

УДК 541.49;546.15;547.682.1.

ПРОВОДЯЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВОГО РЯДА

Жуховицкий В. Б., Хидекель М. Л., Дюмаев К. М.

Обобщены и систематизированы методы синтеза и физико-химические свойства частично окисленных металлофталоцианинов и порфиринов. Особое внимание уделено электропроводящим свойствам этих соединений, а также анализу влияния различных факторов на их проводимость.

Библиография — 93 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 239 |
| II. Синтетические металлы на основе частично окисленных фталоцианинов | 241 |
| III. Синтетические металлы на основе частично окисленных порфиринов | 244 |
| IV. Пленочные и полимерные проводящие материалы на основе фталоцианинов | 247 |

I. ВВЕДЕНИЕ

В 60-х годах нашего столетия впервые были получены органические металлы — соединения, в которых перенос электрона в твердой фазе осуществляется по органической компоненте молекулы. Эти вещества представляют значительный научный и практический интерес [1, 2], и естественно, посвященное им новое научное направление, в котором объединились методы органической химии и физики твердого тела, получило быстрое развитие. Основные требования, предъявляемые при направленном синтезе органических металлов, методы их получения, свойства и строение рассмотрены в ряде работ (см., например, [3—9]).

Впервые наличие металлического состояния было строго показано у соединений хинолиний-TCNQ, где TCNQ — тетрацианохинодиметан и N-метилфеназиний-TCNQ [10]. Величина электрической проводимости (σ) этих комплексов при комнатной температуре составляет $\sim 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а ее температурная зависимость в интервале 200—300 К имеет такой же характер, как и для металлов. Замечательное свойство этих комплексов — наличие у них аномально большой величины диэлектрической постоянной [11]. Еще более высокие значения σ , равные $2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, были обнаружены в системах тетратиофульвален — TCNQ [12] и (тетратиотетрацен) $_2\text{I}_2$ [13]. Металлическое состояние здесь является устойчивым до 40—60 К. Стабилизировать металлическое состояние вплоть до самых низких температур впервые удалось в соединениях гексаметилентетраселенофульвален — TCNQ [14], (тетраселенотетрацен) $_2\text{Br}$ и (тетраселенотетрацен) $_2\text{Cl}$ [15—17]. Важным шагом в этой области явилось получение органических сверхпроводящих систем: $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$, $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, где TMTSF — тетраметилентетраселенофульвален, и бис(этилендитиоло) тетратиофульвалениодиды [6, 18—21]. Во всех этих соединениях проводимость осуществляется по органической части комплексов. По органической компоненте осуществляется проводимость и в частично окисленных полимерах с системой ковалентных связей [5, 22].

С другой стороны, известен класс частично окисленных неорганических комплексов, проявляющих электропроводность металлического типа (например, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [1]. Молекулы этих соединений имеют плоско-квадратную структуру, и перенос электрона в образцах осуществляется по связи металл — металл.

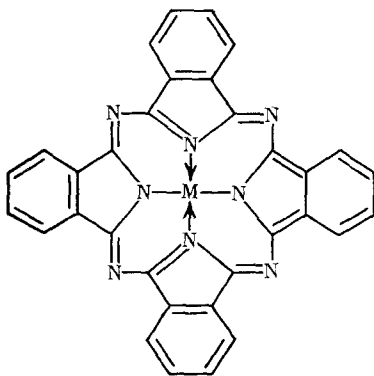
В последние годы было найдено, что проводимость металлического типа реализуется в случае координационных соединений — частично

окисленных фталоцианинах и их аналогах. В этих веществах существует несколько возможностей переноса электрона: через органический лиганд с разветвленной системой сопряженных связей, через ион металла-комплексобразователя, через окислитель.

Цель данного обзора — обобщение имеющихся в настоящее время материалов по металлокомплексным фталоцианинам и порфиринам, проявляющим металлические свойства, а также обсуждение возможностей дальнейшего поиска в этой области с целью получения комплексов с более высокой проводимостью.

Электрические свойства фталоцианинов начали исследовать довольно давно. В 1947 г. Эли и Вартанян независимо нашли, что металлические производные фталоцианинов являются полупроводниками [23]. Затем начались обширные исследования физико-химических свойств этих макроциклических соединений. В настоящее время уже получен интересный материал в этой области, в частности, по темновой и фотопроводимости фталоцианинов и по влиянию на нее различных факторов химической и физической природы [24—29]. Изучена зависимость проводимости от температуры, давления [22, 30], роль металла, адсорбции кислорода [31—37] и других газов [28, 36], рассмотрены ИК-, УФ-, ЭПР-спектры фталоцианинов; для многих из них выполнен рентгеноструктурный анализ [23, 24, 27, 38—44]; обсуждены электронная структура фталоцианинов и механизм проводимости [23, 24, 28, 44—46]. Фталоцианины предложены в качестве перспективных фотопроводников и фотоэлементов с запирающим слоем, сенситизаторов для неорганических полупроводников, а также в качестве тонкопленочных электродов [45, 47].

Новым этапом стало получение фталоцианинов не с полупроводниковыми, а с металлическими свойствами; этого удалось достигнуть путем синтеза частично окисленных фталоцианинов и их аналогов [48—50].



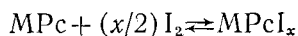
Металлофталоцианин

Частичное окисление различных фталоцианинов и порфиринов приводит к новому классу высокопроводящих органических соединений. Характерной особенностью их кристаллической структуры является наличие регулярных стопок, состоящих из доноров и акцепторов электрона. Расстояния между молекулами в стопках, состоящих из доноров, существенно меньше ван-дер-ваальсовых и значительно меньше расстояний между самими стопками. Это приводит к тому, что проводящая электронная система в таких соединениях является квазиодномерной. Электропроводность носит ярко выраженный анизотропный характер; она максимальна вдоль длинной оси кристалла и на несколько порядков меньше в поперечном направлении.

В качестве реагентов для частичного окисления фталоцианинов и порфиринов используются соли $\text{NO}(\text{BF}_4)$, $\text{NO}(\text{PP}_6)$ [51], тетрацианохидриметан [52], хлоранил, броманил, молекулярный бром и иод [53—59]. Наиболее благоприятным окислителем является элементарный иод; причиной такой селективности служит то, что иод образует большое

количество восстановленных форм (I^- , I_3^- , I_5^-). Это дает возможность донорной системе принять наиболее выгодную степень частичного окисления. Кроме того, все три формы восстановленного иода сравнительно легко идентифицируются с помощью спектров комбинационного рассеивания [60, 61].

Окисление металлофталоцианинов MPc и металлопорфиринов проводится в идентичных условиях. Реакции обратимы, равновесие смещается в сторону исходных веществ при нагревании сухого продукта в вакууме [62].



$M = Fe, Co, Ni, Cu, Pt, H_2, Al, Ga, Ge, Sn, Si, Pb, PЗЭ$

(редкоземельные элементы).

II. СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО ОКИСЛЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

В настоящее время разработаны методы получения поли- и монокристаллических образцов частично окисленных фталоцианинов. Для получения поликристаллических форм порошкообразные металлофталоцианины перемешивают с иодом в хлорбензоле; иодированные фталоцианины собирают центрифугированием, промывают гексаном и высушивают в инертной атмосфере. Продукты — черные поликристаллические вещества с различной стехиометрией; условия синтеза даны в [62].

Монокристаллы $NiPcI_{1,0}$ выращивают в H -образной трубке диффузионным способом из растворов $NiPc$ и иода либо в 1,2,4-трихлорбензоле, либо в 1-хлорнафталине [50]. Иодирование монокристаллов $NiPc$ не приводит к монокристаллам $NiPcI_x$, так как образование комплекса сопровождается ухудшением структуры и разрушением кристалла. Спектры комбинационного рассеивания $NiPcI_x$ показывают интенсивное поглощение при 107 см^{-1} , что характерно для полииодида I_3^- . Полос, относящихся к I_2 или I_5^- (212 и 167 см^{-1} соответственно) в спектрах не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии этих форм в продуктах [49, 50, 60]. Этот факт подтверждается также ^{129}I -мессбауэровской спектроскопией [49].

Результаты измерения проводимости поликристаллических образцов приведены в табл. 1. Проводимость поликристаллических образцов включает в себя эффекты междучастичного контактного сопротивления, и тем не менее она сопоставима с проводимостью других органических металлов. Следует отметить, что монокристаллическая проводимость полученных в настоящее время органических металлов обычно превышает порошковую проводимость в 10^2 — 10^3 раз. С учетом этого данные табл. 1 говорят о том, что фталоцианины являются перспективными донорами электронов для создания высокопроводящих органических молекулярных кристаллов.

Зависимость электропроводности прессованных поликристаллических образцов от температуры показана на рис. 1; здесь же для сопоставления показано изменение проводимости для неокисленного поликристаллического фталоцианина меди.

Изучено взаимодействие иода с $PcLnPc_{ок}$, где $Pc_{ок}$ — окисленный фталоцианиновый лиганд, а Ln — трехвалентные редкоземельные элементы, такие, как Lu, Y, La и др. Присоединение иода приводит к резкому возрастанию электропроводности порошка. Так, при $Ln = Pr, Sm, Eu$ проводимость прессованных образцов иодных комплексов по сравнению с неокисленными выше на один порядок, а при $Ln = Tb, Er, Tm, Lu$ — на 3—4 порядка [63, 64]. Высокой проводимостью обладают иодированные комплексы бис(фталоцианиinato)неодима (III): $H[Nd^{III}(Pc)_2I_x]$. При $x = 1,3$ проводимость прессованных поликристаллических образцов при комнатной температуре равна $6,4 \cdot 10^{-2}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а при $x = 1,8$ она составляет $8 \cdot 10^{-1}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [65]. На основании полученных результатов авторы работ [63, 64] предположили, что ионы иода проникают внутрь кристаллической решетки и образуют комплексы с переносом за-

ТАБЛИЦА 1

Проводимость прессованных
поликристаллических образцов MPCl_x
при 300 К [49, 53, 62]

| Соединение | x | $\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $E_a, \text{эВ}$ |
|---------------------------------|------|---|------------------|
| CuPcI_x | 1,71 | 4,2 | 0,0121 |
| PtPcI_x | 0,93 | 2,4 | 0,016 |
| H_2PcI_x | 2,2 | 2,3 | 0,040 |
| NiPcI_x | 0,00 | $1 \cdot 10^{-11}$ | 1,6 |
| NiPcI_x | 0,56 | 0,7 | 0,024 |
| NiPcI_x | 0,58 | 2,2 | — |
| NiPcI_x | 1,00 | 0,7 | 0,036 |
| NiPcI_x | 1,07 | 7,7 | — |
| NiPcI_x | 1,44 | 7,7 | — |
| NiPcI_x | 1,68 | 0,8 | 0,021 |
| NiPcI_x | 3,81 | 0,6 | — |
| CoPcI_x | 0,00 | $2 \cdot 10^{-10}$ | 1,6 |
| CoPcI_x | 0,60 | 0,1 | 0,065 |
| CoPcI_x | 1,00 | 0,06 | 0,082 |
| FePcI_x | 0,00 | $2 \cdot 10^{-10}$ | — |
| FePcI_x | 1,93 | $4 \cdot 10^{-3}$ | 0,127 |
| FePcI_x | 2,74 | $2 \cdot 10^{-3}$ | 0,070 |
| FePcI_x | 3,85 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,254 |
| H_2Pc -хлоранил | — | 10^{-2} | — |

ТАБЛИЦА 2

Проводимость поликристаллических
образцов M(OEP)I_x при 300 К [76]

| x | $\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | $E_a, \text{эВ}$ |
|------------------------------------|---|------------------|
| $\text{H}_2(\text{OEP})\text{I}_x$ | | |
| 5,8 | $3 \cdot 10^{-7}$ | — |
| 3,3 | $2 \cdot 10^{-7}$ | 0,51 |
| 3,0 | $1 \cdot 10^{-7}$ | — |
| 2,1 | $2 \cdot 10^{-8}$ | — |
| 1,1 | $1 \cdot 10^{-8}$ | — |
| Cu(OEP)I_x | | |
| 3,5 | $6 \cdot 10^{-3}$ | 0,16 |
| 2,9 | $4 \cdot 10^{-3}$ | — |
| 1,3 | $4 \cdot 10^{-3}$ | 0,13 |
| 1,2 | $3 \cdot 10^{-3}$ | — |
| 0,5 | $2 \cdot 10^{-7}$ | — |
| Ni(OEP)I_x | | |
| 5,7 | $2,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,08 |
| 3,8 | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,09 |
| 1,7 | $2,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,11 |
| 1,4 | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | 0,12 |
| 1,2 | $6 \cdot 10^{-3}$ | 0,19 |
| 0,4 | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,18 |

ряда, присоединяясь к мезоатому азота макрокольца фталоцианинового лиганда.

Результаты электрохимических превращений и данные по проводимости полученных продуктов приведены в [66, 67].

На рис. 2 показана зависимость электрической проводимости монокристаллов $\text{NiPcI}_{1,0}$ вдоль направления стопок от температуры. При комнатной температуре проводимость у 65 образцов изменяется в интервале 260—750 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, среднее значение равно 550 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Величина $T_{\text{кр}}$ немного меняется для различных кристаллов и обычно составляет 90—100 К, хотя у отдельных образцов достигает 52 К [62]. При охлаждении образца до температуры ниже $T_{\text{кр}}$ проводимость резко падает. Такое поведение сопоставимо с температурной зависимостью проводимости для органического металла тетратиофульвален — TCNQ и свидетельствует о том, что происходит пайерлсовский переход или переход первого порядка. Спектры КР образцов показывают, что при этом переходе средняя степень окисления NiPc остается неизменной вплоть до 4 К [62]. Проводимость кристаллов, охлажденных до температуры ниже $T_{\text{кр}}$, не достигает первоначального значения при нагревании их до исходной комнатной температуры. При повторном охлаждении образцов пайерлсовский переход происходит при более высокой температуре $T_{\text{кр}}$ [62].

