	42	219—220	13; 1,5; 10 ⁴ ; **

* Состав комплекса (катион⁺)₂·(ТЦХД⁻)₂·ТЦХД, для остальных состав (катион⁺)·(ТЦХД⁻)·ТЦХД.

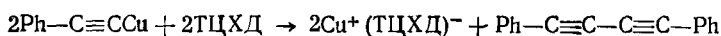
** Приведены значения удельного сопротивления монокристаллов в трех кристаллографических направлениях.

Недавно были описаны новые методы синтеза солей ТЦХД. Так, тонкие поликристаллические пленки солей щелочных металлов М с ТЦХД состава 1:1 (М=Li, Na, K, Rb) и состава 2:3 (М=Cs) были получены последовательным напылением в вакууме металла и ТЦХД⁵⁴.

Взаимодействие ТЦХД с дистанном приводит к окислению последнего с образованием ион-радикальной соли⁵⁵:



Следующая реакция, хотя она вряд ли может рассматриваться как метод получения ион-радикальных солей, также приводит к образованию соли⁵⁶:



Из обширной литературы по синтезу комплексов и солей ТЦХД выделим наиболее интересные, на наш взгляд, работы, позволяющие оценить разнообразие используемых донорных соединений.

Исследованы комплексы ТЦХД с аминоазокрасителями⁵⁷. Синтезировано большое число простых и сложных солей ТЦХД с катионными (прежде всего с цианиновыми) красителями^{58–60}. Синтезированы простые и сложные соли ТЦХД с N-метилпипразином и его бензпроизводными⁶¹, с окси- и галогенпроизводными пиперидина и пирролидина⁶², с полиэпихлоргидрином⁶³. Получены простые и сложные соли ТЦХД с аренохромовыми соединениями (например, с дибензолхромом)⁶⁴, изучено большое число комплексов ТЦХД — с *p*-аминобензолсульфаниламидом и его производными⁶⁵. Синтезированы ион-радикальные соли ТЦХД с комплексными соединениями кобальта⁶⁶, а также платины, палладия и никеля⁶⁷; с хелатными соединениями меди, железа, никеля⁶⁸.

Исследованы тройные (состава 1:1:1) комплексы ТЦХД с красителями, содержащие молекулу второго акцептора: иода⁶⁹, 9-дицианометилен-2,4,7-тринитрофлуоренона (XXX)⁷⁰. Последний комплекс в растворе диссоциирует на катион красителя, анион ТЦХД и нейтральную молекулу (XXX). Структура этого комплекса представляет собой совокупность параллельных стопок донора и акцептора, причем молекулы ТЦХД и (XXXX) в акцепторной стопке чередуются⁷¹.

IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА

1. Кристаллическая структура

Как оптические, так и электрические свойства комплексов ТЦХД находятся в прямой зависимости от их кристаллической структуры, поэтому рассмотрим сначала строение твердых комплексов ТЦХД. Данные по структуре комплексов были недавно обобщены в обзоре⁷², поэтому мы лишь кратко перечислим основные закономерности в структуре комплексов ТЦХД, включив работы последних лет.

Молекулярные комплексы ТЦХД имеют структуру, которая резко отличается от структуры ион-радикальных солей. Как и комплексы с другими хорошо известными акцепторами, они построены из бесконечных стопок, в которых чередуются молекулы донора и акцептора. Плоскости молекул донора и акцептора примерно параллельны друг другу, а расстояния между ними (3,4–3,7 Å) типичны для слабых молекулярных связей (табл. 6). Длины связей и валентные углы в молекулах при этом почти не изменяются. Недавно было найдено⁷⁶, что существует прямая пропорциональная зависимость между расстоянием донор — акцептор в молекулярных комплексах ТЦХД и разностью между потенциалом ионизации донора и сродством к электрону акцептора (по Бриггсу⁸²).

Комплекс ТЦХД — бензидин и его соединения включения с растворителями состоят из бесконечных стопок чередующихся молекул донора и акцептора, образующих структуры трех типов. Первый тип — комплекс без растворителя⁸³ — равномерные стопки с межплоскостным расстоянием 3,22 Å. Комплекс, содержащий дихлорметан, построен из стопок с тем же расстоянием между донором и акцептором (3,22 Å); в каналах между стопками помещаются молекулы растворителя⁸⁴. Точно так же построены комплексы, содержащие ацетонитрил, ацетон, хлористый метилен. Третий тип структуры установлен для комплекса, содержащего бензол⁸⁵. В этом случае стопки состоят из димеров донора и акцептора с межплоскостным расстоянием 3,09 Å, в каналах между стопками располагаются молекулы бензола. Аналогично построены комплексы, содержащие толуол, нитробензол, бензонитрил.

Иначе построены ион-радикальные соли ТЦХД. Так как принципиальных различий в структуре простых и сложных солей ТЦХД нет, мы рассмотрим их структуру, сгруппировав соли по типам упаковки анионов.

ТАБЛИЦА 6
Расстояние донор—акцептор для ряда комплексов ТЦХД

Донор	Расстояние донор — акцептор, Å	Ссылки на литературу
Гексаметилбензол	3,65	72
Антрацен	3,50	72
Аценафтен	3,35	73
Пирен	3,50	74
Перилен	3,44	75
Феназин	3,38	76
Фенотиазин	3,52	77
1,10-Фенантролин	3,45	78
Дибензо-р-диоксин	3,46	79
N-Метилфенотиазин	3,44	72
Бис-(8-оксифинолинат)-меди (II)	3,2	72
N, N, N', N'-Тетраметил-р-фенилендиамин	3,27	72
Карбазол *	3,44	80
N, N-(Диметил)-дигидрофеназин **	3,22	81

* Кристалл состоит из доменов, в каждом из которых молекулы донора ориентированы одинаковым образом⁸⁰.

** В стопке донор и акцептор образуют пару с межплоскостным расстоянием 3,22 Å, расстояние между парами 3,54 Å.

Как простые, так и сложные соли ТЦХД в большинстве случаев состоят из отдельных бесконечных стопок анионов. Если молекула донора достаточно плоская, донор также образует бесконечную стопку, параллельную стопке акцептора. В случае шарообразных катионов (например, металлы, аммонийные катионы), доноры выстраиваются в виде цепочек, между стопками анионов и параллельно им. Данные по структуре солей ТЦХД собраны в табл. 7, в которой указаны кристаллическая модификация соли, тип упаковки анионов, расстояние между соседними молекулами акцептора, а также удельное электросопротивление соли. Удельное сопротивление монокристаллов солей ТЦХД минимально в направлении стопки анионов, анизотропия проводимости в зависимости от направления в кристалле может достигать 10^4 (см. табл. 6), поэтому от того, как построена стопка анионов, зависит и удельное сопротивление соли.

Первая группа солей обладает самым высоким удельным сопротивлением (табл. 7, соединения 1—5). Изучение структуры этих солей показало, что в них вообще нет стопок анионов, а есть отдельные пары или тетрады анионов, разделенные молекулами катионов.

Вторая, наиболее многочисленная группа солей (соединения 6—24 табл. 7), содержит неоднородные стопки анионов, состоящие из димеров, триад или тетрад, в которые сгруппирован акцептор. Наложение соседних анионов в димерах изображено на рис. 2а. При таком наложении анионов перекрывание π -орбиталей соседних молекул является оптимальным, и в большинстве солей наложение соседних анионов в димерах таково или близко к этому. Примеры наложения анионов в стопке между соседними димерами изображены на рис. 2б. Молекулы сдвинуты вдоль длинной или короткой оси молекулы по сравнению с оптималь-

