

УДК 547.77—546.23+546.22+539.21

**ОРГАНИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ И СВЕРХПРОВОДНИКИ
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАТИОФУЛЬВАЛЕНА***Любовская Р. Н.*

Рассмотрены последние достижения в области синтеза и изучения органических металлов на основе различных гетероциклических систем. На примере соединений класса тетратιοфульваленов обсуждено влияние строения органического донора и размера и геометрии анионов на электрофизические свойства соединений и условия возникновения сверхпроводимости в этом ряду соединений.

Библиография — 150 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1301
II. Органические металлы на основе донорных соединений. Условия существования органических металлов	1304
III. Органические металлы и сверхпроводники на основе производных тетратιοфульвалена	1305

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие интенсивно развивается новая область синтетической органической химии и химии координационных соединений (связанная с физикой твердого тела), в задачу которой входит получение и изучение новых материалов, получивших название органических металлов. Синтетические органические металлы высоко анизотропны и в некотором интервале температур ведут себя подобно «настоящим» металлам; в то же время они обладают рядом необычных электрических, магнитных и электронных свойств [1—4].

Диапазон соединений, на основе которых могут быть получены синтетические металлы, достаточно широк; синтезируются все новые и новые вещества, являющиеся основными компонентами органических металлов.

Появилось много новых работ (число их быстро растет) по изучению плоскокватратных комплексов переходных металлов, проявляющих в некоторых условиях также свойства одномерных синтетических металлов [5—8]. Широко исследуются дитиолатные комплексы переходных металлов [9, 10], фталоцианиновые [12, 14] и порфириновые [11, 13] соединения. Особенно интенсивно развиваются исследования полимерных и электропроводящих материалов. Стимулирующим фактором являются здесь реальные надежды на создание принципиально новых технологичных материалов [15—17]. Металлическую проводимость проявляет и ряд чисто неорганических соединений [18, 19].

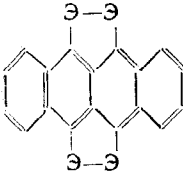
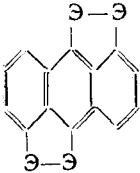
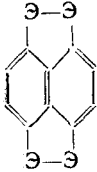
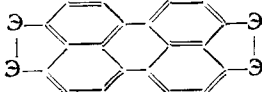
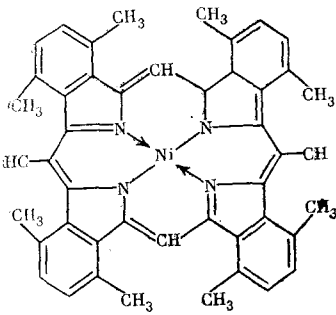
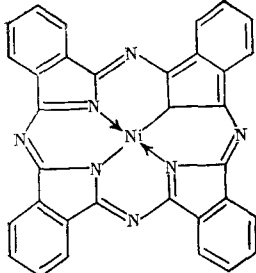
Самый большой и интенсивно изучаемый класс соединений — это органические металлы на основе ион-радикальных солей (ИРС) и комплексов с переносом заряда (КПЗ) различных донорных и акцепторных соединений. Среди многочисленных, хорошо изученных анион-радикальных солей на основе тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) [20] и других акцепторов [21] наиболее хорошо проводящие электрический ток органические металлы содержат катионы хинолиния, акридиния, феназиния и представляют собой ион-радикальные соли с частично восстановленной молекулой ТЦХМ. Проводимость в этих солях осуществляется по анион-радикальной стопке молекул ТЦХМ.

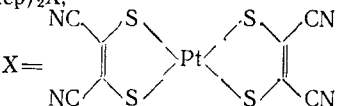
Хорошо исследованы органические металлы, представляющие собой соединения с двумя проводящими стопками: донорной и акцепторной.

Донорные соединения, на основе которых получены органические металлы

Формула	Название соединения	Ссылки
	$\Xi = \text{S}$, тетратиофульвален (ТТФ) $\Xi = \text{Se}$, тетраселенофульвален (ТСФ)	[42] [42]
	$\Xi = \text{S}$, диметилтетратиофульвален (ДМТТФ) $\Xi = \text{Se}$, диметилтетраселенофульвален (ДМТСФ)	[42] [42]
	$\Xi = \text{S}$, тетраметилтетратиофульвален (ТМТТФ) $\Xi = \text{Se}$, тетраметилтетраселенофульвален (ТМТСФ)	[42] [42, 43, 44, 150]
	$\Xi = \text{S}$, тетратиометокситетратиофульвален (ТМТМТФ) $\Xi = \text{Se}$, тетраселенометокситетраселенофульвален (ТСМТСФ)	[42] [42]
	$\Xi = \text{S}$, гексаметилтетратиофульвален (ГМТТФ) $\Xi = \text{Se}$, гексаметилтетраселенофульвален (ГМТСФ) $\Xi = \text{Te}$, гексаметилтетрателлуруфульвален (ГМТТеФ)	[42] [42] [45]
	$\Xi = \text{S}$, дибензотетратиофульвален (ДБТТФ) $\Xi = \text{Se}$, дибензотетраселенофульвален (ДБТСФ) $\Xi = \text{Te}$, дибензотетрателлуруфульвален (ДБТТеФ)	[42] [37, 46] [38]
	$\Xi = \text{S}$, бис(этилендитиоло)тетратиофульвален (БЭДТ-ТТФ) $\Xi = \text{Se}$, бис(этилендиселеноло)тетраселенофульвален (БЭДС-ТСФ)	[47] [48]
	тетраформилтетратиофульвален (ТФТТФ)	[49]
	$\Xi = \text{S}$, динафоттетратиофульвален (ДНТТФ) $\Xi = \text{Se}$, динафоттетраселенофульвален (ДНТСФ)	[50] [50]
	$\Xi = \text{O}$, диоксипиранилиден (ДОП) $\Xi = \text{S}$, дитиопиранилиден (ДТП) $\Xi = \text{Se}$, диселенопиранилиден (ДСП) $\Xi = \text{Te}$, дителлуропиранилиден (ДТП)	[51] [51, 52] [53] [54]

ТАБЛИЦА 1 (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

Формула	Название соединения	Ссылки
	Θ=S, тетратиотетрацен (ТТТ) Θ=Se, тетраселенотетрацен (ТСТ) Θ=Te, тетрателлуротетрацен (ТТеТ)	[55] [56] [29, 57]
	Θ=S, тетратиоантрацен (ТТА) Θ=Se, тетраселеноантрацен (ТСА)	[58] [58]
	Θ=S, тетратионафталин (ТТН)	[59]
	Θ=S, тетратиоперилен (ТПП) Θ=Se, тетраселеноперилен (ТСП)	[60, 61] [62]
	октаметилтетрабензопорфирины (ОМТП)	[11, 13]
	фталоцианины (ФЦ)	[12, 14]
Нафталин	(Наф) ₂ PF ₆	[63]
Нафталин Пирен Флуорантен	(Арен) ₂ X, X=PF ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻ , SbF ₆ ⁻ , BF ₄ ⁻	[15, 64]

Формула	Название соединения	Ссылки
Перилен	$(\text{Пер})_2(\text{PF}_6)_{1,1} \cdot 0,8 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ $(\text{Пер})_2(\text{AsF}_6)_{1,1} \cdot 0,7 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ $(\text{Пер})_2(\text{PF}_6)_{1,4} \cdot 0,6 \text{ ТГФ}$ $(\text{Пер})_2(\text{AsF}_6)_{1,5} \cdot 0,5 \text{ ТГФ}$ $(\text{Пер})_2\text{X}$,  $\text{X} =$	[65] [65] [65] [65] [66]

В этой группе комплексов с переносом заряда наиболее изучена соль ТТФ·ТЦХМ и всевозможные производные ТТФ, способные образовывать ион-радикальные соли с ТЦХМ (и другими органическими акцепторами) [2, 3, 23]. Для большинства донорных соединений, представленных в табл. 1, получены КПЗ или ИРС с тетрацианиодиметаном. Именно на основании изучения ион-радикальных солей производных ТТФ и других доноров с ТЦХМ установлены многие важные закономерности, присущие органическим металлам. Это нашло отражение в ряде обзорных работ [3, 4, 22, 24, 25], охватывающих большой фактический материал.

Последние достижения в области органических металлов связаны с изучением катион-радикальных солей на основе тетратиофульваленов, тетратиотетраценов и других гетероароматических соединений, проводимость в которых осуществляется только по стопке органических донорных молекул. Эти соединения оказались наиболее удобными моделями для изучения природы органических металлов и их транспортных свойств [3, 4, 30].

В ряду тетратиотетраценов получены многочисленные ион-радикальные соли ТТТ [26], ТТСТТ [27, 28], ТТеТ [29]. Соли $(\text{ТТСТТ})_2\text{Cl}(\text{Br})$ обладают рекордно большими величинами проводимости при комнатной температуре: $\sigma = 2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, и металлическое состояние в них стабилизировано вплоть до температуры 1,5 К [27]. Все эти результаты отражены в обзорах [3, 30, 31].

В данном обзоре рассмотрены органические металлы только ряда тетратиофульвалена с неорганическими анионами. Именно в этом ряду получены первые органические сверхпроводники на основе S- и Se-содержащих производных ТТФ [32, 33].

II. ОРГАНИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ

Основная тенденция развития синтетической химии в области органических металлов связана с получением новых гетероароматических соединений [34, 35], с введением различных заместителей в донорные и акцепторные соединения и изучением влияния заместителей на электропроводящие свойства [36], с заменой S на Se [37] и Te [38] в соединениях одного ряда. Стремление получить ряды S-, Se- и Te-содержащих соединений вызвано особенностью строения органических металлов: возможность движения электрона по стопке органических молекул обусловлена перекрыванием волновых функций неспаренных электронов гетероатомов и такое перекрывание увеличивается с увеличением размеров гетероатомов в органическом соединении.

Соединения, как донорные, так и акцепторные, являющиеся компонентами органических металлов, обладают рядом особенностей [3, 39, 40], установленных благодаря изучению большого экспериментального материала; условия существования стабилизированного металлического состояния постоянно расширяются и уточняются.

В табл. 1 приведены основные классы гетероциклических донорных соединений, на основе которых в настоящее время получены и изучаются органические металлы.

Молекулярная и кристаллическая структура компонентов органических металлов должна отвечать следующим требованиям.

1) Молекулы должны быть плоскими в нейтральном и ионном состоянии; возможно небольшое отклонение ($2-4^\circ$) от плоскости кольца. Это создает условия для максимально плотной упаковки молекул в кристалле. Межмолекулярное взаимодействие компонентов в проводящей органической стопке осуществляется посредством перекрывания молекулярных π -орбиталей, и описывается суммарными волновыми функциями неспаренных электронов, делокализованных вдоль всей молекулы.

2) Молекулы должны быть симметричны, чтобы исключить возможность возникновения сильного случайного потенциала, который может привести систему в состояние диэлектрика. Слабый электронный или структурный беспорядок может стабилизировать металлическое состояние.

3) Рассматриваемые соединения должны упаковываться в регулярные стопки. Движение электронов осуществляется вдоль стопки органических молекул легче, чем в двух других направлениях (вещества в кристаллическом состоянии анизотропны).

4) Расстояния между молекулами в стопке должны быть одинаковыми и минимальными для обеспечения безактивационного движения электронов вдоль стопки.

5) Для стабилизации металлического состояния до низких температур и для появления сверхпроводящего перехода необходимо, помимо укороченных расстояний между молекулами внутри стопки, наличие укороченных расстояний между отдельными стопками.

Электронная структура рассматриваемых соединений также должна обладать рядом особенностей.

1) Необходимо присутствие неспаренных электронов в системе.

2) Должен осуществляться неполный перенос заряда. Этому критерию отвечают умеренно сильные доноры и умеренно сильные акцепторы. При этом разница в окислительно-восстановительных потенциалах донора и акцептора должна быть минимальной [39, 41].

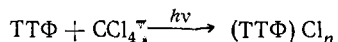
3) Необходима минимальная энергия кулоновского отталкивания, чтобы дестабилизировать переход в состояние моттовского изолятора [41, 39].

III. ОРГАНИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ И СВЕРХПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАТИОФУЛЬВАЛЕНА

1. Органические металлы на основе незамещенных тетратиофульвалена и тетраселенофульвалена с неорганическими анионами

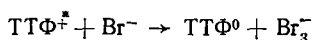
Синтез (в 1970 г. [67]) гетероциклического соединения тетратиофульвалена (ТТФ) положил начало изучению огромного класса соединений на его основе [2, 3]. Кристаллы нейтрального ТТФ построены [68] из стопок молекул ТТФ, упакованных таким образом, что характер структуры предопределяет возможность внедрения в каналы между стопками ТТФ небольших анионов [22].