Более поздние исследования показали, что в кристаллах $\text{NiPcI}_{1,0}$ при охлаждении возникают микротрещины. Именно с этим явлением и связано резкое падение проводимости, которое было приписано пайерлсовскому переходу. При охлаждении кристаллов $\text{NiPcI}_{1,0}$, установленных без механических напряжений на тонкие посеребренные графитовые нити, проводимость возрастает до максимального значения $5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25 К (рис. 3). При дальнейшем охлаждении проводимость постепенно падает, но ее значение не стремится к нулю даже при 0,1 К в отличие от других молекулярных кристаллов [68].

В то время как в таких проводящих комплексных соединениях, как соли Кругмана $[\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ [69], транспортные свойства

Рис. 1. Зависимость электрической проводимости прессованных поликристаллических образцов: 1 — CuPc, 2 — FePcI_{3,85}, 3 — FePcI_{2,74}, 4 — CoPcI_{0,6}, 5 — NiPcI_{0,59}, 6 — PtPcI_{0,93}

Рис. 2. Зависимость электрической проводимости монокристаллов NiPcI_{1,0} от температуры [62]

Рис. 3. Зависимость электрической проводимости монокристаллов NiPcI_{1,0} от температуры [68]

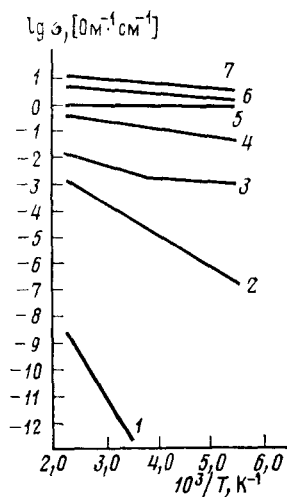


Рис. 1

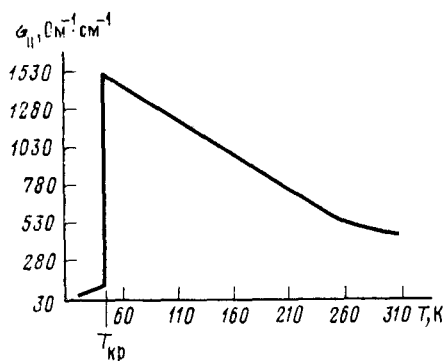


Рис. 2

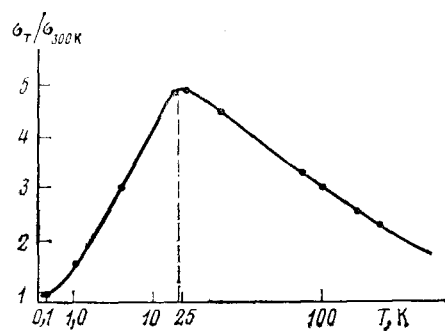


Рис. 3

можно практически полностью отнести за счет металла, а лиганды играют лишь косвенную роль в процессе переноса электрона, в органических металлах фталоцианинового ряда ответственными за проводимость являются именно лиганды. Ион металла в таком комплексе сильно влияет на изменения свойств лиганда, но в самом процессе переноса металл непосредственно не участвует [49, 60]. При получении проводящего комплекса окисляется не металл, а лиганд; электронный транспорт происходит главным образом через высоко сопряженные π -электронные облака лиганда. В пользу делокализации носителей заряда вдоль стопки молекул фталоцианина свидетельствует появление в спектре ЭПР суженной за счет обменного взаимодействия между π -орбиталями лигандов линии с g -фактором, равным 2,032, т. е. близким к g -фактору свободного электрона [70, 71].

Площадь поперечного сечения молекулы фталоцианина в 2,5 раза больше, чем сечение проводящих стопок известных органических металлов [49]. Поэтому интересно сравнить свойства индивидуальных носителей заряда в NiPcI_x и других полученных проводящих соединениях в рамках одноэлектронной зонной теории проводимости. Согласно этой теории, проводимость связана с длиной свободного пробега λ и с площадью поперечного сечения проводящей стопки a уравнением [50, 62]:

$$\sigma = 2 e^2 \lambda / \pi \hbar a$$

где e — заряд электрона. Для NiPcI_{1,0} при комнатной температуре $\lambda = 3,3 \div 8,2 \text{ \AA}$, что равно $1,0 \div 2,3$ межмолекулярным расстояниям. Эти значения сопоставимы со значениями для других высокопроводящих квазиодномерных систем: 2,1—2,8 межмолекулярных расстояния для

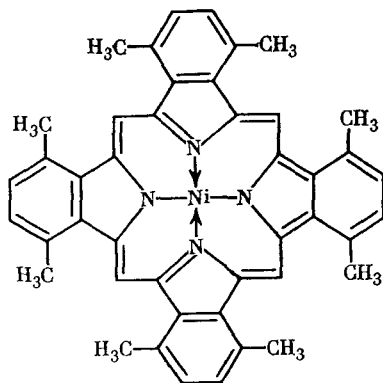
(тетратиотетрацен) $_2I_3$; $1,6 \div 2,5$ — для гексаметилентетраселенафульвален — TCNQ; $0,4 \div 0,6$ — для тетратиофульвален — TCNQ; $0,6$ — для $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot 3H_2O$; $0,15$ — для хиолин — $(TCNQ)_2$ [62]. Отсюда можно заключить, что большая площадь поперечного сечения молекул $NiPcI_{1,0}$ не является причиной, ограничивающей достижение более высокой по сравнению с полученной величиной проводимости.

В заключение необходимо отметить, что в настоящее время в литературе нет данных о влиянии кристаллической модификации фталоцианинов на электрическую проводимость их частично окисленных форм, хотя они представляли бы значительную теоретическую и практическую ценность.

III. СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО ОКИСЛЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

Большой интерес представляет изучение органических металлов на основе порфиринов, так как их структурное разнообразие позволяет сделать целый ряд важных заключений и обобщений. Здесь мы обсудим синтетические металлы на основе 1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 16-октаметилтетрабензопорфирината никеля $Ni(OMTBP)$, тетрабензопорфирината никеля $Ni(TBP)$, металлоктаэтилпорфиринов $M(OEP)$, тетраметилпорфирината никеля $Ni(TMP)$.

Окисление $Ni(OMTBP)$ иодом в 1,2,4-трихлорбензоле дает игольчатые кристаллы $Ni(OMTBP)I_{1,08}$ темно-красного цвета. При окислении иодом в хлорбензоле кроме указанных выше кристаллов образуются иглы бронзового цвета состава $Ni(OMTBP)I_{2,9}$. Соотношение этих комплексов, по-видимому, зависит от растворителя и условий роста кристаллов, но почти всегда преобладают кристаллы $Ni(OMTBP)I_{1,08}$ [60, 72, 73]. Разделение смеси комплексов проводится физическими способами по цвету и форме кристаллов.



1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 16 -Октаметилтетрабензо-
порфиринат никеля

В спектрах КР этих соединений присутствуют полосы, соответствующие резонансному поглощению полииодида I_3^- [50]. Степень окисления равна $0,36$ для $Ni(OMTBP)I_{1,08}$ и $0,97$ для $Ni(OMTBP)I_{2,9}$.