ТАБЛИЦА 7

Кристаллическая структура ион-радикальных солей ТЦХД

№ п. п.	Катион (донор)	Кристаллическая модификация	Соотношение донор: акцептор	Структурные образования	Расстояние между ТЦХД, Å	Ссылки на литературу	Удельное сопротивление, ом·см	Ссылки на литературу
1	1,3-Диметилбензимидазол	триклин.	1:1	димеры	3,07	86	$1,5 \cdot 10^7$	87
2	1,2,3-Триметилбензимидазол	моноклин.	1:1	димеры	3,12	88	$1,4 \cdot 10^9$	87
3	3,3'-Диэтилтиацанин	триклин.	1:1	димеры	3,23	72	$9 \cdot 10^9$	72
4	Дибензолхром	моноклин.	1:1	димеры	3,28	72	$1,6 \cdot 10^7$	72
5	1,3,3'-Триметил-2-[4-N-метил-N-(β-хлорэтил)стирил]индол	моноклин.	1:2	тетрады	в. т. $^a 3,22$ м. т. $^b 3,45$	72	—	—
6	Na	триклин.	1:1	стопки, два типа димеров	в. д. $^b 3,22$ в. д. $^r 3,20$ м. д. $3,50$ м. д. $3,48$	89	$3 \cdot 10^4$	45
7	Rb-I ($T = -190^\circ \text{C}$)	моноклин.	1:1	стопки, димеры	в. д. $3,16$	90	$1 \cdot 10^5$	91
8	Дитолуолхром	моноклин.	1:1	стопки, димеры	в. д. $3,33$ м. д. $3,42$	72	$2,5 \cdot 10^5$	72
9	Морфолиний	триклин.	1:1	стопки, димеры	в. д. $3,28$ м. д. $3,61$	92	$1 \cdot 10^2$	45
10	3,3'-Диметилтиоцианин	моноклин.	1:2	стопки, димеры	в. д. $3,25$ м. д. $3,38$	93	$2,3 \cdot 10^3$	93
11	3,3'-Диметилтиокарбоцианин	моноклин.	1:2	стопки, димеры	в. д. $3,17$ м. д. $3,17$	94	$4,6 \cdot 10^5$	94
12	3,3'-Диэтилтиокарбоцианин	моноклин.	1:2	стопки, димеры	в. д. $3,24$ м. д. $3,24$	95	$6,6 \cdot 10^8$	95
13	1,1'-Этилен-2,2'-дипиридилий	триклин.	1:2	тетрады	$3,28$	96	$5 \cdot 10^4$	95
14	N, N-Дибензил-4,4'-дипиридилий	триклин.	1:4	стопки, тетрады	в. д. $3,22$ в. д. $3,26$ м. д. $3,59$	97	$1 \cdot 10^3$	97
15	Триэтиламмоний	триклин.	1:2	стопки, димеры	в. д. $3,16$ м. д. $3,24$ м. т. $3,62$	98	—	—
16	Тетрафенилфосфоний	триклин.	1:2	стопки, димеры	в. д. $3,22$ м. д. $3,30$	99	$0,3^d$; 35 ; $7,2 \cdot 10^2$	99
17	Метилтрифениларсоний	моноклин.	1:2	стопки, два типа димеров	в. д. $3,12$ в. д. $3,21$ м. д. $3,35$ м. д. $3,49$	72	$4,5 \cdot 10^3$ $1,7 \cdot 10^6$ $2,1 \cdot 10^6$	72
18	Метилтрифениларсоний	триклин.	1:2	стопки, тетрады	в. т. $3,20$ м. т. $3,58$	72	$5,7 \cdot 10^3$ $9 \cdot 10^2$ $1 \cdot 10^5$	45
19	Метилтрифенилфосфоний $T < 40^\circ \text{C}$	триклин.	1:2	стопки, тетрады	в. д. $3,22$ м. д. $3,24$ м. т. $3,57$	72	$6 \cdot 10^1$ $6 \cdot 10^2$ $1 \cdot 10^5$	45
20	Метилтрифенилфосфоний $T > 40^\circ \text{C}$	триклин.	1:2	стопки, тетрады	в. д. $3,26$ м. д. $3,32$ м. т. $3,55$	100	—	—
19	N-Пропилхинолиний	триклин.	1:2	стопки, тетрады	в. д. $3,24$ м. д. $3,28$ м. т. $3,43$	101	$0,5$ 6 $4,5 \cdot 10^2$	45
20	1-Метил-3-этилбензимидазолиний	триклин.	1:2	стопки, две пары димеров	в. д. $3,28$ в. д. $3,27$ м. д. $3,32$	102	$0,15$ $2,3 \cdot 10^2$ $4,3 \cdot 10^2$	102

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

№ п. п.	Катион (донор)	Кристаллическая модификация	Соотношение донор : акцептор	Структурные образования	Расстояние между ТЦХД, Å	Ссылка на литературу	Удельное сопротивление, ом·см	Ссылка на литературу
21	1,2-Диметил-3-этилбензимидазолиний	триклин.	1:2	стопки, две пары димеров	в. д. 3,21 в. д. 3,27 м. д. 3,38	103	15	103
22	Cs	ромбич.	2:3	стопки, триады	в. т. 3,22 м. т. 3,26	72	$1 \cdot 10^3$	72
23	Морфолиний	моноклин.	2:3	стопки, триады	в. т. 3,25 м. т. 3,24	104	$5 \cdot 10^3$	45
24	Триметиламмоний	моноклин.	2:3	стопки, триады	в. т. 3,26 м. т. 5,15	105	—	—
25	K	моноклин.	1:1	стопки	3,40—3,50	72	$1 \cdot 10^4$	45
26	Rb—II ($T=20^\circ \text{C}$)	триклин.	1:1	стопки	3,43	91	$1 \cdot 10^2$	91
27	Дитолуолхром	триклин.	1:1	стопки	3,29	72	0,5	72
28	N, N, N', N'—Тетраметил- <i>p</i> -фенилендиамин	триклин.	1:2	стопки	3,24	72	—	—

^a вт—внутри триады, тетрады; ^б мт—между триадами, тетрадами; ^в вд—внутри димера; ^г мд—между димерами; ^д приведены данные удельного сопротивления монокристаллов в трех кристаллографических направлениях.

ным наложением, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния между соседними анионами, а это, в свою очередь, приводит к тому, что электросопротивление этих солей колеблется от 10^3 до $1 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

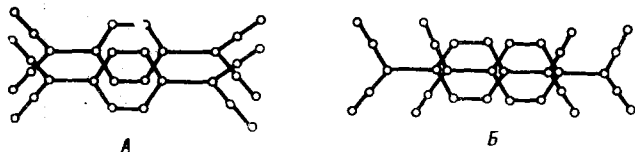


Рис. 2

В некоторых случаях, хотя расстояние между димерами такое же, как между анионами внутри димеров (соединения 11, 12 табл. 7), молекулы ТЦХД сдвинуты еще сильнее, чем приведено на рис. 2б, и взаимодействие между димерами почти отсутствует.

В том случае, когда анионы сгруппированы в тетрады, последние чаще всего состоят из двух димеров с оптимальным перекрыванием анионов; между парами перекрывание, как правило, промежуточное между типами (а) и (б), а между тетрадами — по типу (б) или близкое к нему. Существуют и тетрады, в которых молекулы анионов расположены на одинаковом расстоянии, например соль метилтрифениларсония с ТЦХД.

Следует отметить, что формально в сложных солях должны содержаться нейтральные молекулы ТЦХД. Изучение кристаллической структуры солей, а также сравнение длин связей и углов в молекуле акцептора показало, что в сложных солях заряд, как правило, равномерно распределен между ТЦХД и ТЦХД⁰, но это не приводит к появлению каких-то новых структурных особенностей в сложных солях. Исключения составляют соли состава 2 : 3 (соединения 22—24, табл. 7), которые включены во вторую группу. В структуре этих солей обнаружены триа-

ды, в которых центральная молекула акцептора нейтральна, а по обе стороны от нее на одинаковом расстоянии расположены два аниона. Так как во многих случаях точность определения структуры мала, трудно установить, содержит ли стопка нейтральные молекулы ТЦХД или заряд равномерно распределен между всеми молекулами акцептора, так что эта подгруппа солей, возможно, значительно шире.

ТАБЛИЦА 8

Кристаллическая структура ион-радикальных солей ТЦХД; обладающих металлическим типом проводимости

Донор (катион)	Соотношение донор : акцептор	Расстояние в стопке между соседними молекулами		Т _{перех.} , К.	$\sigma_{300\text{ К}}$, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Ссылки на литературу
		аниона	катиона			
Тетраселенофульвален	1:1	*	*	40	800	106
Тетратиофульвален	1:1	3,17	3,47	58	600	107
Тетратиотетрацен	1:2	3,18	3,52	90	20—160	108
N-Метилфеназиний	1:1	3,26	3,36	200	140	109
Хинолиний	1:2	3,22	3,50	240	100	109
Акридиний	1:2	3,25	3,42	150	—	109

* По предварительным данным ¹⁰⁶, структура комплекса ТСФ—ТЦХД очень близка к структуре ТТФ—ТЦХД.

Для третьей группы солей (соединения 25—28, табл. 7) характерны равномерные стопки анионов; при этом с уменьшением расстояния между анионами уменьшалось удельное сопротивление соли. К третьей группе относится и структура солей ТЦХД, которые обладают «металлической» зависимостью проводимости от температуры (увеличение проводимости при понижении температуры). Во всех этих солях при некоторой температуре происходит фазовый переход, и они превращаются из «органического одномерного металла» в диэлектрик. В табл. 8 приведены данные по структуре этих солей, их проводимость, температура фазового перехода. Для всех этих солей характерны очень короткие межплоскостные расстояния в стопках анионов и катионов и соответственно наибольшая величина проводимости, известная для органических соединений.

Соли с бесконечными стопками анионов, каждый из которых имеет свободный электрон, могут рассматриваться как квазиодномерный металл, и к свойствам таких систем мы вернемся при рассмотрении электрических и магнитных свойств комплексов ТЦХД.

2. Спектральные свойства

Как указывалось выше, электронные спектры поглощения молекулярных комплексов ТЦХД содержат, кроме полосы поглощения донора и акцептора, полосу переноса заряда (ПЗ). Появление полосы ПЗ является характерным признаком образования комплексов, и спектральные доказательства образования комплексов с ТЦХД часто используются ^{87, 110—113}. В табл. 9 приведено положение полосы ПЗ для ряда молекулярных комплексов ТЦХД с различными ароматическими донорами. Видно, что положение полосы ПЗ может меняться в очень широких пределах.

