

УДК 537.312.62 : 537.311.33 : 541 : 49

**ПРОБЛЕМА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ЭКСИТОННОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ:
СИНТЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

Э. Б. Ягубский и М. Л. Хидекель

В обзоре впервые рассмотрено состояние химических синтетических исследований, направленных на получение соединений и систем, в которых, согласно предложенными теоретическим моделям, можно ожидать реализации экситонного механизма сверхпроводимости и в связи с этим повышения критической температуры сверхпроводящего перехода.

Библиография — 197 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2132
II. Механизмы сверхпроводимости	2133
III. Модели одномерных экситонных сверхпроводников	2134
IV. Основные требования к элементам модели Литтла	2135
V. Подходы к синтезу	2136
VI. Модель двумерного экситонного сверхпроводника	2153

I. ВВЕДЕНИЕ

Явление сверхпроводимости заключается в том, что электрическое сопротивление исследуемого вещества при охлаждении его ниже определенной, так называемой критической температуры (T_c), исчезает. Сверхпроводимость была обнаружена впервые 60 лет назад на ртути. К настоящему времени установлено, что большинство металлов и несколько сотен сплавов являются сверхпроводниками¹.

Широкому использованию сверхпроводников в технике препятствует то обстоятельство, что критические температуры всех известных сверхпроводников лежат в области очень низких температур. Наивысшая из достигнутых величина T_c составляет $\sim 21^\circ\text{K}$ [для псевдобинарного соединения $\text{Nb}(\text{Al}_{0.75}\text{Ge}_{0.25})$]². Это первый сверхпроводник, T_c которого выше температуры кипения жидкого водорода ($T_b=20.3^\circ\text{K}$). Все остальные сверхпроводники имеют $T_c < 21^\circ\text{K}$ (гелиевые температуры). Несмотря на большое число работ, результаты, достигнутые в этой области, довольно скромные: за последние 16 лет максимальное значение T_c было повышенено всего на 3°K .

Теоретические расчеты показывают, что критические температуры известных типов сверхпроводников не могут быть, по-видимому, больше 40°K ³. Это связано с особенностями фононного механизма, который ответствен за сверхпроводимость в металлах, сплавах и ряде неорганических соединений.

В настоящее время весьма привлекательным направлением для получения высокотемпературных сверхпроводников с $T_c \geqslant 80^\circ\text{K}$ является создание таких соединений и систем, в которых можно было бы реализовать принципиально иной — экситонный механизм сверхпроводимости³. Этот механизм и связанная с ним проблема создания высокотем-

пературных сверхпроводников обсуждались в последнее время весьма интенсивно³⁻⁵. Подчеркивалась громадная научно-техническая важность проблемы: по своему возможному значению для техники проблема получения высокотемпературных сверхпроводников уступает лишь проблеме создания управляемых термоядерных реакторов^{4, 6}. Теоретически возможность существования высокотемпературных сверхпроводников в настоящее время строго не доказана, но и не опровергнута. Не получены экситонные сверхпроводники даже при низких температурах. Некоторые авторы вообще весьма скептически оценивают возможность получения высокотемпературных сверхпроводников^{2, 7}. Однако значимость проблемы побуждает в последнее время все большее число исследователей включаться в ее экспериментальную разработку.

В настоящем обзоре будет в основном рассмотрено состояние химических синтетических исследований, направленных на получение соединений и систем, в которых, согласно предложенным теоретическим моделям, можно ожидать реализации экситонного механизма сверхпроводимости.

II. МЕХАНИЗМЫ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

1. Фононный механизм

В 1957 г. Бардин, Купер, Шрифер создали микроскопическую теорию сверхпроводимости (БКШ-теория)^{8, 9}. Согласно теории БКШ, для реализации сверхпроводящего состояния необходимы два основных условия⁵. Во-первых, между электронами проводимости вблизи поверхности Ферми должно возникать притягивающее взаимодействие, пре-вышающее их прямое кулоновское отталкивание. Притяжение должно быть достаточно сильным для того, чтобы происходило образование связанных пар электронов. Во-вторых, все пары электронов должны находиться в одном и том же квантово-механическом состоянии. Сверхпроводимость является коллективным эффектом: спаривание двух электронов возникает только тогда, когда большое число других пар электронов находится в этом же состоянии.

Притяжение между электронами в металлах возникает вследствие взаимодействия электронов проводимости с колебаниями решетки — фононами. «Свободный» электрон, двигаясь через ионную металлическую решетку, притягивает к себе положительно заряженные ионы металла и вызывает тем самым деформацию решетки вблизи себя. Это приводит к появлению в решетке области избыточного положительного заряда, обусловленного более высокой плотностью ионов там, где решетка деформировалась. Так как ионы движутся гораздо медленнее электронов, то эта область следует на значительном расстоянии за первым электроном. Второй электрон притягивается избытком положительного заряда и тем самым косвенно взаимодействует с первым электроном (притягивается к нему). Другими словами, взаимодействие электронов с положительно заряженными ионами создает колебания в решетке (фононы). Обмен фононами между двумя электронами и приводит к притягиванию их друг к другу.

Энергия связи спаренных электронов определяет критическую температуру сверхпроводящего перехода. Теоретические оценки T_c показывают, что для фононского механизма сверхпроводимости критические температуры не могут, по всей видимости, превышать 40°K ³. Этот вывод находит свое экспериментальное подтверждение: за 60 лет поисков на предмет сверхпроводимости были исследованы все металлы и большое количество металлических и полупроводниковых сплавов, однако ни

в одном случае не была обнаружена $T_c > 21^\circ\text{K}$. Следует, правда, отметить, что эти теоретические оценки все же несколько условны³, так как основываются на рассмотрении металлов с известными параметрами. С развитием техники высоких и сверхвысоких давлений появилась возможность создания новых сверхпроводящих фаз и соединений, которые в «обычных» условиях не образуются¹⁰. Особые надежды связаны здесь с получением металлического водорода¹¹, для которого расчеты дают значения $T_c \approx 30 - 300^\circ\text{K}$. В связи с этим представляют определенный интерес синтез и исследование гидридов тяжелых металлов, которые фактически можно рассматривать как сплавы на основе металлического водорода¹². Отметим, что недавно была обнаружена сверхпроводимость в полигидридах и полидейтеридах тория ($T_c = 8,05 - 8,35^\circ\text{K}$)¹².

2. Экситонный механизм

В 1964 г. Литтл высказал предположение о возможности существования электрон-электронного (экситонного) механизма сверхпроводимости¹³⁻¹⁶, при котором притяжение между электронами проводимости возникает не за счет обмена фононами, а за счет обмена экситонами (электронными возбуждениями). По некоторым оценкам, реализация экситонного механизма должна приводить к значительно более высоким значениям T_c ($\sim 300^\circ\text{K}$ и даже выше)^{14, 15}.

В отличие от фононного механизма, который по своему характеру является универсальным, для проявления экситонного механизма сверхпроводимости нужна определенная комбинация двух подсистем: одной — проводящей, а другой — диэлектрической с соответствующим экситонным спектром. В настоящее время предложено несколько моделей, в которых принципиально может осуществляться экситонный механизм³.

III. МОДЕЛИ ОДНОМЕРНЫХ ЭКСИТОННЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Литтл рассмотрел основные особенности экситонного механизма сверхпроводимости и возможности его реализации на примере модельной органической макромолекулы (рис. 1)^{5, 13-16}. Эта макромолекула состоит из полиеновой цепочки, играющей роль одномерного металла или полупроводника, и легко поляризующихся заместителей, которые обеспечивают эффективное притяжение между электронами проводимости. «Свободный» электрон проводящей полиеновой цепи («остова»), двигаясь вблизи одного из заместителей, поляризует его таким образом, что на ближайшем к проводящей цепи конце заместителя наводится положительный заряд. Этот заряд притягивает к себе другой электрон «остова», и таким образом, возникает эффективное притяжение этого электрона к электрону, вызвавшему первоначальную поляризацию заместителя. Притяжение может быть больше прямого кулоновского отталкивания между проводящими электронами, в результате чего суммарное взаимодействие между электронами «остова» будет иметь характер притяжения, что должно привести к переходу системы в сверхпроводящее состояние.

Идея экситонного механизма сверхпроводимости и сама квазидномерная модель Литтла привлекли большое внимание и вызвали оживленную дискуссию^{3-5, 17-19}. Основные возражения связаны с одномерностью модели⁵. В настоящее время вопрос о том, какие именно состояния могут реально осуществляться в одномерном случае при учете электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействия, далек от полной ясности^{18, 20}. Так, рассмотрение Дзялошинского и Ларкина по-

казывает, что в зависимости от характера взаимодействия между электронами квазиодномерная система может находиться в различных состояниях: металлическом, диэлектрическом, антиферромагнитном или сверхпроводящем²⁰.

Одно из главных возражений против модели Литтла связано с тем, что в одномерной системе флюктуации электронной плотности велики и должны разрушать сверхпроводящее состояние или по крайней мере сильно понижать T_c . Флюктуации будут значительно меньше в нитевидных структурах²¹, представляющих собой совокупность проводящих нитей, находящихся в трехмерной непроводящей среде (проводимость вдоль нитей значительно выше, чем в перпендикулярном направлении). В таких структурах будут сохраняться преимущества одномерных систем, предложенных Литтлом, так как проводящую нить можно со всех сторон окружить молекулами с соответствующей электронной поляризумостью. Флюктуации же электронной плотности будут носить здесь трехмерный характер и не должны разрушать сверхпроводящее состояние^{4, 21}. Подобного рода структуры, по-видимому, являются более реальными для экспериментального осуществления, чем сама модель Литтла.

IV. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЭЛЕМЕНТАМ МОДЕЛИ ЛИТТЛА

Как видно из рис. 1 и 2, модель Литтла состоит из двух связанных между собой частей: квазиодномерного проводящего «остова» и легко поляризующихся заместителей. В качестве возможного «остова», в принципе, могут быть использованы сопряженные полимерные цепи разного типа^{16, 22–24}; цепь из атомов^{25, 26} или молекул^{27–29}, образуемая их соответствующим расположением в молекулярном кристалле; квазиметаллические цепи из атомов иода¹⁶ и т. д. По своим проводящим свойствам «остов» должен быть металлом или полупроводником с малой щелью²⁶. В случае полимерных систем, по мнению Литтла, высокоупорядоченные, стереорегулярные структуры не являются обязательными²⁶. Длина макромолекулы может быть порядка 100 Å. При этом сверхпроводимость во всем образце, возможно, будет возникать за счет эффекта Джозефсона²⁶ (туннелирование электронных пар между индивидуальными сверхпроводящими молекулами через несверхпроводящую фазу⁹). Принципиальный вопрос о проявлении сверхпроводимости в образце, состоящем из сверхпроводящих макромолекул, фактически не рассматривался.

Определенные требования предъявляются к заместителям. Они должны быть легко поляризующимися, чтобы в них могли возникать слабо затухающие электронные возбуждения (экситоны)^{3, 4}. Это означает, что заместители должны иметь хотя бы один низколежащий возбужденный

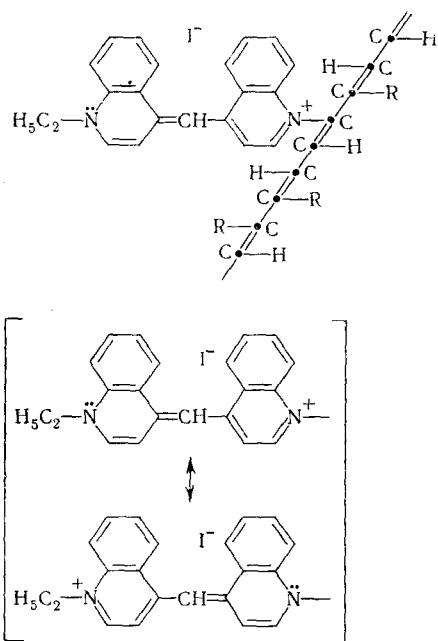


Рис. 1. Гипотетическая сверхпроводящая макромолекула Литтла

уровень, обладающий большим дипольным моментом¹⁷. В качестве таких заместителей могут быть использованы молекулы (типа цианиновых красителей) с узкой полосой поглощения в области $\sim 1200 \text{ нм}$ и коэффициентом экстинкции $\sim 10^5$ ¹⁶. Следует, однако, отметить, что, хотя красители, имеющие внутримолекулярные электронные переходы в области 1000 нм и выше, известны, они, как правило, трудно растворимы и недостаточно стабильны, что делает весьма затруднительным их использование в синтезе. В качестве других возможных заместителей были предложены нитрозо-соединения, цвиттерионы, дитиоленовые комплексы металлов³⁰. Последние имеют полосы поглощения в ближней ИК-области^{31, 32}. По нашему мнению, для этой же цели могут быть использованы некоторые органические и металлоорганические комплексные соединения полупроводникового типа, обладающие высокой поляризуемостью (например, ион-радикальные соли $7,7,8,8$ -тетрацианхинодиметана, некоторые комплексы иридия и платины)^{33, 34}.