Температурная зависимость проводимости вдоль направления стопок для $Ni(OMTBP)(I_3)_{0,36}$ и $Ni(OMTBP)(I_3)_{0,97}$ показана на рис. 4. При понижении температуры от 350 К проводимость комплекса $Ni(OMTBP) \cdot (I_3)_{0,36}$ является металлоподобной. Она медленно возрастает, достигая максимума при 300 К; при охлаждении образца проводимость уменьшается. Температурные зависимости проводимости для $Ni(OMTBP)(I_3)_{0,97}$ и $Ni(OMTBP)(I_3)_{0,36}$ аналогичны. Таким образом, изменение степени частичного окисления для систем $Ni(OMTBP)$ приводит только к количественному изменению функции $\sigma(T)$, не меняя при этом ее качественный характер [50]. Значения σ при комнатной температуре и формы кривых $\sigma(T)$ для $NiPcI_{1,0}$ и $Ni(OMTBP)I_x$ сильно отличаются друг от друга. Это показывает, что незначительные структурные изменения в

макроцикле могут существенно изменить свойства органического металла.

Оба соединения состава $\text{Ni}(\text{OMTBP})\text{I}_x$ являются, как показано выше, проводящими материалами, кристаллы которых составлены из стопок частично окисленных макроциклов, транспорт электронов в которых обеспечивают лиганды. Спектры ЭПР монокристаллов при комнатной температуре имеют линию с g -фактором, равным 2,012 [62]. Эта величина сопоставима с аналогичным параметром для радикалов и свидетельствует о делокализации π -электронов вдоль направления стопок лигандов. Для $\text{Ni}(\text{OMTBP})(\text{I}_3)_{0,36}$ получено $\lambda=0,06$ межмолекулярных расстояний; данные по магнитной восприимчивости и результаты рентгеноструктурного анализа обсуждены в работах [50, 60]. В связи с тем,

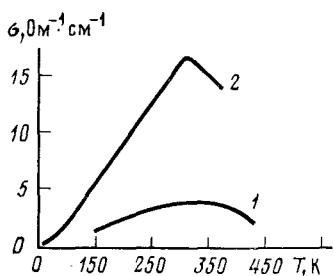


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость электрической проводимости монокристаллов $\text{Ni}(\text{OMTBP})\text{I}_x$ от температуры [50]

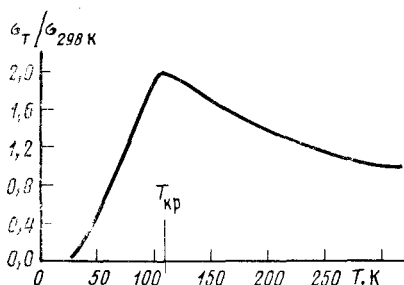
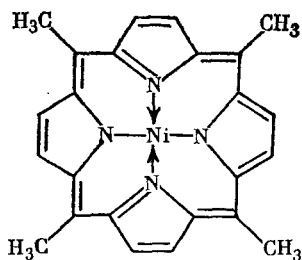


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость электрической проводимости монокристаллов $\text{Ni}(\text{TMP})\text{I}_{1,0}$ от температуры [74]

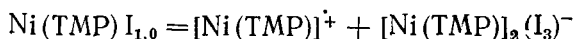
что в настоящее время доступны лишь очень маленькие кристаллы $\text{Ni}(\text{OMTBP})(\text{I}_3)_{0,97}$, кристаллографических исследований этого вещества не удалось выполнить.

Диффузионное окисление $\text{Ni}(\text{TMP})$ иодом приводит к игольчатым кристаллам $\text{Ni}(\text{TMP})\text{I}_{1,0}$ [74]. Это вещество стабильно до 70°C , при более высокой температуре оно теряет иод. С помощью КР спектров установлено, что степень окисления $\text{Ni}(\text{TMP})\text{I}_{1,0}$ равна 0,33.



Тетраметилпорфирилат никеля

Иодные цепи в кристаллах $\text{Ni}(\text{TMP})\text{I}_{1,0}$ расположены параллельно оси порфириновых стопок и локализованы в каналах, образованных метильными и пиррольными атомами водорода. Спектр ЭПР представляет собой узкий анизотропный сигнал с $g=2,0067$. Узкая линия в спектре свидетельствует об окислении лиганда:



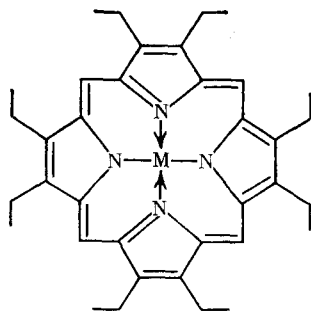
Величина свободного пробега для $\text{Ni}(\text{TMP})\text{I}_{1,0}$ равна 0,5 межмолекулярных расстояний [74].

Зависимость проводимости кристаллов $\text{Ni}(\text{TMP})\text{I}_{1,0}$ от температуры показана на рис. 5. Из графика видно, что при уменьшении температуры от комнатной до $T_{\text{кр}}=110\text{ K}$ проводимость имеет металлический харак-

тер; при дальнейшем понижении температуры проводимость активируется термически. При повторном нагревании и охлаждении образца гистерезис не отмечается [74].

Помимо кристаллов $\text{Ni(TMP)}\text{I}_{1,0}$ описан еще один комплекс тетраметилпорфирина — $\text{Ni(TMP)} - \text{TCNQ}$. Его кристаллы составлены из альтернированных стопок донора и акцептора. Обнаружено, что ИК-спектр комплекса представляет собой суперпозицию спектров индивидуальных соединений. Величина проводимости кристаллов $\text{Ni(TMP)} - \text{TCNQ}$ вдоль их длинной оси не установлена точно. Известно лишь то, что эта величина не превышает $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре [75].

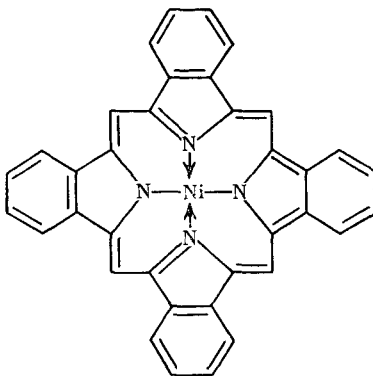
Значительный интерес представляют продукты частичного окисления металлоктаэтилпорфиринов состава M(OEP) , где $\text{M} = \text{Ni, Cu, H}_2$.