С увеличением силы донора (с уменьшением его потенциала ионизации) комплексы ТЦХД приобретают все более ионный характер, и в случае ион-радикальной соли наблюдается суммированный спектр ио-

ТАБЛИЦА 9

Положение полосы переноса заряда в комплексах ТЦХД

Донор	λ_{max} нм	Растворитель *	Ссылка на литературу	Донор	λ_{max} нм	Растворитель *	Ссылка на литературу
Гексаметилбензол	595	А	47	N, N-Ди- <i>n</i> -бутиланилин	940	А	28
Пентаметилбензол	540	Б	113	<i>p</i> -Толуидин	820	В	116
Дифенил	510	А	47	N, N-Диметил- <i>p</i> -толуидин	830	А	28
Транс-Стильбен	635	А	47	N, N-Диметил-4-броманилин	755	А	28
Нафталин	588	А	47	Дифениламин	885	В	116
Антрацен	823	А	47	Трифениламин	960	В	116
Фенантрен	535	А	114	1-Нафтиламин	788	А	47
Пирен	763	А	47	N, N-Диметил-1-нафтил-амин	800	А	28
Нафтацен	1040	А	47	N, N-Диметил-2-нафтил-амин	820	А	28
1,2-Бензпирен	610	Б	112	Индол	625	А	47
3,4-Бензпирен	862	А	47	Пирокатехин	540	А	47
Периден	950	А	47	Анизол	530	А	28
3-Метилхлорантрен	925	А	47	Фенетол	545	А	28
Флуорен	607	Б	114	Вератрол	583	А	28
Феноксатин	820	А	115	2-Нафтол	653	А	47
Феноксазин	1160	А	115	4-Аминоазобензол	740	А	56
Фенотиазин	1200	А	115	4-Диметиламиноазобензол	950	А	56
N-Метилфенотиазин	1250	А	115	4-Метилмеркапто-4'-диметиламиноазобензол	970	А	56
1,2-Бензфлуорен	635	Б	116	4-Диэтиламиноазобензол	875	А	56
Карбазол	578	Б	114	4-Этил-4'-диэтиламиноазобензол	1000	А	56
Тиофен	480	А	28	<i>p</i> -Фенилендиамин	628	В	116
Дибензотиофен	526	Б	114		875		
Дибензофуран	510	Б	114	<i>m</i> -Фенилендиамин	840	В	116
Хризен	628	Б	47	N, N, N', N'-Тетраметил- <i>p</i> -фенилендиамин	620	В	116
Коронен	740	А	47		1055		
Трифенилен	575	А	47		1163	Б	117
<i>p</i> -Терфенил	598	А	47	2,3,5,6-Тетраметил- <i>p</i> -фенилендиамин	630	В	116
Анилин	736	В	116		875		
N-Метиланилин	752	А	47	Бензидин	535	В	116
N-Этиланилин	758	А	47		1020		
Ацетанилид	550	А	28	N, N, N', N'-Тетраметил-бензидин	550	В	116
N-Метилацетанилид	590	А	28		1285		
N, N-Диметиланилин	835	В	116	4,4'-Диаминодифенил-амин	610	В	116
N, N-Диэтиланилин	880	А	—		875		
N, N-Ди- <i>n</i> -пропиланилин	920	А	28		1110		

* А — хлороформ, Б — хлористый метилен, В — поликристаллическая пленка.

нов донора и акцептора. Спектры промежуточных по своей силе комплексов содержат как полосы поглощения донора, акцептора, полосу ПЗ, так и полосы катиона донора и аниона ТЦХД⁻. Это было наглядно показано при исследовании электронных спектров поглощения комплексов одного донора с рядом акцепторов. Так, 1,6-диаминопирен с хлоранилом, броманилом и иоданилом образует молекулярные комплексы, а с ТЦХД — ион-радикальную соль¹¹⁸. Аналогичные результаты получены для серии комплексов поли-(*p*-диметиламиностирола)¹¹⁹.

Спектрам ион-радикальных солей ТЦХД посвящено очень большое количество работ. Первоначально было установлено, что анион-радикал ТЦХД в растворе ацетонитрила имеет довольно сложный спектр, кото-

ТАБЛИЦА 10

Спектры отражения простых (№№ 1—16) и сложных (№№ 17—24) ион-радикальных солей ТЦХД

№ п.п.	Соль	λ_{\max} полос, нм			Ссылки на литературу
		α	β	ПЗ	
1	$\text{Li}^+ \cdot \text{ТЦХД}^{\cdot -}$	364	617	1280	122
2	$\text{Na}^+ \cdot \text{ТЦХД}^{\cdot -}$	364	613	1075	122
3	$\text{K}^+ \cdot \text{ТЦХД}^{\cdot -}$	360	610	1180	122
4	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{ТЦХД}^{\cdot -}$	376	655	970	122
5	$\text{Ph}_3(\text{Me})\text{P}^+ \cdot \text{ТЦХД}^{\cdot -}$	375	655	970	122
6	$\text{Rb}^+ \cdot \text{ТЦХД}^{\cdot -} - \text{I}$	369	635	1030	123
7	$\text{Ni}^{+2} \cdot (\text{ТЦХД}^{\cdot -})_2$	395; 375	635	1110	123
8	$\text{Fe}^{+2} \cdot (\text{ТЦХД}^{\cdot -})_2$	392; 372	650	1165; 950	123
9	$\text{Co}^{+2} \cdot (\text{ТЦХД}^{\cdot -})_2$	400; 376	650	1135; 950	123
10	$\text{Mn}^{+2} \cdot (\text{ТЦХД}^{\cdot -})_2$	400; 388	655	1110	123
11	$\text{Rb}^+ \cdot \text{ТЦХД}^{\cdot -} - \text{II}$	356	600	1350	123
12	$\text{Cs}^+ \cdot \text{ТЦХД}^{\cdot -}$	364	715; 625	1390; 1075	123
13	$\text{Ba}^{+2} \cdot (\text{ТЦХД}^{\cdot -})_2$	382	725; 650	1000	123
14	Морфолиний $^+$ · ТЦХД $^{\cdot -}$	362	615	1050	122
15	N-Метилфеназиний $^+$ · ТЦХД $^{\cdot -}$	388	620	850	122
16	N-Метилхинолиний $^+$ · ТЦХД $^{\cdot -}$	395	675		122
17	$\text{Cs}_2^+ \cdot (\text{ТЦХД})_3^=$	364	617	990	131
18	(Морфолиний $^+$) $_2 \cdot (\text{ТЦХД})_3^=$	364	614	1000	131
19	$\text{Ph}_3(\text{Me})\text{P}^+ \cdot (\text{ТЦХД})_2^{\cdot -}$	380	585	962; 877	131
20	$\text{Me}_7(\text{Ph})\text{N}^+ \cdot (\text{ТЦХД})_2^{\cdot -}$	380	610	980; 870	131
21	$\text{Et}_3\text{NH}^+ \cdot (\text{ТЦХД})_2^{\cdot -}$	368	610	972; 887	131
22	Хинолиний $^+$ · (ТЦХД) $_2^{\cdot -}$	375	575	953	131
23	N-Метилакридиний $^+$ · (ТЦХД) $_2^{\cdot -}$	364	562	895	131
24	N-Метилхинолиний $^+$ · (ТЦХД) $_2^{\cdot -}$	375	575	887; 980	131

рый состоит из двух основных полос с $\lambda_{\max} = 420$ нм ($\epsilon = 24300$) и 842 нм ($\epsilon = 43300$) и нескольких небольших с $\lambda_{\max} = 665, 680, 744$ и 760 нм⁴⁵. Как следует из этих данных, отношение интенсивностей полос с $\lambda_{\max} = 420$ и 842 нм для простых ион-радикальных солей ТЦХД равно 0,5, что является одной из основных характеристик простых солей ТЦХД. Для сравнения укажем, что спектр поглощения анион-радикала ТЦНХД-2,6 имеет полосы с $\lambda_{\max} = 1105$ нм ($\epsilon = 66200$), 938 нм ($\epsilon = 23500$), 838 нм ($\epsilon = 5800$), 518 нм ($\epsilon = 12600$), 418 нм ($\epsilon = 25500$)².

В водных растворах анион-радикал ТЦХД образует димеры, что было установлено при спектрофотометрическом изучении растворов литиевой соли ТЦХД в воде. В других растворителях (метилформамид, метиловый спирт, ацетонитрил) димеризация не была обнаружена. Димер имеет полосу поглощения с $\lambda_{\max} = 643$ нм¹²⁰. Константа равновесия $2 \text{ ТЦХД}^{\cdot -} \rightleftharpoons (\text{ТЦХД})_2^{2-}$ оказалась равной $1,2 \cdot 10^4$ л/моль при 14°С¹²¹.

Исследование спектров отражения кристаллических простых ион-радикальных солей ТЦХД показало, что они значительно отличаются от спектров растворов. Спектр отражения содержит три типа линий, обозначенных как α , β и линия ПЗ. Данные для некоторых комплексов приведены в таблице 10 (соединения 1—16). Полосы α и β одни авторы от-

носят к полосам поглощения мономерных анионов ТЦХД^{124, 125}, сильно сдвинутым относительно этих же полос в растворе (420 и 842 нм, ацетонитрил), другие — к полосам поглощения димеров ТЦХД⁻ (380 и 647 нм, вода)^{126–130}. Полоса ПЗ отнесена к полосе переноса заряда между анионами ТЦХД.

Более тщательное изучение спектров отражения простых солей ТЦХД и сопоставление спектров с кристаллической структурой солей, проведенное недавно, позволило разделить эти соли на три группы¹²³. Для солей первой группы полосы α и β относятся, по-видимому, к полосам димеров (табл. 10, соединения 1–10). Вторая группа занимает промежуточное положение. В третьей группе полосы α и β скорее относятся к полосам мономерных ионов ТЦХД, но они сильно сдвинуты (соединения 13, 14). Хотя новые данные по структуре солей ТЦХД (например^{89–92}) заставляют сомневаться в правомерности отнесения отдельных солей к той или иной группе, общий подход является весьма перспективным для выяснения зависимости спектральных свойств солей ТЦХД от их структуры, а также для изучения природы взаимодействия анионов в стопках.

Исследование спектров отражения кристаллических сложных солей ТЦХД показало, что спектры этих солей также содержат три типа полос (табл. 10, соединения 17–24)¹³¹. У высокопроводящих сложных солей наблюдается еще одна явно электронная полоса поглощения в области 2000–3500 нм. Предполагается, что это полоса ПЗ между нейтральным ТЦХД и его анион-радикалом¹²⁹.