Интересные работы были выполнены по исследованию ион-радикальных солей незамещенных ТТФ с галогенами. Соединения ТТФ с однозарядными анионами Cl^- , Br^- , I^- могут быть получены прямым окислением титрованных растворов ТТФ в ацетонитриле или CCl_4 стандартными растворами Cl_2 , Br_2 , I_2 в тех же растворителях [69, 70]. В результате фотохимической реакции



могут быть получены хлориды ТТФ [71]. Галогениды ТТФ могут быть также получены при электрохимической генерации катион-радикала

ТТФ⁺ с последующим добавлением алкиламмонийной соли, содержащей Cl⁻, Br⁻ или I⁻ [69]. В определенных условиях возможно обратное восстановление катион-радикала ТТФ⁺ с образованием анионов Br₃⁻ и исходного ТТФ [72]:



Особенностью реакции ТТФ с галогенами является образование соединений (ТТФ)X_n, где X=Cl⁻, Br⁻, I⁻, с различными значениями *n*. При *n*=1 с каждой молекулы ТТФ удаляется по одному электрону и образуется катион-радикальная соль (ТТФ[•])X с полным переносом заряда. При *n*=2 получаются дикатионные соли, с каждой молекулы ТТФ при окислении удаляется по два электрона и образуется соль (ТТФ)²⁺X₂ [69]. Однако часто с одной донорной молекулы ТТФ переходит на акцептор не целое число электронов, а меньше, чем один. При *n*<1 получаются соединения различного стехиометрического состава, причем *n* может меняться непрерывно в некотором интервале значений, при этом физические свойства соединения существенно не меняются.

В работе [69] подробно охарактеризованы выделенные соединения (ТТФ)X_n (где X—галогены, *n*<1) и приведены параметры элементарных ячеек этих соединений. Наиболее устойчивой является фаза с 0,7 < *n* < 0,8, полученная для всех трех указанных галогенов [69]. Для

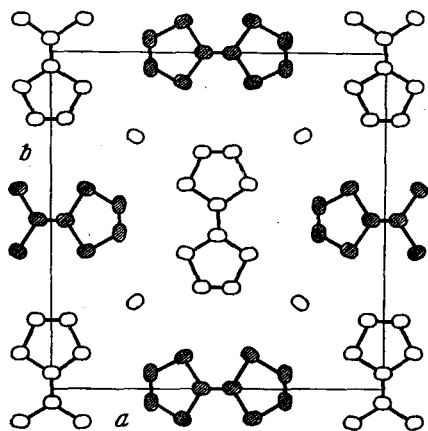


Рис. 1. Структура (ТТФ)Br_{0,76} [70]. Проекция вдоль направления катион-радикальных стопок ТТФ

структуры соединений этого состава (как вообще для всех нестехиометрических соединений (ТТФ)X_n) характерно наличие двух независимых подрешеток: катионной подрешетки, состоящей из молекул ТТФ, упакованных регулярным образом в стопки, и анионной, состоящей из неорганических анионов. Каналы между стопками ТТФ заполнены анионами Cl⁻, Br⁻ или I⁻, которые располагаются с различной плотностью, что и определяет нестехиометрический состав соединений (ТТФ)X_n. На рис. 1 приведена структура соединения (ТТФ)Br_{0,76} [70], *n*=0,76 отвечает максимальному содержанию Br⁻ в (ТТФ)Br_{0,71–0,76}. Структура содержит две отдельные подрешетки;

первая из них — это стопки молекул ТТФ, идущие вдоль проводящей оси; в каналах между молекулами ТТФ располагаются анионы Br⁻ (вторая подрешетка). Параметры ячейки остаются постоянными в пределах значений *n*=0,71—0,76. Расстояния между стопками ТТФ регулярные и равны 3,57 Å.

Для соединений (ТТФ)X_n с анионами галогенов характерны достаточно высокие значения проводимости (табл. 2). Однако все эти соединения при понижении температуры испытывают переход металл — изолятор при температурах 170—270 К и переходят в диэлектрическое состояние. Это связано с перестройкой, происходящей в структуре этих соединений при понижении температуры — происходит так называемый пайерлсовский переход [78]. Значения проводимости соединений (ТТФ)X_{0,67}, X=ClO₄⁻, BF₄⁻, несмотря на неполный перенос заряда, невелики; это связано, по-видимому, с нерегулярной упаковкой донорных молекул ТТФ в стопке.

Ряд соединений ТТФ нестехиометрического состава выделен электрохимически; охарактеризовано достаточно полно и изучено одно из них — ТТФ(NO₃)_{0,55} [80]. Это нестехиометрическое соединение, как и в случае (ТТФ)X_n с анионами галогенов, построено из отдельных стопок ТТФ; в каналах между стопками молекул ТТФ располагаются анионы

Характеристики ион-радикальных солей на основе незамещенных тетратифульвалена и тетраселенофульвалена с неорганическими анионами

Соединение	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	T_p^* , К	Ссылки
(ТТФ)Cl _{0,77-0,91}	4	271	[69, 71, 76]
(ТТФ)Br _{0,71-0,76}	300—550	180	[69, 73]
(ТТФ)I _{0,69-0,72}	100—450	200—270	[74]
(ТТФ)SCN _{0,54}	500—750	170	[75]
(ТТФ)(SeCN) _{0,54}	500—750	170	[75]
(ТТФ)(NO ₃) _{0,55}	170; 1200	180	[80]
(ТТФ)(BF ₄) _{0,67}	10 ⁻⁶	—	[77, 82, 84]
(ТТФ)(ClO ₄) _{0,67}	10 ⁻⁵	—	[82]
(ТТФ) ₂ (NO ₃) ^{**}	5·10 ⁻²	—	[81]
(ТТФ) ₃ (CuCl ₂) ₅	10 ⁻⁵	—	[81]
(ТТФ)CuCl ₄	10 ⁻⁵	—	[81]
(ТТФ)(CuBr ₃) _{0,4}	4·10 ⁻²	—	[84]
(ТТФ)(CoCl ₃) _{0,4}	4·10 ⁻²	—	[84]
(ТТФ)(PtCl ₆) _{0,33}	10 ⁻²	—	[84]
(ТТФ) _{0,6} [Ir[(CO ₂)Cl ₂]]	10 ⁻²	—	[79]
(ТСФ)Br _{0,8}	10	—	[88]
(ТСФ)I _{0,8}	300	—	[85]
ТСФ(ClO ₄) _{0,67}	10 ⁻³ ; 10 ⁻²	—	[82, 110]
(ТСФ)(BF ₄) _{0,67}	5·10 ⁻³	—	[82]
(ТСФ)(NO ₃) _{0,8±0,02}	5·10 ⁻²	—	[82]

* T_p — температура перехода металл — диэлектрик.

** По-видимому, состав этого соединения отличается от (ТТФ)₂(NO₃).

(NO₃)⁻. Имея достаточно большие величины проводимости при комнатной температуре ($\sigma=1200$ Ом⁻¹·см⁻¹), это соединение при 180 К претерпевает переход металл — диэлектрик пайерлсовского типа [80].

Кроме указанных в табл. 2 нестехиометрических соединений получены катион-радикальные соли состава (ТТФ)X или (ТТФ)₂X²⁻, где X = Cl⁻, Br⁻ [69], NO₃⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻ [82], (CuBr₃)⁻, (AuCl₂)⁻, [Cu(NO₃)₂]⁻, (TiCl₄)²⁻, (SnCl₆)²⁻; (RuCl₅)²⁻; [84] соли (ТСФ)X, где X = Cl⁻ [88], (I₃)⁻ [85] и дикатионные соли (ТТФ)X₂ или (ТТФ)X²⁻, где X = Cl⁻, Br⁻ [69], NO₃⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻ [81, 82], [CuCl₄]²⁻, [AuCl₄]²⁻ [84].

Для соединений с полным переносом заряда (ТТФ)X проводимости невелики и составляют 10⁻⁴—10⁻⁷ Ом⁻¹·см⁻¹. Соединения (ТТФ)·X₂ всегда являются изоляторами.

При окислении ТТФ хлоридами двухвалентной меди образуется несколько продуктов, в зависимости от применяемого растворителя [81]; получаются соединения с медьсодержащим анионом CuCl₂⁻ (табл. 2). Исследования этих соединений методом спектроскопии комбинационного рассеивания показало, что соединения (ТТФ)₃(CuCl₂)₅ содержит как ТТФ⁺, так и ТТФ²⁺; последнее является единственным примером соединения со смешанной валентностью с дикатионом ТТФ²⁺. Соединение (ТТФ)(CuCl₂) содержит только ТТФ⁺, а (ТТФ)(CuCl₄)²⁻ — только дикатион ТТФ²⁺ [81].

Окисление ТТФ в ацетонитриле солями двухвалентной меди CuX (X = ClO₄, BF₄, NO₃) в зависимости от соотношения реагентов приводит к получению соединений трех различных стехиометрических составов: (ТТФ)X_n, (ТТФ)X, (ТТФ)X₂ [81, 82] (табл. 2).

В трихлормеркуратной катион-радикальной соли (ТТФ)HgCl₃ обнаружены [83] два типа упаковки молекул ТТФ, а анионы, содержащие ртуть, образуют либо димеры (Hg₂Cl₆)²⁻, либо полимерные цепи из (HgCl₃)_nⁿ⁻. Расстояние между плоскостями молекул ТТФ равно 3,6 Å (что аналогично расстояниям в (ТТФ)Cl_{0,92} [76] и ТТФBr_{0,76} [70]) или 3,43 Å (как в полностью окисленном ТТФBr [70]). Из аналогий в структуре и из рентгеновских данных делается вывод [83], что ТТФ присутствует в соли (ТТФ)HgCl₃ в двух разных состояниях окисления. Это

подтверждается также спектроскопией комбинационного рассеивания [83, 84].

Для Se-аналога незамещенного ТСФ исследовано очень мало соединений с неорганическими анионами (табл. 2), что связано с трудностью синтеза исходного ТСФ и невысокими значениями проводимости, полученными для этих соединений. Так, при сравнительно высокой проводимости при комнатной температуре соединение (ТСФ) $I_{0,8}$ с понижением температуры ведет себя как полупроводник [85] с энергией активации проводимости $E=0,149$ эВ.

В связи с обнаружением сверхпроводимости солей (ТМТСФ) $_2X$ ($X=BF_4, ClO_4, NO_3, PF_6$) [105] интересны свойства незамещенного ТСФ с однозарядными анионами. Окислением ТСФ солями двухвалентной меди получены [82] нестехиометрические соли (ТСФ) $X_{0,67}$, где $X=ClO_4, BF_4$, аналогичные солям незамещенного ТТФ [77, 84]. Соли состава 2:1 выделить не удалось. Рентгеноструктурное исследование соли (ТСФ)· $(ClO_4)_{0,67}$ [87] показало, что стопка молекул ТСФ разбивается на триады молекул по способу перекрывания, и это, по-видимому, сразу существенно уменьшает проводимость этой соли [86] (табл. 2).

2. Органические металлы на основе дибензотетратифульвалена

Введение в молекулу ТТФ двух бензольных колец увеличивает протяженность ее π -системы, при этом донорная способность дибензотетратифульвалена понижается по сравнению с незамещенным тетратифульваленом [89]. В нейтральном состоянии молекула ДБТТФ упакована в регулярные стопки с межплоскостным расстоянием между молекулами ДБТТФ, равным 3,544 Å [90].

Взаимодействие ДБТТФ с хлором и бромом, как и в случае незамещенного ТТФ [69], приводит к образованию смесей продуктов различных стехиометрий [91, 92]. Индивидуальных монокристаллических соединений с хлором не выделено, получены соединения формулы (ДБТТФ) $Cl_{0,7-1,0}$. При соотношении в реакционной смеси ДБТТФ:Br = 1:1,2 получается соединение состава (ДБТТФ)Br $_{1,2}$; другие соединения с бромом имеют состав (ДБТТФ)Br $_{0,8-1,0}$ [91].

Реакция ДБТТФ с иодом исследована в нитробензоле и ацетонитриле [91]. В нитробензоле при соотношении реагентов ДБТТФ:I = 1:0,5 выделено соединение состава (ДБТТФ) $_2I_3$; дальнейшее увеличение количества иода приводит к соединению (ДБТТФ) I_3 . В ацетонитриле соль (ДБТТФ) $_2I_3$ выделена при соотношении ДБТТФ:I = 1:2, а при еще большем избытке иода (до соотношения 1:10) получена соль (ДБТТФ) I_3 . В работе [94] в ацетонитриле получены соединения состава (ДБТТФ) $I_{0,8}$ и (ДБТТФ) $I_{0,8}$.