Существенным является вопрос о пространственном расположении заместителей в модели Литтла. По стерическим соображениям их невозможно разместить при каждом углеродном атоме остова. Важно, однако, расположить заместители возможно ближе друг к другу¹⁶. Кроме того, экситонная система должна находиться достаточно близко к проводящему остову, поскольку эффект наведенного заряда быстро падает с расстоянием¹⁶. Однако имеется некий предел в расстоянии между поляризующимися заместителями и проводящим остовом, так как при достаточно близких расстояниях возможно обменное взаимодействие между электронами проводимости и поляризации, которое уменьшает притяжение между электронами проводимости¹⁶. В модели Литтла уменьшение обмена достигается тем, что боковые заместители располагаются в плоскости, перпендикулярной к остову; при этом между остовом и боковыми заместителями сопряжение отсутствует.

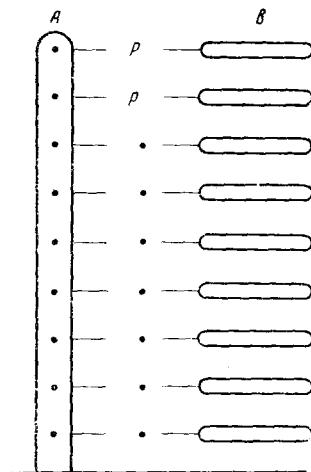


Рис. 2. Модель «одномерного экситонного сверхпроводника». А — проводящий «остов», В — легко поляризующиеся заместители, Р — связь между элементами модели

эффект наведенного заряда быстро падает с расстоянием¹⁶. Однако имеется некий предел в расстоянии между поляризующимися заместителями и проводящим остовом, так как при достаточно близких расстояниях возможно обменное взаимодействие между электронами проводимости и поляризации, которое уменьшает притяжение между электронами проводимости¹⁶. В модели Литтла уменьшение обмена достигается тем, что боковые заместители располагаются в плоскости, перпендикулярной к остову; при этом между остовом и боковыми заместителями сопряжение отсутствует.

V. ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ

В настоящее время наметились три общих подхода к синтезу, ориентирующимся на модель Литтла. Первый из них включает 1) создание одномерной проводящей системы (остова); 2) выбор или синтез подходящих хорошо поляризующихся заместителей и 3) синтетическое объединение обоих элементов. Такой подход сейчас не очень реален хотя бы потому, что линейные проводящие полимерные цепи, как правило, неоднородны и трудно растворимы. Это делает маловероятной возможность их дальнейшего использования в синтезе. Другой подход состоит в том, что вначале предполагается получить проводящую цепь, содержащую относительно стабильные предшественники красителей, а затем превратить их в желаемые красители. Третий подход включает: 1) синтез определенных молекул, содержащих в качестве заместителей легко поляризующиеся группы, и 2) контролируемую полимеризацию или кристаллизацию этих молекул.

Теперь перейдем к рассмотрению конкретных химических подходов к синтезу модели Литтла. Будут рассмотрены также разного типа проводящие квазиодномерные системы, которые могут оказаться подходящими кандидатами на роль остова в модели Литтла.

1. Полимеры с системой сопряженных связей

Описано большое число линейных полимеров с сопряженными связями, обладающих полупроводниковыми свойствами^{35–38}. Эти свойства определяются двумя факторами: строением полимерной молекулы (системой сопряженных π -связей) и надмолекулярной структурой вещества³⁷. В большинстве случаев не удается получить полимеры с молекулярным весом >3000 ; степень полимеризации обычно не превышает 10³⁷. Средняя величина эффективного внутримолекулярного сопряжения, как правило, меньше средней величины степени полимеризации вследствие часто возникающей некопланарности в расположении структурных элементов³⁹. Существующие в настоящее время методы синтеза полимеров с сопряженными связями не позволяют получать однородные полимеры заданной структуры с большим молекулярным весом и узким молекулярно-весовым распределением. Проблема создания органических сверхпроводящих полимерных молекул потребует, вероятно, принципиально новых подходов к синтезу полимеров с сопряженными связями, которые позволили бы строго контролировать процесс самой полимеризации и получать проводящие полимеры со строго заданной структурой.

Мы не будем здесь подробно рассматривать различные линейные полимеры с сопряженными связями, которые формально могут претендовать на роль остова в модели Литтла (полиацетилены, полиины, полифенилены, полиацены). Такие полимеры, по нашему мнению, мало пригодны для этой цели, так как являются в основном высокоомными ($\rho \sim 10^5$ – 10^{12} ом·см, $E \sim 0,4$ –1,0 эВ)³⁸, аморфными, трудно растворимыми и не очень стабильными веществами (в частности, полиацены).

Одним из наиболее проводящих линейных полимеров является полисульфонитрид $(SN)_x$ ⁴⁰. Полимер образует нитеподобные кристаллы с металлическим блеском и является диамагнитным. К сожалению, до настоящего времени измерения проводимости были проведены только на спрессованных таблетках ($\rho_{00C} \sim 0,040$ –6 ом·см, $E < 0,02$ эВ)⁴⁰. Исследование проводящих свойств отдельных ориентированных нитей или кристаллов полисульфонитрида представило бы большой интерес в связи с его довольно высокой проводимостью, приближающейся по своей величине к металлической.

Шнейдер обсудил преимущества и недостатки различных типов полимеров с сопряженными связями, способных претендовать на роль остова²². По его мнению, алициклические системы со многими возможными степенями свободы нежелательны, так как в них не может быть реализовано максимально полное сопряжение вследствие недостаточной жесткости полимерной цепи. Удобны ароматические циклические системы, обладающие большой жесткостью. В этом отношении привлекают внимание полиацены, однако они обладают низкой окислительной, термической и фотохимической стабильностью. С этой точки зрения поли-

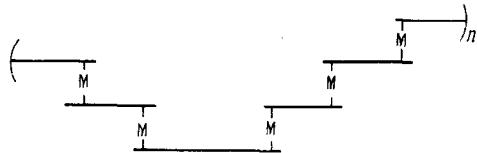
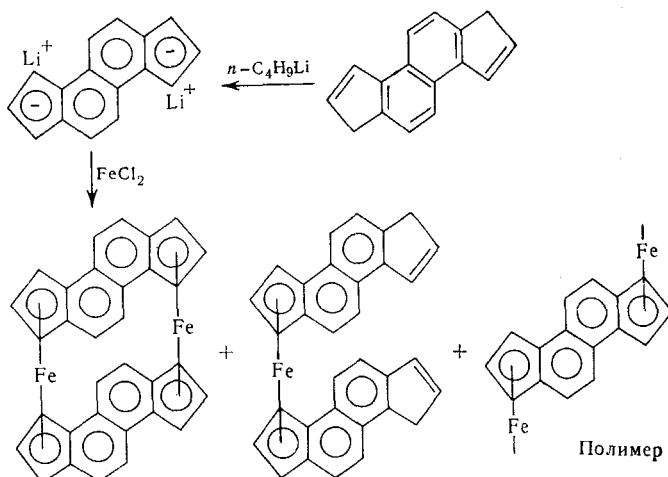


Рис. 3. Полимерный металлоцен: плоские ароматические углеводородные кольца и атомы металла чередуются

фенилены более стабильны, но здесь возможна потеря копланарности, что сказывается на степени сопряжения. Еще одна возможность — металлоценовый полимер, в котором атомы металла связывают полисопряженные группировки (рис. 3). Пытаясь синтетически реализовать модель Литтла, Шнейдер получил металлоценовый полимер по следующей схеме²²:



При этом в качестве основного продукта образуется нерастворимый аморфный высокомолекулярный полимер. Из-за крайне плохой растворимости его невозможно было очистить и достаточно полно охарактеризовать. Сразу видны недостатки такого подхода: проводящий полимерный остаток получить таким образом, вероятно, можно, но его трудно охарактеризовать и, главное, неясно, как присоединить к нему легко поляризующиеся заместители.

Другой тип полимеров — это полихелаты, в которых атом металла входит в состав основной полимерной цепи, образуя хелатный узел в цепи сопряжения.

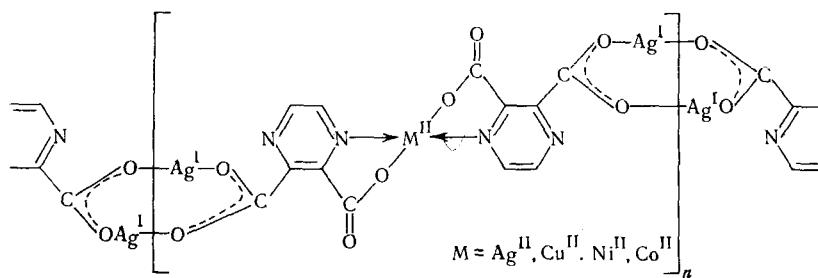
Дьюар и Талати высказали предположение^{41, 42}, что можно создать хелатные полимеры с высокой проводимостью, если получать их из подходящего переходного металла и ароматического лиганда, способного связывать два атома металла. Для создания сопряжения в такой системе каждый металл должен образовывать $d\pi \cdots p\pi$ -связь с двумя соседними лигандами, используя одну и ту же d -орбиталь. Условия выполняются, если лиганда копланарны и находятся в *транс*-положении один к другому в октаэдрическом или плоском квадратном комплексе. Основываясь на этом, авторы синтезировали полимерные хелатные комплексы Cu^{II}, Ni^{II} и Pd^{II} с диоксимами 1,5-диформил- и 1,5-диацетил-2,6-диоксинафтилина^{41, 42}. Некоторые из полученных комплексов обладали относительно высокой проводимостью ($\sim 10^{-4}$ — 10^{-5} $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $E = -0,23$ эВ). Молекулярные веса полимеров были невелики, степень полимеризации не превышала 10. Аналогичного типа полимерные комплексы синтезировали также Конда и Кавагучи⁴³.

Электронный перенос в таких системах, вероятно, можно усилить, вводя в цепь сопряжения подходящие металлы в разной степени окисления. Болто и Вейс⁴⁴, в частности, предположили, что более высокая проводимость Fe-содержащего полимера по сравнению с полимерами других металлов, полученных в результате реакции хлоранила с *o*-фе-

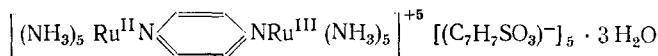
нилендиамином в присутствии солей металлов, связана с наличием в этом полимере двух различных окисленных форм железа.

Отметим, что в настоящее время известно большое количество неорганических соединений, содержащих ионы одного и того же элемента в разных степенях окисления^{45, 46}. Многие из таких соединений со смешанной валентностью обладают своеобразными химическими и физическими свойствами (цвет, магнетизм, проводимость, реакционная способность). Так, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 имеют в кристаллической решетке почти одинаковые расстояния металла — металл (3 \AA), однако проводимость Fe_3O_4 (соединение со смешанной валентностью $\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}$) на шесть порядков выше, чем Fe_2O_3 ⁴⁷. Высокую проводимость ($2,5 \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) Fe_3O_4 объясняют быстрыми валентными осцилляциями заряда между атомами железа в разных состояниях окисления⁴⁸.

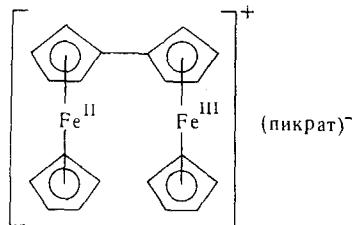
Недавно были получены^{49, 50} хелатные полимеры, содержащие ионы металла в разных степенях окисления. В качестве модельного лиганда была использована пиразин-2,3-дикарбоновая кислота:



Однако изучение полученных полимерных комплексов методами магнитной статической восприимчивости и ЯМР при гелиевых температурах показало, что неспаренные электроны парамагнитных металлов слабо взаимодействуют друг с другом⁵¹. Это, вероятно, связано с тем, что в таких комплексах цепь сопряжения на концах отдельных фрагментов прерывается. Несмотря на этот результат, хелатные полимеры, включающие лиганды с сопряженными связями и ионы металлов в разной степени окисления, представляются весьма перспективными для получения линейных высокопроводящих соединений. Действительно, в комплексах типа $M-L-M'$, где M и M' — ионы одного элемента в разных степенях окисления, L — лиганд с сопряженными связями, удалось обнаружить перенос электрона между ионами металла. Критц и Таубе установили этот факт на примере комплекса рутения⁵²:

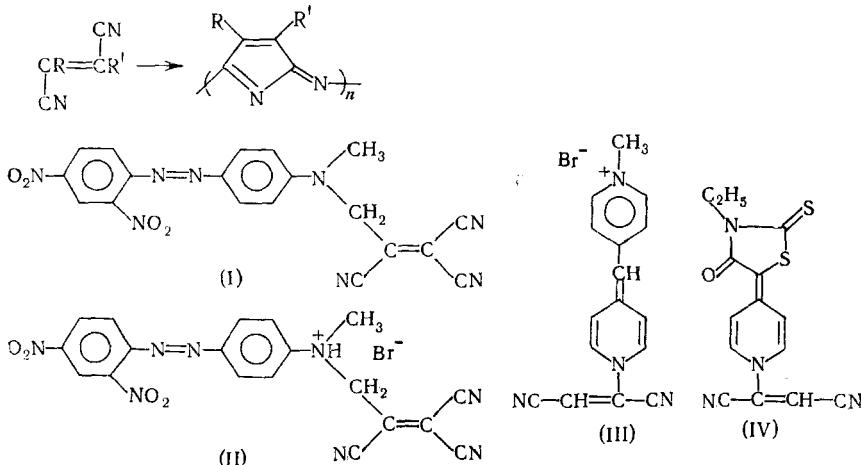


Аналогичный перенос электрона между атомами железа в разной степени окисления наблюдали Кауфман и Кован в биферроцинийпикрате⁴⁷:



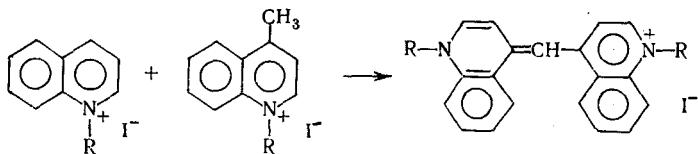
Проводимость последнего была на 5—6 порядков выше, чем проводимость ферроцена или феррицианий-пикрата. Следует отметить также существование электропроводящих комплексов, содержащих линейные цепи из разновалентных ионов металла, связанных мостиковыми группами⁵³ (Cl, Br) [например, $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Cl}_2\text{Pd}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$]. Некоторые из этих комплексов обладают анизотропной проводимостью, причем наибольшая проводимость наблюдается вдоль линейных цепей $\text{M}^{\text{II}}-\text{Cl}-\text{M}^{\text{IV}}$.