Исследование спектров зеркального отражения монокристаллов двух сложных солей ТЦХД с триэтиламинном и 3,3'-диэтилтиокарбодианином, проведенное в поляризованном свете, показало, что как полоса ПЗ, так и более длинноволновая полоса поляризованы вдоль направления цепочек анионов ТЦХД и относятся к переносу электрона между двумя анион-радикалами ТЦХД (первая)¹²⁷ и между анион-радикалом и нейтральной молекулой ТЦХД (вторая)¹²⁷.

При изучении электронных спектров Li^+ - и K^+ -ион-радикальных солей при высоком давлении наблюдается батохромный сдвиг полос α и β , что объясняется сдвигом равновесия между мономерной и димерной формами анионов ТЦХД¹³². Такой же батохромный сдвиг наблюдался и для полосы ПЗ¹³³, что вызвано уменьшением расстояния между анионами ТЦХД при сжатии. Найдено, что действие магнитного поля сходно с влиянием растворителя на спектр поглощения солей при переходе от неполярного растворителя к полярному¹³⁴.

Исследование ИК-спектров комплексов и ион-радикальных солей ТЦХД показало, что в обоих случаях сохраняется спектр акцептора, — как нейтрального¹³⁵, так и аниона^{136, 137}. Колебания ТЦХД⁻ отличаются от колебаний ТЦХД сравнительно небольшим сдвигом частот. Частота колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ смещается на 25–30 см^{-1} в низкочастотную область, что характерно для всех солей ТЦХД, а сама полоса обычно расщепляется на 3–4 компоненты, отстоящие друг от друга на 10–15 см^{-1} . Частоты $\text{C}=\text{S}$ -колебаний типов B_{2u} и B_{3u} отличаются друг от друга гораздо сильнее, чем в случае ТЦХД: 1515 и 1590 см^{-1} вместо 1540 и 1545 см^{-1} ¹²⁷. Для высокопроводящих солей ТЦХД характерно уширение полос в области 1100–1600 см^{-1} , полуширина линий может достигать 150 см^{-1} ¹³⁷. Изучение ИК-спектров комплексов и ион-радикальных солей в области 20–400 см^{-1} показало, что в районе 40 см^{-1} наблюдается край поглощения, интерпретируемый как прямые разрешенные переходы из основной зоны в возбужденную, которая, по-видимому, и является зоной проводимости¹³⁸.

Следует отметить, что часто молекулярные колебания, запрещенные в свободных молекулах, могут разрешаться в комплексах с переносом заряда. Так, в комплексе ТЦХД — гексаметилбензол состава 1 : 1 разрешается полоса (1565 см^{-1}) валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ ТЦХД, а в комплексе состава 1 : 2 появляется полоса (1296 см^{-1}) валентных колебаний связи $\text{C}-\text{CH}_3$ гексаметилбензола¹³⁵.

Интересно применение ЯМР-спектроскопии для исследования комплексов ТЦХД. Так, измеряя сдвиг протонов гексаметилбензола в комплексе с ТЦХД по сравнению с положением протонов в чистом доноре, удалось определить константу равновесия для этого комплекса¹³⁹. При исследовании методом ЯМР высокопроводящих солей ТЦХД^{140, 141} был обнаружен локализованный характер электронных состояний в солях при низких температурах.

3. Электрические и магнитные свойства

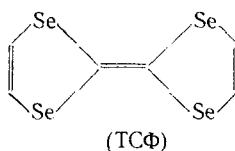
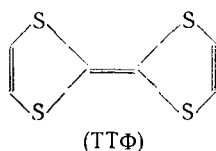
Комплексы ТЦХД, так же как комплексы других хорошо известных акцепторов, как правило, обладают полупроводниковыми свойствами. Температурная зависимость их электропроводности может быть описана уравнением:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\varepsilon/kT},$$

где σ — проводимость при данной температуре T (по абсолютной шкале); σ_0 — число, характеризующее проводимость при $T = \infty$, k — постоянная Больцмана, ε — термическая энергия активации.

Первые работы по комплексам ТЦХД были посвящены именно изучению электрических свойств этих соединений^{142, 143}. Большая часть появившихся с тех пор данных суммирована в монографии Гутмана и Лайонса¹⁴⁴, где свойства комплексов ТЦХД рассматриваются среди свойств других органических полупроводников. Электрические свойства комплексов ТЦХД обсуждаются еще в двух обзорах, один из которых также посвящен органическим полупроводникам¹⁴⁵, а второй — проблеме высокотемпературной сверхпроводимости¹⁴⁶.

Данные по удельному сопротивлению комплексов ТЦХД были приведены ранее в табл. 2, 4, 5, 7, 8. Наибольшей проводимостью обладают ТЦХД-комплексы тетратиофульвалена (ТТФ)¹⁴⁷, *транс-цис*-диметил-ТТФ¹⁴⁷, тетраметил-ТТФ¹⁴⁸, тетраселенофульвалена (ТСФ)¹⁴⁶.



Если механизм проводимости комплексов ТЦХД, обладающих высоким удельным сопротивлением, исследован достаточно хорошо¹⁴⁴ (эти комплексы мало чем отличаются от комплексов с другими распространенными акцепторами), выяснение механизма проводимости в высокопроводящих солях ТЦХД является в настоящее время наиболее интересной задачей (соли с «металлической проводимостью» мы рассмотрим отдельно).

До настоящего времени основное количество работ посвящено синтезу новых комплексов ТЦХД^{49, 62, 63, 66, 147–150}, которые, как правило, характеризуются значениями электропроводности. Вместе с тем более

тщательно изучаются электрические свойства ранее синтезированных комплексов ТЦХД. Так, из температурной зависимости проводимости в интервале температур 300—540 К для монокристаллов простых солей ТЦХД со щелочными металлами получены два значения энергии активации (для температур ниже и выше 400 К). Для Na^+ - и K^+ -солей при изменении энергии активации обнаружено изменение типа проводимости от дырочной к электронной¹⁵¹, что явно свидетельствует о наличии двух механизмов проводимости в этих солях. Для этих же солей недавно был обнаружен¹⁵² фазовый переход первого рода в области 350—400 К, с чем, возможно, и связано изменение энергии активации проводимости. Более сложное изменение энергии активации было найдено для соли триэтиламмоний⁺- (ТЦХД) $_{\frac{3}{2}}$ ^{153, 154}; здесь значения энергии активации проходят через максимум при 222 К. Энергия активации проводимости, определенная для различных кристаллографических направлений в монокристаллах солей трифенилметилфосфоний⁺- (ТЦХД) $_{\frac{2}{3}}$ ^{155, 156} и трифенилметиларсоний⁺- (ТЦХД) $_{\frac{2}{3}}$ ¹⁵⁷, также различается.

Таким образом, энергия активации может зависеть от температуры и направления движения носителей, что, по-видимому, связано с более сложным механизмом проводимости, чем в обычных полупроводниках. С этой точки зрения представляют интерес работы по изучению изменения проводимости и энергии активации проводимости солей ТЦХД в зависимости от давления^{158—160}. Как правило, проводимость с увеличением давления растет, а энергия активации уменьшается.

Существенным является тот факт, что даже при самых больших давлениях в солях не была получена металлическая проводимость¹⁵⁹, т. е. общий ход зависимости проводимости от температуры оставался характерным для полупроводников.

Для изучения механизма проводимости важно определить тип носителей заряда и их подвижность. Однако значения подвижности, полученные при измерении эффекта Холла на монокристаллах ряда высокопроводящих солей ТЦХД^{161—163}, невелики (0,6—0,004 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$) и не позволяют отдать предпочтение ни одному из механизмов проводимости.

Для ряда солей ТЦХД была измерена термо-э.д.с.^{161, 164, 165}. Знак термо-э.д.с. в высокопроводящих солях хинолиния, акридиния, N-метилфеназина указывает на электронную проводимость, а для сложной соли триэтиламмония — на дырочную. Следовательно, относительно механизма проводимости в солях ТЦХД с низким удельным сопротивлением пока нельзя сделать однозначных выводов. Если одни авторы обсуждают наблюдаемые значения проводимости и энергии активации в рамках зонной модели¹⁵³, то другие предполагают прыжковый механизм^{165, 166}. Последний механизм, по-видимому, является более предпочтительным, так как большинство данных указывает на наличие системы локализованных носителей тока, движение которых на каком-то этапе должно включать в себя термически активированный прыжок. По крайней мере, низкотемпературная проводимость для ряда высокопроводящих солей ТЦХД хорошо описывается такой моделью^{167—170}.

Следует отметить, что несоответствие данных по электрическим свойствам комплексов ТЦХД, часто наблюдаемое в работах разных авторов, объясняется отсутствием критериев чистоты для этих соединений. Так, ТЦХД-соль N-метилфеназина, синтезированная из высокочистых компонентов, обладает при повышенной температуре более высокой проводимостью, чем было описано ранее, а при низких температурах (ниже 100 К) ее проводимость в 10 раз меньше описанной¹⁷¹. Вторая причина — сильное влияние газообразных примесей, которые могут

играть существенную роль при проведении измерений на поликристаллических образцах. Так, при нагревании в вакууме простых ион-радикальных солей щелочных металлов проводимость уменьшается, энергия активации проводимости увеличивается, а термо-э.д.с. меняет знак^{161, 172}, что объясняется влиянием кислорода воздуха, играющего роль акцепторной примеси.

Интенсивно исследуются также магнитные свойства комплексов ТЦХД. Хотя молекулярные комплексы и простые ион-радикальные соли, как правило, диамагнитны, сложные соли — парамагнитны. Между концентрацией неспаренных спинов и проводимостью комплексов ТЦХД можно провести качественную корреляцию (табл. 11)¹¹².