Соединение (ДБТТФ) I_3 исследовано рентгенографически [93] (рис. 2). Для структуры характерны стопки, построенные из чередующихся трех молекул ДБТТФ и двух линейных анионов I_3^- . В каналах между этими смешанными стопками расположены линейные анионы I_3^- . В структуре имеется укороченное S—S-расстояние, равное 3,50 Å; кроме того, есть ряд укороченных расстояний между атомами S и I_3^- . Такое строение соединения (ДБТТФ) I_3 отличается от строения соединений с галогенами незамещенного ТТФ, стопки в структуре которого состоят только из молекул ТТФ, а в каналах между ними расположены атомы галогена [76].

Проводимости (ДБТТФ) $Cl_{0,7-1,0}$ и (ДБТТФ)Br $_{0,8-1,0}$ измерены на таблетках и составляют 10^{-2} — 10^{-3} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Изученная для (ДБТТФ) I_3 проводимость монокристаллов [95] носит активационный характер, а магнитная восприимчивость этого соединения изменяется в соответствии со свойствами бесконечной антиферромагнитной цепочки с обменным интегралом $J=100$ К [95].

Для ДБТТФ впервые в качестве окислителей были применены галогениды металлов и их комплексы. Интересной особенностью этих реак-

Рис. 2. Структура ДБТТФ₃I₃ [93]; вид сбоку на стопки ДБТТФ и I₃⁻ в каналах между этими стопками расположены анионы I₃⁻

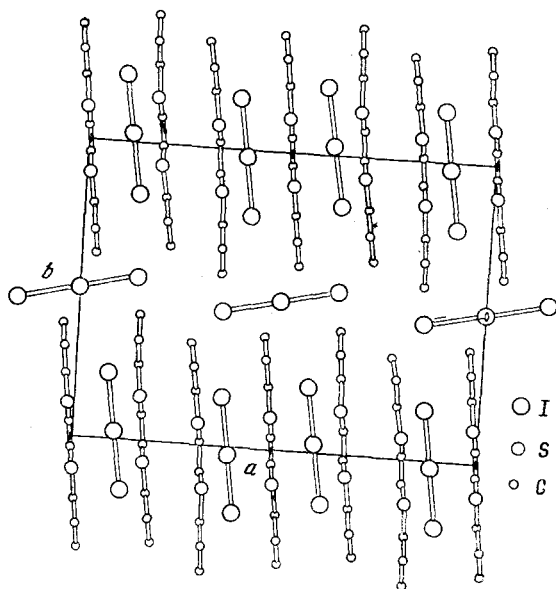


Рис. 2

Рис. 3. Структура ДБТТФ₈(SnCl₆)₃ [98]: *a*—вид сверху вдоль стопки ДБТТФ, в каналах между молекулами ДБТТФ расположены анионы (SnCl₆)²⁻; *b* — вид сбоку на катийные и анионные стопки ДБТТФ и (SnCl₆)²⁻

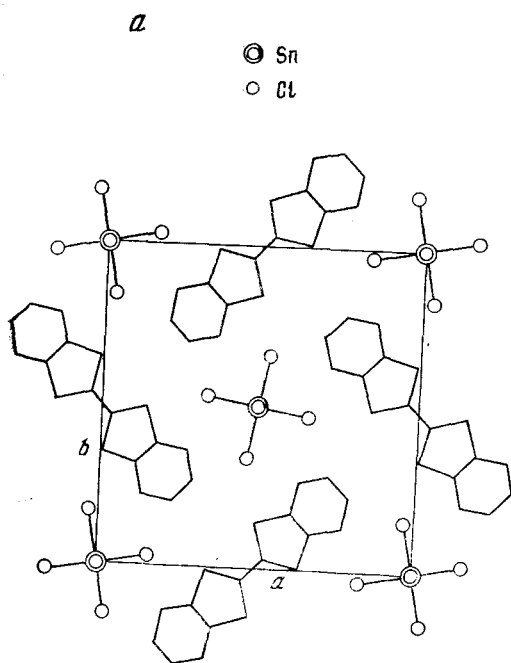
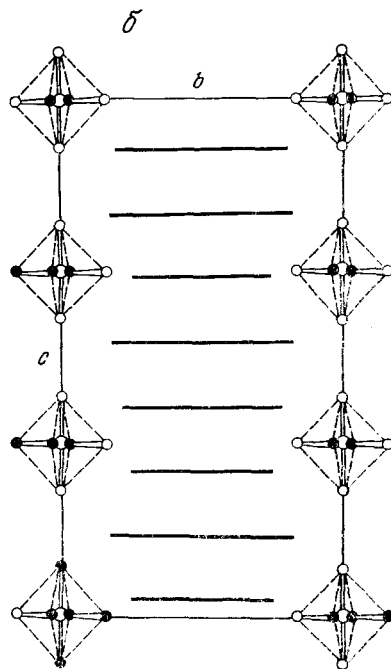
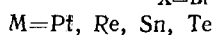
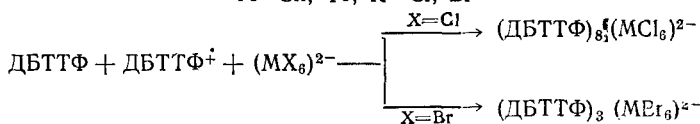
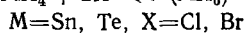
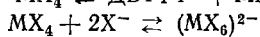


Рис. 3



ций является тот факт, что окислитель является одновременно и анионо-комплексобразователем, или же анион может формироваться в процессе реакции [96, 97]



Характеристики ион-радикальных солей дибензотетратифульвалена с неорганическими анионами

Соль	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	T , К	Ссылки
(ДБТТФ)Cl _{0,7-1,0}	10 ⁻² —10 ⁻³	—	[91, 92]
(ДВТТФ)Br _{0,8-1,0}	10 ⁻³ —10 ⁻⁴	—	[91]
(ДБТТФ)Br _{1,2}	10 ⁻¹	—	[72, 91]
(ДВТТФ)I ₃	10 ⁻³ *	—	[91, 93]
(ДВТТФ) ₂ I ₃	10 ⁻²	—	[91]
(ДВТТФ) ₂ I	10 ⁻³	—	[94]
(ДВТТФ)(BF ₄) _{0,8}	10 ⁻²	—	[103]
(ДВТТФ) _{2,5} FeCl ₄	40 *	—	[102]
(ДВТТФ) _{2,67} SnCl ₆	300—500 *	115	[97, 99]
(ДВТТФ) _{2,73} PtCl ₆	300—500 *	115	[97]
(ДВТТФ) _{2,53} ReCl ₆	0,5—1,0	—	[101]
(ДВТТФ) ₈ (TeCl ₆) ₃	0,5—1,0	—	[100]
(ДВТТФ) ₃ SnBr ₆	40 *	—	[97]
(ДВТТФ) ₃ PtBr ₆	40 *	—	[97]
(ДВТТФ) ₃ ReBr ₆	10 ⁻²	—	[101]
(ДВТТФ)S(CH ₃) ₂ PtBr ₅	10 ⁻³ *	—	[101]
(ДВТТФ)CuCl ₃	10 ⁻⁷	—	[96]
(ДВТТФ) ₂ PF ₆ (ТГФ) _{0,3} **	0,1 *	240	[104]
(ДВТСФ)(TaF ₆) _{0,61}	20 *	140	[37]
(ДВТСФ)(AsF ₆) _{0,67}	3 *	—	[37]
(ДВТСФ)(SbF ₆) _{0,72}	0,5 *	—	[37]

* Измерено на монокристалле.

** ТГФ — тетрагидрофуран.

В табл. 3 приведены характеристики ион-радикальных солей, полученных окислением ДБТТФ различными окислителями, и величины проводимости полученных соединений. Наиболее интересен ряд изоструктурных соединений ДБТТФ с двухзарядными октаэдрическими анионами общей формулы (ДБТТФ)₈(MCl₆)₃²⁻, где M=Sn, Pt, Re, Te. Характерным для структуры этих соединений [97, 98] является наличие изолированных катионных и анионных стопок, идущих вдоль проводящей оси кристалла. На рис. 3 показан вид сбоку на катионные и анионные стопки в структуре (ДБТТФ)₈(SnCl₆)₃. В элементарной ячейке на один период вдоль проводящей оси кристалла приходится восемь катионов и три аниона, среднее межплоскостное расстояние между молекулами ДБТТФ одинаково во всей стопке и равно 3,49 Å.

Рентгеноструктурное исследование комплексов (ДБТТФ)₈(MCl₆)₃, где M=Sn, Pt, Re, показало [98], что в кристаллах ДБТТФ с анионами (MCl₆)₃²⁻ проявляется наличие двух подрешеток — катионной с одинаковым подпериодом $c' = 3,49$ Å и анионной с периодом $c'' = 9,30$ Å для (SnCl₆)₃²⁻, 9,52 Å для (PtCl₆)₃²⁻, 9,00 Å для (ReCl₆)₃²⁻. Из соотношения размеров подпериодов $c'' : c'$ получаются соотношения катионной и анионной компонент 2,67 : 1; 2,73 : 1; 2,59 : 1; что и дает состав комплексов, приведенный в табл. 3. Небольшие различия в катионной части этих комплексов, вызванные различными размерами октаэдрических анионов не взаимодействующих друг с другом, существенно не сказываются на проводимости этих соединений. Проводимость осуществляется по катионным стопкам, состоящим из регулярно расположенных молекул ДБТТФ. В соединении (ДБТТФ)₈(MCl₆)₃ на три двухзарядных аниона приходится шесть катион-радикальных частиц и две нейтральные молекулы, таким образом, на каждой молекуле формально локализован заряд $(16-6) : 8 = 10/8$ e, и зона проводимости заполнена на 5/8 [99].

Измерения зависимости проводимости от температуры на монокристаллах, проведенные для (ДБТТФ)₈(SnCl₆)₃ и (ДБТТФ)₈(PtCl₆)₃, показали, что значение σ при понижении T несколько увеличивается (в $\sim 1,5$ раза), затем имеет широкий максимум, а далее при 180 К на-

чинает падать по активационному закону и соль переходит в диэлектрическое состояние при температуре 113—117 К [99].

Измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуры для соединений $(\text{ДБТТФ})_8(\text{MCl}_6)_3$, где $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Te}$, показывают наличие фазового перехода металл — диэлектрик при 115 К [99, 100].

Замена $(\text{MCl}_6)^{2-}$ на большие по размеру анионы $(\text{MBr}_6)^{2-}$ приводит к ряду изоструктурных соединений общей формулы $(\text{ДБТТФ})_3\text{MBr}_6$, $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pt}, \text{Re}$. Как показано на примере $(\text{ДБТТФ})_3\text{SnBr}_6$ [98], катионная стопка разбивается на тройки с различными расстояниями между молекулами ДБТТФ, равными 3,47; 3,44; 3,44 Å. Проводимость комплексов $(\text{ДБТТФ})_3\text{MBr}_6$ на порядок ниже, чем у $(\text{ДБТТФ})_8(\text{MCl}_6)_3$; для таблеток в случае всех комплексов $\sigma = 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, для монокристалла соединения $(\text{ДБТТФ})\text{SnBr}_6$ при 300 К $\sigma = 40 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

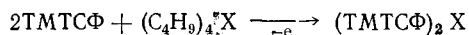
Замена одного иона Br^- в $(\text{PtBr}_6)^{2-}$ на диметилсульфидную группу приводит к получению однозарядного аниона $\text{Br}_5\text{PtS}(\text{CH}_3)_2^-$, и образуется катион-радикальная соль с полным переносом заряда $(\text{ДБТТФ}) \cdot [\text{Br}_5\text{PtS}(\text{CH}_3)_2]$, для которой проводимость монокристаллических образцов равна $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [101].

Недавно получен Se-аналог дибензотетратиофульвалена — дибензотетраселенофульвален (ДБТСФ) [37, 46]. Электрохимическое окисление его в присутствии гексафторфосфатных анионов приводит [37] к получению нестехиометрических солей $(\text{ДБТСФ})(\text{TaF}_6)_{0,61}$, $(\text{ДБТСФ}) \cdot (\text{AsF}_6)_{0,67}$ и $(\text{ДБТСФ})(\text{SbF}_6)_{0,72}$ с проводимостью монокристалла 0,5—20 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (табл. 3). Особенно интересны в связи с полученной для производных ТМТСФ сверхпроводимостью свойства описанного в работе [37] тетраметилдибензотетраселенофульвалена (ТМДБТСФ).

3. Органические металлы и сверхпроводники на основе тетраметилтетраселенофульвалена

Самым значительным достижением в области органических металлов за последние три года явилось обнаружение их сверхпроводимости¹.