Интересная попытка синтеза возможных сверхпроводников предпринята в работе²³. Авторы получили нитрильные мономеры (I—IV), содержащие в качестве заместителей красители, а затем провели полимеризацию этих мономеров по нитрильным группам:



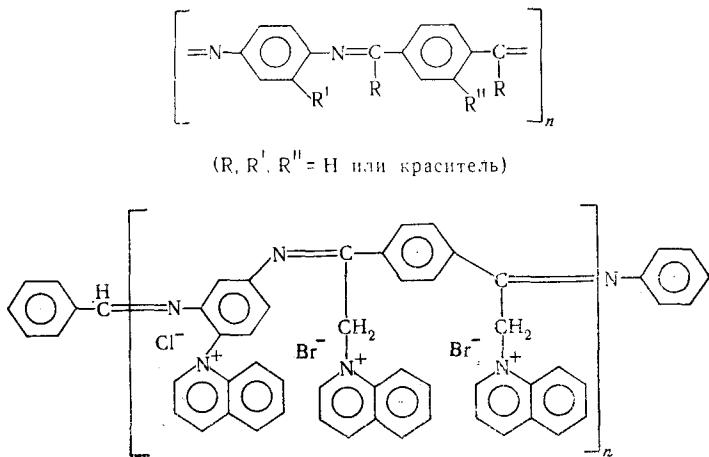
Однако полученные полимеры обладали плохой проводимостью ($\sim 10^{-8}$ — $10^{-12} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), и сверхпроводимость в них не была обнаружена. По всей видимости, эти полимеры являются неоднородными и разупорядоченными; структура их точно неизвестна. Это — основной недостаток «полимерного» подхода: не удается получать сопряженные полимеры со строго заданной структурой.

Ходкин и Хеллер предложили получать сначала сопряженную полимерную цепь, содержащую относительно стабильные предшественники красителей, а затем превращать их в желаемые красители²⁴. В качестве красителей были выбраны цианиновые красители, так как они легко получаются при взаимодействии двух четвертичных гетероциклических оснований, одно из которых имеет активную метильную группу:



Таким образом, на первой стадии задача сводилась к синтезу полимеров с системой сопряженных связей, имеющих в качестве заместителей четвертичные гетероциклические основания, в частности хинолиновые. Были выбраны полимеры на основе ароматических оснований Шиффа. Задача исследования, в первую очередь, заключалась в получении полимеров с высоким молекулярным весом и введении заместителей, увеличивающих степень сопряжения. Был синтезирован ряд мо-

дельных оснований Шиффа и полимеров на их основе, в том числе полимер, содержащий в качестве заместителей четвертичные хинолиновые ядра:



В этом полимере одно из хинолиновых ядер присоединено непосредственно к ароматическому кольцу, что нежелательно, так как при этом возможен обмен между проводящей и легко поляризующейся системами. В дальнейшем Ходкин и Хеллер планируют синтез таких мономеров, в которых четвертичные хинолиновые ядра были бы отделены от ароматических колец основной цепи сопряжения метиленовой группой²⁴. Аналогичный подход применен в работе⁵⁴ для синтеза полимерных полиметиновых красителей.

В рассмотренных выше системах проводящий остов является полимерным,— теперь мы перейдем к описанию соединений, в которых проводящие цепи образуются из атомов или молекул, благодаря их соответствующему расположению в молекулярном кристалле. По нашему мнению, такие соединения обладают определенными преимуществами перед полимерами, так как их можно получать в виде монокристаллов и с высокой степенью чистоты.

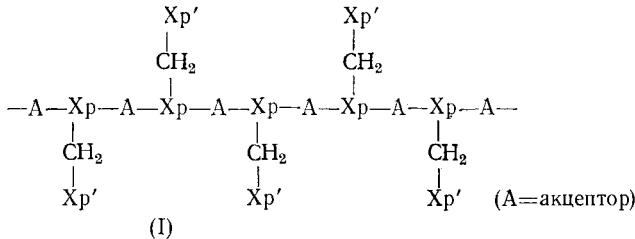
2. Комплексы с переносом заряда

Комpleксы с переносом заряда (КПЗ) весьма разнообразны^{55–57}, многие из них обладают полупроводниковыми свойствами^{35–36}. Характерной особенностью структуры электропроводящих КПЗ является наличие в кристалле стопок, состоящих из чередующихся молекул донора и акцептора, расстояния между которыми обычно несколько укорочены по сравнению с нормальными ван-дер-ваальсовыми расстояниями^{35, 36, 58–61}. Так, в комплексе ферроцен—тетрацианэтилен (ТЦЭ) расстояние между параллельными плоскостями молекул ТЦЭ и циклопентадиенильных колец равно $3,14 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ⁶¹. Следствием «стопочной» структуры КПЗ должна являться анизотропия электропроводности их монокристаллов, что и было обнаружено в некоторых случаях экспериментально^{62, 63}. Например, максимальная величина проводимости ($\sigma = 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $E = 0,23 \text{ эв}$) в монокристаллах комплекса перилена с бис-(1,2-дитрифторметилэтилен-1,2-дитиолато)никелем наблюдается вдоль стопок, состоящих из чередующихся молекул перилена и комплексного акцептора⁶³.

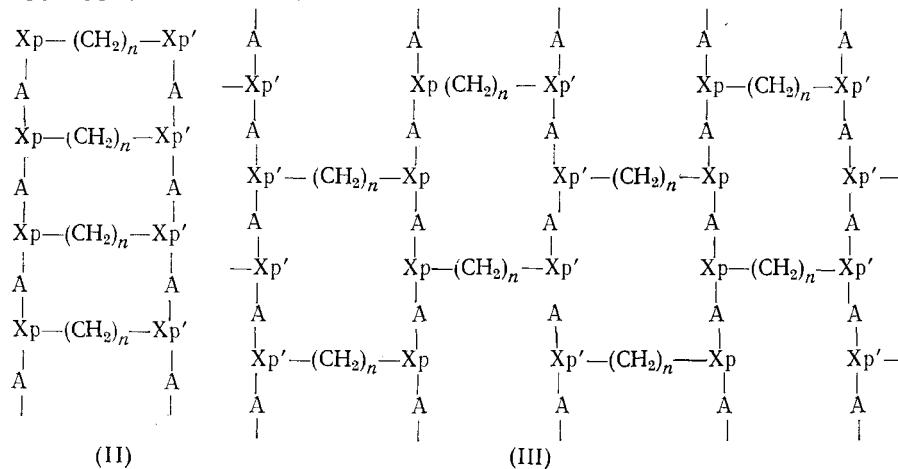
Свойство КПЗ образовывать в кристалле электропроводящие стопки из чередующихся молекул донора и акцептора, по-видимому, можно

использовать для создания на их основе некоторых соединений, моделирующих молекулу Литтла.

Можно ожидать, например, что в КПЗ, содержащих в качестве дополнительной компоненты бискрасители с изолированными хромофорами¹⁴, одна хромофорная система (X_p) будет участвовать в образовании КПЗ, формируя в кристалле электропроводящую стопку, а другая ((X'_p)) — выполнять роль легко поляризующегося заместителя (структура типа I):



Так как хромофоры являются изолированными, то электронный обмен между проводящими и поляризующимися электронами в такой системе маловероятен; в то же время экситонное взаимодействие между двумя электронными системами на расстояниях порядка 3 Å возможно. При использовании бискрасителей, имеющих более длинные, чем $-\text{CH}_2-$, мостики между хромофорами, не исключены и другие типы структур (типы II и III):



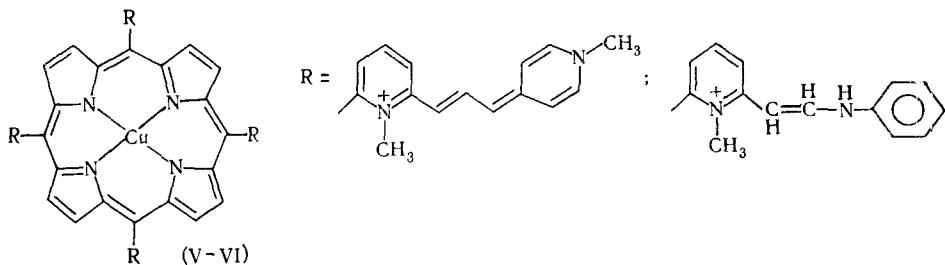
Для бискрасителей с одним CH_2 -мостиком структуры КПЗ типа (II) и (III) маловероятны из-за пространственных затруднений, создаваемых молекулами акцептора. Структура (II) интересна тем, что из двух связанных между собой стопок одну можно рассматривать как электропроводящую, а другую — как поляризующуюся. Аналогичная ситуация имеет место в двойной спирали ДНК. По мнению авторов работ^{65, 66}, в некоторых областях одной спирали ДНК возможно появление повышенной проводимости сверхпроводящего типа за счет возбуждений электронов другой спирали.

Сетчатая структура (III) состоит из проводящих нитей (стопок), связанных между собой, проводимость вдоль нитей выше, чем в перпендикулярном направлении (нитевидные структуры)²¹.

Основные трудности заключаются, по-видимому, в получении высокопроводящих донорно-акцепторных стопок и обеспечении структурного соответствия между компонентами КПЗ. Комплексов с переносом

заряда на основе красителей описано еще очень мало^{67, 68}, а проводящие свойства такого рода КПЗ практически не изучены.

Интересным представляется использование для синтеза КПЗ вместо бискрасителей порфириновых молекул (V—VI), содержащих в качестве заместителей красители⁶⁹:



Описаны КПЗ порфиринов, в частности с нитросоединениями в качестве акцепторов^{70, 71}. Недавно получены также комплексы этиопорфирина и его медного и никелевого производных с 7,7,8,8-тетрацианхиодиметаном (ТЦХМ)²⁵. Использование порфириновых молекул (V, VI) в качестве компонентов КПЗ представляется тем более интересным, что в них было, по-видимому, обнаружено экситонное взаимодействие между электронными системами красителей и порфирина⁶⁹. Положение так называемой полосы Соре в спектрах поглощения порфиринов обычно не меняется при введении в кольцо по метиновому мостику электроноакцепторных или электронодонорных заместителей. Однако в спектрах соединений (V, VI) полоса Соре заметно сдвигалась в длинноволновую область⁶⁹. Эти сдвиги были объяснены экситонным взаимодействием между электронными системами красителя и порфиринового кольца: электрон в кольце генерирует экситон в красителе, который затем может взаимодействовать с другим электроном кольца. Это должно приводить к уменьшению или увеличению кулоновского отталкивания между электронами порфиринового кольца, а отсюда и к изменению положения энергетических уровней в молекуле. Экспериментально установленные направления сдвигов и их величины соответствовали расчетным данным⁶⁹.

3. Ион-радикальные соли

Ион-радикальные соли — это предельный случай КПЗ, когда уже в основном состоянии имеется полное разделение зарядов между компонентами комплексов^{35, 55–57}.

Характерным мотивом кристаллической структуры ряда ион-радикальных солей является наличие в кристалле стопок, состоящих только из катион-радикалов в случае катион-радикальных солей^{72–74} или только из анион-радикалов в случае анион-радикальных солей^{75–84}. В отличие от КПЗ, стопки формируются здесь из одних и тех же молекул (ион-радикалов одного знака), расстояния между которыми обычно несколько укорочены по сравнению с нормальными ван-дер-ваальсовыми расстояниями. Внутри стопок могут возникать сильные взаимодействия, обуславливающие, в частности, проводимость^{85, 86}, магнитные^{86–90} и спектральные^{91–95} свойства такого рода соединений. В тех случаях, когда оба компонента ион-радикальных солей парамагнитны, стопки обычно состоят из чередующихся катион- и анион-радикалов^{96–98}.