Металлоктаэтилпорфирин

Они важны в связи с тем, что у макроцикла (ОЕР) значительно менее сопряженная структура, чем у Рс и ТВР. Комплексы состава $\text{M(OEP)}\text{I}_x$ были получены двумя способами: первый — нагреванием комплекса M(OEP) с 2—8-кратным избытком иода в течение суток в вакуумированной запаянной ампуле, второй — перемешиванием охлажденных растворов M(OEP) и I_2 в хлороформе; продукт получается в виде монокристаллов ярко-красного цвета [76]. Спектры КР показали присутствие иода в виде I_3^- (линия при 167 см^{-1}); следовательно, степень окисления $\rho = x/5$. Данные по проводимости прессованных поликристаллических образцов $\text{M(OEP)}\text{I}_x$ приведены в табл. 2. В процессе частичного окисления M(OEP) электрон может быть удален либо из d -орбитали металла, либо из π -орбитали порфиринового лиганда. Данные ЭПР-спектроскопии показывают, что преимущественно происходит окисление лиганда [76]. Это, по-видимому, означает, что металлы (Ni и Cu) не играют основной роли в процессе проводимости.

Ярким примером того, как незначительные химические преобразования в молекуле влекут за собой существенные изменения физических свойств синтетических металлов, является комплекс $\text{Ni(TBP)}\text{I}_{1,0}$, отличающийся от $\text{Ni(OMTBP)}\text{I}_{1,08}$ отсутствием восьми метильных заместителей, а от $\text{NiPcI}_{1,0}$ — заменой мезоатомов азота на метиновые группы.



Тетрабензопорфиринат никеля

Рис. 6. Зависимость электрической проводимости монокристаллов $\text{Ni(TBP)I}_{1,0}$ от температуры [77]

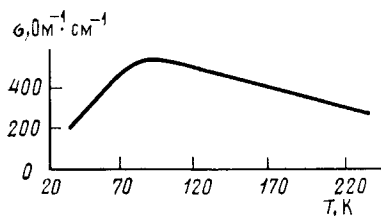


Рис. 6

Рис. 7. Зависимость электрической проводимости пленки NiPcI_x от температуры [77]

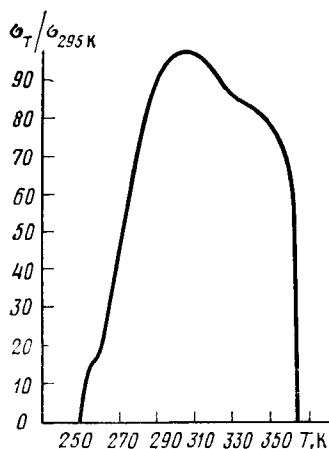


Рис. 7

Спектры КР показали поглощение при 107 см^{-1} , что соответствует I_3^- , и отсутствие полос при 212 и 167 см^{-1} , характерных для I_2 и I_5^- соответственно. Таким образом, степень окисления ρ равна $0,33$. Зависимость проводимости монокристаллов $\text{Ni(TBP)(I}_3)_0,33}$ от температуры представлена на рис. 6. Соединение показывает металлические свойства в интервале температур от 300 до 95 К с максимумом проводимости $600 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При уменьшении температуры ниже 95 К $\text{Ni(TBP)I}_{1,0}$ становится полупроводником. Измерение проводимости 200 монокристаллов $\text{Ni(TBP)I}_{1,0}$ при комнатной температуре показало, что $\sigma = 150\text{—}330 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [77]. Путь свободного пробега для монокристаллов $\text{Ni(TBP)I}_{1,0}$ равен $2,1 \div 4,3 \text{ \AA}$ или $0,66 \div 1,3$ межмолекулярных расстояния; для сравнения, у металлического никеля $\lambda = 60 \text{ \AA}$ или 24 межмолекулярных расстояния [77].

В отличие от $\text{Ni(OMTBP)I}_{1,0}$ и $\text{NiPcI}_{1,0}$, у которых перенос заряда связан с делокализованными π -орбиталями макроциклов, $\text{Ni(TBP)I}_{1,0}$ является частично окисленным комплексом, в котором транспорт заряда осуществляется как за счет лигандов, так и за счет иона металла-комплексобразователя. Катион $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TBP})^+]$ может подвергаться электронной таутомерии, превращаясь при этом в $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{TBP})]$. Таким образом, комплекс $\text{Ni(TBP)I}_{1,0}$ является «связующим звеном» между чисто органическими и неорганическими проводящими координационными соединениями. Подтверждением этому служат данные ЭПР-спектроскопии. Для большинства иодированных металлопорфиринов g -фактор не зависит от температуры и примерно равен g -фактору свободного электрона; сигнал ЭПР узкий и его ширина тоже не зависит от температуры. Это свидетельствует о том, что в $\text{NiPcI}_{1,0}$, Ni(OMTBP)I_x , $\text{Ni(TMP)I}_{1,0}$ заряд переносится за счет лиганда. В противоположность этому, g -фактор и ΔH для $\text{Ni(TBP)I}_{1,0}$ имеют большие величины при комнатной температуре и сильно зависят от температуры [78].

IV. ПЛЕНОЧНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Нанесение пленок полупроводящих красителей, таких, как фталоцианины, может существенно изменять электронно-оптические свойства различных материалов. Так, безметалльный фталоцианин используется для сенсibilизации аморфного селена в ксерографии и двуокиси кремния при изготовлении фототранзисторов. Эффективность работы солнечных батарей может быть повышена путем нанесения пленки фталоцианина или порфирина. Единственной причиной, которая в настоящее время ограничивает использование этих пленок, является их низкая собственная проводимость [79, 80]. Окисление иодом заметно повышает проводимость пленок [79]. На рис. 7 показана зависимость проводимо-

сти пленки NiPcI_x от температуры. Видно, что и после охлаждения, и после нагревания от комнатной температуры пленка NiPcI_x становится более изолирующим материалом. Уменьшение проводимости при нагревании можно объяснить диффузией иода; причина уменьшения проводимости при охлаждении пока не ясна. Эти данные не согласуются с температурной зависимостью проводимости аналогичных комплексов, измеренной в [68]. Иодирование тонких пленок PcCo , PcCu , PcPb повышает их проводимость до 10^{-3} — 10^{-1} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [81].

Полимеризация $\text{M}(\text{OH})_2\text{Pc}$, где $\text{M}=\text{Si}$, Ge , Sn , при 300—400° С и высоком вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) (рис. 8) приводит к соответствующим фталоцианинатополисилоксанам, полигерманийлоксанам и полистанилоксанам с хорошим выходом [82, 83]. Полимеры стабильны на возду-

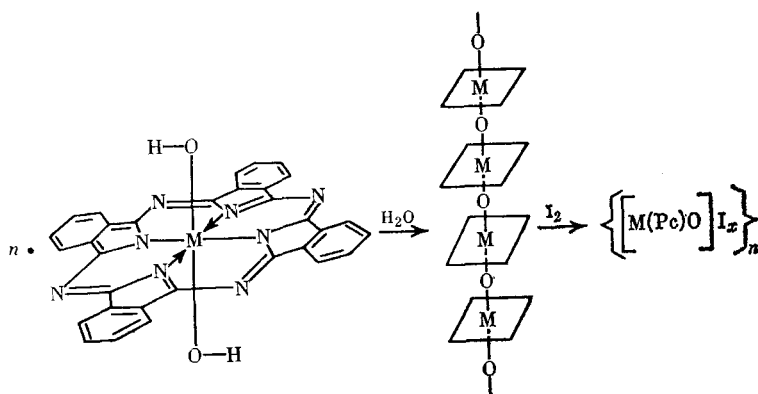


Рис. 8. Схема получения $\{[\text{M}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_x\}_n$

хе; иод может быть удален нагреванием в вакууме при температуре выше 100° С. Степень полимеризации $n_{\text{SiPc}} \geq 120$, $n_{\text{GePc}} \geq 60$, $n_{\text{SnPc}} \geq 115$. Спектроскопия КР показала присутствие легирующего компонента в форме I_3^- и небольшого количества I_5^- . Проводимость полимеров $\{[\text{M}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_x\}$ меняется в ряду: $\sigma_{\text{Si}} > \sigma_{\text{Ge}} > \sigma_{\text{Sn}}$, что, видимо, связано с увеличением межплоскостных расстояний, которые составляют 3,33 Å для $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$; 3,51 Å для $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ и 3,95 Å для $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$.