Первые органические сверхпроводники получены в виде монокристаллических солей состава 2:1 электрохимическим окислением тетраметилтетраселенофульвалена в присутствии соответствующей тетраалкиламмонийной соли [105, 106, 107]:



Электрохимический метод оказался очень подходящим для получения монокристаллов электропроводящих соединений, поскольку при контролируемом окислении или восстановлении электрическим током растворимые молекулы доноров или акцепторов превращаются в менее растворимые окисленные или восстановленные комплексы. Таким путем получены комплексы незамещенного ТТФ [80], ТЦХМ [108], полициклических ароматических соединений [64], дитиолоновых комплексов металлов [109]. Если в процессе электрохимического окисления получают продукты с достаточно высокими значениями проводимости, то они кристаллизуются на аноде в виде тонких длинных игл или пластинок, так как они сами могут служить электродом, в то время как непроводящие соединения покрывают анод тонкой пленкой и электрокристаллизация прекращается.

Большинство органических металлов в настоящее время получают методом электрохимической кристаллизации, описанным в работах [105, 110]. При этом предъявляются очень высокие требования к чистоте исходных донорных соединений, электролитов и растворителей, которые участвуют в электрохимическом процессе [105]. Проведены специаль-

¹ Свойства сверхпроводящих солей $(\text{ТМТСФ})_2\text{X}$ подробно обсуждаются в публикации Proceedings of the International Conference on Low Dimensional Solids, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 79, pt II, p. 1—357.

Характеристики солей тетраметилтетраселенофульвалена (ТМТСФ)₂X

Анионы	σ^* , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$T_{\text{п}}$, К	$T_{\text{с}}$, К	$p_{\text{с}}$, кбар	Ссылки
ClO ₄ ⁻	400	***	1,4	****	[106, 107, 118]
ReO ₄ ⁻	400	180	1,3	9,5	[123]
BrO ₄ ⁻	300	200	***	***	[124, 130]
BF ₄ ⁻	540	40	**	12	[105, 107]
FSO ₃ ⁻	1600	86	3,5	6,5	[124—126]
NO ₃ ⁻	780	12	**	12	[105, 107]
H ₂ F ₃ ⁻	200	63	***	***	[127]
PF ₆ ⁻	540	12; 15	1,4	6,5; 8,5	[115, 117, 119, 121]
AsF ₆ ⁻	430	12; 15	1,4	9,5	[117, 132]
SbF ₆ ⁻	500	17	0,38	10,5	[117]
NbF ₆ ⁻	—	12	**	12	[117]
TaF ₆ ⁻	—	—	1,35	<11	[117]

Обозначения: $T_{\text{п}}$ — температура перехода металл — диэлектрик; $T_{\text{с}}$ — температура сверхпроводящего перехода; $p_{\text{с}}$ — давление, при котором соединение испытывает сверхпроводящий переход.

* При 300 К.

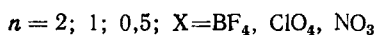
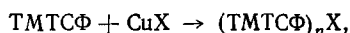
** Переход отсутствует.

*** Не изучено.

**** При атмосферном давлении.

ные работы по изучению влияния условий очистки донора [110], специфики растворителей [111], конструкции электрохимической ячейки [112] на качество образующихся кристаллических солей.

Химическим окислением ТМТСФ солями двухвалентной меди можно получить (в зависимости от концентрации исходных реагентов и их соотношения) соли состава (ТМТСФ)₂X или (ТМТСФ)X либо дикатионные соли (ТМТСФ)(X)₂ [82]:



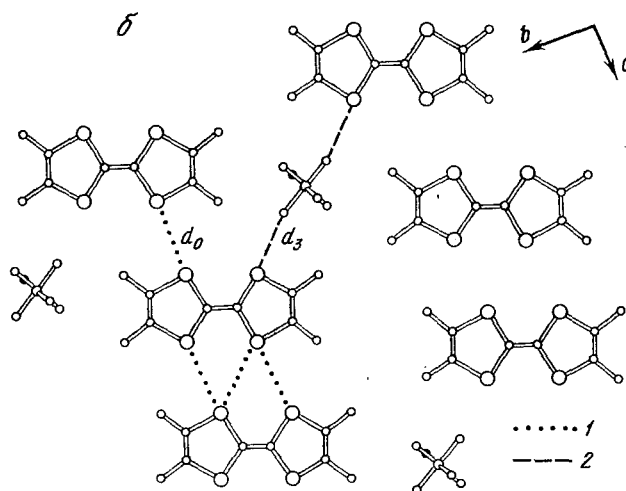
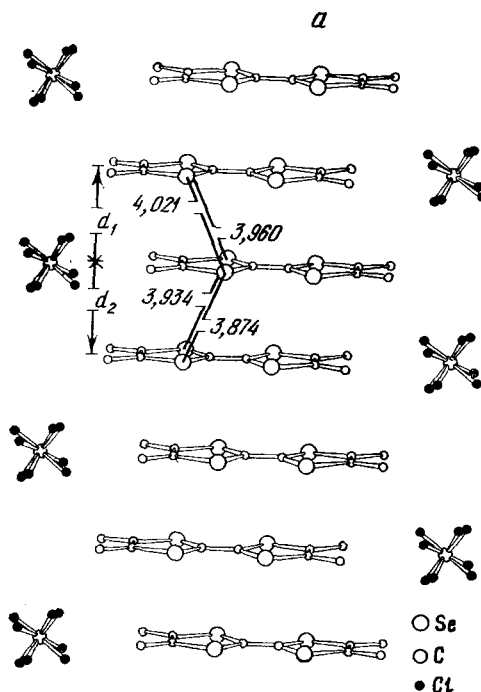
Однако получающиеся при этом кристаллы (ТМТСФ)₂X более низкого качества, чем при электрохимическом окислении. Кроме солей состава 2:1, выделены соли ТМТСФ других составов [107]: (ТМТСФ)Br_{0,8}, (ТМТСФ)(Br₃)_{0,8}, (ТМТСФ)₂(SiF₆), (ТМТСФ)(TeF₅), (ТМТСФ)·(R—SO₃), где R—*n*-толил, фенил. Соединения стехиометрий, отличных от 2:1, по своим свойствам являются полупроводниками, а соль (ТМТСФ)₂(SiF₆)²⁻ является диэлектриком [107].

Наиболее интересны соединения состава (ТМТСФ)₂X, для которых характерен широкий диапазон изменения физических свойств от полупроводников до сверхпроводников.

В табл. 4 приведены свойства солей (ТМТСФ)₂X с различными однозарядными неорганическими анионами, полученных к настоящему времени. Анионы, присутствующие в этих солях, по симметрии могут быть разделены на: октаэдрические (PF₆⁻, AsF₆⁻, NbF₆⁻, SbF₆⁻, TaF₆⁻, TeF₆⁻); тетраэдрические симметричные (BF₄⁻, ClO₄⁻, BrO₄⁻, IO₄⁻, ReO₄⁻, TcO₄⁻) и тетраэдрические несимметричные (FSO₃⁻, CF₃SO₃⁻); кроме того, имеются треугольный плоский анион NO₃⁻ и анион H₂F₃⁻.

Интересно проследить, чем отличаются соединения (ТМТСФ)₂X от других производных тетраиофульвалена. Все соединения вида (ТМТСФ)₂X изоструктурных друг другу; почти плоские молекулы ТМТСФ упаковываются в стопки, расположенные точно перпендикулярно проводящей оси кристалла [146]. На рис. 4 [113] показана структура соединения (ТМТСФ)₂ClO₄, типичная для всего ряда солей (ТМТСФ)₂X. Внутри одной стопки молекулы располагаются зигзагообразно, со сдвигом на 1/4 длины молекулы относительно друг друга (рис. 4, а, вид сбоку). Внутри стопки наблюдается слабая димеризация: расстояния между двумя соседними атомами Se молекул ТМТСФ в стопке равны 4,021; 3,96 Å; между двумя другими — несколько меньше (3,93 и 3,87 Å). Отличительной особенностью этих структур явля-

Рис. 4. *a* — Структура $(\text{TMTCSF})_2\text{ClO}_4$ [146], вид сбоку на стопки молекул ТМТСФ. Приведены расстояния Se—Se между молекулами ТМТСФ внутри стопки. Сбоку расположены анионы ClO_4^- ; *b* — структура $(\text{TMTCSF})_2\text{PF}_6$ [113], вид сверху на стопки молекул ТМТСФ; видно, что молекулы ТМТСФ формируются в слои, разделенные анионом PF_6^- ; 1 — расстояния Se—Se в слое молекул ТМТСФ между отдельными стопками; 2 — расстояния Se—F



ется то, что стопки формируются в слои (рис. 4, б, вид сверху) с очень малым расстоянием Se—Se между атомами Se соседних молекул в слое, которое существенно меньше суммы двух ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Se равной 4,00 Å [114]. Такие малые расстояния Se—Se обуславливают двумерность этой серии соединений (ранее такие укороченные расстояния Se—Se между соседними стопками были найдены для соединений ТМТСФ·ТЦХМ [115] и $(\text{TCT})_2\text{Cl}$ [31]).

В табл. 5 приведены расстояния Se—Se в стопке и между стопками для ряда солей $(\text{TMTCSF})_2\text{X}$. Все эти расстояния существенно меньше суммы двух ван-дер-ваальсовых радиусов атома Se. Для некоторых соединений (с PF_6^- и AsF_6^-) внутри стопок ТМТСФ наблюдается слабая димеризация ($d_2 - d_1 = 0,03$ Å), но в основном стопки ТМТСФ практически не димеризованы. С понижением температуры происходит уменьшение всех расстояний, однако расстояния Se—Se между стопками уменьшаются гораздо сильнее, чем расстояния Se—Se внутри стопок (см. табл. 5), т. е. с понижением температуры степень двумерности солей $(\text{TMTCSF})_2\text{X}$ увеличивается [116].

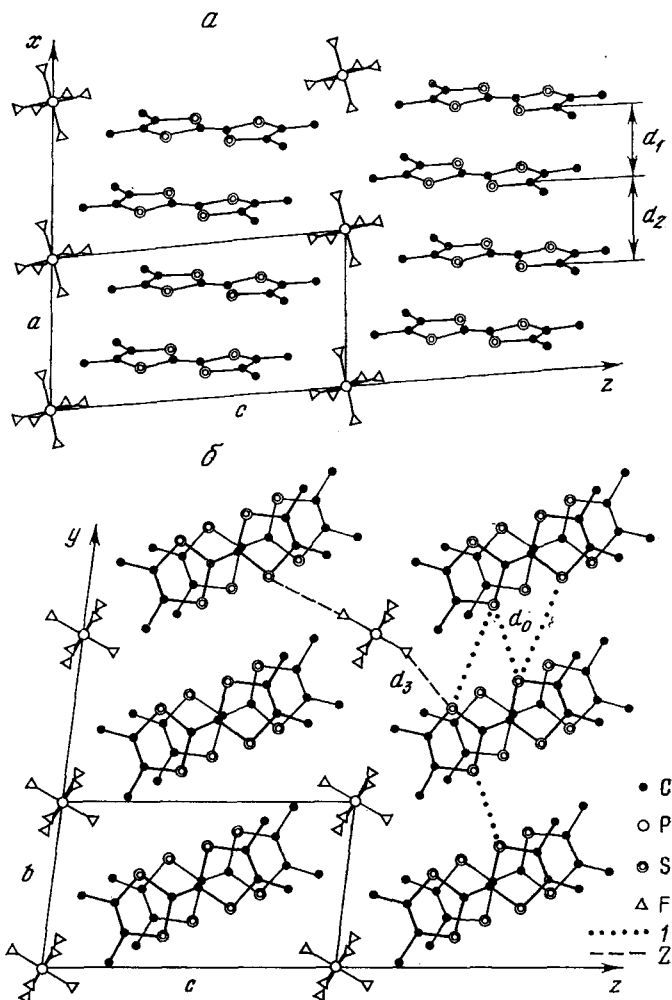


Рис. 5. Структура $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$: a — вид сбоку на стопки молекул ТМТТФ; между стопками ТМТТФ расположены анионы PF_6^- ; b — вид сверху на слои молекул ТМТТФ и анионов PF_6^- ; 1 — расстояния S—S между стопками молекул ТМТТФ в слое, 2 — расстояния S—F [135]

Однозарядные анионы располагаются в каналах между слоями молекул ТМТСФ; их расположение хорошо видно на рис. 4б. Центросимметричные анионы PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , TaF_6^- , NbF_6^- могут занимать только одно положение в решетке [4, 113, 117]. Не обладающие центральной симметрией тетраэдрические анионы ClO_4^- , BF_4^- , ReO_4^- , BrO_4^- , SO_3F^- и т. д. могут занимать в решетке статистически два неэквивалентных положения; эти положения могут изменяться с изменением температуры. Предполагают [117], что при низких температурах ионы ClO_4^- будут занимать только одно положение, однако рентгеновские исследования при 125 К [116] показывают, что по крайней мере до этой температуры не происходит упорядочения расположения ионов ClO_4^- . В настоящее время установлено, что именно различия в строении анионов и изменения, происходящие в их упаковке при изменении температуры, определяют все многообразие свойств солей $(\text{TMTSФ})_2\text{X}$ [4].