В настоящее время известен ряд проводящих ион-радикальных солей, полученных на основе сильных π-доноров: тетратиотетрацена⁹⁹, дибенз-

фенотиазина¹⁰⁰, производных N,N'-дифенил-*p*-фенилендиамина¹⁰¹ или на основе сильных π-акцепторов: 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ)¹⁰², 1,1,11,12,12-тетрациан-2,6-нафтохинонодиметана¹⁰³, 9-дицианометиленполинитрофлуоренов¹⁰⁴ и др.¹⁰⁵ Многие из этих соединений обладают довольно высокой проводимостью ($\sigma \geq 10^{-2} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $E \leq 0,1 \text{ эв}$). Особое внимание привлекли ион-радикальные соли на основе ТЦХМ^{85, 86, 106–114}. Среди органических солей ТЦХМ имеются соединения, проводимость которых приближается к проводимости металлов ($\sigma = 10^2 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $E = 0,02–0,05 \text{ эв}$)^{85, 86}.

7,7,8,8-Тетрацианхинодиметан образует

три типа электропроводящих соединений: π-комплексы, простые и комплексные ион-радикальные соли¹⁰². С ароматическими углеводородами, аминами, фенолами и некоторыми другими соединениями ТЦХМ дает π-комплексы (комплексы с переносом заряда). Эти соединения являются в основном плохо проводящими¹⁰² ($\rho = 10^7–10^{10} \text{ ом}\cdot\text{см}$), их кристаллическая структура такая же, как и у большинства КПЗ: стопки, состоящие из чередующихся молекул донора и акцептора⁵⁸. Второй тип соединений ТЦХМ — простые анион-радикальные соли общей формулы $\text{K}^+(\text{ТЦХМ})^-$, где K^+

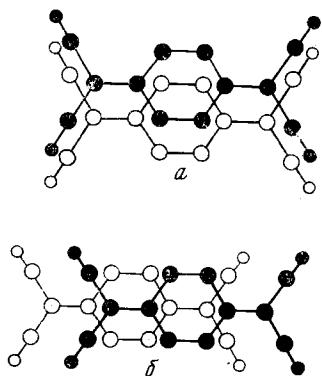


Рис. 4. Два основных типа перекрывания между молекулами ТЦХМ в его солях

может быть металлическим, металлоорганическим или органическим катионом.

Большинство простых солей обладает относительно высоким сопротивлением¹⁰² ($10^4–10^{11} \text{ ом}\cdot\text{см}$), однако среди них есть и несколько хорошо проводящих ($\sigma \leq 10^{-1} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$)^{85, 108, 113, 115}.

Рентгеноструктурное исследование^{78, 80, 84} соли (дитолуолхром)⁺ (ТЦХМ)⁻ ($\rho = 3,5 \cdot 10^8 \text{ ом}\cdot\text{см}$)¹¹⁰ показало, что анион-радикалы ТЦХМ формируются в стопки, внутри которых можно выделить пары, образованные молекулами ТЦХМ, с межплоскостным расстоянием 3,37 Å. Расстояние между парами — 3,43 Å. Перекрывание двух соседних молекул ТЦХМ в стопке — типа *α* (рис. 4). Проводимость этой соли вдоль направления стопок примерно на два порядка выше, чем на спрессованной таблетке. Система спинов ТЦХМ здесь диамагнитна⁸⁸ при комнатной температуре, что свидетельствует о сильном магнитном взаимодействии в цепочке ТЦХМ⁻ (парное взаимодействие).

Вообще, большинство плохо проводящих простых солей ТЦХМ, содержащих диамагнитные катионы, или являются диамагнитными при комнатной температуре, или обладают слабым парамагнетизмом, который растет с повышением температуры (синглет-триплетное поведение)⁸⁷. Следует отметить, что стопки не всегда присутствуют в кристаллах простых солей ТЦХМ^{84, 116}. В тех случаях, когда они не образуются, анион-радикалы тем не менее формируются в отдельные пары^{84, 116}.

Склонность анион-радикалов ТЦХМ к димеризации как в твердом состоянии, так и в растворе¹¹⁷ является, по-видимому, довольно общим свойством органических ион-радикалов¹¹⁸. Интересно отметить, что металлоорганические анион-радикалы дитиоленовых хелатных комплексов металлов также образуют стопки в кристаллах солей с органическими катионами. Внутри стопок можно выделить пары таких анион-радикалов¹¹⁹. Магнитное поведение этих солей хорошо описывается парным взаимодействием¹¹⁹.

Рассмотренные выше соли ТЦХМ относятся к плохо проводящим простым солям, однако, как мы уже отмечали, среди простых солей ТЦХМ имеется и несколько хорошо проводящих. Так, $(N\text{-метилфеназиний})^+$ $(\text{ТЦХМ})^-$ является одним из наиболее проводящих органических соединений ($\sigma \sim 10^2 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$)^{86, 108, 113}; эта соль подобна хорошо проводящим комплексным солям ТЦХМ⁸⁶.

Комплексные соли общей формулы $K^+(\text{ТЦХМ})^- (\text{ТЦХМ})$ представляют наиболее интересный тип электропроводящих соединений ТЦХМ. Они содержат кроме анион-радикала ТЦХМ формально нейтральную молекулу ТЦХМ¹⁰². K^+ может быть органическим или металлоорганическим катионом (катионы металлов, за исключением Cs^+ , не образуют комплексных солей)¹⁰². Характерной особенностью этих солей ТЦХМ является необычно высокая для органических соединений проводимость ($10^2 - 10^3 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$)¹⁰².

Комплексные соли можно рассматривать как соединения ТЦХМ со смешанной валентностью (-1 и 0), в которых один электрон делокализован на двух молекулах ТЦХМ $[(\text{ТЦХМ})_2^-]$.

Способность анион-радикала ТЦХМ образовывать комплексные соли не является, по-видимому, каким-то специфическим свойством, присущим только молекулам ТЦХМ. В настоящее время известны комплексные соли и на основе других анион-радикалов^{103, 105}.

Характерным мотивом кристаллической структуры большинства комплексных солей ТЦХМ является наличие в кристалле стопок, состоящих из молекул ТЦХМ, расположенных одна над другой с некоторым сдвигом^{76, 77, 79-84}. Проводимость солей, как правило, сильно анизотропна и имеет максимальную величину вдоль направления стопок^{85, 86}. Размеры и геометрия катиона оказывают существенное влияние на взаимное расположение молекул ТЦХМ в стопке и на расстояние между ними, и, как следствие этого, на проводимость и магнитные свойства этих солей¹²⁰. Наиболее высокой проводимостью ($\sigma \sim 10 - 100 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $E = 0,025 - 0,050$)^{85, 86, 114} обладают комплексные соли ТЦХМ, содержащие в качестве катионов плоские ароматические гетероциклические основания с Н- или CH_3 - (но не $-\text{C}_2\text{H}_5$) заместителями при азоте^{106, 107}. Парамагнитная восприимчивость высокопроводящих солей ТЦХМ слабо зависит от температуры в области температур выше 30°K ^{86, 87}.

В кристаллах таких солей расстояния между молекулами ТЦХМ в стопке выравнены и сильно укорочены по сравнению с нормальными ван-дер-ваальсовыми расстояниями, а сами молекулы ТЦХМ перекрываются между собой характерным образом: центр одной молекулы располагается над центром двойной хинодиметановой связи другой молекулы^{75, 79, 82, 84} (перекрывание типа б, рис. 4). Так, в комплексной соли $(\text{хинолиний})^+ (\text{ТЦХМ})_2^-$, которая является одним из наиболее проводящих органических соединений ($\sigma = 100 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, $E = 0,03 \text{ эв}$)^{85, 86, 114}, молекулы ТЦХМ эквивалентны (каждой из них можно приписать заряд $-1/2$), межплоскостные расстояния в стопке одинаковы ($3,22 \text{ \AA}$)⁸², и имеет место перекрывание типа б. Аналогична упаковка молекул ТЦХМ в стопках в комплексной соли $(\text{дитолуолхром})^+ (\text{ТЦХМ})_2^-$ (рис. 5)^{79, 80}, однако расстояние между молекулами ТЦХМ здесь больше — $3,29 \text{ \AA}$, и они кристаллографически неэквивалентны. Проводимость этой соли почти на два порядка ниже по сравнению с $(\text{хинолиний})^+ (\text{ТЦХМ})_2^-$ ¹¹⁰. При переходе от простой соли дитолуолхрома к комплексной межплоскостные расстояния в стопке выравниваются и несколько укорачиваются; кроме того, меняется характер перекрывания: оно становится более эффективным. Проводимость увеличивается на 5 порядков, энергия активации уменьшается в 4 раза¹¹⁰. Упаковку, аналогичную

(хинолиний)⁺ (ТЦХМ)₂⁻, имеют хорошо проводящая простая соль (N-метилфеназиний)⁺ (ТЦХМ)⁻⁷⁵, а также (N,N,N',N'-тетраметил-p-фенилендиамин)⁺ (ТЦХМ)₂⁻⁷⁷. Проводящие свойства последнего соединения до сих пор никто не исследовал, но можно полагать, что оно обладает высокой проводимостью.

В отличие от комплексных солей ТЦХМ с гетероциклическими основаниями, содержащими H- или CH₃-заместители при азоте, комплексные соли ТЦХМ, в которых в качестве катионов использованы металлы, али-

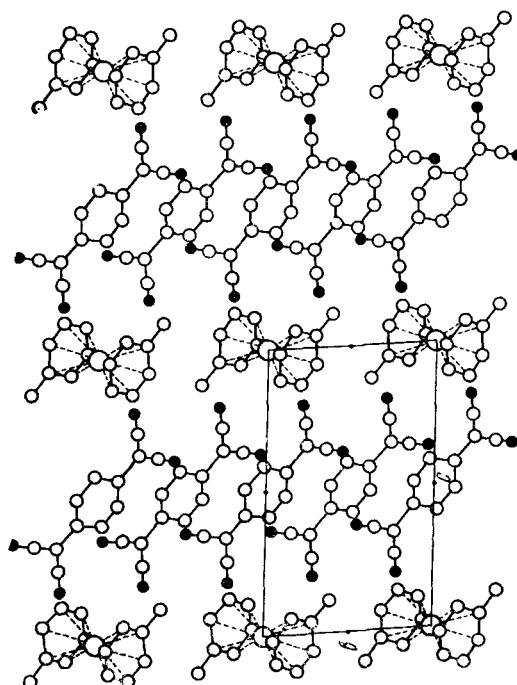


Рис. 5. Проекция структуры комплексной соли (дитолуолхром)⁺ (ТЦХМ)₂⁻ на плоскость [100]^{79,80}

фатические основания и некоторые другие неплоские системы, обладают, как правило, более низкой проводимостью^{85, 86} и их парамагнетизм имеет синглет-триплетный характер^{86, 87, 121}. В таких комплексных солях наблюдается альтернирование расстояний между молекулами ТЦХМ в стопке, причем молекулы ТЦХМ формируются в стопке в структурно повторяющиеся пары^{84, 122, 123}, тройки⁷⁶, четверки^{81, 83}; внутри пар имеется сильное перекрывание, а между парами оно вообще может отсутствовать^{122, 123}.

Способность анион-радикала ТЦХМ образовывать в кристаллах квазидномерные хорошо проводящие стопки можно использовать для создания соединений, моделирующих молекулу Литтла. В 1967 г. Хидекель и сотр.^{27, 28}, а также Лупинский с сотр.²⁹ высказали предположение, что ион-радикальные соли ТЦХМ с красителями

могут обнаруживать сверхпроводящие свойства, поскольку для них формально выполняются необходимые условия появления сверхпроводимости: наличие линейной проводящей системы (стопки из молекул ТЦХМ) и легко поляризующихся групп (катионов красителей). Однако полученные соединения не обладали сверхпроводящими свойствами^{27–29, 114}, хотя некоторые из них имели высокую проводимость ($\rho \sim 10 \text{ ом} \cdot \text{см}$, $E \approx 0,04\text{--}0,05 \text{ эВ}$)^{27, 28, 124}. Вопрос о том, почему полученные соединения не проявляют сверхпроводящих свойств, весьма сложен: здесь мы ограничимся рассмотрением нескольких возможных причин. Прежде всего использованные красители^{27–29, 124} не являются высокополяризующимися ($\lambda \sim 500\text{--}600 \text{ нм}$). По последним расчетам¹⁶, нужны красители, имеющие полосы поглощения в области 1200 нм. К сожалению, комплексные соли ТЦХМ с цианиновыми красителями, поглощающими свет в области 700 нм и выше, не удается получить. Это связано с тем, что с ростом цепи сопряжения увеличивается основность красителя, т. е. способность его к окислению, и поэтому при взаимодействии с ТЦХМ такие красители окисляются.

В отличие от модели Литтла, в которой связь между проводящей

цепочкой и красителем ковалентна с расстоянием $\sim 1,5 \text{ \AA}$, в рассматриваемых соединениях эта связь в основном ионная, с расстоянием больше 3 \AA . Следует заметить, однако, что для экситонного взаимодействия расстояния порядка 3 \AA могут и не являться большим препятствием. Кардинален вопрос о механизме проводимости в хорошо проводящих ($\sigma = 10^1 - 10^2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ион-радикальных солях ТЦХМ. Если бы эти соединения обладали проводимостью металлического типа, как это предполагалось ранее⁸⁵, они были бы почти идеальными исходными объектами для синтеза органических сверхпроводников. Однако проведенные в последнее время исследования^{86, 88, 113, 114} проводящих свойств монокристаллов этих комплексов в широкой области температур ($4 - 300^\circ \text{ K}$) показали, что эти соединения являются полупроводниками с небольшой энергией активации проводимости ($0,022 - 0,05 \text{ эВ}$) в области температур ниже $200 - 150^\circ \text{ K}$ (в области комнатных температур энергия активации проводимости отсутствует) (рис. 6). Механизм проводимости в них, по-видимому, является прыжковым^{86, 114}, а не зонным, то есть имеется система локализованных носителей тока, движение которых на каком-то этапе должно по необходимости включать в себя термически активированный прыжок. Следует, однако, отметить, что, по мнению авторов работы¹²⁵, простая соль (N -метилфеназиний)⁺ (ТЦХМ)⁻ является «металлом», который при температурах $< 200^\circ \text{ K}$ постепенно переходит в полупроводник. Вопрос о механизме проводимости является принципиальным, так как в системе локализованных носителей тока переход в сверхпроводящее состояние невозможен.