Проводимость полученных образцов зависит от концентрации легирующего компонента (рис. 9) и от температуры [82, 84]. Значения электрической проводимости для поликристаллических образцов

ТАБЛИЦА 3
Электрическая проводимость поликристаллических образцов
 $\{[\text{M}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_x\}_n$ при 300 К [84]

| Соединение | σ , Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ | E_a , эВ |
|---|-----------------------------------|------------|
| $[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]_n$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | — |
| $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_{0,5}\}_n$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | — |
| $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_{1,4}\}_n$ | $2 \cdot 10^{-1}$ | 0,04 |
| $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_{4,6}\}_n$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | — |
| $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{Br}_{1,0}\}_n$ | $6 \cdot 10^{-2}$ | — |
| $[\text{Ge}(\text{Pc})\text{O}]_n$ | $< 10^{-8}$ | — |
| $\{[\text{Ge}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_{1,6}\}_n$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | 0,08 |
| $\{[\text{Ge}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_{1,9}\}_n$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | 0,06 |
| $\{[\text{Ge}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_{1,94}\}_n$ | $6 \cdot 10^{-2}$ | 0,05 |
| $\{[\text{Ge}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_{2,0}\}_n$ | $1 \cdot 10^{-1}$ | — |
| $\{[\text{Sn}(\text{Pc})\text{O}]\}_n$ | $< 10^{-8}$ | — |
| $\{[\text{Sn}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_{1,2}\}_n$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | — |
| $\{[\text{Sn}(\text{Pc})\text{O}]\text{I}_{5,5}\}_n$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | 0,68 |

$\{[M(Pc)O]I_x\}$ при 300 К приведены в табл. 3; они сопоставимы с аналогичными параметрами для $MPcI_x$, $M(OMTBP)I_x$, $M(TBP)I_x$.

Спектры ЭПР указывают на то, что частичное окисление включает орбитали лигандов, не затрагивая атом металла [84]. Известно, что монокристаллическая проводимость квазиодномерных материалов в направлении молекулярных стопок обычно в 10^2 — 10^3 раз больше, чем проводимость поликристаллических образцов. Поэтому возможно, что комплексы $\{[M(Pc)O]I_x\}_n$, где $M=Si, Ge$, в виде монокристаллов будут иметь металлические свойства.

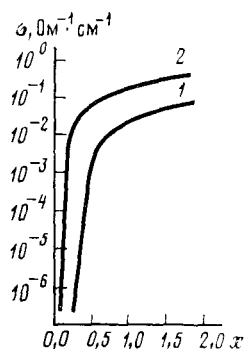


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость электрической проводимости $\{[M(Pc)O]I_x\}_n$ от концентрации иода: 1 — $M=Si$, 2 — $M=Ge$ [84]

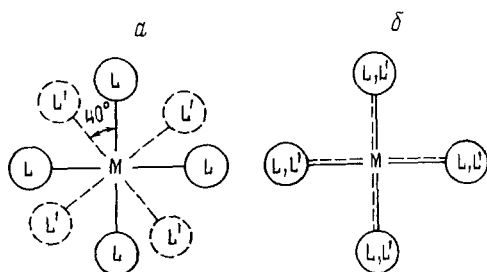


Рис. 10

Рис. 10. Расположение лигандов в стопке: а — смещение равно 40° , б — смещение равно 0°

Частичное окисление квазиодномерных комплексов $[Al(Pc)F]_n$ и $[Ga(Pc)F]_n$ иодом обеспечивает высокую электрическую проводимость ($0,01 \div 0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Иодирование $[M(Pc)F]_n$ проводили при комнатной температуре или путем выдерживания $[M(Pc)F]_n$ в парах I_2 в течение 7—21 дней до постоянного веса, или путем перемешивания суспензии $[M(Pc)F]_n$ в растворе I_2 в гексане в течение суток. Спектроскопия КР показывает наличие I_3^- (полоса при 106 — 108 см^{-1}) и отсутствие I_2 и I_5^- [85, 86]. Измерение проводимости полученных образцов проводили на таблетках при 295 К (табл. 4).

Для $\{[Al(Pc)F]I_x\}_n$ проводимость при больших x выше, чем для Ga-производных. Это коррелирует с большим межплоскостным расстоянием для Ga-полимера по сравнению с Al-производным и является, по-видимому, еще одним доказательством того, что проводимость обеспечивается благодаря межкольцевому перекрыванию π -орбиталей. Наиболее высокая полученная проводимость составляет $5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\{[Al(Pc)F]I_{3,3}\}_n$; проводимость $\{[M(Pc)F]I_x\}_n$ равна или даже больше, чем проводимость SiO-аналогов. По мнению авторов [85, 86], это мо-

ТАБЛИЦА 4
Проводимость поликристаллических образцов $\{[Al(Pc)F]I_x\}_n$
и $\{[Ga(Pc)F]I_x\}_n$ при 295 К [85, 86]

| I/Al | $\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | I/Ga | $\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ |
|------|---|------|---|
| 0,00 | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,00 | 10^{-6} |
| 0,21 | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | 0,17 | $1,9 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,29 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 0,62 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,38 | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | 0,77 | $4,4 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,87 | 0,70 | 0,97 | $7,2 \cdot 10^{-2}$ |
| 1,0 | 0,13 | 0,98 | $8,6 \cdot 10^{-2}$ |
| 1,5 | 0,19 | 2,3 | 0,15 |
| 2,4 | 0,63 | — | — |
| 3,3 | 5,0 | — | — |

жно объяснить более высокой чистотой $[M(Pc)F]_n$ по сравнению с $[Si(Pc)O]_n$.

Особенность структуры $\{[Ga(Pc)F]I_x\}_n$ состоит в том, что фталоцианиновые кольца прикрывают друг друга, в то время как в других структурах они смещены на угол 40° и более (рис. 10). При таком расположении лигандов в стопке молекул $\{[Ga(Pc)F]I_x\}_n$ должно обеспечиваться большее перекрывание π -орбиталей между ними. Это, видимо, служит объяснением того, что проводимость таблетированного $\{[Ga(Pc)F]I_{0,93}\}_n$ равна $0,12 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. весьма высока даже с учетом большого межплоскостного расстояния ($3,86 \text{ \AA}$). Для сравнения отметим, что проводимость $NiPcI_{1,0}$ равна $0,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при расстоянии между молекулами $3,24 \text{ \AA}$ [87].