Все соединения ряда $(\text{TMTSФ})_2\text{X}$ имеют не очень высокие значения электрической проводимости при комнатной температуре $\sigma \sim 400 \pm \pm 100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (табл. 4), однако при понижении температуры их проводимость очень быстро растет, достигая для большинства солей перед переходом T_n величины $10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [107, 119].

ТАБЛИЦА 5

Расстояние между стопками (d_0) молекул ТМТСФ и внутри стопок (d_1, d_2) в солях $(\text{ТМТСФ})_2\text{X}$

Анионы	ClO_4^-		PF_6^-		AsF_6^-		ReO_4^-		FSO_3^-		H_3F_3^-		BrO_4^-		SbF_6^-	TaF_6^-
T, K	298 [146]	125 [116]	298 [113]	125 [116]	298 [132]	125 [116]	298 [123]	125 [123]	298 [125]	123 [125]	298 [127]	125 [127]	298 [124]	125 [124]	298 [117]	298 [117]
$d_0, \text{\AA}$	3,77	3,655	3,88	3,741	3,90	3,789	3,827	3,70	3,866	3,829	3,816	3,735	3,875	—	—	—
$d_1, \text{\AA}$	3,63	3,58	3,66	3,54	3,65	3,57	3,64	3,57	3,62	3,58	3,60	3,54	3,64	3,59	3,65	3,64
$d_2, \text{\AA}$	3,62	3,57	3,63	3,59	3,62	3,57	—	—	3,63	3,57	3,60	3,53	—	—	—	—
$d_3, \text{\AA}$	3,324	3,39	3,233	3,419	—	3,083	3,163	3,01	—	—	3,28	3,16	—	—	—	—
$v_0, \text{\AA}$	694,3	673,7	714,3	681,3	719,9	698,3	710,5	—	695,3	677,7	671,2	650,0	707,2	689,8	737,0	735,6

Обозначения: d_0 — наименьшие расстояния Se—O (в соединениях с анионами ClO_4^- и BrO_4^-) или Se—F (для фторсодержащих анионов); v_0 — объем элементарной ячейки; d_1 — наименьшие расстояния Se—Se между стопками ТМТСФ в слое; d_1, d_2 — межплоскостные расстояния между молекулами ТМТСФ внутри одной стопки.

Соли с октаэдрическими анионами (PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , TaF_6^- , NbF_6^-) претерпевают при обычном давлении переход металл — диэлектрик при 12—17 К [107, 117] (см. табл. 4). При наложении давления переход металл — диэлектрик в соединениях с гексафторфосфатными анионами полностью подавляется и все эти соединения становятся сверхпроводниками при 0,9—1,3 К (табл. 4) [117]. На примере соединения $(\text{TMTCF})_2\text{PF}_6^-$ впервые показано, что переход металл — диэлектрик носит магнитный характер [120—122] и связан с антиферромагнитным упорядочением спинов при понижении температуры и образованием волны спиновой плотности. Для этих соединений не наблюдается обычного для ранее исследованных органических металлов пайерлсовского перехода, связанного со структурным изменением в проводящей стопке органических молекул (пайерлсовский переход приводит к удвоению периода решетки вдоль проводящей оси кристалла, что, в свою очередь, вызывает периодическое повышение плотности заряда вдоль этой оси, т. е. возникает волна зарядовой плотности [78]).

Для солей $(\text{TMTCF})_2\text{X}$, содержащих анионы пониженной симметрии (ClO_4^- , BF_4^- , ReO_4^- , NO_3^- , FSO_3^-), характерно другое поведение. Соли $(\text{TMTCF})_2\text{ReO}_4$ [123], $(\text{TMTCF})_2\text{FSO}_3$ [124—126], $(\text{TMTCF})_2\text{BF}_4$ [105, 107] при обычном давлении претерпевают резкий фазовый переход металл — диэлектрик при достаточно высоких температурах, а именно при 180 К [123], 86 К [125], 40 К [107] соответственно (табл. 4).

Переход металл — диэлектрик в соли с анионом ReO_4^- связывают с упорядочением расположения анионов ReO_4^- . При давлении 9,5 кбар переход подавляется и соединение претерпевает сверхпроводящий переход при 1,3 К [123]. Предполагают, что переход металл — диэлектрик в системах с тетраэдрическими анионами, подобными ReO_4^- , поведение таких систем под давлением и влияние положения аниона связаны с особым видом пайерлсовского механизма, который основан на взаимодействии электрона проводимости с анионом ReO_4^- [123].

Соль $(\text{TMTCF})_2\text{FSO}_3$ [125] отличается от всех других солей этой серии тем, что анион FSO_3^- обладает постоянным дипольным моментом. Проводимость монокристаллов $(\text{TMTCF})_2\text{FSO}_3$ [125] при 300 К равна $\sigma = 1600 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что выше обычных величин проводимости серии солей $(\text{TMTCF})_2\text{X}$ примерно в 4 раза. При понижении температуры до 86 К наблюдается резкий переход металл — диэлектрик, который можно наблюдать и при измерениях магнитной восприимчивости. Авторы [125] полагают, что механизм, ответственный за переход металл — диэлектрик в этой соли, связан с возникновением волны зарядовой плотности, а не волны спиновой плотности. Физические свойства этой соли приписывают влиянию постоянного дипольного момента аниона $(\text{FSO}_3)^-$ [125].

Для соединения $(\text{TMTCF})_2\text{NO}_3$ характерно качественно другое поведение [105, 107]. В этой соли при понижении температуры происходит упорядочение аниона с удвоением периода элементарной ячейки вдоль проводящей оси кристалла. Переход порядок — беспорядок в расположении анионов вызывает вторичные эффекты в электронной системе TMTCF . При давлении переход металл — диэлектрик подавляется, но соединение не переходит в сверхпроводящее состояние. Это связано, по-видимому, с тем, что анион NO_3^- относительно слабый акцептор по сравнению с другими изученными анионами [107]. Недавно получено еще одно соединение ряда $(\text{TMTCF})_2\text{X}$ с анионом H_2F_3^- [127]. Анион H_2F_3^- разупорядочен и может занимать два возможных положения вокруг центра симметрии, каждое с вероятностью 50%. Эта соль изоструктурна другим солям $(\text{TMTCF})_2\text{X}$. Хотя кристалл $(\text{TMTCF})_2\text{H}_2\text{F}_3^-$ имеет самый маленький объем ячейки, расстояния Se—Se в нем не самые короткие (см. табл. 5). Проводимость этого соединения при комнатной температуре равна $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при понижении температуры в нем происходит переход металл — диэлектрик (при 64 К) [127].

Соль $(\text{TMTCF})_2\text{ClO}_4$ [105, 107, 118] является единственным соединением, которое при понижении температуры не испытывает перехода

металл — диэлектрик, а при 1,4 К и при обычном давлении переходит в сверхпроводящее состояние. Основное отличие $(\text{TMTcF})_2\text{ClO}_4$ от всех других солей этой серии, как считают авторы работы [106], заключается в том, что ион ClO_4^- имеет меньший эффективный анионный радиус. В результате этого в $(\text{TMTcF})_2\text{ClO}_4$ межплоскостные расстояния в катионных стопках (см. табл. 5) меньше, чем в других солях TMTcF_2X при нормальных условиях, и близки к тому значению, какое возникает, например в $(\text{TMTcF})_2\text{PF}_6$ под давлением 12 кбар.

Исследование сопротивления [128] и электронной теплоемкости [129] этой соли в зависимости от скорости охлаждения образцов показало различие в их поведении при быстром и медленном охлаждении. Такое различие связано с тем, что при быстром охлаждении сохраняется высокотемпературный беспорядок анионов ClO_4^- и при этом длина междоузельной связи уменьшается [128, 129].

Исследуются соли $(\text{TMTcF})_2\text{X}$ с другими анионами, отличающиеся от описанных выше размерами (IO_4^- [110], TcO_4^- [131]) и симметрией (TeF_5^- [107], CF_3SO_3^- [126]).

Основным отличием $(\text{TMTcF})_2\text{X}$ от всех других соединений является наличие в них слоев из молекул TMTcF и укороченных расстояний Se—Se между стопками отдельных молекул TMTcF , т. е. наличие определенной двумерности. Поскольку межплоскостные расстояния внутри стопок d_1 и d_2 (табл. 5) равны $\sim 3,6$ Å (что больше суммы двух ван-дер-ваальсовых радиусов атома углерода, равной 3,4 Å [114]), можно заключить, что электрическая проводимость осуществляется по коротким Se—Se -контактам [132]. В соединениях $(\text{TMTcF})_2\text{X}$, где $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^- и AsF_6^- атомы Se находятся в стопке на расстояниях 3,992; 4,005 и 3,992 соответственно, в то время как между стопками эти расстояния составляют 3,866; 3,924; 3,988 Å (табл. 5); таким образом, расстояния между стопками на 0,05 Å (для AsF_6^-), 0,08 Å (для PF_6^-) и 0,126 Å (для ClO_4^-) меньше, чем внутри стопки. Авторы [116] показали, что структурные изменения, происходящие в солях $(\text{TMTcF})_2\text{X}$ при понижении температуры, сильно анизотропны: среднее расстояние между стопками укорачивается сильнее [116] (табл. 5), (в среднем от 1,6 до 2,1 раза для различных анионов), чем расстояния внутри стопки.

4. Органические металлы на основе тетраметилтетратиофульвалена

Обнаружение металлического поведения вплоть до низких температур и перехода в сверхпроводящее состояние для солей $(\text{TMTcF})_2\text{X}$ побудило исследователей вернуться к полученным ранее S-аналогам [133, 134], а именно к солям тетраметилтетратиофульвалена (TMTTF) с различными неорганическими анионами. Как элементы, S и Se проявляют изостехиометричность и изоструктурность, структуры полученных ранее солей $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$, $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ [135] одинаковы с солями $(\text{TMTcF})_2\text{X}$; поэтому можно было ожидать, что изучение свойств солей обоих рядов $(\text{TMTcF})_2\text{X}$ и $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ с одинаковыми анионами поможет понять причины сходства и различий, наблюдаемых в физических свойствах, и найти реальные экспериментальные параметры, коррелирующие с наличием у соединений сверхпроводимости. Исследование S-производных имеет то преимущество перед солями TMTcF , что синтез исходного соединения TMTTF [42] существенно проще и не связан с применением труднодоступных и вредных селенистого водорода или селенистого углерода. Получают соли TMTTF или химическим путем [133, 134] или электрохимически [136], аналогично получению солей TMTcF [106]; оба эти пути дают возможность получить соли состава $(\text{TMTTF})_2\text{X}$.

Окисление TMTTF галогенами I_2 , Br_2 , Cl_2 в растворе ацетонитрила, так же как и для незамещенного TF , приводит к получению большого числа соединений различного состава, проводимость которых из-

меняется в широком диапазоне значений в зависимости от степени переноса заряда [133, 134]:

Соединение	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Соединение	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
$(\text{ТМТТФ})_2\text{I}$	100	$(\text{ТМТТФ})_2\text{Br}$	200
$(\text{ТМТТФ})(\text{I}_3)_{0,45}$	50	$(\text{ТМТТФ})\text{Br}_{0,8}$	100
$(\text{ТМТТФ})\text{I}_3$	10^{-6}	$(\text{ТМТТФ})(\text{Br}_3)_2$	—
		$(\text{ТМТТФ})_2\text{Cl}$	10

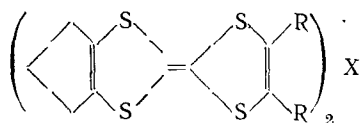
Прямым окислением ТМТТФ хлором не удастся получить индивидуальные хлориды ТМТТФ; однако, применяя в качестве окислителя SOCl_2 , можно выделить хлорид $(\text{ТМТТФ})_2\text{Cl}$ [137] в виде длинных тонких игл (наряду с другими продуктами реакции).

При окислении ТМТТФ солями двухвалентной меди CuX_2 ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{NO}_3$), так же как в случае ТТФ и ТМТСФ [82], в зависимости от условия проведения реакции (соотношение реагентов, концентрация, температура) можно получить три типа соединений: $(\text{ТМТТФ})_2 \cdot \text{X}$, $(\text{ТМТТФ})\text{X}$ и $(\text{ТМТТФ})\text{X}_2$ [82]. При этом анион в CuX_2 должен обладать способностью менее прочно координироваться с Cu(I) чем CH_3CN , и вытесняться ацетонитрилом из координационной сферы Cu(I) [81, 82]. В противном случае образуются соли ТМТТФ с комплексным медьсодержащим анионом [138].