Наличие сигнала ЭПР у комплексов ТЦХД говорит о ион-радикальном характере комплекса, что часто используется для определения природы межмолекулярной связи (молекулярный комплекс или ион-радикальная соль)^{173, 174}.

ТАБЛИЦА 11

Число неспаренных спинов на одну донорно-акцепторную пару
в комплексах ТЦХД

Комплекс	Число неспаренных спинов на молекулу комплекса	Проводимость при 300 К, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
N-Метил-2,3-бензхинолиний ⁺ -(ТЦХД) ₂ ⁻	1,3	$2,8 \cdot 10^{-2}$
N-Метил-3,4-бензхинолиний ⁺ -(ТЦХД) ₂ ⁻	0,05	$4,3 \cdot 10^{-3}$
N-Метил-7,8-бензхинолиний ⁺ -(ТЦХД) ₂ ⁻	0,056	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Гексаметилбензол—ТЦХД: монокристалл	$7,5 \cdot 10^{-4}$	—
поликристаллический порошок	$1,8 \cdot 10^{-3}$	—
1,2-Бензпирен—ТЦХД: монокристалл	$4,0 \cdot 10^{-5}$	—
поликристаллический порошок	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$
3,4-Бензпирен—ТЦХД: поликристаллический порошок	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$

Изучение спектров ЭПР большого числа ион-радикальных солей^{175–180} показало, что сложные соли ТЦХД имеют довольно интенсивный сигнал ЭПР; число неспаренных спинов на одну молекулу комплекса колеблется от 1,5 до 10^{-2} . Для простых солей концентрация свободных спинов гораздо меньше, что объясняется очень сильным попарным взаимодействием между одноименными ионами. Наоборот, в кристаллической решетке высокопроводящих сложных солей ТЦХД ионы образуют бесконечные стопки с одинаковыми расстояниями между ионами; такие соли, как правило, обладают и интенсивным сигналом ЭПР. Сложные соли с низкой проводимостью имеют слабый сигнал ЭПР по тем же причинам, что и простые соли ТЦХД.

Интересный пример механической генерации спинов показывают комплексы ТЦХД с бензидином, образующие соединения включения с растворителями⁵¹. Кристаллы комплекса как с растворителем, так и полученные без растворителя, не являются парамагнитными. Однако, если кристаллы комплекса, содержащего растворитель, растереть в порошок, обнаруживается сильный сигнал ЭПР ($g=2,0027$).

Тщательное изучение спектров ЭПР в широком интервале температур различных солей ТЦХД показало, что поведение одной части триплетов в солях не зависит от температуры и обусловлено примесями и дефектами кристаллической решетки. Вторая часть — это термовозбужденные триплетные состояния, концентрация которых зависит от тем-

пературы^{181, 182}. Аналогичные результаты были получены при изучении динамики ядерной поляризации протонов в простых солях ТЦХД со щелочными металлами¹⁸³ и в сложной ТЦХД-соли трифенилметиларсония¹⁸⁴. В спектре ЭПР последней соли обнаружены триплеты нового типа¹⁸², существующие в интервале температур от 4 до 80 К. Этот триплет, как полагают авторы, образуется двумя неспаренными электронами, делокализованными на соседних цепочках анионов ТЦХД.

С помощью спектров ЭПР в солях трифенилметилфосфоний⁺ (ТЦХД)₂⁻ и трифенилметиларсоний⁺ (ТЦХД)₂⁻ было подтверждено наличие фазового перехода¹⁸⁵.

В последнее время для изучения триплетных состояний был применен метод двойного электрон-электронного резонанса^{186, 187}. Исследование этим методом триплетных экситонов в ТЦХД-ион-радикальных солях трифенилметилфосфония и цианиновых красителей в области температур 150—350 К показало активационный характер образования триплетов.

Была изучена зависимость от температуры магнитной восприимчивости для простых^{188, 189} и сложных солей ТЦХД¹⁹⁰, для солей с высокой¹⁹¹ и средней проводимостью^{192, 193}. Если при высоких температурах магнитная восприимчивость может слегка увеличиваться или понижаться с уменьшением температуры, то, начиная с 50 К, она резко увеличивается. Низкотемпературное возрастание восприимчивости не связано с присутствием парамагнитных примесей и отражает собственные свойства комплексов.

Заметим, что магнитные свойства солей ТЦХД, так же как их электрические свойства, являются производными их структуры. Так, при перекристаллизации высокопроводящей ($\sigma = 380 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) ТЦХД-соли N-метилфеназиния, имеющей сильный сигнал ЭПР, получена немагнитная фаза с $\sigma = 7,67 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, которая опять же кристаллизацией может быть превращена в исходную форму¹⁹⁴.

Следует отметить еще одно направление исследования электрических свойств комплексов ТЦХД. В 1964 г. Литтл высказал предположение^{195, 196} о возможности существования экситонного механизма сверхпроводимости, при котором между электронами проводимости возникает притяжение не за счет обмена фононами, а за счет обмена экситонами (электронными возбуждениями). По некоторым оценкам реализация экситонного механизма должна привести к значительно более высоким значениям температуры сверхпроводящего перехода ($\sim 300 \text{ К}$).

Для проявления экситонного механизма сверхпроводимости нужна определенная комбинация двух подсистем: одной — проводящей, а другой — диэлектрической с соответствующим экситонным спектром. Сложные ион-радикальные соли показали перспективными для синтеза систем, удовлетворяющих требованиям модели Литтла, так как бесконечные стопки анионов в высокопроводящих солях являются хорошими проводящими системами, а поляризуемые катионы могут представить диэлектрические системы. Именно с этой целью были синтезированы соли ТЦХД с красителями^{58, 59, 197, 198}. Сверхпроводимостью эти соли не обладали, а вели себя как типичные органические полупроводники, что легко объяснялось после того, как была исследована их кристаллическая структура, в которой отсутствовали бесконечные равномерные стопки анионов ТЦХД.

Недавно появилось сенсационное сообщение о чрезвычайно высокой проводимости комплекса ТЦХД с тетрагидрофульваленом (ТТФ), обнаруженной при 60 К ($10^6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), причем при охлаждении от 300 до 60 К проводимость, имея металлический характер, увеличивалась в

500 раз¹⁹⁹. Авторы рассматривали эту проводимость как результат появления флуктуаций в сверхпроводящее состояние в комплексе вблизи температуры структурного перехода. Сообщение сразу вызвало интенсивное изучение этого соединения. Повторные измерения проводимости комплекса, проведенные разными авторами^{200–202}, в том числе бесконтактным методом на высоких частотах, не подтвердили такого большого увеличения проводимости; при 60 К она увеличивается в 10–150 раз, по-видимому, в зависимости от чистоты исследуемого образца.

В настоящее время проводимость металлического типа обнаружена в довольно большой группе комплексов ТЦХД (см. табл. 8), которые можно разделить на две группы. Для первой группы (комплексы тетраселенофульвалена, тетратиофульвалена и тетратиотетрацена) характерна низкая температура фазового перехода (< 100 К), симметричность катиона, большая величина проводимости. Наиболее подробно исследован в этой группе комплекс ТТФ—ТЦХД, на примере которого мы проследим изменения свойств таких комплексов в зависимости от температуры.

Исследование кристаллической структуры комплекса ТТФ—ТЦХД при комнатной температуре показало, что, как и для всех высокопроводящих солей ТЦХД, для него характерны бесконечные стопки анионов и катионов с расстоянием между плоскостями соседних анионов 3,17 Å и катионов — 3,47 Å¹⁹⁷. При температуре 40 К структура комплекса не меняется, только слегка уменьшаются расстояния между соседними анионами и катионами до 3,11 и 3,43 Å соответственно²⁰³.

По характеру изменения термо-э.д.с. комплекс ТТФ—ТЦХД в области температур от 140 до 56 К ведет себя как металл; при 56 К коэффициент термо-э.д.с. скачком обращается в 0, при более низких температурах — меняет знак²⁰⁴.

Изучение магнитных свойств комплекса показало²⁰⁵, что при $T < 20$ К вещество диамагнитно, а при $T > 20$ К — парамагнитно, и магнитная восприимчивость монотонно увеличивается с увеличением температуры до 359 К. Исследованы спектральные свойства комплекса ТТФ—ТЦХД: поляризационные спектры поглощения²⁰⁶ и спектры отражения монокристаллов²⁰⁷. Общий вид спектра типичен для ион-радикальных солей ТЦХД. Наблюдался плазменный край поглощения при 1,4 мк. Переход в диэлектрическое состояние при температуре ниже 60 К подтверждается также данными по измерению теплоемкости²⁰⁸. Из всего вышеприведенного предполагается, что в этой группе солей, по-видимому, происходит пайерлсовский (структурный) переход металл — диэлектрик²⁰⁹.

Ко второй группе солей относятся простая ТЦХД-соль N-метилфеназина и сложные соли хинолиний⁺ (ТЦХД)₂⁺ и акридиний⁺ (ТЦХД)₂⁺. Для этих солей с несимметричными катионами наблюдается сравнительно высокотемпературный переход металл — диэлектрик (по измерению электропроводности; ниже температуры перехода проводимость имеет полупроводниковый характер). Изучение других свойств этих солей — магнитной восприимчивости²¹⁰, теплоемкости²¹¹, оптических свойств²¹² — показало наличие фазового перехода при 14 К для соли хинолиний⁺-(ТЦХД)₂⁺ и в районе 10–30 К ТЦХД-соли N-метилфеназина. Предполагается, что при низких температурах ($< \sim 15$ К) эти соли находятся в состоянии неупорядоченного мотт-халлбардовского диэлектрика, который выше температуры фазового перехода (~ 15 – ~ 200 К) является одномерным неупорядоченным металлом²¹². Неметаллический характер зависимости проводимости от температуры в этой области температур, возможно, связан с пространственной локализацией электронов, возни-

кающей из-за неупорядоченности решетки кристалла, которая в свою очередь объясняется несимметричностью катионов²¹⁰.