Среди частично окисленных квазиодномерных комплексов $Al(Pc)Y$ и $Ga(Pc)Y$, где $Y=F, Cl, OH$, отметим материалы, легированные $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$ и $[SbF_6]^-$. В случае окисления $Al(Pc)OH$ посредством $NO[PF_6]$ из-за наличия остатков воды в исходном фталоцианине продукт точно не известен [51]. Реакция $Al(Pc)F$ и $Ga(Pc)F$ с $NO(BF_4)$ и $NO[PF_6]$ протекает быстро в сухом CH_3NO_2 или CH_2Cl_2 с образованием комплексов состава $[M(Pc)F]Y_x$, где $M=Al$, $Y=[PF_6]$, $x_{\text{макс}}=0,9$, либо $M=Ga$, $Y=[BF_4]$, где $x_{\text{макс}}=0,9$. Эти соединения термостабильны до 110°C ; в токе сухого азота разложение начинается при температуре 125°C .

Характерной особенностью этих соединений является их стабильность при длительном воздействии атмосферного кислорода. Так, через месяц выдержки на воздухе проводимость комплекса $\{[Al(Pc)F] \cdot [PF_6]_{0,59}\}_n$ уменьшается на $0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а проводимость комплекса $\{[Al(Pc)F][BF_4]_{0,44}\}_n$ через год выдержки на воздухе осталась неизменной и равной $3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эта особенность противоположна поведению окисленных иодом комплексов $[M(Pc)F]_n$ [88], которые со временем теряют иод. Таким образом, хотя проводимость полифторметаллофталоцианинов, окисленных $NO[BF_4]$ или $NO[PF_6]$, в 10 раз ниже, чем проводимость $\{[M(Pc)F]I_x\}_n$, они представляют значительный интерес в связи с их повышенной стабильностью [89].



Частичное окисление металлофталоцианинов и порфиринов является важным химическим методом получения новых синтетических металлов. В качестве удобного окислителя чаще других используется элементарный иод, имеющий большое количество восстановленных форм.

В электрической проводимости иодированных металлофталоцианинов и порфиринов основную роль играют лиганды. Ион металла в таком комплексе оказывает воздействие на свойства лигандов, но в переносе заряда непосредственно не участвует. Исключением является $Ni(TBP)I_{1,0}$, у которого перенос заряда осуществляется как за счет лигандов, так и за счет металла (в отличие от $Ni(OMTBP)I_x$, $M(TMP)I_{1,0}$, $NiPcI_{1,0}$, где заряд переносится только посредством органического лиганда). Таким образом, незначительные изменения в строении лигандов оказывают существенное влияние на электрические свойства системы. Интересно отметить, что в некоторых случаях гомогенные комплексные катализаторы, включающие ион переходного металла и лиганд с высоко развитой системой сопряженных связей, также переносят электрон на субстрат через лиганд (так называемый периферический механизм) [90—92].

На примере комплексов $Ni(OMTBP)I_x$ показано, что изменение степени окисления не затрагивает качественного характера зависимости σ от T , а влияет только на абсолютную величину проводимости. Можно утверждать, что межплоскостные расстояния в стопках и пространственное расположение молекул в них играют важную роль в процессе проводимости. Другими словами, изменением этих параметров можно регулировать электрическую проводимость фталоцианиновых и порфириновых систем.

В середине 70-х годов было высказано предположение о том, что в будущем значение фталоцианинов может быть весьма существенным в таких областях, как одномерные проводники и сверхпроводники [93]. Несомненно, что это предположение оправдалось в части, касающейся металлической проводимости. Будут ли получены на основе фталоцианинов сверхпроводники, остается проблемой дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Molecular Metals*/Ed. by W. Hatfield. (NATO Conf. Ser.). New York — London: Plenum Press, 1979.
2. *Annals New York Acad. Sci.*, 1978, v. 313.
3. *Torrance J. B.* Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 79.
4. *Шibaева Р. П.* В кн.: Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М., 1981, т. 15, стр. 189.
5. *Conducteurs et Supraconducteurs Synthétiques a Basse Dimension*, pt. 1. Conf. Int. Sur la Phys. et Chim. Des Polymers, Paris, France, 1982.
6. *Conducteurs et Supraconducteurs Synthétiques a Basse Dimension*, pt. 2. Colloque Int. Du CNRS Sur la Phys. et la Chim. Des Metaux Synthétique et Organiques, Paris, France, 1982.
7. *Saito G., Ferraris J.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 2141.
8. *Хидекель М. Л., Жилияева Е. И.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 506.
9. *Khidekel M. L., Zhilyaeva E. I.* Synthetic Metals, 1981, v. 4, p. 1.
10. *Ягубский Э. Б., Хидекель М. Л.* Успехи химии, 1972, т. 41, с. 2132.
11. *Буравов Л. И., Хидекель М. Л., Шеголев И. Ф., Ягубский Э. Б.* Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 12, с. 142.
12. *Ferraris J., Cowan D. O., Walatka V., Perlstein J. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 948.
13. *Буравов Л. И., Еременко О. Н.* Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 20, с. 208.
14. *Bloch A. N., Cowan D. O., Bechgaard K., Pyle K. E., Banks R. H., Pochler T. O.* Phys. Rev. Letters, 1975, v. 34, p. 1561.
15. *Еременко О. Н., Золотухин С. П., Котов А. И., Хидекель М. Л., Ягубский Э. Б.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1507.
16. *Золотухин С. П., Каминский В. Ф., Котов А. И., Хидекель М. Л., Шibaева Р. П., Ягубский Э. Б.* Там же, 1978, с. 1816.
17. *Хидекель М. Л., Шibaева Р. П., Шеголев И. Ф., Ягубский Э. Б.* Вестн. АН СССР, 1975, с. 41.
18. *Jerom D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K. J.* Phys. Letters, 1980, v. 41, p. 95.
19. *Bechgaard K. J.* Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2440.
20. *Wudl F.* Ibid, 1981, v. 103, p. 7064.
21. *Ягубский Э. Б., Шеголев И. Ф., Лаухин В. Н., Кононович П. А., Карцовник М. В., Зварыкина А. В., Буравов Л. И.* Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, с. 12.
22. *Macdiarmid A. J., Heeger A. J.* Synthetic Metals, 1979—1980, v. 1, p. 101.
23. *Инокути Х., Акамоту Х.* Электропроводность органических полупроводников. М.: Изд-во ин. лит., 1963, с. 73.
24. *Lever A. B. P.* Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 1965, v. 7, p. 27.
25. *Березин Б. Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978, с. 17.
26. *Abdel-Malik T. G., Cox G. A.* Solid State Phys., 1977, v. 10, № 10, p. 63.
27. *Шапошников Г. П., Бородин В. Ф., Альянов М. И., Федоров М. И., Шорин В. А., Снегирева Ф. Л.* В сб.: Органические полупроводники. Киев, 1976, с. 44.
28. *Вартанян А. Т., Мешкова Г. Н., Сидоров А. И.* Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 2674.
29. *Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А.* Катализ и электрокатализ порфиринами. М.: Наука, 1982, с. 1.
30. *Onodera A., Kowai N., Kobayashi T.* Solid State Commun., 1975, v. 17, p. 775.
31. *Fielding P. E., Gutman F. J.* Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 411.
32. *Assour J. M., Harrison S. E.* Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 872.
33. *Вартанян А. Т.* Ж. физ. химии, 1948, т. 22, с. 769.
34. *Вартанян А. Т.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1952, т. 16, с. 169.
35. *Вартанян А. Т., Карпович И. А.* Докл. АН СССР, 1956, т. 111, с. 561.
36. *Вартанян А. Т.* III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов. Тезисы докл., Самарканд, 1982, с. 96.
37. *Шароян Э. Г., Тихомирова Н. Н., Блюменфельд Л. А.* Ж. структ. химии, 1964, т. 5, с. 697.
38. *Ebert N. A., Gottlieb H. B.* J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 2806.
39. *Сидоров А. Н., Теренин А. Н.* Опт. и спектр., 1961, т. 11, с. 325.
40. *Bloor J. E., Schlubits J., Demerdoche A.* Canad. J. Chem., 1964, v. 42, p. 2201.
41. *Friedel M. K., Hoskin B. F., Martin R. L., Mason S. A.* Chem. Commun., 1970, p. 400.
42. *Rogers D., Osborn R. S.* Ibid., 1971, p. 840.
43. *Scheidt R. W., Dont W. J.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1101.
44. *Harrison S. E., Assour J. M.* J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 365.
45. *Jai S.* Phys. Stat. Sol (b), 1977, v. 82, p. 263.
46. *Мамаев В. М., Глориозов И. П., Орлов В. В.* Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол., 1982, т. 25, с. 1317.