В целом, класс соединений на основе ТЦХМ и его аналогов представляется весьма интересным для дальнейшего исследования. Имеются значительные синтетические возможности для получения новых ион-радикальных солей. Большой интерес представляют прежде всего соли ТЦХМ, в которых катионы обладали бы высокой поляризуемостью. В настоящее время получены высокопроводящие комплексы ТЦХМ с тетратиотетраценоем (TTT)¹²⁶. Катион-радикал TTT, который входит в состав комплексов, имеет полосы поглощения в ближней ИК-области ($\lambda = 1000 - 1300 \text{ nm}$)⁹⁹. Полученные соединения интересны также и тем, что здесь каждый из ионных компонентов комплексов в отдельности способен образовать хорошо проводящие радикальные соли.

Увеличение экситонного взаимодействия между стопками катионов и стопками анион-радикалов в солях ТЦХМ, по-видимому, можно достичь введением, например, в катион заместителей, способных к образованию водородных связей¹²⁷.

Не исключено также, что при соответствующем подборе катиона удастся получить электропроводящие стопки ТЦХМ с более коротким, чем $3,22 \text{ \AA}$, расстоянием между плоскостями молекул ТЦХМ (расстояние $3,20 \text{ \AA}$, по-видимому, не является пределом: в литературе известны и более короткие межмолекулярные расстояния — $3,10 \text{ \AA}$ ⁷²). Уменьшение расстояний должно привести к еще более сильному обменному взаимо-

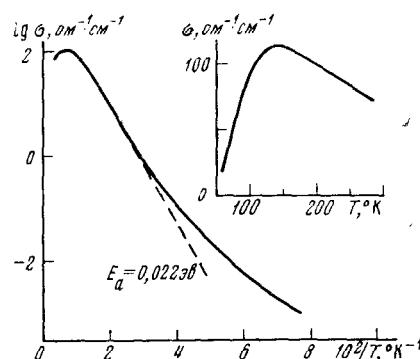


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости монокристаллов комплексной соли (акридиций)⁺ (ТЦХМ)⁻ (постоянный ток). Зависимость типична для хорошо проводящих ($\sigma_{293^\circ \text{ K}} \sim 10^2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) солей ТЦХМ

действию между молекулами ТЦХМ в стопках, а отсюда, возможно, к новым эффектам, связанным с электрическими и магнитными свойствами этих соединений (может быть, к появлению действительно металлической проводимости). Создание «органического металла» было бы большим шагом вперед на пути создания органических сверхпроводников (это тем более интересно, что вопрос о возможности существования одномерного металла все еще окончательно не решен). Кроме того, в органических соединениях, обладающих высокой проводимостью, могут быть открыты новые, ранее не известные свойства. В этой связи следует отметить необычное свойство, обнаруженное в хорошо проводящих ион-радикальных солях ТЦХМ: аномально большую величину диэлектрической постоянной (ϵ) на частоте 10^{10} Гц при низких температурах [для соли (акридиний) $^+$ (ТЦХМ) $_2^- \epsilon_{4,2} \text{ к} = 800 + 100$, для (N-метилфеназиний) $^+$ (ТЦХМ) $^- \epsilon_{4,2} \text{ к} = 350 \pm 50$], что дало основание назвать эти соединения сверхдиэлектриками³³.

4. Полиодные цепи

Линейные цепи из атомов иода предоставляют еще одну возможность для создания проводящего остова¹⁶.

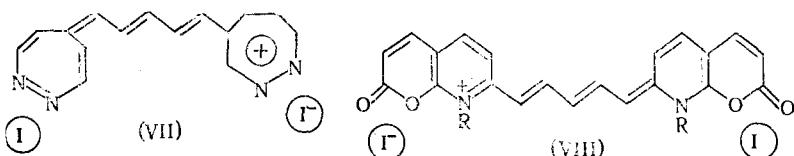
Хорошо известно, что иод способен образовывать с крахмалом и другими полисахаридами окрашенные комплексы (так называемые соединения включения)¹²⁸. Макромолекулы амилозы (составная часть крахмала) обладают, по всей видимости, структурой винта или спирали с примерно шестью гликозидными остатками в одном витке. Внутри подобного винта остается свободная полость (или канал) диаметром 5 Å, в который и внедряется иод. Атомы иода располагаются линейно внутри спирали амилозы с межатомным расстоянием 3,1 Å¹²⁶; все связи I—I выравнены¹²⁶. По мнению некоторых авторов, такую полииодную цепь можно рассматривать как квазиодномерный металл^{16, 128, 129}. В комплексе амилоза — трииодид был обнаружен сигнал ЭПР, приписанный параметризму Паули, характерному для металлов¹²⁹. Однако в дальнейшем эти наблюдения не подтвердились¹³⁰.

В связи с проблемой экситонной сверхпроводимости вопрос о возможности существования металлического состояния в полииодных цепях является очень важным. Для ответа на него необходимо изучение электрических и магнитных свойств этих соединений в широкой области температур.

Если металлическое состояние в полииодидах никто еще экспериментально не наблюдал, то полупроводниковые свойства полииодных соединений известны¹³¹. Недавно был описан комплекс иода с пиридазином, отличающийся высокой проводимостью ($\rho \leq 50 \text{ ом} \cdot \text{см}, E \leq 0,15 \text{ эв}$)¹³². Исследование хорошо проводящего ($\sigma = 3,4 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}, E = 0,07 \text{ эв}$) комплекса иода с N,N'-дифенил-*p*-фенилендиамином показало, что электронная проводимость этого комплекса в области температур от +50 до —50° определяется полииодными цепями, в которых расстояния между атомами иода неэквивалентны; 2,99 и 3,77 Å¹³³.

Кроме полисахаридов, иод способен образовывать соединения включения и с другими макромолекулами: наilonом, поливиниловым спиртом, поливинилборатом¹²⁸. Для комплекса поливиниловый спирт — иод рентгенографически были обнаружены полииодные цепи с расстоянием I—I = 3,1 Å¹²⁸. Многие относительно простые органические молекулы также образуют подобные комплексы с иодом. Так, в соединениях иода с дифенилпироном и кумарином имеются линейные цепочки из атомов иода с расстоянием I—I 3,06 Å¹²⁸. В случае комплекса дифенилпирона предполагали, что иод располагается между четырьмя фенильными группами.

пами двух молекул пирона. В кристалле эти иодные атомы образуют цепь¹⁶. Подобная структура была недавно предложена и для комплекса бис-(дифенилглиоксимиата) палладия(II) с иодом¹³⁴. По мнению Литтла, в такого рода комплексах иода возможно экситонное взаимодействие между электронами проводимости и поляризации, что должно способствовать появлению притяжения между электронами проводимости квазиметаллической полиодной цепи и, таким образом, переходу системы в сверхпроводящее состояние¹⁶. Недавно Каган предложил для синтеза возможных сверхпроводников в качестве исходных соединения (VII) и (VIII)¹³⁵:



Эти соединения весьма интересны, так как сочетают в себе высокую поляризуемость и способность к стабилизации квазиметаллических полиодных цепей.

5. Цепи из ионов металла

Известно, что в ряде комплексных соединений существуют линейные цепи из ионов металла^{136–144}. Некоторые из таких соединений обладают высокой проводимостью ($\sim 10^2 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) вдоль металлической цепи^{34, 145–147}. В связи с этим ряд авторов предложил заменить полиеновый остов в модели Литтла системой стопок из ионов металла^{25, 148–150}.

Электропроводящие металлоорганические комплексные соединения, содержащие цепи непосредственно взаимодействующих ионов металла, можно разделить на две группы: 1) комплексы, в которых все ионы металла в линейной цепи имеют одну и ту же степень окисления^{151–159} (табл. 1) и 2) комплексы, содержащие ионы металла в линейной цепи в формально разных состояниях окисления^{34, 86, 145–147, 160–162}.

Комплексы первой группы (имеющие строение плоского квадрата) (табл. 1) обладают характерной кристаллической структурой^{136, 138, 171, 142, 151, 152, 157}: их молекулы располагаются одна над другой, образуя цепи ионов металла вдоль С-оси кристалла с относительно коротким расстоянием металл — металл (3,1—3,4 Å). В случае соли Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и ее аналогов стопки состоят из чередующихся плоских анионов и катионов^{137, 139, 140}. В солях типа $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ стопки построены из одних анионов¹⁴⁴.

Комплексы этого типа обладают анизотропией проводимости (табл. 1); величина проводимости максимальна вдоль цепи ионов металла (σ_{\parallel}). Механизм проводимости в соли Магнуса, а также в дикарбонилацетил-ацетонатах Ir^{I} и Rh^{I} ряд авторов рассматривает в рамках зонных представлений^{152, 157, 159} следующим образом. d_{z^2} -Орбитали атомов металла перекрываются и образуют валентную зону¹³⁹, которая в плоских квадратных комплексах металлов с электронной конфигурацией d^8 полностью заполнена. Валентная зона отделена большой щелью (ΔE) от зоны проводимости, образованной перекрывающимися p_z -орбиталью; при этом удвоенная величина энергии активации проводимости соответствует величине щели между валентной зоной и зоной проводимости. Для соли Магнуса $\Delta E = 0,6 \text{ эВ}$ (4840 см^{-1})¹⁵⁷. В спектре^{139, 163} поглощения комплекса вдоль оси c имеется полоса с максимумом при 6400 см^{-1} (начало поглощения — при 4500 см^{-1}), что близко к величине энергетической

ТАБЛИЦА 1

Электрическая проводимость (σ), энергия активации (E) и расстояние металл—металл в некоторых комплексах, содержащих линейные цепи из ионов металла в одинаковых степенях окисления

Комплексы	M—M расстояние, Å	Ссылки на литературу	Проводимость $\text{om}^{-1}\text{cm}^{-1}$			E_{\parallel}^a , эв	Ссылки на литературу (данные проводимости)	
			моноцирсталь	порошок	σ_{\parallel} (25°)	σ_{\perp} (25° С)	$\sigma_{\text{табл.}}$ (25°)	
Ni(DMG)_2^b	3,245	136	$1,01 \cdot 10^{-10}$	—	—	10^{-15}	0,57	157
Pd(DMG)_2^b	3,26	136	$3,3 \cdot 10^{-10}$	—	—	10^{-15}	—	—
Pt(DMG)_2^b	3,23	138	10^{-12}	—	—	10^{-15}	—	—
$\text{Ir(CO)}_2(\text{acac})^b$	3,23	151, 152	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-8}^{\gamma}$	—	—	0,27	151, 152
$\text{Rh(CO)}_2(\text{acac})^b$	3,26	141	10^{-11}	10^{-13}^{Δ}	—	—	0,44	151, 152
$\text{Rh(CO)}_2(8\text{-oxq})^e$	3,1	142	—	—	—	—	—	—
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	3,23	137	$4,54 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	0,3	157	157
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$	3,25	139	$2,4 \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	157
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$	3,225	140	$5,0 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—	157
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	4,13	157	$4 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	10^{-14}	—	—	157
$\text{Sr}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3,09	144	—	—	—	—	—	—
$\text{Be}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,16	144	—	—	—	—	—	—

^a Энергия активации проводимости, как правило, изотропна^{152, 156}; ^b (Диметилглиоксмат)⁻; ^c (Ацетилацетонат)⁻; ^g $\sigma_{\parallel} : \sigma_{\perp} > 500$; ^d $\sigma_{\parallel} : \sigma_{\perp} > 100$; ^e (8-оксихинолинат)⁻.

щели, полученной из температурной зависимости проводимости. Кроме того, в соли Магнуса обнаружена фотопроводимость с порогом при 4500 см^{-1} ¹⁵². Все это свидетельствует в пользу зонного механизма, однако в целом вопрос о механизме проводимости в этих комплексах окончательно не выяснен и требует своего дальнейшего исследования^{152, 156}.

Как видно из табл. 1, проводимость комплексов сильно зависит от двух факторов: особенностей электронной структуры металла и величины расстояния металл — металл в линейной проводящей цепи. Хотя дикарбонилацетилацетонаты иридия и родия изоструктурны¹⁵² и имеют одинаковое лигандное окружение, проводимость при переходе от комплекса родия к комплексу иридия увеличивается на пять порядков^{151, 152}. Это, по-видимому, связано с тем, что внешние $5d_{z^2}$ -орбитали иридия перекрываются лучше, чем внешние $4d_{z^2}$ -орбитали родия¹⁵² (перекрывание в данном случае определяется размерами d -орбиталей). Подобное увеличение проводимости имеет место и при переходе от комплексов палладия к комплексам платины в случае соли Магнуса и ее аналогов, что также объясняется лучшим перекрыванием $5d_{z^2}$ -орбиталей Pt по сравнению с $4d_{z^2}$ -орбиталами Ph^{152, 157}. Такая корреляция, однако, не наблюдается для диметилглиоксматных комплексов Ni, Pd, Pt^{II}: платиновый комплекс обладает более низкой проводимостью, чем комплекс никеля¹⁵⁷. Это может быть связано с дефектами в линейной проводящей цепи, которые в одномерных системах должны сказываться на проводимости сильнее, чем в двух- или трехмерных системах¹⁵⁷.