Хотя все известные соли ТЦХД с металлическим типом проводимости превращаются при низкой температуре в диэлектрики, вопрос о возможности наблюдения сверхпроводимости в этих соединениях (например, вблизи температуры фазового перехода) пока актуален. Теоретически нестабильность таких квазиодномерных электронных систем была доказана раньше, чем эти системы были получены экспериментально²⁰⁹, но дальнейшие исследования этих солей должны показать, возможна ли в этих солях сверхпроводимость. Кроме того, эти соли являются прекрасной моделью квазиодномерного металла, и изучение таких систем весьма интересно с точки зрения физики твердого тела.

В связи с этой проблемой следует отметить еще несколько работ. Показано, что органические соединения, в том числе и ТЦХД, влияют на температуру сверхпроводящего перехода в тонких пленках металла²¹³. Так, ТЦХД, напыленный на тонкую пленку ванадия (50—200 Å), понижал температуру его сверхпроводящего перехода, в то время как донорные соединения, например антрацен, повышали ее на 0,05—0,1°. Аналогично ведет себя материал, полученный одновременным напылением алюминия и ТЦХД²¹⁴.

В заключение следует отметить работы, направленные на создание проводящих полимерных материалов. Используя в качестве доноров различные полимерные молекулы, были получены комплексы и ион-радикальные соли ТЦХД. Запатентовано большое количество материалов такого типа^{215—222}, удельное сопротивление которых составляет 100—1000 ом·см. Другой способ получения проводящих материалов — добавление к полимеру, содержащему аминные группировки, литиевой соли ТЦХД. В то время как исходные полимеры имеют удельное сопротивление около 10^{16} ом·см, полученные таким образом материалы — около 10^8 ом·см, хотя добавки соли не превышают 5%^{223—225}.

Комплексам полимерных доноров с различными акцепторами, в том числе с ТЦХД, посвящен недавно появившийся обзор²²⁶. Мы лишь отметим, что полимерные комплексы еще очень мало изучены, и здесь исследователей ждет большое поле деятельности. Сейчас в основном изучаются электрические^{227—230} и магнитные²³¹ свойства полимерных комплексов ТЦХД. Делаются первые попытки связать электрические свойства комплексов с их структурой²³². По-видимому, если комплексы ТЦХД и найдут применение, скорее всего это будут комплексы на основе полимерных доноров.

* *
*

Мы рассмотрели основные направления работы с ТЦХД, ведущиеся в настоящее время. Наиболее интересным и перспективным в химическом плане является исследование реакций ТЦХД с нуклеофилами, идущих через промежуточное одноэлектронное окисление; а такие реакции в органической химии в настоящее время исследованы недостаточно полно. Устойчивый анион-радикал ТЦХД⁻ также является интересным объектом исследования в реакциях с радикальными и электрофильными реагентами.

Что касается электрических свойств комплексов ТЦХД, здесь на первом плане стоят работы по исследованию свойств кристаллов с проводимостью металлического типа. Весьма важным является вопрос о возможном существовании сверхпроводимости в этих системах. Такие кристаллы интересны и с точки зрения физических свойств квазиодномерной электронной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. S. Acker, W. R. Hertler, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3370 (1962).
2. J. Diekmann, W. R. Hertler, R. E. Benson, J. Org. Chem., **28**, 2719 (1963).
3. E. L. Martin, Франц. пат. 1505720 (1967); C. A., **70**, 28663n (1969).
4. T. Furuyama, Японск. пат. 7410 666 (1974); C. A. **81**, 25200a (1974).
5. E. L. Martin, Франц. пат., 1569666 (1969); C. A., **73**, 87524c (1970).
6. S. Chatterjee, J. Chem. Soc., B, 1967, 1170.
7. D. J. Sandman, A. F. Garito, J. Org. Chem., **39**, 1165 (1974).
8. H. D. Hartzler, Там же, **30**, 2456 (1965).
9. G. Briegleb, Angew. Chem., **76**, 326 (1964).
10. A. L. Farragher, F. M. Page, Trans. Farad. Soc., **63**, 2369 (1967).
11. F. Iwasaki, Acta Cryst., B, **27**, 1360 (1971).
12. R. E. Long, R. A. Sparks, Acta Cryst., **18**, 932 (1965).
13. S. Hiroma, H. Kuroda, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 3626 (1970).
14. H. T. Jonkman, J. Commandeur, Chem. Phys. Lett., **15**, 496 (1972).
15. D. A. Lowitz, J. Chem. Phys., **46**, 4698 (1967).
16. H. T. Jonkman, G. A. Van-Der-Velde, W. C. Nieuwport, Chem. Phys. Lett., **25**, 62 (1974).
17. F. Herman, I. P. Batra, Phys. Rev. Lett., **33**, 94 (1974).
18. I. Ikemoto, K. Samiro, T. Fujikawa, K. Ishii, T. Ohta, H. Kuroda, Chem. Lett., 1974, 785.
19. I. Ikemoto, J. M. Thomas, H. Kuroda, Faraday Discuss., 1972, 208.
20. B. Lunelli, C. Recile, J. Chem. Phys., **52**, 2375 (1970).
21. М. Г. Каплунов, Т. П. Панов, Э. Б. Ягубский, Ю. Г. Бородько, Ж. структ. хим., **13**, 440 (1972).
22. T. Takenaka, Spectrochim. Acta, A **27**, 1735 (1971).
23. A. Girlando, C. Pecile, Там же, A, **29**, 1859 (1973).
24. S. Onda, R. Ikeda, D. Nakamura, M. Kubo, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 2740 (1969).
25. A. P. Kulshreshtha, T. Mookherje, Mol. Cryst., Liquid Cryst., **10**, 75 (1970).
26. R. J. Hursitch, V. M. Vincent, J. D. Wright, Faraday Trans., 1972, 465.
27. S. Hiroma, M. Kuroda, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 974 (1971).
28. Б. П. Беспалов, Кандид. диссерт., НИОПИК, М., 1973.
29. Б. П. Беспалов, А. А. Панкратов, В. В. Титов, ЖОрХ, **8**, 1662 (1972).
30. Б. П. Беспалов, А. А. Панкратов, В. В. Титов, ЖОрХ, **10**, 1061 (1974).
31. B. P. Bespalov, E. V. Getmanova, V. V. Titov, Tetrahedron Lett., 1975 (in press.).
32. K. Hajner, K. L. Moritz, Angew. Chem., **72**, 918 (1960).
33. Б. П. Беспалов, А. А. Панкратов, В. В. Титов, ЖОрХ, **10**, 133 (1974).
34. R. L. Powell, C. D. Hall, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5403 (1969).
35. M. P. Naan, R. L. Powell, C. D. Haal, J. Chem. Soc., B, 1971, 1683.
36. Б. П. Беспалов, А. А. Панкратов, Хим. высок. энергий, **8**, 412 (1974).
37. K. Yamusaki, A. Yoshino, T. Yonezawa, Chem. Commun., 1973, 9.
38. J. Diekmann, C. J. Pedersen, J. Org. Chem., **28**, 2879 (1963).
39. K. H. Meyer, H. Hopff, Chem. Zentralblatt, 1931, 497.
40. R. Nogori, N. Hayashi, M. Kato, Tetrahedron Lett., 1973, 2983.
41. W. R. Hertler, H. D. Hartzler, D. S. Acker, R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3387 (1962).
42. Е. В. Пыхтина, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, ДАН, **210**, 118 (1973).
43. J. K. Williams, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3478 (1962).
44. W. Schlenk, Ann., **368**, 277 (1909).
45. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Manler, R. E. Benson, W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3374 (1962).
46. Э. М. Косовер, В кн. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1969, стр. 36.
47. R. Beukers, A. Szent-Gyordyi, Rec. Trav. Chim., **81**, 255 (1962).
48. H. Kuroda, S. Hiroma, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 2855 (1968).
49. Y. Matsunaga, G. Saito, Там же, **44**, 958 (1971).
50. M. Ohmasa, M. Kinoshita, H. Akamatu, Там же, **44**, 391 (1971).
51. M. Ohmasa, M. Kinoshita, H. Akamatu, Там же, **42**, 2402 (1968).
52. I. Ikamoto, K. Chikaishi, K. Yakushi, H. Kuroda, Acta Cryst., B, **28**, 3502 (1972).
53. M. Ohmasa, M. Kinoshita, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 395 (1971).
54. E. T. Maas, Mater. Res. Bull., **9**, 815 (1974).
55. A. B. Cornwell, P. G. Harrison, J. A. Richards, J. Organometall. Chem., **67**, 43C (1974).
56. Л. Ю. Ухин, А. М. Сладков, Ж. И. Орлова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969 705.
57. W. Damerau, Z. Naturforsch., **21**, 937 (1966).
58. J. H. Lupinski, K. R. Walter, L. H. Vogt, Molec. Cryst., **3**, 241 (1967).
59. Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, ЖОХ, **38**, 992 (1968).
60. B. H. Klanderman, D. C. Hoesterey, J. Chem. Phys., **51**, 377 (1969).
61. L. R. Melby, Can. J. Chem., **43**, 1448 (1965).