При окислении ТМТТФ неорганическими солями HgCl_2 [139], CuCl_2 [138], MoCl_5 [140] анион образуется как и в случае ТТФ и ДБТТФ [96, 97], в процессе реакции в растворе; при этом кристаллизуются как продукты с неполным переносом заряда вида $(\text{ТМТТФ})_{1,25}\text{Hg}_2\text{Cl}_5^-$ с $\sigma = 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\text{ТМТТФ}_2\text{CuCl}_2$ с $\sigma = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, так и соединения состава $(\text{ТМТТФ})\text{HgCl}_3$ и $(\text{ТМТТФ})\text{CuCl}_3$ с $\sigma = 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, где заряд перенесен полностью [138, 139].

Следует отметить, что комплексы ТМТТФ с неполным переносом заряда являются как бы промежуточными соединениями в реакции окисления ТМТТФ неорганическими солями, а выделение их зависит от концентрации и соотношения исходных компонентов. Так, при взаимодействии ТМТТФ с 2,5-кратным избытком HgCl_2 (при концентрации $[\text{ТМТТФ}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) образуется ион-радикальная соль $(\text{ТМТТФ})_{1,3}\text{Hg}_2\text{Cl}_5$; при меньшем соотношении выпадает непрореагировавший оранжевый исходный ТМТТФ. Перекристаллизация $(\text{ТМТТФ})_{1,3}\text{Hg}_2\text{Cl}_5$ из ацетонитрила приводит к дальнейшему окислению ТМТТФ, и образуется ион-радикальная соль $(\text{ТМТТФ})(\text{HgCl}_3)$ и каломель. Взаимодействие ТМТТФ с HgCl_2 в разбавленных растворах ацетонитрила ($[\text{ТМТТФ}] = 3 \cdot 10^{-1}$ моль/л) при тех же соотношениях реагента не дает продукта неполного окисления ТМТТФ, а приводит к образованию сразу катион-радикальной соли ТМТТФ HgCl_3 , которая затем кристаллизуется в различных модификациях [139]. При окислении ТМТТФ под действием CuCl_2 выделяется промежуточное соединение с неполным переносом заряда состава $(\text{ТМТТФ})_2\text{CuCl}_2$, а затем (возможно, при каталитическом окислении аниона CuCl_2^- кислородом воздуха) образуется анион CuCl_3^- и соответствующая катион-радикальная соль с полным переносом заряда $(\text{ТМТТФ})\text{CuCl}_3$ в двух модификациях [138].

Предварительные работы по изучению солей диметилзамещенных ТТФ показывают, что диметилтетратифульвален образует соли с неорганическими анионами преимущественно составов 2:1 или 1:1 [110, 147]. Проводимость последних составляет $50\text{--}300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, и при $\sim 200 \text{ K}$ наблюдается переход металл — диэлектрик. Несимметричные производные ТТФ также дают соли состава



где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$, а X — различные фторсодержащие анионы, ClO_4^- [148, 149].

ТАБЛИЦА

Расстояния между стопками ТМТТФ (d_0) и внутри стопок ТМТТФ (d_1 , d_2) для солей (ТМТТФ) $_2$ X [141]

Анионы	Br ⁻	I ⁻	PF ₆ ⁻	ClO ₄ ⁻	BF ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	SCN ⁻
d_0 , Å	3,73	3,80	3,99	3,99	3,88	3,79	4,01
d_1 , Å	3,53	3,54	3,62	3,59	3,56	3,56	3,56
d_2 , Å	3,50	3,50	3,52	3,52	3,54	3,50	3,49
d_1-d_2 , Å	0,03	0,04	0,10	0,07	0,02	0,06	0,07

ТАБЛИЦА

Характеристики солей тетраметилтетратиофульвалена (ТМТТФ) $_2$ X с различными неорганическими анионами [136, 141]

Анионы	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	PF ₆ ⁻	ClO ₄ ⁻	BF ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	SCN ⁻
σ^* , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	10**	240	100	40	40	50	95	40
T_{\max} , К	—	100	215	230	228	210	210	250
$\sigma_{\max}/\sigma_{300\text{К}}$	—	3,8	1,23	1,1	1,10	1,23	1,3	1,06
$T_{\text{п}}$, К	—	19	—	15	75; 10	41	160	—
$T_{\text{п}}$, К/р, кбар	—	24/25	10/30	30/30	—	—	—	—

Обозначения: T_{\max} — температура, при которой наблюдается максимальная проводимость образца; $\sigma_{\max}/\sigma_{300\text{К}}$ — проводимость в максимальной точке по сравнению с комнатной проводимостью; $T_{\text{п}}$ — температура перехода металл — диэлектрик; $T_{\text{п}}/p$ — температура фазового перехода в образце при давлении p

* При 300 К.

** По данным работы [137].

С точки зрения изучения физических свойств, наиболее интересны соли ТМТТФ состава (ТМТТФ) $_2$ X, как и в случае (ТМТСФ) $_2$ X. Соли (ТМТТФ) $_2$ X изоструктурны соединениям (ТМТСФ) $_2$ X [141]. Степень переноса заряда в этих солях, как и для (ТМТСФ) $_2$ X, определяется валентным состоянием аниона X⁻, и для однозарядных анионов типа BF₄⁻, NO₃⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻ и т. д. степень переноса заряда с каждой молекулы ТМТТФ и ТМТСФ будет равна 0,5; таким образом, зона проводимости для (ТМТТФ) $_2$ X и (ТМТСФ) $_2$ X заполнена на три четверти.

Однако при обычном давлении поведение солей (ТМТТФ) $_2$ X отличается от поведения их Se-аналогов [141]. Структурно соли (ТМТТФ) $_2$ X построены так же, как и соли (ТМТСФ) $_2$ X. Основные детали структуры видны на рис. 5, где представлена структура соли (ТМТТФ) $_2$ PF₆ [135]. Видно, что здесь имеется такое же зигзагообразное расположение молекул ТМТТФ в стопке со сдвигом на 1/4 длины молекулы вдоль проводящей оси кристалла (рис. 5а), стопки формируются в отдельные слои (рис. 5б), а анионы PF₆⁻ расположены между слоями молекул ТМТТФ. Однако S- и Se-соединения существенно отличаются друг от друга расстояниями между отдельными стопками молекул в слое.

В солях (ТМТТФ) $_2$ X взаимодействие между соседними стопками в слое может эффективно осуществляться через близко расположенные соседние атомы серы. Каждая молекула ТМТТФ имеет два атома серы, находящихся наиболее близко к атомам S соседней молекулы. В табл. 6 приведены расстояния внутри стопки молекул ТМТТФ (d_1 и d_2) и расстояния S—S между соседними стопками. Видно, что эти расстояния существенно отличаются для солей с разными анионами. Расстояния S—S внутри стопки не одинаковы, а немного отличаются, т. е. упаковка молекул ТМТТФ в кристалле носит несколько димерный характер [136].

Все межплоскостные расстояния внутри стопки меньше ван-дер-ваальсова радиуса атома S, равного 3,6 Å. Расстояния же S—S между стопками для всех солей (ТМТТФ) $_2$ X (табл. 6), больше, чем 3,6 Å. Таким образом, эти соединения более одномерны, чем их Se-аналоги. Этим и обусловлены различия в физических свойствах солей (ТМТСФ) $_2$ X и (ТМТТФ) $_2$ X. Соль (ТМТТФ) $_2$ Br, которая имеет наименьшие расстояния S—S и наименее димеризована, характеризуется самыми большими значениями проводимости в ряду соединений (ТМТТФ) $_2$ X (табл. 7).

Соли $(\text{ТМТТФ})_2\text{X}$ имеют существенно меньшие значения проводимости при комнатной температуре ($\sigma=40\text{--}300\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) (табл. 7) по сравнению с проводимостью солей $(\text{ТМТСФ})_2\text{X}$. При понижении температуры проводимость солей $(\text{ТМТТФ})_2\text{X}$ сначала незначительно возрастает (табл. 7) до температуры 210—250 К, затем начинается падение проводимости. Только для $(\text{ТМТТФ})_2\text{Br}$ наблюдается значительное увеличение проводимости (в 3,8 раза), и падение ее начинается при 100 К.

Для солей $(\text{ТМТТФ})_2\text{X}$ характерно различное поведение в зависимости от строения аниона, так же как и для солей $(\text{ТМТСФ})_2\text{X}$.

Соль с нецентросимметричным анионом SCN^- имеет резкий переход металл — диэлектрик при 160 К [141]. Для $(\text{ТМТТФ})_2\text{ClO}_4$ наблюдается некоторое изменение проводимости при 75 К; этот переход хорошо проявляется при определении магнитной восприимчивости и теплоемкости. В случае солей $(\text{ТМТТФ})_2\text{BF}_4$ и $(\text{ТМТТФ})_2\text{NO}_3$ на кривых проводимости нет четких переходов, однако при измерении магнитной восприимчивости и теплоемкости соли $(\text{ТМТТФ})_2\text{BF}_4$, переход четко проявляется при 40 К [141].

Показано [142], что фазовые переходы, наблюдаемые для солей $(\text{ТМТТФ})_2\text{X}$ с тетраэдрическими анионами, представляют собой не переходы пайерлсовского типа, а скорее связаны с упорядочением подрешетки аниона, что проявляется при изучении различных физических свойств этих солей.

В случае солей с центросимметричными анионами только для $(\text{ТМТТФ})_2\text{Br}$ четко наблюдается фазовый переход при 19 К, а определенный по измерениям магнитной восприимчивости переход для $(\text{ТМТТФ})_2\text{PF}_6$ лежит при 15 К.

Авторы [141] нашли корреляцию проводимости солей $(\text{ТМТТФ})_2\text{X}$ с расстояниями S—S для солей с разными анионами: $\text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{BF}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{SCN}^-$ (табл. 6, 7).

Физические свойства солей $(\text{ТМТТФ})_2\text{X}$ резко меняются при наложении давления. Для солей $(\text{ТМТТФ})_2\text{PF}_6$ и $(\text{ТМТТФ})_2\text{ClO}_4$ при давлении до 30 кбар значение проводимости резко возрастает до величин $10^5\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а переход металл — диэлектрик наблюдается при очень низких температурах 10 и 30 К соответственно (табл. 7). В $(\text{ТМТТФ})_2\cdot\text{Br}$ под давлением металлическое состояние стабилизируется вплоть до самых низких температур, а проводимость достигает значения $10^6\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ перед переходом металл — диэлектрик. Влияние давления на свойства $(\text{ТМТТФ})_2\text{Br}$ чрезвычайно сложно. При 22 кбар металлическое состояние стабилизируется до 10 К, а затем наступает переход в диэлектрическое состояние. Тот же самый образец под давлением 25 кбар не обнаруживает перехода в диэлектрическое состояние, а, возможно, переходит в сверхпроводящее состояние [136, 141, 142]. Однако все эти эффекты очень сильно меняются при переходе от образца к образцу; некоторые из кристаллов при понижении температуры и атмосферном давлении показывают увеличение проводимости в 400 раз. Эти особенности поведения соли $(\text{ТМТТФ})_2\text{Br}$ детально исследуются [142].

Поведение солей $(\text{ТМТТФ})_2\text{X}$ при наложении давления можно объяснить их существенно большей одномерностью [141, 142] по сравнению с солями $(\text{ТМТСФ})_2\text{X}$; поэтому соли $(\text{ТМТТФ})_2\text{X}$ только под давлением проявляют свойства, присущие солям $(\text{ТМТСФ})_2\text{X}$ при атмосферном давлении.

5. Органические металлы на основе бис(этилендитиоло)тетратиофульвалена

Недавно опубликовано сообщение о получении нового класса органических сверхпроводников на основе бис(этилендитиоло)тетратиофульвалена (БЭДТ-ТТФ) [33].

Ранее сообщалось [47], что ион-радикальная соль БЭДТ-ТТФ·ТЦХМ имеет очень большую величину проводимости — для прессованного образца получено значение $\sigma=40\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Первая соль этого

донора с неорганическим анионом получена [143] электрохимическим окислением БЭДТ-ТТФ в хлористом метиле и имеет состав $(\text{БЭДТ-ТТФ})_2\text{ClO}_4 \cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Проводимость этой соли при комнатной температуре составляет $25\text{--}30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; с понижением температуры σ растет, достигая величины $1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 16 К, далее проводимость слегка уменьшается, но остается высокой при гелиевых температурах: $\sigma = 650 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1,4 К [143]. Анизотропия проводимости образца составляет $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 0,9$ при комнатной температуре и несколько уменьшается (до 0,4) при 3 К. Это дало авторам [143] основание утверждать, что соединение двумерно, что подтверждается структурными исследованиями [144]. Расстояние между молекулами БЭДТ-ТТФ внутри стопки достаточно большое, однако расстояния S—S между соседними стопками чрезвычайно малы и составляют 3,3—3,45 Å (по сравнению с вандер-ваальсовым радиусом атома серы 3,6 Å), что и обуславливает высокую двумерность этого соединения. Сверхпроводящего перехода для этого соединения пока не обнаружено, но проводимость остается металлической вплоть до 1,4 К. Это первое наблюдение, когда донорное S-содержащее соединение проявляет металлические свойства до столь низкой температуры [143].