Влияние величины расстояния металл — металл на проводящие свойства отчетливо проявляется при исследовании структуры и проводимости комплексов при высоком давлении (до 170 кбар)¹⁵⁹. С увеличением давления до 100—120 кбар проводимость зеленои соли Магнуса и дикарбонилацетилацетоната иридия(I) сильно возрастает (примерно на 3—5 порядков)¹⁵⁹. Это связано с уменьшением расстояния между иона-

ми металла (\sim на 8—10%) и соответственно увеличением взаимодействия между ними^{159, 164}. При этом уровни p_z и d_{z^2} сближаются, величина щели уменьшается, и проводимость растет. При очень больших давлениях на электронную структуру комплексов начинают оказывать существенное влияние изменения менее чувствительных к давлению расстояний металла — лиганд. Уменьшение этих расстояний оказывает обратное влияние¹⁶⁴: уровни p_z и d_{z^2} раздвигаются, величина щели растет, проводимость при этом должна падать, что и наблюдалось экспериментально при давлениях свыше 100—120 кбар.

В настоящее время синтезировано довольно много комплексов, в которых предполагается взаимодействие ионов металла одной и той же валентности в линейной цепи^{165, 166}. Это в основном плоско-квадратные d^8 -комплексы ирида и родия с различными лигандами. Однако до сих пор в этом ряду соединений не получено комплексов с расстоянием металла — металла, меньшим 3,1 Å.

Большой интерес представляет вторая группа электропроводящих комплексов, содержащих металлы — комплексообразователь в формально разных степенях окисления¹⁴⁴ (табл. 2). В этих соединениях линейные проводящие цепи построены из квадратов, в центре которых расположены ионы металла Pt, Ir, а в вершинах — лиганды (CN, CO и др.)

(рис. 7). Кристаллографически все атомы металла в цепи эквивалентны, хотя формально, например, в комплексе $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0,3} \cdot 2,3H_2O$ примерно из каждого шести атомов платины пять находятся в двухвалентном состоянии (Pt^{II}) и один — в четырехвалентном (Pt^{IV})¹⁴⁴.

Расстояния между соседними атомами металла сильно укорочены (2,8—2,9 Å), что связано с заметным перекрыванием d_{z^2} -орбиталей (сильное взаимодействие металл — металл)¹⁴⁴. Образуется зона, верхние уровни которой заполнены лишь частично. Рассмотрение электронной структуры комплексов позволило назвать их одномерными металлами^{144, 161}.

Недавно показано^{34, 86, 146, 147}, что соединения этого класса обладают высокой ($\sim 10^2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) проводимостью вдоль цепи ионов металла ($\sigma_{||}$) (табл. 2) и имеют энергию активации проводимости^{34, 86, 146}, что свидетельствует о полупроводниковой природе этих соединений^{34, 146}. С другой стороны, авторы работы¹⁴⁷, исследуя оптические свойства монокристаллов комплекса $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0,3} \cdot 2,3H_2O$ на частоте порядка 10^{14} Гц , пришли к выводу, что комплекс является одномерным металлом. Наличие энергии активации в проводимости авторы объясняют дефектами в линейной цепи.

Интересно отметить, что платиновые комплексы со смешанной валентностью во многом сходны с хорошо проводящими ион-радикальными солями ТЦХМ^{34, 86}. Для них также характерна аномально высокая величина диэлектрической постоянной на частоте 10^{10} Гц при гелиевых температурах^{34, 86}. Это означает, по-видимому, что хорошо проводящие линейные цепи подчиняются некоторым общим закономерностям, которые обусловлены наличием квазиодномерной электронной системы.

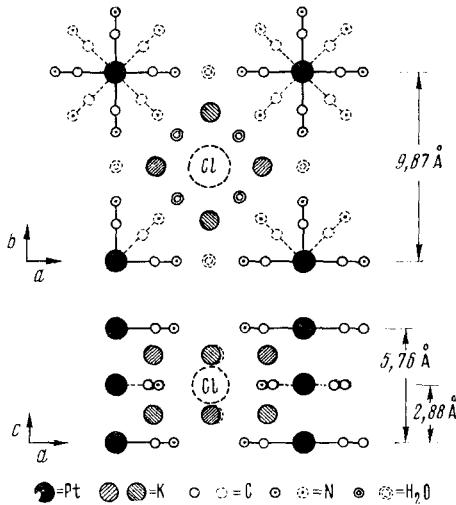


Рис. 7. Кристаллическая структура $K_2[Pt(CN)_4]Cl_{0,32} \cdot 2,6H_2O$. Проекции вдоль c и b осей

ТАБЛИЦА 2

Электрическая проводимость (σ), энергия активации (E) и расстояние металл—металл в некоторых комплексах, содержащих линейные цепи из ионов металла в формально разных степенях окисления

Комплексы	Степень окисления металла	M—M расстояние, Å	Ссылки на литературу	σ_{\parallel}^a (25°), $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	E_{\parallel} , эв	Ссылки на литературу (данные проводимости)
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,32} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$	+2,32	2,880	160	—	—	—
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0,3} \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$	+2,30	2,887	160	$(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{26}$	0,07 ^b	34, 86, 147
$\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0,28} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+2,28	2,985	144	—	—	—
$\text{K}_{1,74}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$	+2,26	2,960	144	—	—	—
$\text{Li}_{1,64}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+2,36	2,81	144	—	—	—
$\text{K}_{1,62}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+2,38	2,85	144	—	—	—
$\text{K}_{1,64}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{XH}_2\text{O}$	+2,36	2,82—2,83 ^c	144	0,01—42	0,07—0,086	146
$\text{Mg}_{0,82}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$	+2,36	2,85	144	—	—	—
$\text{H}_{1,6}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+2,40	2,80	144	—	—	—
$\text{H}_{1,6}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+2,40	2,82	144	—	—	—
$\text{Ir}(\text{CO})_{2,9}\text{Cl}_{1,1}^d$	+1,1	2,85	161, 167	0,2	0,064	146

^a Измерено четырехконтактным методом. ^b $\sigma_{\parallel} : \sigma_{\perp} \sim 200$ (измерено двухконтактным методом)^{147, 162}.

^b $E_{\parallel} \approx E_{\perp}$. ^c В зависимости от содержания воды.

^d $0,95[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}] \cdot 0,05[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_3]$.

Недавно найден еще один тип высокопроводящих комплексов со смешанной валентностью¹⁶⁸. Изучены соединения состава $\text{K}[\text{Ir}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_4](\text{IX})$ и $\text{K}_2[\text{Ir}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_5](\text{X})$, в которых атомы иридия находятся в состоянии окисления 1 и 2¹⁶⁹. На поликристаллических образцах величина проводимости при комнатной температуре составляет $1,5—5 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и $0,2—0,3 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для комплексов (IX) и (X) соответственно¹⁶⁸. Энергия активации проводимости одинакова для обоих соединений ($\sim 0,035$ эв). Кристаллическая структура комплексов неизвестна, но можно ожидать,

что ионы металла образуют здесь линейную цепочку. Истинная проводимость этих соединений в монокристалле должна быть значительно выше, чем найдено на поликристаллических образцах.

Существование высокопроводящих комплексов, содержащих линейные металлические цепочки, внушает определенные надеж-

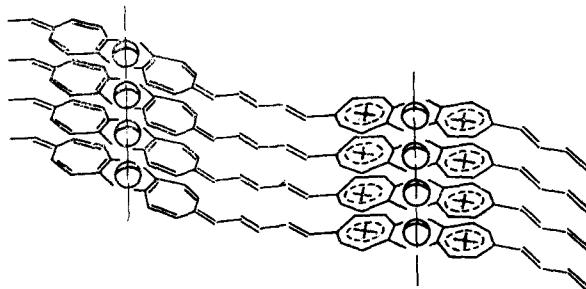


Рис. 8. Предполагаемая структура экситонного сверхпроводника на основе комплексов металлов с легко поляризующимися красителями, содержащими заместители хелатного типа

ды на получение соединений на основе комплексов металлов, удовлетворяющих требованиям модели Литтла^{149, 150}. В частности, предполагается синтезировать платиновые комплексы со смешанной валентностью, содержащие цепочку из ионов платины и высокополяризующиеся лиганды¹⁴⁹.

Подходы к синтезу высокотемпературных сверхпроводников на основе комплексов металлов рассмотрены в работе¹³⁵. В качестве исходных соединений для синтеза предполагаемых экситонных сверхпроводников (рис. 8) были предложены некоторые красители, содержащие заместили хелатного типа. Как видно из рис. 8, ионы металла образуют здесь линейные проводящие цепи, связанные высокополяризующимися красителями. Несомненно, при синтезе такого рода соединений могут встретиться значительные трудности, связанные с растворимостью, очисткой и кристаллизацией продуктов. Сами целевые соединения могут не обладать требуемыми свойствами из-за осложнений стерического характера: некопланарности молекул красителей, некопланарности углеродных атомов цикла и лигандных атомов и, главное, несоответствия межплоскостных расстояний для красителей размерам атомов металлов.

VI. МОДЕЛЬ ДВУМЕРНОГО ЭКСИТОННОГО СВЕРХПРОВОДНИКА

Наряду с моделью Литтла, большую известность получила модель двумерного экситонного сверхпроводника типа «сэндвич»^{3, 4} (рис. 9), впервые предложенная Гинзбургом и Киржницием¹⁷⁰. Проводимость «сэндвича» обеспечивает тонкая металлическая пленка ($d \sim 10-15 \text{ \AA}$), а притяжение между электронами повышается за счет обмена экситонами, распространяющимися в покрытиях «сэндвича». Последние могут быть сделаны из диэлектрика, полупроводника или даже «плохого» металла³. Существенно, чтобы в них возникали слабо затухающие электронные возбуждения (экситоны). Двумерная модель экситонного сверхпроводника обладает определенными преимуществами перед одномерной моделью Литтла: флуктуации электронной плотности здесь меньше, а кулоновское отталкивание электронов экранируется³. Однако взаимодействие между электронами проводимости и поляризации в «сэндвичах», возможно, будет слабее³, чем в модели Литтла. Для увеличения взаимодействия покрытия должны очень плотно прилегать к тонкой металлической пленке (рис. 9). Представляется целесообразным обеспечить это за счет химического взаимодействия между покрытием и пленкой³. Существование химического связывания на поверхности металлов показано в ряде работ при исследовании, в частности, катализических свойств металлов¹⁷¹.

Возможность получения высоких значений T_c в моделях типа «сэндвич» стимулировала интерес к изучению влияния органических молекул на критическую температуру сверхпроводящих пленок металлов^{176, 177}. Однозначно трактовать наблюдавшиеся в подобного рода исследованиях¹⁷²⁻¹⁷⁷ изменения T_c довольно сложно, так как критические температуры металлических пленок сильно зависят от многих факторов (толщины, характера поверхности, размеров частиц)¹⁷⁷⁻¹⁷⁹. Следует подчеркнуть, что, как правило, авторы имели здесь дело с довольно толстыми пленками. Наряду с подбором подходящих покрытий, получение металлических пленок толщиной в несколько атомных размеров ($d \sim$

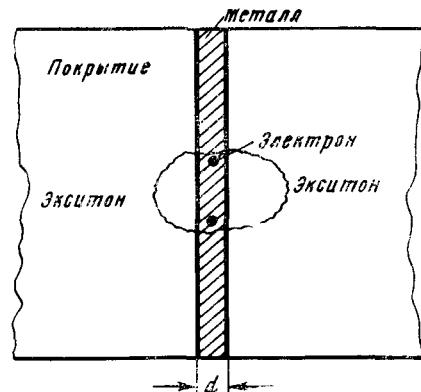


Рис. 9. Модель двумерного экситонного сверхпроводника типа «сэндвич»: тонкая металлическая пленка между двумя слоями покрытия

$\sim 10-15 \text{ \AA}$) является основной трудностью при экспериментальной реализации сверхпроводящей модели типа «сэндвич». В связи с этим большой интерес представляют гранулированные сверхпроводники¹⁸⁰, в которых мелкие металлические частицы находятся в подходящей диэлектрической матрице. В этом случае нет необходимости создавать сплошную сверхтонкую металлическую пленку.

В связи с проблемой создания двумерного экситонного сверхпроводника в последнее время возрос интерес к исследованию слоистых соединений. Слоистая структура характерна для многих дигалогенидов и дихалогенидов переходных металлов. Среди последних есть полупроводники, полуметаллы, металлы и сверхпроводники¹⁸¹. Слоистые соединения этого типа можно рассматривать как столбы «сэндвичей»³. На рис. 10 представлена структура MoS_2 , которая типична для слоистых дихалогенидов переходных металлов. Слой молибдена находится между двумя слоями серы, связь внутри такого «сэндвича» сильная, расстояние Mo—S равно $2,4 \text{ \AA}$.