62. М. Л. Хидекель, Н. И. Мартемьянова, М. В. Норитзина, А. Р. Кривенко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 450.
63. J. M. Bruce, J. R. Herson, Polymer, 8, 619 (1967).
64. Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Л. И. Бураков, Б. Г. Грибов, М. К. Макова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2124.
65. Р. В. Грецишкина, Г. И. Субботин, Ж. структ. хим., 12, 786 (1971).
66. S. G. Clarkson, B. C. Lane, F. Basolo, Inorg. Chem., 11, 662 (1972).
67. H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, J. Organometal. Chem., 34, 397 (1972).
68. M. Sano, T. Ohta, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2204 (1968).
69. Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Л. И. Бураков, Р. Б. Любовский, В. Б. Стрюков, ЖОХ, 38, 992 (1968).
70. В. Ф. Каминский, Р. П. Шибаева, Л. О. Атовмян, Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель, ДАН, 215, 351 (1974).
71. В. Ф. Каминский, Р. П. Шибаева, Л. О. Атовмян, Ж. структ. хим., 15, 509 (1974).
72. Р. П. Шибаева, Л. О. Атовмян, Там же, 13, 546 (1972).
73. I. J. Tickle, C. R. Prout, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 727.
74. C. R. Prout, I. J. Tickle, J. D. Wright, Там же, 1973, 528.
75. I. J. Tickle, C. R. Prout, Там же, 1973, 720.
76. I. Goldberg, U. Shmueli, Acta Cryst., B 29, 440 (1973).
77. H. Kobayashi, Там же, B 30, 1010 (1974).
78. I. Goldberg, U. Shmueli, Cryst. Struct. Comm., 2, 175 (1973).
79. I. Goldberg, U. Shmueli, Acta Cryst., B 29, 432 (1973).
80. H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2675 (1973).
81. I. Goldberg, U. Shmueli, Acta Cryst., B 29, 421 (1973).
82. G. Briegleb, Angew. Chem., Int. Ed., 3, 617 (1964).
83. K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, Acta Cryst., B 30, 835 (1974).
84. I. Ikemoto, K. Chikaishi, K. Yakushi, H. Kuroda, Там же, B 28, 3502 (1972).
85. K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, Там же, B 30, 1738 (1974).
86. D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, C. r. Acad. Sci., C, 274, 1434 (1972).
87. P. Dupuis, J. Neel, Там же, C 265, 777 (1967).
88. D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, W. Schwoerer, Там же, C 275, 1491 (1972).
89. M. Konno, Y. Saito, Acta Cryst., B 30, 1294 (1974).
90. A. Hoekstra, T. Spoelder, A. Vos, Там же, B 28, 14 (1972).
91. J. Shirofani, H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2595 (1973).
92. T. Sundaresau, H. Kobayashi, Там же, 46, 3507 (1973).
93. Р. П. Шибаева, Л. О. Атовмян, В. И. Пономарев, О. С. Филипенко, Л. П. Розенберг, Кристаллография, 19, 95 (1974).
94. Р. П. Шибаева, В. Ф. Каминский, Л. О. Атовмян, Ж. структ. хим., 15, 720 (1974).
95. В. Ф. Каминский, Р. П. Шибаева, Л. О. Атовмян, Там же, 14, 700 (1973).
96. В. Ф. Каминский, Р. П. Шибаева, Л. О. Атовмян, Там же, 14, 1083 (1973).
97. T. Sundaresau, S. C. Wallwork, Acta Cryst., B 28, 3065 (1972).
98. T. Sundaresau, S. C. Wallwork, Там же, B 28, 2474 (1972).
99. J. Jaud, D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, C. r. Acad. Sci., C 278, 769 (1974).
100. M. Konno, Y. Saito, Acta Cryst., B 29, 2815 (1973).
101. T. Sundaresau, S. C. Wallwork, Там же, B 28, 1163 (1972).
102. D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, J. Zand, C. r. Acad. Sci., C 276, 661 (1973).
103. D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, J. Zand, C. r. Acad. Sci., C 276, 751 (1973).
104. T. Sundaresau, S. C. Wallwork, Acta Cryst., B 28, 491 (1972).
105. H. Kobayashi, T. Danno, Y. Saito, Там же, B 29, 2693 (1973).
106. E. M. Engler, V. V. Patel, J. Am. Chem. Soc., 96, 7376 (1974).
107. T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, Acta Cryst., B 30, 763 (1974).
108. Л. И. Бураков, О. Н. Еременко, Л. П. Розенберг, М. Л. Хидекель, Р. П. Шибаева, И. Ф. Щеголев, Э. Б. Ягубский, Письма ЖЭТФ, 20, 457 (1974).
109. H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1346 (1974).
110. Ю. П. Попов, И. В. Комлев, Э. Е. Нифантьев, ЖОХ, 41, 2337 (1971).
111. J. M. Nys, W. Heuvel, Phot. Korr., 102, 37 (1966).
112. W. Shough, Trans. Faraday Soc., 61, 408 (1965).
113. R. D. Holm, W. R. Carper, J. A. Blausher, J. Phys. Chem., 71, 3960 (1967).
114. T. K. Mukherjee, J. Phys. Chem., 73, 3442 (1969).
115. Ю. П. Попов, О. В. Колинов, А. В. Дзябченко, В. М. Возженников, Э. В. Звонкова, ЖФХ, 47, 1873 (1973).
116. Е. В. Пыхтина, Л. В. Чередниченко, И. Е. Кардаш, В. К. Потапов, А. Н. Праведников, Хим. высок. энергий, 8, 307 (1974).
117. R. Foster, T. J. Thompson, Trans. Faraday Soc., 58, 860 (1962).
118. T. Amano, H. Kuroda, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1758 (1971).
119. W. Klopffer, H. Rabenhorst, J. Chem. Phys., 46, 1362 (1967).
120. R. H. Boyd, W. D. Phillips, Там же, 43, 2927 (1965).
121. A. Yamagishi, Y. Iida, M. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3482 (1972).
122. Y. Iida, Там же, 42, 71 (1969).

123. Y. Oonashi, T. Sakata, Там же, 46, 3330 (1973).
124. H. Kuroda, S. Hiroma, H. Akamatu, Там же, 41, 2855 (1968).
125. S. Hiroma, H. Kuroda, H. Akamatu, Там же, 44, 9 (1971).
126. Р. М. Власова, А. И. Гутман, М. Л. Фрейдина, А. А. Берлин, В. В. Кузина, А. И. Шарле, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1822.
127. М. Г. Каплунов, Канд. диссерт., МФТИ, Долгопрудный, 1973.
128. Р. М. Власова, Л. Д. Розенштейн, Л. С. Агроскин, Г. В. Папаян, Л. П. Раутиан, Н. Ф. Картенко, Физика тв. тела, 13, 1223 (1971).
129. R. M. Vlasova, A. I. Gutman, L. D. Rozenshtein, N. F. Kartenko, Phys. Stat. Solidi, B 47, 435 (1971).
130. Р. М. Власова, А. И. Гутман, М. Л. Фрейдина, А. А. Берлин, В. В. Кузина, А. И. Шерле, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2601.
131. Y. Iida, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 637 (1969).
132. I. Shirotani, N. Sakai, H. Inokuchi, Там же, 42, 2087 (1969).
133. N. Sakai, I. Shirotani, S. Minomura, Там же, 43, 57 (1970).
134. J. P. Faucher, H. Robert, C. r. Acad. Sci., B 270, 37 (1970).
135. B. Moszynska, A. Tramer, J. Chem. Phys., 46, 820 (1967).
136. M. G. Kaplunov, T. P. Panova, U. G. Borodko, Phys. Stat. Solidi, A 13, 67K (1972).
137. М. Г. Каплунов, Т. П. Панова, Э. Б. Ягубский, Ю. Г. Бородько, Ж. структур. хим., 13, 440 (1972).
138. T. Kondow, K. Siraatori, H. Inokuchi, J. Phys. Soc. Japan, 23, 98 (1967).
139. R. Foster, C. A. Fyfe, Trans. Faraday Soc., 62, 1400 (1966).
140. H. Gotz, H. Schulze, K. Werner, Phys. Stat. Solidi, 24, 95K (1967).
141. Р. Б. Любовский, М. К. Макова, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Э. Б. Ягубский, Письма в ЖЭТФ, 15, 655 (1972).
142. D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Maler, L. P. Melby, R. E. Benson, W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc., 82, 6408 (1960).
143. R. G. Kepler, P. E. Bierstedt, R. E. Merrifield, Phys. Rev. Lett., 5, 503 (1960).
144. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», М., 1970, 365.
145. Органические полупроводники, «Наука», М., 1968.
146. М. Л. Хидекель, Э. Б. Ягубский, Усп. химии, 41, 2132 (1972).
147. A. F. Darito, A. J. Heeger, Solid State Comm., 12, 1125 (1973).
148. J. P. Ferraris, T. O. Poehler, A. N. Bloeh, D. O. Cowan, Tetrahedron Lett., 1973, 2553.
149. О. Н. Еременко, М. Л. Хидекель, Д. Н. Федутин, Э. Б. Ягубский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 984.
150. L. J. Alcacer, Diss. Abstr. Int., B 32, 849 (1971).
151. N. Sakai, I. Shirotani, S. Minomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3314 (1972).
152. N. Sakai, I. Shirotani, S. Minomura, Там же, 45, 3221 (1972).
153. J. P. Farges, A. Brau, F. Gulmann, J. Phys. Chem. Solids, 33, 1723 (1972).
154. A. Bray, J. P. Farges, Phys. Lett., A 41, 179 (1972).
155. D. Zosel, H. Ritschel, H. Haensel, Phys. Stat. Solidi, 32, 75K (1969).
156. D. Zosel, H. Ritschel, H. Haensel, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 250, 367 (1972).
157. E. Muller, H. Ritschel, H. Haensel, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 251, 163 (1972).
158. R. B. Aust, G. A. Samara, H. G. Drickmer, J. Chem. Phys., 41, 2003 (1964).
159. I. Shirotani, T. Kajiwara, H. Inokuchi, S. Akamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 366 (1969).
160. I. Shirotani, H. Kawamura, Y. Iida, Chem. Lett., 1972, 1053.
161. J. P. Farges, A. Baru, D. Vasilescu, P. Dupuis, J. Neel, Phys. Stat. Solidi, 37, 745 (1970).
162. A. R. Bluthé, M. R. Boon, F. G. Wright, Discuss. Faraday Soc., (51), 110 (1971).
163. A. R. Blythe, P. G. Wright, Phys. Lett., A 34, 55 (1971).
164. Л. И. Буразов, Д. Н. Федутин, И. Ф. Щеголев, ЖЭТФ, 59, 1125 (1970).
165. E. Muller, H. Ritschel, H. Haensel, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 251, 152 (1972).
166. Р. М. Власова, А. И. Гутман, В. В. Кузина, Физика тв. тела, 12, 3654 (1970).
167. M. R. Boon, Phys. Lett., A 42, 91 (1972).
168. W. Brenig, G. H. Doehler, H. Heyszenay, Phys. Lett., A 39, 175 (1972).
169. P. Pincus, Solid State Comm., 11, 305 (1972).
170. J. P. Farges, Phys. Lett., A 43, 161 (1973).
171. L. B. Coleman, J. A. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, Phys. Rev., B 5, 2122 (1973).
172. Р. М. Власова, Т. И. Гришадеева, Л. Д. Розенштейн, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 659.
173. M. Ohmasa, M. Kinoshita, M. Sano, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1998 (1968).
174. B. M. Hoffman, R. C. Hughes, J. Chem. Phys., 52, 4011 (1970).
175. R. W. Tsien, C. M. Huggins, O. H. LeBlanc, Там же, 45, 4370 (1966).
176. D. B. Chesnut, W. D. Phillips, Там же, 35, 1002 (1961).
177. J. C. Bailey, Diss. Abstr. Int., B 31, 1196 (1970); C. A., 76, 39906n.
178. J. C. Bailey, D. B. Chesnut, J. Chem. Phys., 51, 5118 (1969).