47. Dodelet J. P., Pommier H. P., Ringuet M. J. Appl. Phys., 1982, v. 53, p. 4270.
48. Шароян Э. Г., Дубров Ю. Н., Тихомирова Н. Н., Блюменфельд Л. А. Теор. эксперим. химия, 1965, т. 1, с. 519.
49. Marks T. J., Petersen J. L., Schramm C. S., Stojakovic D. R., Hoffman B. M. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 286.
50. Phillips T. E., Hoffman B. M. Ibid., 1977, v. 99, p. 7734.
51. Webl A. W., Brant P., Nohr R. S., Weber D. C. Polymer Preprints, 1982, v. 23, p. 127.
52. Pace L. J., Ulman A., Ibers J. A. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 199.
53. Kearns D. R., Tollin G., Calvin M. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1020.
54. Пуцейко Е. К. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, с. 1125.
55. Виноградский А. Г., Сидоров А. Н. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 380.
56. Шароян Э. Г., Самуэлян А. А. Докл. АН Арм. ССР, 1972, т. 52, с. 154.
57. Маркосян Э. А., Самуэлян А. А., Шароян Э. Г. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 184.
58. Самуэлян А. А., Аветисян А. А., Шароян Э. Г. Изв. АН Арм. ССР, Сер. физ., 1979, т. 14, с. 212.
59. Самуэлян А. А., Шароян Э. Г. Там же, 1981, т. 16, с. 476.
60. Phillips T. E., Scaringe R. P., Hoffman B. M., Ibers J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 3435.
61. Marks T. J. Annals of the New York Acad. Sci., 1978, v. 313, p. 594.
62. Schramm C. S., Scaringe R. P., Stojakovic D. R., Hoffman B. M., Ibers J. A., Marks T. J. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 6702.
63. Москалев Л. Н., Шапкин Г. Н., Анимова Н. И. Тезисы докл. 14-го Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново, 1981, ч. 1, с. 153.
64. Москалев Л. Н., Шапкин Г. Н., Анимова Н. И. Ж. неорг. химии, 1982, т. 27, с. 1408.
65. Ter Maar L. W., Hatfield W. E. Int. Conf. on the Physics and Chemistry of Low-Dimensional Synthetic Metals and Int. C. N. R. Symposium on Application and Prospects of Synthetic Metals. Abano Terme (Italy), 1984, p. 82.
66. Nickolson M. H., Pizzarello F. A. J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, p. 1490.
67. Nickolson M. H. Industrial Engineering Chem. Product Research and Development, 1982, v. 21, p. 261.
68. Martinsen J., Greene R. L., Palmer S. M., Hoffman B. M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 677.
69. Gleirs A. G., Marks T. J., Ibers J. A. Ibid., 1975, v. 97, p. 3546.
70. Шароян Э. Г., Самуэлян А. А. В сб.: Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черноголовка, 1982, с. 116.
71. Sharoyan E. G., Samuelyan H. A. Phys. Stat. Sol. (a), 1982, v. 73, p. k213.
72. Hoffman B. M., Phillips T. E. Solid State Commun., 1980, v. 33, p. 51.
73. Стародуб В. А., Кривошей И. В. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 764.
74. Pace L. J., Martinsen J., Ulman A., Hoffman B. M., Ibers J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2612.
75. Pace L. J., Ulman A., Ibers J. A. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 199.
76. Wright S. K., Schramm C. J., Phillips T. E., Scoller D. M., Hoffman B. M. Synthetic Metals, 1979, v. 1 p. 43.
77. Martinsen J., Pace L. J., Phillips T. E., Hoffman B. M., Ibers J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 83.
78. Hoffman B. M., Ibers J. A. Acc. Chem. Res., 1983, v. 16, p. 15.
79. Orr W. A., Dahlberg C. S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2875.
80. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970, с. 87.
81. Datz A., Fischer K., Kobel W., Koch J., Metz J., Mezger M., Schneider O. Polymer Preprints, 1982, v. 23, p. 126.
82. Schoch Jr. K. F., Kundalkar B. R., Marks T. J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7071.
83. Marks T. J., Schoch Jr. K. F., Kundalkar B. R. Synthetic Metals, 1979, v. 1, p. 337.
84. Dief B. N., Inabe T., Lyding J. W., Schoch Jr K. F. Polymer Preprints, 1982, v. 23, p. 124.
85. Kuznesof P. M., Wynne K. J. Chem. Commun., 1980, p. 121.
86. Nohr R. S., Kuznesof P. M., Wynne K. J., Kenney M. E., Siebenman P. G. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 4371.
87. Nohr R. S., Wynne K. J. Chem. Commun., 1981, p. 1211.
88. Nohr R. S., Brant P., Weber D., Wynne K. J. Polymer Preprints, 1982, v. 23, p. 129.
89. Nohr R. S. Chemical Engineering News, 1982, v. 60, p. 29.
90. Булатов А. В., Лобковская Р. М., Хидекель М. Л., Чехлов А. Н., Шибалева Р. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1203.
91. Булатов А. В., Китайгородский А. Н., Летучая А. В., Никитаев А. Т., Щупик А. Н., Хидекель М. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 921.
92. Хидекель М. Л. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 53.
93. Malter H. Phys. Stat. Sol. (b), 1976, v. 74, p. 627.

Отделение института химической физики
АН СССР, Черноголовка