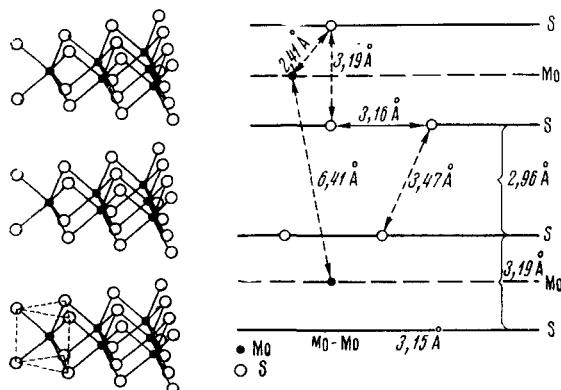


Рис. 10. Структура MoS_2

В то же время связь между «сэндвичами» в решетке слабая и определяется в основном силами ван-дер-Ваальса; расстояние между атомами серы соседних слоев равно $3,47 \text{ \AA}$. Отсутствие непрерывной химической связи вдоль c -оси делает возможным внедрение в дихалогениды переходных металлов молекулярных или атомных слоев некоторых веществ: щелочных и щелочноземельных металлов¹⁸², органических оснований¹⁸³⁻¹⁸⁵ и амидов¹⁸⁶. Внедрение происходит между слабо связанными «сэндвичами», при этом решетка вдоль c -оси раздвигается, расстояние между слоями металла увеличивается¹⁸²⁻¹⁸⁶. Графит, у которого, как известно, связь между углеродными слоями слабая, также способен образовывать слоистые соединения подобного типа со щелочными^{186, 187} и переходными металлами^{188, 189}, кислотами¹⁸⁶, галогенами¹⁸⁶ и хлоридами металлов^{186, 189}.

Соединения внедрения обладают интересными свойствами, в частности, электрическими^{186, 190-195} и магнитными^{186, 196, 197}. Так, исследование соединений графита с K, Rb, Cs показало, что эти соединения (состава C_8M) переходят в сверхпроводящее состояние при температурах 0,55, 0,155 и $0,135^\circ\text{K}$ соответственно^{191, 192}. Ни щелочные металлы, ни графит, как известно, сверхпроводниками не являются. MoS_2 — полупроводник¹⁸¹, а его соединения внедрения с натрием и калием являются «металлами»¹⁹³, которые переходят в сверхпроводящее состояние при температурах $\sim 1,3$ и $\sim 4,5^\circ\text{K}$ соответственно¹⁹⁴.

Большой интерес вызвали работы по внедрению сильных органических льюисовых оснований (типа пиридина) в сверхпроводящие дихалогениды Nb, Ta, Pd^{183-185, 196}. Сверхпроводимость при этом не исчезала, наблюдалось даже некоторое повышение T_c (см., например, табл. 3). Варьируя основания, можно сильно менять расстояния между слоями металла, увеличивая их до 30 и более \AA (табл. 3). Способность к образованию соединений внедрения определяется здесь в основном двумя факторами: 1) характером электронной структуры исходных дихалко-

ТАБЛИЦА 3
Сверхпроводящие соединения внедрения TaS_2 с льюисовыми основаниями^{183, 185}

Основания ^a	pK_a основания	Расстояние между плоскостями металла	T_c , °К
Чистый TaS_2	—	6,04	0,8
(Пиридин) _{0,5}	5,3	11,85 ^b 12,02	3,55
(2-Аминопиридин) _{0,53}	5,2	12,09	3,25
(2-Диметиламинопиридин) _{0,32}		11,94	3,15
(4-Диметиламинопиридин) _{0,34}	9,7	12,25	2,30
(2-Этилпиридин) _{0,29}	6,0	9,64 ^b 11,58	3,0
(3-Этилпиридин) _{0,29}	5,7	11,34	4,5
(4-Этилпиридин) _{0,33}	6,0	11,98	2,95
(2-Изопропилпиридин) _{0,25}	5,8	11,45	3,80
(4-Изопропилпиридин) _{0,28}	6,0	11,98	2,82
(2-Метилпиридин) _{0,34}	6,0	11,79	2,95
(3-Метилпиридин) _{0,33}	5,7	11,83	2,95
(4-Метилпиридин) _{0,33}	6,1	11,76	2,70
(2, 6-Диметилпиридин) _{0,2}	6,7	9,59	2,15
(2, 4, 6-Триметилпиридин) _{0,165}	9,6	9,67	1,95
(2-Фенилпиридин) _{0,255}	5,1	11,92	3,15
(4-Фенилпиридин) _{0,28}	5,2	12,31	1,6
(2-Пропилпиридин) _{0,245}	—	11,46	2,85
(4-Пропилпиридин) _{0,25}	6,1	11,85	2,75
(Анилин) _{0,75}	—	18,12	3,06 ^b
(Октацетиламин) _{0,58}	—	35,02 ^b 51,02	3,05 ^b

^a Количество молекул основания на одну молекулу TaS_2 . ^b Две фазы. ^c Температура, при которой начинаются аномалии в теплоемкости¹⁸⁵, связанные с переходом в сверхпроводящее состояние.

генидов переходных металлов и 2) особенностями органических льюисовых оснований, в частности, их основностью и размерами¹⁸³. В отличие от «металлических» дихалкогенидов Та и Nb, «полупроводниковые» дихалкогениды Mo и W не дают соединений внедрения с пиридином и его производными¹⁸³. TaS_2 образует стабильные соединения только с основаниями, имеющими pK_a больше 4¹⁸³.

По своим проводящим и сверхпроводящим свойствам полученные соединения внедрения являются сильно анизотропными¹⁸⁵. Взаимодействие между слоями здесь слабое, и оно, возможно, не оказывает определяющего влияния на переход в сверхпроводящее состояние. Нет корреляции и между T_c и величиной расстояния между плоскостями металла^{184, 185} (табл. 3). Не исключено, что сверхпроводимость в этих системах является свойством двумерных металлических слоев¹⁸⁷ (двумерная сверхпроводимость). Такие объекты представляют большой интерес, так как при их исследовании, может быть, удастся получить ответ на принципиальный вопрос о возможности существования двумерной сверхпроводимости. Представляется заманчивым создать соединения внедрения с высокополяризованными органическими молекулами, что особенно интересно в связи с экситонным механизмом сверхпроводимости, который в подобного рода системах мог бы проявиться.

* * *

Неопределенность теории в вопросах о возможности существования высокотемпературной сверхпроводимости экситонного типа затрудняет выбор конкретных химических путей синтеза возможных сверхпроводящих соединений. Синтетическая реализация моделей в большинстве случаев требует разработки новых подходов и методов.

Однако результаты, полученные к настоящему времени, позволяют надеяться на получение соединений, строение которых будет отвечать существенным требованиям теории. В любом случае подобного рода исследования, проводимые в области, смежной физике твердого состояния и синтетической химии, несомненно, принесут интересные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Superconductivity, в двух томах, ed. R. Parks, Dekker, New York, 1969.
2. B. T. Matthias, Phys. today, **24**, 23 (1971).
3. B. Л. Гинзбург, Усп. физ. наук, **101**, 185 (1970).
4. B. Л. Гинзбург, Там же, **95**, 91 (1968).
5. Proc. Int. Conf. on Org. Superconductors, Honolulu, Hawaii, 1969; [см. J. Polymer Sci., **C29** (1970)].
6. B. Л. Гинзбург, Усп. физ. наук, **103**, 87 (1971).
7. B. T. Matthias, Comment. Solid State Phys., **3**, 93 (1970).
8. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev., **108**, 1175 (1957).
9. Э. Линтон, Сверхпроводимость, «Мир», М., 1971.
10. Н. Б. Брант, Н. И. Гинзбург, Усп. физ. наук, **98**, 95 (1969).
11. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, ЖЭТФ, **61**, 2429 (1971).
12. С. В. Satterthwaite, I. L. Toerke, Phys. Rev. Letters, **25**, 74 (1970).
13. W. A. Little, Phys. Rev., **134**, A1416 (1964).
14. У. Литтл, Усп. физ. наук, **85**, 315 (1965).
15. W. A. Little, J. Polymer Sci., **17C**, 3 (1967).
16. W. A. Little, см.⁵, стр. 17.
17. Л. В. Келдыш, Усп. физ. наук, **86**, 327 (1965).
18. Ю. А. Бычков, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ, **50**, 738 (1966).
19. R. H. Wiley, A. M. Sapce, J. Y. Lee, J. Macromol. Sci., **A4**, 203 (1970).
20. И. Е. Дзялошинский, А. И. Ларкин, ЖЭТФ, **61**, 791 (1971).
21. И. Е. Дзялошинский, Е. И. Кац, Там же, **55**, 338, 2378 (1968).
22. R. Schneider, см.⁵, стр. 27.
23. R. Liepins, C. Walker, H. A. Fairbank, P. Lawless, C. Noeller, Polym. Preprints, **11**, 1048 (1970).
24. J. H. Hodgkin, J. Heller, см.⁵, стр. 37.
25. W. A. Little, Physics today, **25**, № 4, 11 (1972).
26. W. A. Little, см.⁵, стр. 147.
27. Л. И. Буравов, Р. Б. Любовский, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Э. Б. Ягубский, Тезисы докл. конф. ФИХФ АН СССР, Изд. МЭИ, М., 1967, стр. 16.
28. Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Л. И. Буравов, Р. Б. Любовский, В. Б. Стрюков, ЖХХ, **38**, 992 (1968).
29. J. H. Lupinsky, K. R. Walter, L. H. Vogt, Mol. Cryst., **3**, 241 (1967).
30. R. Hoffman, см.⁵, стр. 134.
31. E. J. Rosa, G. N. Schrauzer, J. Phys. Chem., **73**, 3132 (1969).
32. G. N. Schrauzer, Accounts. Chem. Revs., **2**, 72 (1969).
33. Л. И. Буравов, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Э. Б. Ягубский, Письма в ЖЭТФ, **12**, 142 (1970).
34. А. С. Беренблум, Л. И. Буравов, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Е. Б. Якимов, Там же, **13**, 619 (1971).
35. Органические полупроводники под ред. В. А. Каргина, «Наука», М., 1968.
36. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», М., 1970.
37. А. А. Дулов, Усп. химии, **35**, 1853 (1966).
38. А. Рембаум, см.⁵, стр. 157.
39. А. А. Berlin, см.⁵, стр. 187.
40. P. L. Kgonick, H. Cave, E. F. Chapman, S. B. Mainthia, M. M. Labes, J. Chem. Phys., **36**, 2235 (1962).
41. M. J. S. Dewar, A. M. Talati, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1874 (1963).
42. M. J. S. Dewar, A. M. Talati, Там же, **86**, 1592 (1964).
43. S. Konda, S. Kawaguchi, J. Chem. Phys., **34**, 1070 (1961).
44. Болто, Вайсс. Хим. и технол. полимеров, **1963**, № 11, 38.