Электрохимическим окислением БЭДТ-ТТФ в тетрагидрофуране (ТГФ) получены соли БЭДТ-ТТФ с различными неорганическими анионами [33]; наиболее интересные свойства проявляют соли (БЭДТ-ТТФ) с анионом ReO_4^- . В процессе электрохимического окисления получены соединения нескольких составов, тонкие иглы $(\text{БЭДТ-ТТФ})(\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{ТГФ}$ и две соли в форме пластинок $(\text{БЭДТ-ТТФ})_4(\text{ReO}_4)_2$ и $(\text{БЭДТ-ТТФ})_6(\text{ReO}_4)_4$, в состав которых не входит растворитель. Все полученные соли отличаются по своим электропроводящим свойствам. Среди этих соединений соль $(\text{БЭДТ-ТТФ})_4(\text{ReO}_4)_2$ является сверхпроводником, со сверхпроводящим переходом при температуре 2 К при давлении 4 кбар. Интересно, что структура этой соли очень похожа на структуры солей $(\text{ТМТТФ})_2\text{X}$ и $(\text{ТМТСФ})_2\text{X}$. Молекулы БЭДТ-ТТФ также расположены в стопке зигзагообразно вдоль проводящей оси и образуют слои из молекул БЭДТ-ТТФ, между которыми располагаются анионы ReO_4^- . Вдоль стопки связь S—S существенно длиннее, чем связь S—S между отдельными стопками в слое. Однако имеются отличия: 1) метиленовые группы CH_2 выходят из плоскости основной молекулы, 2) анион ReO_4^- упорядочен при комнатной температуре, в отличие от солей $(\text{ТМТСФ})_2\text{ReO}_4$ или $(\text{ТМТТФ})_2\text{ReO}_4$. Проводимость $(\text{БЭДТ-ТТФ})_4 \cdot (\text{ReO}_4)_2$ при комнатной температуре при обычном давлении составляет $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при понижении температуры наступает переход металл — диэлектрик.

Таким образом, найден еще один класс органических сверхпроводников на основе S-содержащего донора [33]. Полученный теми же авторами [145] Se-аналог *бис*(этилендиселено)тетраселенофульвален БЭДТ-ТСФ, по предварительным данным, в результате электрохимической реакции в присутствии анионов ReO_4^- и ClO_4^- дает соли состава 1:1 с проводимостью образцов монокристаллов $10^{-1} \div 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Авторы [145] отмечают очень малую растворимость БЭДС-ТСФ, и связанные с этим трудности электрокристаллизации.

* *
*

Изложенный материал показывает, что в рассмотренных соединениях на основе производных тетратиофульвалена можно получить соли с широким диапазоном свойств — от диэлектрика до сверхпроводника. Однако металлическое состояние, характерное для этих солей в некотором диапазоне температур, чаще всего оказывается неустойчивым и осуществляется переход металл — диэлектрик. Поэтому основная задача — получение органического сверхпроводника или органического металла, устойчивого вплоть до самых низких температур, ещё далека от разрешения.

Как показывает теория, стабилизировать металлическое состояние в одномерной системе невозможно. Необходимы квазиодномерные системы с некоторой степенью двумерности или трехмерности. Металлическое состояние в этих системах может быть неустойчивым по отношению к сверхпроводящему переходу, и соединение при соответствующих условиях может стать сверхпроводником.

Как показано выше, степень трехмерности в квазиодномерных органических металлах можно повысить наложением давления. Это, в свою очередь, может привести к частичному или полному подавлению низкотемпературного перехода в диэлектрическое состояние.

Однако наибольшие возможности в этом отношении имеет синтетическая химия. Введение четырех (и даже двух) метильных групп в молекулу ТТФ дает возможность получить качественно новые соединения состава $(\text{ТМТТФ})_2\text{X}$, отличающиеся по структуре от нестехиометрических соединений $(\text{ТТФ})\text{X}_n$, для которых состав 2:1 получить не удается.

Простая замена атома S на атом Se в молекуле ТМТТФ, не меняя структуры соединения в целом, позволяет увеличивать в квазиодномерном металле взаимодействие между стопками, т. е. увеличивать степень двумерности или трехмерности соединения. Это, по-видимому, является причиной появления сверхпроводимости при наложении давления в солях $(\text{ТМТСФ})_2\text{X}$, где $\text{X}=\text{PF}_6^-$, AsF_6^- , TaF_6^- , SbF_6^- , ReO_4^- и FSO_3^- , а соединение $(\text{ТМТСФ})_2\text{ClO}_4$ испытывает сверхпроводящий переход при 1,4 К уже при атмосферном давлении.

В свою очередь, увеличение числа атомов серы в структуре катиона позволило получить первый сверхпроводник на основе S-содержащего донора $(\text{БЭДТ-ТТФ})_4(\text{ReO}_4)_2$.

Подбором соответствующего аниона также можно широко варьировать физические свойства в одном ряду соединений. В соответствии с найденной в [131] корреляцией между параметрами элементарной ячейки и сверхпроводящими свойствами солей $(\text{ТМТСФ})_2\text{X}$ предполагают, что соли ТМТСФ с анионом POF_2^- или со смешанными анионами ClO_4^- — BF_4^- и др. могут быть наиболее близки по свойствам к сверхпроводящей соли $(\text{ТМТСФ})_2\text{ClO}_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shchegolev I. F. Phys. Status Solidi (a), 1972, v. 12, p. 9.
2. Harito H. J., Hieger A. F. Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 232.
3. Khidekel' M. L., Zhilyaeva E. I. Synth. Met., 1981, v. 4, p. 1.
4. Jerome D., Schulz H. S. Advances in Phys., 1982, v. 31, p. 299.
5. Williams J. M., Petersen J. L., Gerdes H. M., Petersen S. W. Phys. Rev. Letters, 1974, v. 33, p. 1079.
6. Reis A. H., Peterson S. W., Lin S. C. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7839.
7. Stuckes J. D., Schultz A. J., Williams J. M. Ann. Rev. Mater. Sci., 1977, v. 7, p. 301.
8. Underhill A. E., Ahmad M. M. Chem. Commun., 1981, p. 67.
9. Kobayashi A., Sasaki Y., Kobayashi H., Underhill A. E., Ahmad M. M. Ibid., 1982, p. 390.
10. Underhill A. E., Ahmad M. M. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 81, p. 223.
11. Schramm C. J., Seeringe R. P., Stojaković D. R., Hoffman B. M., Ibers J. A., Marks T. J. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 6702.
12. Martinsen J., Greene R. L., Palmer S. M., Hoffman B. M. Ibid., 1983, v. 105, p. 676.
13. Martinsen J., Pace L. J., Phillips E., Hoffman B. M., Ibers J. A. Ibid., 1982, v. 104, p. 83.
14. Phillips T. E., Seeringe R. P. S., Hoffman B. M., Ibers J. A. Ibid., 1980, v. 102, p. 3435.
15. Wegner G. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1981, v. 20, p. 361.
16. Simiounescu C. J., Perces V. Progr. Polym. Sci., 1982, v. 8, p. 133.
17. Chiang C. K., Hieger A. J., McDiarmid A. G. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1979, v. 83, p. 407.
18. Miller J. S., Epstein A. J. Progr. Inorg. Chem., 1976, v. 20, p. 1.
19. Cahen J. S., Ibers J. A., Shannon R. D. Inorg. Chem., 1982, v. 11, p. 2311.
20. Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R., Mahler W., Benson R. E., Mochel W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3374.
21. Sandman D. J., Garito A. F. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 1165.

22. Шибеева Р. П. Итоги науки и техники. Сер. кристаллохимия. М.: Изд. ВИНТИ, 1981, т. 15, с. 189.
23. Ferraris J. P., Cowan D. O., Walatka V. V., Perlstein G. H. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 948.
24. Perlstein J. H. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1977, v. 16, p. 519.
25. Стародуб В. А., Кривошей И. В. Успехи химии, 1982, т. 5, с. 764.
26. Kaminskii V. F., Khidekel' M. L., Lyubovskii R. B., Shchegolev I. F., Shibaeva R. P., Yagubskii E. B., Zvarykina A. V., Zvereva G. I. Phys. Status Solidi (a), 1977, v. 44, p. 77.
27. Золотухин С. П., Каминский В. Ф., Котов А. И., Любовский Р. Б., Хидекель М. Л., Шибеева Р. П., Щегелев И. Ф., Ягубский Э. Б. Письма в ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 480.
28. Кононович П. А., Каминский В. Ф., Лаухин В. Н., Костюченко Е. Э., Гинодман В. Б., Жерихина Л. Н., Шибеева Р. П., Щегелев И. Ф., Ягубский Э. Б. Там же, 1982, т. 36, с. 75.
29. Ягубский Э. Б., Куш Н. Д., Зварыкина А. В., Нейланд О. Я., Медне Р. С., Балдус К. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 653.
30. Shchegolev I. F., Yagubskii E. B. In: Extended Linear Chain Compounds/Ed. by J. S. Miller. New York: Plenum Press, 1982, p. 325.
31. Shibaeva R. P. Ibid., p. 435.
32. Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K. J. Phys. Lett. (Paris), 1980, v. 41, p. L 95.
33. Parkin S. S. P., Engler E. M., Schumaker R. R., Lagier R., Lee V. Y., Scott J. C., Greene R. L. Phys. Rev. Letters, 1983, v. 50, p. 270.
34. Bryce M. R. Chem. Commun., 1983, p. 4.
35. Cowan D. O., Kini A., Chiang L.-Y., Lerstrup K., Talham D. R., Poehler T. O., Bloch A. N. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982, v. 86, p. 1.
36. Coleman L. B. Dissertation in Physics. Philadelphia (Pensylvania), 1975.
37. Johansen J., Bechgaard K., Mortensen K., Jacobsen C. Chem. Commun., 1983, p. 295.
38. Lerstrup K., Talham D., Bloch A., Poehler T., Cowan D. Ibid., 1982, p. 336.
39. Torrance J. B. Acc. Chem. Res., 1979, v. 19, p. 79.
40. Saito G., Ferraris J. P. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 2141.
41. Ukrainskii J. I., Klymenko V. E., Ovchinnikov A. A. J. Phys. Chem. Solids, 1978, v. 39, p. 359.
42. Narite M., Pittman C. U. Synthesis, 1976, № 8, p. 489.
43. Wudl F., Nalewajek D. Chem. Commun., 1980, p. 866.
44. Chiang L. Y., Poehler T. O., Bloch A. N., Cowan D. O. Ibid., 1980, p. 867.
45. Wudl F., Aharon-Shalom E. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1154.
46. Lerstrup K., Lee M., Wigguel F. M., Kistenmacher I. J., Cowan D. O. Chem. Commun., 1983, p. 294.
47. Mizuno M., Garito A. F., Cava M. P. Ibid., 1978, p. 18.
48. Lee V. Y., Engler E. M., Schumaker R. R., Parkin S. S. P. Ibid., 1983, p. 236.
49. Gorgues A., Batail P., Leque A. Chem. Commun., 1983, p. 405.
50. Fanghänel E. J. prakt. Chem., 1975, B. 317, S. 123.
51. Sandman D. J., Epstein A. J., Holmes T. J., Fisher A. P. Chem. Commun., 1977, p. 177.
52. Strzelecka H., Schaenfelder W., Rivori J. Mol. Cryst. 1979, v. 52, p. 307.
53. Es-Seddiki S., LeCoustumer G., Mollier Y., Devaud M. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 2771.
54. Detty M. R., Murray B. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 1146.
55. Perez-Albuerna E. A. Пат. США 3723417 (1973); С. А., 1973, v. 78, 15969.
56. Балдус К. А., Ливдане А. Д., Медне Р. С., Нейланд О. Я. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 391.
57. Shibaeva R. P., Kaminskii V. F. Cryst. Struct. Commun., 1981, v. 10, p. 663.
58. Endres H., Keller H. J., Queckbörner G. G., Veigel J., Schweitzer D., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 86, p. 1851.
59. Wudl F., Schafer D. E., Miller B. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 252.
60. Hilti B., Mayer C. W., Rihs G. Solid. State Commun., 1981, v. 38, p. 1129.
61. Hilti B., Mayer C. W., Rihs G. Helv. Chim. Acta, 1978, v. 61, p. 1462.
62. Veigel J. Dissertation, University of Heidelberg, 1981.
63. Fritz H. P., Gebauer H. Z. Naturforsch., 1978, B. B33, S. 702.
64. Krönke O., Enkelmann V., Wegner G. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1980, v. 19, p. 912.
65. Keller H. J., Nöthe D., Protzkow H., Dehe D., Werner W., Harms R. H., Koch P., Schweitzer D. Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 101.
66. Alcacer L., Novais H., Pedroso F., Flandrois S., Coulon C., Chasseau D., Gaultier J. Solid State Commun., 1980, v. 35, p. 945.
67. Wudl F., Smith G. M., Hufnagel E. J. Chem. Commun., 1970, p. 1453.
68. Cooper W. T., Edmonds J. W., Wudl F., Coppens P. Cryst. Struct. Commun., 1974, v. 3, p. 23.
69. Scott B. A., LaPlaca S. J., Torrance J. B., Silverman B. D., Welber B. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6631.
70. LaPlaca S. J., Corfield P. W. R., Thomas R., Scott B. A. Solid State Commun., 1975, v. 17, p. 635.
71. Scott B. A., Kaufman F. B., Engler E. M. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4342.