179. D. B. Chesnut, H. Foster, W. D. Phillips, Там же, 34, 684 (1961).
180. G. I. Subbotin, R. V. Gretshishkina, Magn. Resonance Relat. Phenomena, Proc. Congr., AMPERE, 1970, p. 538.
181. А. А. Аликин, В. С. Гречишкин, Р. В. Гречишкина, В. М. Гусаров, Опт. и спектроскопия, 31, 249 (1971).
182. J. M. Brown, M. T. Jones, J. Chem. Phys., 51, 4687 (1969).
183. J. Alison, J. P. Blanc, J. Gallire, H. Robert, C. r. Acad. Sci., B 276, 623 (1973).
184. L. Deutschlein, H. Gotz, H. Schulze, K. Werner, Phys. Stat. Solidi, B 56, 101 (1973).
185. Y. Sasaki, Y. Iida, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 683 (1973).
186. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, П. А. Штундас, Е. А. Соколов, Всесоюзная юбилейная конференция, Москва, 1969 г. «Парамагнитный резонанс, 1944—1969 гг.», М., 1971, стр. 48.
187. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, П. А. Штундас, Е. А. Соколов, Химия свободнорадикального состояния, ред. Л. А. Блюменфельд, «Наука», Новосибирск, 1972, стр. 39.
188. J. G. Vegter, P. I. Kuindersma, J. Kommandeur, Conduction Low. Mobility Mater., Proc. Int. Conf., 1971, p. 363; C. A., 78, 49824w.
189. S. Flandrois, P. Dupuis, P. Delhaes, J. Amiel, J. Chim. Phys., Physicochim. biol., 69, 1305 (1972).
190. K. Siratori, T. Kanda, J. Phys. Soc. Japan, 27, 301 (1969).
191. Л. Н. Булаевский, А. В. Зварыкина, Ю. С. Каримов, Р. Б. Любовский, И. Ф. Щеголев, ЖЭТФ, 62, 725 (1972).
192. P. Dupuis, S. Flandrois, J. Neel, C. r. Acad. Sci., C 269, 1091 (1969).
193. J. G. Vegter, J. Kommandeur, P. A. Fedders, Phys. Rev., B 7, 2929 (1973).
194. L. B. Coleman, S. K. Khanna, A. F. Garito, A. J. Heeger, B. Morosin, Phys. Lett., A 42, 15 (1972).
195. W. A. Little, Phys. Rev., A 134, 1416 (1964).
196. У. Луттл, Усп. физ. наук, 85, 315 (1965).
197. Л. И. Буравов, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Э. Б. Ягубский, Письма ЖЭТФ, 12, 142 (1970).
198. A. Rembaum, R. B. Somoano, Elec. Prop. Polym., 1972, 139.
199. L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, Solid State Comm., 12, 1125 (1973).
200. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, J. Am. Chem. Soc., 95, 948 (1973).
201. A. N. Bloch, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, T. O. Poehler, Solid State Comm., 13, 753 (1973).
202. Е. И. Балабанов, Б. П. Беспалов, В. Р. Гакель, Р. В. Исаева, В. В. Титов, Физ. низк. температур, 1, 535 (1975).
203. R. H. Blessing, P. Coppens, Solid State Comm., 15, 215 (1974).
204. P. M. Chaikin, J. F. Kwak, T. E. Jones, A. F. Garito, A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett., 31, 601 (1973).
205. J. H. Perlstein, J. P. Ferraris, V. V. Walatka, D. O. Cowan, G. A. Candela, Amer. Inst. Phys., Conf. Proc., 1972, N 10, part 2, p. 1494; C. A., 79, 36078b.
206. A. A. Bright, A. F. Garito, A. J. Heeger, Solid State Comm., 13, 943 (1973).
207. P. M. Grant, R. L. Greene, G. C. Wrighton, G. Castro, Phys. Rev. Lett., 31, 1311 (1973).
208. T. Wei, S. Etemad, A. F. Garito, A. J. Heeger, Phys. Lett., A 45, 269 (1973).
209. Л. Н. Булаевский, Усп. физ. наук, 115, 263 (1975).
210. Л. Н. Булаевский, Р. Б. Любовский, И. Ф. Щеголев, Письма ЖЭТФ, 16, 42 (1972).
211. В. Н. Тонников, Л. Ф. Щеголев, Письма ЖЭТФ, 20, 404 (1974).
212. Ф. Ф. Игошин, О. Н. Еременко, А. П. Кирьянов, И. Ф. Щеголев, Письма ЖЭТФ, 19, 644 (1974).
213. H. M. McConnell, F. R. Gamble, B. M. Hoffmann, Proc. Nat. Acad. Sci., US, 57, 1131 (1967).
214. F. R. Gamble, H. M. McConnell, Phys. Lett., A 26, 162 (1968).
215. S. Yoshimura, R. Sano, Пат. ФРГ 2110451 (1971); C. A., 75, 147217h (1971).
216. A. Rembaum, S. Singer, Пат. США 3538053 (1970); C. A., 74, 32178h (1971).
217. E. P. Goodings, J. G. Allen, Англ. пат. 1113216 (1970); C. A., 76, 26042j (1972).
218. S. Hanai, K. Yagi, Японс. пат. 7030108 (1970); C. A., 74, 32297w (1971).
219. S. Yoshimura, S. Asakawa, K. Hasegawa, Пат. ФРГ 2110450 (1971); C. A., 75, 147216y (1971).
220. А. А. Берлин, Г. Е. Заиков, В. В. Кузина, Н. А. Маркова, В. А. Петровская, А. И. Шерле, Высокомолекул. соед., A 15, 527 (1973).
221. R. Mizoguchi, T. Suzuki, E. Isuchida, I. Shinohara, Nippon Kagaku Kaishi, 1973, 1765.
222. R. Mizoguchi, T. Suzuki, E. Isuchida, I. Shinohara, Там же, 1973, 1751.
223. A. Rembaum, S. P. S. Yen, R. E. Landel, M. Shen, J. Macrom. Sci. Chem., A 4, 715 (1970).

224. A. M. Hermann, S. P. S. Yen, A. Rembaum, R. F. Landel, J. Polym. Sci., B 9, 627 (1971).
225. V. Hadek, H. Noguchi, A. Rembaum, Macromol., 4, 494 (1971).
226. С. И. Передереева, Н. Г. Орлов, М. И. Черкашин, Усп. хим., 44, 602 (1975).
227. A. Taniguchi, S. Kanda, T. Nogaito, S. Kusabauashi, H. Mikawa, K. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1386 (1964).
228. J. M. Bruce, J. R. Herson, Polymer, 8, 619 (1967).
229. M. Hatano, H. Nomori, S. Kambara, Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, 5, 849 (1964); C. A., 64, 12823h (1966).
230. V. Hader, P. Zach, K. Ulbert, J. Honzl, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 34, 3139 (1969).
231. V. Hadek, K. Ulbert, Там же, 34, 662 (1969).
232. А. А. Дулов, А. И. Шерле, М. Я. Кушнерев, Е. Ф. Разводовский, В. В. Кузина, Л. А. Абрамова, А. А. Берлин, Высокомол. соед., B 16, 83 (1974).

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