45. M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 247 (1967).
46. G. C. Allen, N. S. Hush, *Progr. Inorg. Chem.*, **8**, 357 (1967).
47. F. Kaufman, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6198 (1970).
48. A. Rosencwaig, *Canad. J. Phys.*, **47**, 2309 (1969).
49. A. С. Беренблум, М. Л. Хидекель, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1446.
50. А. С. Беренблум, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Там же, 1970, 2159.
51. А. С. Беренблум, М. К. Макова, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати).
52. C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3988 (1969).
53. T. W. Thomas, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 512.
54. А. И. Чигирь, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1199.
55. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
56. R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes*, Wiley—Interscience, N. Y., 1969.
57. R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, N. Y., 1969.
58. R. Williams, S. C. Wallwork, *Acta Cryst.*, **23**, 448 (1967).
59. I. Ikemoto, H. Kuroda, Там же, **B24**, 383 (1968).
60. I. Ikemoto, K. Yakushi, H. Kuroda, Там же, **B26**, 800 (1970).
61. E. Adam, M. Rosenblum, S. Sullivan, T. N. Margulis, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4540 (1967).
62. P. L. Kronick, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2016 (1961).
63. R. D. Schmit, R. M. Wing, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4394 (1969).
64. А. И. Киприанов, Усп. химии, **40**, 1283 (1971).
65. J. Ladik, C. Biczó, J. Redly, *Phys. Rev.*, **188**, 710 (1969).
66. J. Ladik, A. Biermann, *Phys. Letters*, **29A**, 636 (1969).
67. J. E. Luvalle, A. Leifer, M. Korall, M. Collins, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2635 (1963).
68. W. Damerau, *Naturforsch.*, **21B**, 937 (1966).
69. F. J. Kampas, см.⁵, стр. 81.
70. H. A. Hill, A. J. Macfarlane, R. J. Williams, *Chem. Comm.*, 1967, 905.
71. H. A. Hill, A. J. Macfarlane, B. E. Mann, R. J. Williams, Там же, 1968, 123.
72. J. Tanake, N. Sakahira, *Acta Cryst.*, **B24**, 1345 (1968).
73. J. L. de Boer, A. Vos, K. Huml, Там же, **B24**, 542 (1968).
74. K. Toman, D. Očenášková, Там же, **20**, 514 (1966).
75. C. J. Fritchie, Там же, **20**, 892 (1966).
76. C. J. Fritchie, P. Artur, Там же, **21**, 139 (1966).
77. A. W. Hanson, Там же, **B24**, 768 (1968).
78. R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan, L. P. Rosenberg, *Chem. Comm.*, **1969**, 649.
79. R. P. Shibaeva, L. O. Atovmyan, M. N. Orfanova, Там же, **1969**, 1494.
80. L. O. Atovmyan, M. L. Khidekel, I. F. Shchegolev, R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, *Proc. XIIIth Int. Conf. on Coord. Chem.*, Cracow, 1970, 87.
81. H. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, Y. Ohashi, *Acta Cryst.*, **B26**, 459 (1970).
82. H. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, Там же, **B27**, 373 (1971).
83. A. T. McPhail, G. M. Semeniuk, O. B. Chesnut, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 2174.
84. Р. П. Шибаева, Л. О. Атовмян, Ж. структ. химии, **13**, 551 (1972).
85. J. Siemons, P. E. Bierstead, R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3523 (1963).
86. I. F. Shchegolev, *Phys. Status Solidi (a)*, **12**, a (1972).
87. R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3528 (1963).
88. A. V. Zvarykina, Yu. S. Karimov, R. B. Ljubovskiy, M. K. Makova, M. L. Khidekel, I. F. Shchegolev, E. B. Yagubskii, *Mol. Cryst.*, **11**, 217 (1970).
89. D. D. Thomas, H. Keller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2321 (1963).
90. J. Tanaka, M. Inoue, M. Mizono, K. Horai, *Bul. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1998 (1970).
91. Y. Iida, Y. Matsunaga, Там же, **41**, 2615 (1968).
92. Y. Iida, Там же, **42**, 71 (1969).
93. Y. Iida, Там же, **42**, 637 (1969).
94. R. M. Vlasova, A. I. Gutman, L. O. Rosenshtein, N. F. Kartenko, *Phys. Status Solidi (B)*, **47**, 435 (1971).
95. S. Hiroma, H. Kuroda, H. Akamatu, *Bul. Chem. Soc. Japan*, **44**, 9 (1971).
96. A. W. Hanson, *Acta Cryst.*, **19**, 610 (1965).
97. H. Kuroda, S. Hiroma, H. Akamatu, *Bul. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2855 (1968).
98. W. E. Geiger, A. H. Maki, *J. Phys. Chem.*, **75**, 2387 (1971).

99. E. A. Perez-Albuerne, H. Johnson, D. J. Trevoy, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1547 (1971).
100. Y. Matsunaga, Там же, **42**, 1982 (1965).
101. J. Hozl, K. Albert, V. Hadek, M. Tlustakova, *Chem. Comm.*, **1965**, 440.
102. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374 (1962).
103. J. Diekamp, W. R. Hertler, R. E. Benson, *J. Org. Chem.*, **28**, 2719 (1963).
104. P. Dupuis, J. Neel, С. р. (С), **268**, 635 (1969).
105. E. LeCoff, R. B. Lacount, *J. Org. Chem.*, **33**, 2529 (1968).
106. P. Dupuis, J. Neel, С. р. (С), **265**, 688 (1967).
107. P. Dupuis, J. Neel, Там же, (С), **265**, 777 (1967).
108. L. R. Melby, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1448 (1965).
109. H. Kusakawa, H. Akashi, *Bul. Chem. Soc. Japan*, **42**, 263 (1969).
110. Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Л. И. Буравов, Б. Г. Грибов, М. К. Макова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2124.
111. J. H. Lupinsky, K. D. Kopple, I. J. Hertz, *J. Polymer Sci.*, **16C**, 1561 (1967).
112. A. Factor, G. E. Heinsohn, *Polymer Letters*, **9**, 289 (1971).
113. И. Ф. Щеголев, Л. И. Буравов, А. В. Зварыкина, Р. Б. Любовский, Письма в ЖЭТФ, **8**, 353 (1968).
114. Л. И. Буравов, Д. Н. Федутин, И. Ф. Щеголев, *ЖЭТФ*, **59**, 1125 (1970).
115. N. Scott, P. L. Kconick, P. Chairge, M. Labes, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1740 (1965).
116. Р. П. Шибаева, А. Е. Швец, Л. О. Атовмян, *ДАН*, **199**, 334 (1971).
117. R. H. Boyd, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2927 (1965).
118. K. Kimura, H. Yamada, H. Tsubomura, Там же, **48**, 440 (1968).
119. J. F. Weiher, L. R. Melby, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4329 (1964).
120. М. Г. Каплунов, Д. Н. Федутин, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Э. Б. Ягубский, *ЖОХ*, **42**, № 10 (1972).
121. J. C. Bailey, D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **51**, 5118 (1969).
122. P. Goldstein, K. Seff, K. N. Tigueblood, *Acta Cryst.*, **B24**, 778 (1968).
123. D. N. Fedutin, I. F. Shchegolev, V. B. Stryukov, E. B. Yagubskii, A. V. Zvarykina, L. O. Atovmyan, V. F. Kaminsky, R. P. Shibaeva, *Phys. Status Solidi (B)*, **48**, 87 (1971).
124. B. H. Klanderman, D. C. Hoesterey, *J. Chem. Phys.*, **51**, 377 (1969).
125. A. J. Epstein, S. Etemad, A. F. Garito, A. J. Heeder, *Solid State Comm.*, **9**, 1803 (1971).
126. О. Н. Еременко, М. Л. Хидекель, Д. Н. Федутин, Э. Б. Ягубский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 984.
127. М. Л. Хидекель, Н. И. Мартемьянова, М. В. Норицына, А. П. Кривенко, Там же, **1972**, 450.
128. Ф. Крамер, *Соединения включения*, ИЛ, М., 1958.
129. R. Bergson, I. Isenberg, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1640 (1961).
130. G. M. Olson, R. A. Berg, Там же, **48**, 1426 (1968).
131. S. Kusabayashi, H. Mikawa, S. Kawai, M. Uchida, R. Kiriyama, *Bul. Chem. Soc. Japan*, **37**, 811 (1964).
132. R. J. Hoare, J. M. Pratt, *Chem. Comm.*, **1969**, 1320.
133. V. Hadek, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5202 (1968).
134. H. J. Keller, K. Seibold, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1310 (1971).
135. N. E. Kagan, *Preprint*, 1971; Stanford Univ., USA.
136. D. E. Williams, G. Wohlamer, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 755 (1959).
137. M. Atoji, J. W. Richardson, R. E. Rundle, Там же, **79**, 3017 (1957).
138. E. Frasson, C. Panattoni, R. Zannetti, *Acta Cryst.*, **12**, 1027 (1959).
139. J. R. Miller, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 713.
140. J. R. Miller, Там же, **1961**, 4452.
141. N. A. Bailey, E. Coates, G. B. Robertson, F. Bonati, R. Ugo, *Chem. Comm.*, **1967**, 1071.
142. Л. Г. Кузьмина, Ю. С. Варшавский, Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Т. Г. Черкасова, *Ж. структ. химии*, **12**, 653 (1971).
143. J. Lewis, R. S. Nyholm, *Sci. Progr.*, **62**, 557 (1964).
144. K. Krogmann, *Angew Chem. Intern. Ed.*, **8**, 35 (1969).
145. M. J. Minot, J. H. Perlstein, *Phys. Rev. Letters*, **26**, 371 (1971).
146. F. N. Lecrone, M. J. Minot, J. H. Perlstein, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **8**, 173 (1972).
147. H. D. Kuse, H. R. Zeller, *Phys. Rev. Letters*, **27**, 1060 (1971).
148. J. P. Collman, см⁵, стр. 138.
149. *Sci. News*, **99**, 194 (1971).
150. *Plat. Met. Rev.*, **15**, 129 (1971).
151. G. G. Pitt, L. K. Monteith, L. E. Ballard, J. P. Collman, J. C. Marrow, W. R. Roper, Dulkii, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4286 (1966).

152. J. P. Collman, Chem. Eng. News., **45**, 50 (1967).
 153. C. N. R. Rao, N. S. Bhat, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **5**, 531 (1969).
 154. L. Atkinson, P. Day, R. J. Williams, Nature, **218**, 668 (1968).
 155. S. N. Bhat, G. V. Chandrasekhar, C. N. R. Rao, G. C. Misra, L. M. Pandya, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 409 (1967).
 156. L. K. Monteith, L. F. Ballard, C. G. Pitt, B. K. Klein, L. M. Slifkin, J. P. Collman, Solid State Comm., **6**, 301 (1968).
 157. P. S. Gomm, T. W. Thomas, A. E. Underhill, J. Chem. Soc., (A) **1971**, 2154.
 158. H. P. Fritz, H. J. Keller, Naturforsch., **20B**, 145 (1965).
 159. L. V. Interrante, F. P. Bundy, Inorg. Chem., **10**, 1169 (1971).
 160. K. Krogmann, H. O. Hauser, Anorg. allg. chem., **358**, 67 (1968).
 161. K. Krogmann, см.⁸⁰, стр. 232.
 162. P. S. Gomm, A. E. Underhill, Chem. Comm., **1971**, 511.
 163. P. Day, A. F. Orchard, A. J. Thomson, R. J. P. Williams, J. Chem. Phys., **42**, 1973 (1965).
 164. L. V. Interrante, R. P. Messmer, Inorg. Chem., **10**, 1174 (1971).
 165. R. Ugo, G. La Mohica, S. Ceneti, F. Bonati, J. Organomet. Chem., **11**, 159 (1968).
 166. Г. И. Каракина, М. Л. Хидекель, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 940.
 167. К. Крогманн, Н. О. Hausen, W. Binder, Angew. Chem. Int. Ed., **7**, 812 (1968).
 168. Л. И. Буравов, Р. Н. Степанова, М. Л. Хидекель, И. Ф. Шеголев, ДАН, **203**, 819 (1972).
 169. L. Malatesta, F. Canziani, J. Inorg. Nucl. Chem., **19**, 81 (1961).
 170. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржинец, ДАН, **176**, 553 (1967).
 171. J. L. Garnett, W. A. Sollisch-Baumgartner, Adv. in Catalysis, Academic Press, N. Y., 1966, стр. 95.
 172. H. M. McConnell, B. M. Hoffman, D. O. Thomas, F. R. Gamble, Proc. Mat. Acad. Sci. USA, **54**, 371 (1965).
 173. B. M. Hoffman, F. R. Gamble, H. M. McConnell, J. Am. Chem. Soc., **89**, 27 (1967).
 174. H. M. McConnell, F. R. Gamble, B. M. Hoffman, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **57**, 1131 (1967).
 175. F. R. Gamble, H. M. McConnell, Phys. Letters, **26A**, 162 (1968).
 176. F. Meunier, J. P. Burger, G. Deutscher, E. Guyon, Там же, **26A**, 309 (1968).
 177. Н. Е. Алексеевский, В. И. Цебро, Е. И. Филиппович, Письма в ЖЭТФ, **13**, 247 (1971).
 178. Н. Е. Алексеевский, В. И. Цебро, Там же, **10**, 181 (1969).
 179. Е. Г. Максимов, Усп. физ. наук, **88** (3), 587 (1966).
 180. В. Л. Гинзбург, Письма в ЖЭТФ, **14**, 572 (1971).
 181. J. A. Wilson, A. D. Yoffe, Adv. Phys., **18**, 193 (1969).
 182. W. Rudorff, H. H. Sick, Angew. Chem., **71**, 127 (1959).
 183. F. R. Gamble, J. H. Osiecki, F. J. Disalvo, J. Chem. Phys., **55**, 3526 (1971).
 184. F. R. Gamble, F. J. Disalvo, R. A. Klemm, T. H. Geballe, Science, **168**, 568 (1970).
 185. F. J. Disalvo, R. Schwall, T. H. Geballe, F. R. Gamble, J. H. Osiecki, Phys. Rev. Letters, **27**, 310 (1971).
 186. A. Weiss, R. Ruthardt, Naturforsch., **B24**, 355 (1969).
 187. А. Р. Уббелоде, Ф. А. Льюис, Графит и его кристаллические соединения, «Мир», М., 1965.
 188. Ю. Н. Новиков, М. Е. Вольпин, Усп. химии, **40**, 1568 (1971).
 189. Ю. Н. Новиков, М. Е. Козаков, А. В. Зварыкина, И. С. Астахова, М. Е. Вольпин, Ж. структ. химии, **12**, 486 (1971).
 190. Ю. Н. Новиков, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
 191. B. Bach, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **A325**, 437 (1971).
 192. W. B. Hannay, T. H. Cebelle, B. T. Matthias, K. Guders, P. Schmidt, D. MacNair, Phys. Rev. Letters, **14**, 225 (1965).
 193. F. J. Salzano, M. Strongin, Phys. Rev., **153**, 533 (1967).
 194. W. Rudorff, Chimia, **19**, 489 (1965).
 195. R. B. Soman, A. Rembaum, Phys. Res. Letters, **27**, 702 (1971).
 196. Ю. С. Каимов, А. В. Зварыкина, Ю. Н. Новиков, Физ. тв. тела, **13**, 2836 (1971).
 197. T. H. Geballe, A. Menth, F. J. Disalvo, F. R. Gamble, Phys. Rev. Letters, **27**, 314 (1971).