72. Chambers J. Q., Green D. C., Kaufman F. B., Engler E. M., Scott B. A., Schumaker R. R. *Analyt. Chem.*, 1977, v. 49, p. 802.
73. Warmack R. J., Callicott T. A., Watson C. R. *Phys. Rev.*, 1975, v. B12, p. 3336.
74. Somoano R. B., Gupta A., Hadek V., Datta T., Jones M., Deck R., Hermann A. M. *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, p. 4970.
75. Somoano R. B., Gupta A., Hadek V., Novotny M., Jones M., Datta T., Deck R., Hermann A. M. *Phys. Rev.*, 1977, v. B15, p. 695.
76. Dahm D. J., Johnson R., May F. L., Miles M. G., Wilson D. *Cryst. Struct. Commun.*, 1975, v. 4, p. 673.
77. Wudl F. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 1962.
78. Булаевский Л. Н. *Успехи физ. наук*, 1975, с. 263.
79. Ginsberg A. P., Koepke J. W., Hauser J. J., West K. W., Di Salvo F. J., Sprinkle C. R., Cohen R. L. *Inorg. Chem.*, 1976, v. 15, p. 514.
80. Kathirgamanathan P., Mazid N. A., Rosseinsky D. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1982, p. 592.
81. Siedle A. R., Candela G. A., Finnegan T. P., Van Duyne R. P., Cape T., Kokoszka J. F., Woyciegus P. M., Hashmall J. A. *Inorg. Chem.*, 1981, v. 20, p. 2635.
82. Жилева Е. И., Любовская Р. Н., Хидекель М. Л. *Докл. АН СССР*, 1983, т. 269, с. 121.
83. Kistenmacher T. J., Rossi M., Chiang C. C., Van Duyne R. R., Cape T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 1958.
84. Siedle A. R. In: *Extended Linear Chain Compounds*/Ed. by J. S. Miller. New York: Plenum Press, 1982, v. 2, p. 469.
85. Жилева Е. И., Золотухин С. П., Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Хидекель М. Л. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977, с. 917.
86. Жилева Е. И., Любовская Р. Н., Хидекель М. Л. Там же, 1982, с. 478.
87. Шибаева Р. П. Крystalлография, в печати.
88. Kaufman F. B., Engler E. M., Green D. C., Chambers J. Q. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 1596.
89. Нейланд О. Я. *Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ.-техн.*, 1981, № 6, с. 63.
90. Shibaeva R. P., Lobkovskaya R. M., Klyuev V. N. *Cryst. Struct. Commun.*, 1982, v. 11, p. 835.
91. Aldoshina M. Z., Lyubovskaya R. N., Khidekel' M. L. *Synthetic Metals*, 1979/80, № 1, p. 379.
92. Barlow W. A., Davies G. R., Goodings E. P., Hand R. L., Owen G., Rhodes M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, v. 33, p. 123.
93. Шибаева Р. П., Розенберг Л. П., Алдошина М. З., Любовская Р. Н., Хидекель М. Л. *Ж. структ. химии*, 1979, т. 20, с. 485.
94. Schukat G., Fanghanel E. J. *Prakt. Chem.*, 1979, B. 321, S. 675.
95. Любовский Р. Б., Мержанов В. А. *Ж. эксперим. теор. физики*, 1982, т. 83, с. 284.
96. Алдошина М. З., Веретенникова Л. С., Любовская Р. Н., Хидекель М. Л. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1978, с. 940.
97. Веретенникова Л. С., Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Розенберг Л. П., Симонов М. А., Шибаева Р. П., Хидекель М. Л. *Докл. АН СССР*, 1978, т. 241, с. 862.
98. Шибаева Р. П., Розенберг Л. П., Лобковская Р. М. *Крystalлография*, 1980, т. 25, с. 507.
99. Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Мержанов В. А., Хидекель М. Л. *Ж. эксперим. теор. физики*, 1979, т. 76, с. 1414.
100. Lyubovskaya R. N., Aldoshina M. Z., Zhilyaeva E. I., Merzhanov V. A., Khidekel' M. L. *Materials Science*, 1981, v. 7, p. 239.
101. Aldoshina M. Z., Veretennikova L. S., Lyubovskaya R. N., Khidel' M. L. *Trans. Met. Chem.*, 1980, v. 5, p. 63.
102. Алдошина М. З., Любовская Р. Н., Ларкина Т. И., Хидекель М. Л. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1979, с. 2377.
103. Krivoshei I. V., Babiczuk V. P., Guella I. M., Golovkina I. F., Mansia N. P., Starodub V. A., Chueva S. A. *Phys. Status Solidi*, 1978, v. 50, p. 197.
104. Johansen J. B., Mortensen K., Jacobsen C. S., Thorup N., Rindorf G. *Colloque Intern. du CNRS sur la physique et la chimie des metaux synthetiques et organiques. Savoie (France)*, 1982, pt. II, p. 25.
105. Bechgaard K., Jacobsen C. S., Mortensen K., Pedersen H. J., Thorup N. *Solid State Commun.*, 1980, v. 33, p. 1119.
106. Bechgaard K., Carneiro K., Olsen M. *Phys. Rev. Letters*, 1981, v. 46, p. 852.
107. Bechgaard K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, v. 79, p. 1.
108. Kathirgamanathan P., Mucklejohn S. A., Rosseinsky D. R. *Chem. Commun.*, 1979, p. 86.
109. Alcacer L., Maki A. H. *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 215.
110. Engler E. M., Greene R., Halm P., Tomkiewicz Y., Mortensen K., Berendzen J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, v. 79, p. 15.
111. Lee M., Stokes J. P., Wiggul F. M., Kistenmacher T. J., Cowan D. O., Poehler T. O., Bloch A. N., Fuller N. W., Gubser D. U. *Ibid.*, 1982, v. 79, p. 145.
112. Anzai H., Moriya T., Nozaki K., Ukachi T. *Colloque Intern. du CNRS sur la physique et la chimie des metaux synthetiques et organiques. Savoies (France)*, 1982, pt. II, p. 54.
113. Thorup N., Rindorf G., Soling H., Bechgaard K. *Acta Cryst.*, 1981, v. B37, p. 1236.
114. Pauling L. In: *The Nature of the Chemical Bond*. New York: Cornell University Press, 1960, p. 260.

115. Phillips T. E., Kistenmacher T. J., Bloch A. N., Cowan D. O. Chem. Commun., 1976, p. 334.
116. Beno M. A., Williams J. M., Lee H. M., Cowan D. O. Solid State Commun., 1982, v. 44, p. 1195.
117. Parkin S. S. P., Ribault M., Jerome D., Bechgaard K. J. Phys., C, 1981, v. 14, p. 5305.
118. Bechgaard K., Carneiro K., Rassmussen F. B., Olsen M., Rindorf G., Jacobsen C. S., Pedersen H. J., Scott J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2440.
119. Parkin S. P., Ribault M., Jerome D., Bechgaard K. J. Phys., C, 1981, v. 14, p. L 445.
120. Pedersen H. J., Scott J. C., Bechgaard K. Solid State Commun., 1980, v. 35, p. 207.
121. Wulsh W. M., Wudl F., Thomas G. A., Nalewajek D., Hauser J. S., Lee P. A., Poehler T. O. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 45, p. 829.
122. Pedersen H. J., Scott J. C., Bechgaard K. Phys. Scripta, 1982, v. 25, p. 849.
123. Jacobsen C. S., Pedersen H. J., Mortensen K., Rindorf G., Thorup N., Torrance J. B., Bechgaard J. B. J. Phys., C, 1982, v. 15, p. 2651.
124. Williams J. M., Beno M. A., Appelman E. H., Capriotti J. M., Wudl F., Aharon-Shalom E., Nalewajek D. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 79, p. 319.
125. Wudl F., Aharon-Shalom E., Nalewajek D., Waszerak J., Walsh W., Rupp L. W., Chaikin P. W., Lacoe R., Burns M., Poehler J. O., Beno M. A., Williams J. M. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 5497.
126. Thorup N., Rindorf G., Soling H., Johannsen J., Mortensen K., Bechgaard K. Colloque Intern. du CNRS sur la physique et la chimie des metaux synthetiques et organiques. Savoie (France), 1982, pt II, p. 19.
127. Beno M. A., Blakman G. S., Williams J. M., Bechgaard K. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 3860.
128. Garoche P., Brusetty R., Bechgaard K. Phys. Rev. Letters, 1982, v. 49, p. 1346.
129. Kajimuro K., Tokumoto H., Tokumoto N., Murato K., Ukoshi T., Anzai H., Higuro P., Saito G. Solid State Commun., 1982, v. 44, p. 1573.
130. Tomic S., Pouget J. P., Jerome D., Bechgaard K., Williams J. M. J. Phys., 1983, v. 44, p. 375.
131. Williams J. M., Beno M. A., Sullivan J. C., Banovetz L. M., Braam J. M., Blackman G. S., Carlson C. D., Greer D. L., Loesing D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 109, p. 643.
132. Wudl F. Ibid., 1981, v. 103, p. 7069.
133. Delhaes P., Flandrois S., Torreilles E., Fabre J. M., Giral L. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 50, p. 43.
134. Жилева Е. И., Розенберг Л. П., Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Нейланд О. Я., Бите Д. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 697.
135. Galigne J. L., Peytavin S., Liautard B., Brun G., Maurin M., Fabre J. M., Torreilles E., Giral L. Acta Cryst., B, 1979, v. 35, p. 2609.
136. Flandrois S., Coulon C., Delhaes P., Chasseau D., Hauw C., Gaultier J., Fabre J. M., Giral L. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 79, p. 307.
137. Жилева Е. И., Любовская Р. Н., Крейцберг Г. Е., Нейланд О. Я., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим. в печати.
138. Zhilayeva E. I., Lyuboskaya R. N., Khidel' M. L., Ioffe M. S., Moravskaya T. M. Trans. Met. Chem., 1980, v. 5, p. 189.
139. Жилева Е. И., Любовская Р. Н., Хидекель М. Л., Шибалева Р. П., Розенберг Л. П., Симонов М. А., Нейланд О. Я., Бите Д. Е. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 868.
140. Жилева Е. И., Любовская Р. Н., Хидекель М. Л. Тезисы докл. XIV Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново, 1981, ч. II, с. 363.
141. Coulon C., Delhaes P., Flandrois S., Lagnier R., Bonjour E., Fabre J. M. J. Phys., 1982, v. 43, p. 1059.
142. Parkin S. S. P., Creuset F., Ribault M., Jerome D., Bechgaard K., Fabre J. M. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 79, p. 249.
143. Saito G., Enoki T., Toriumi K., Inokushi H. Solid State Commun., 1982, v. 42, p. 557.
144. Kobayashi H., Kobayashi A., Sasaki Y., Saito G., Enoki T., Inokushi H. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 297.
145. Lee V. Y., Engler E. M., Schumaker R. R., Parkin S. S. P. Chem. Commun., 1983, p. 236.
146. Rindorf G., Soling H., Thorup N. Acta Cryst., 1982, v. B38, p. 2805.
147. Abderraba A., Laversama R., Dupart E., Coulon C., Delhaes P. Colloque Intern. du CNRS sur la physique et la chimie des metaux synthetiques et organiques. Savoie (France), 1982, pt. II, p. 46.
148. Chasseau D., Gaultier J., Miane J. L., Fabre J. M., Giral L., Coulon C., Flandrois S., Delhaes P. Ibid., p. 45.
149. Fabre J. M., Giral L., Dupart E., Coulon C., Delhaes P. Chem. Commun., 1983, p. 426.
150. Moradpour A., Peyrussan V., Johansen J., Bechgaard K. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 388.

Институт химической физики АН СССР,
Черноголовка