

УДК 548.737

© 1990 г.

СТРУКТУРА НОВЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ДИТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Шкловер В. Е., Нагапетян С. С., Стручков Ю. Т.

Рассмотрены особенности молекулярной и кристаллической структуры новых дитиолатных комплексов переходных металлов, обсуждена корреляция структуры с электропроводностью этих соединений. Рассматриваемый материал представляет интерес как для кристаллохимии и физической химии соответствующего класса молекулярных проводников, так и для структурной химии дитиолатов.

Библиография — 94 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1179
II. Строение солей 4,5-димеркарто-2-тион-1,3-дитиолатов с катионами «закрытого» типа	1181
III. Строение солей 4,5-димеркарто-2-тион-1,3-дитиолатов с катионами «открытого» типа	1193
IV. Кристаллические структуры 5,6-дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиолатных комплексов и их солей	1202
V. Заключение	1209

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции в твердой фазе привлекают все большее внимание исследователей. Это связано с тем, что ограниченная подвижность реагирующих молекул в кристалле дает возможность проводить последовательное структурное изучение всей цепи молекулярных превращений, получать полимеры регулярного строения, крупные бездефектные монокристаллы и т. д. Все это обусловило возникновение и развитие нового научного направления — инженерии кристаллов, ставящей целью изучение принципов и закономерностей построения таких упаковок потенциально реакционноспособных молекул в кристаллах, в которых созданы благоприятные условия для участия молекул в тех или иных химических реакциях и перегруппировка [1—21].

В настоящее время идеи инженерии кристаллов получили дальнейшее развитие в работах по изучению кристаллических низкоразмерных полупроводников, металлов и сверхпроводников. Особое внимание удлено поиску и изучению свойств этого перспективного класса органических материалов (конструирование молекулярных «коридоров» преимущественного движения электронов, использование гетероатомов для обеспечения перекрывания орбиталей соседних молекул, устранение пространственной модуляции плотности заряда путем изменения межмолекулярных расстояний и т. д.).

Структура и упаковка молекул донора и акцептора в кристаллах органических проводников имеют ряд специфических особенностей. Молекулы донора должны быть плоскими и включать π-фрагменты и гетероатомы (азота, кислорода или атомы халькогена). Для молекул акцептора важны форма, размеры и заряд. В кристалле молекулы донора и акцептора должны располагаться так, чтобы обеспечивалось их электронное взаимодействие, необходимое для делокализации электронов и высокой электропроводности. Иными словами, молекулярные строительные блоки органического проводника должны быть хорошо подогнаны, чтобы обеспечить перекрывание π-электронных систем соседних моле-

Таблица 1

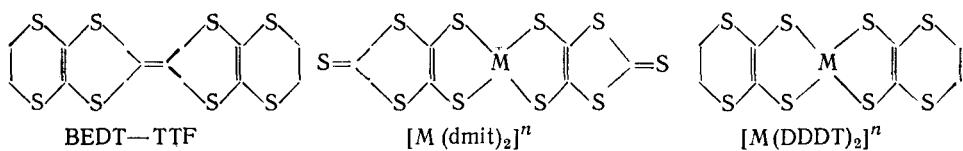
Использованные в обзоре обозначения

Название	Структурная формула	Обозначение
Тетратиафульвален		TTF
Тетраселенафульвален		TSF
Тетраметилтетраселенафульвален		TMTSF
Дибензотетратиафульвален		DBTTF
<i>bis</i> -(Этилендитио)тетратиафульвален		BEDT-TTF
<i>bis</i> -(Пропилендитио)тетратиафульвален		BPDT-TTF
<i>bis</i> -(Триметилен)тетрателлурофульвален		HMTTeF
Тетрацианохинодиметан		TCNQ
4,5-Димеркарто-1,3-дитиол-2-тион		H ₂ dmit
5,6-Дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиол		H ₂ DDDT
1,4-Дитиин-2,3-дитиол		H ₂ DDT
5,6-Дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиол		H ₂ DDTDT

кул. Изменяя структуру молекул донора и акцептора, а также условия получения органического проводника, влияющие на его состав (соотношение донора и акцептора), можно изменять кристаллическую структуру, а это, в свою очередь, приводит к изменению степени переноса заряда и электропроводности кристалла при данных условиях. В качестве примеров «активной» модификации свойств органического металла (или сверхпроводника) путем изменения молекулярной структуры его компонентов можно указать, например, переход от солей типа TTF — TCNQ к солям $(\text{TMTSF})_2X$ (обозначения см. в табл. 1), структура которых, в результате введения Me-групп и атомов Se в молекулу донора и замены акцепторов типа TCNQ на моновалентные анионы типа $X=\text{PF}_6^-$ характеризуется более выраженным двумерными мотивами [22—24]; переход от солей типа $(\text{TMTSF})_2X$ к солям типа $(\text{BEDT}-\text{TTF})_2Y_3$, имеющим более сильное межстопочечное взаимодействие и более высокое значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) в результате замены доноров TMTSF на BEDT — TTF [25—27]; дальней-

шее повышение T_c солей $(BEDT-TTF)_2Y$, за счет вариаций анионов Y , (эффект «химического сжатия») [28—31].

В настоящее время наиболее интенсивно исследуются органические металлы и сверхпроводники, где в качестве донора выступают BEDT-TTF. В противоположность электропроводящим катион-радикальным солям со стопочной упаковкой (например, соли периления [32]), в кристаллах солей BEDT-TTF центральная π -электронная система молекулы¹ не вовлечена в межмолекулярное взаимодействие. Напротив, в электропроводящих кристаллах, так называемых одномерных комплексах переходных металлов с органическими лигандами, электропроводящие коридоры формируются именно из электронов «центральных» ионов металла, взаимодействующих с соседями по стопке, находящимися выше и ниже центрального иона. Органические же лиганды не участвуют в межмолекулярном переносе электрона [33]. Естественно, появилась мысль синтезировать такие соединения, которые одновременно сочетали бы в себе свойства солей типа BEDT-TTF и одномерных комплексов металлов (см., например, [34]), что и было сделано примерно в одно время разными группами исследователей. Ими были синтезированы комплексы переходных металлов с новыми серосодержащими лигандами, такие, как $[M(dmit)_2]^n$ и $[M(DDDT)_2]^n$. Их соли имеют большое структурное сходство с солями BEDT-TTF.



Комплексы $[M(dmit)_2]^n$ и $[M(DDDT)_2]^n$ принадлежат к хорошоизвестному классу дитиолатных комплексов. Строение более простых дитиолатных комплексов обсуждалось неоднократно (см., например, [35, 36]). Так, отмечалось общее плоское строение их молекул или ионов независимо от природы металла и его степени окисления; способность к обратимым реакциям электронного переноса с образованием стабильных продуктов; значительная делокализация ВЗМО π -типа; высокая электроноакцепторная способность по отношению к органическим донорам.

Дитиолатные комплексы обладают значительной структурной (геометрической и электронной) пластичностью по отношению к замене центрального атома металла, заместителей в лигандах, противоионов.

В данном обзоре рассмотрены литературные данные и собственные результаты авторов по изучению структуры новых серосодержащих дитиолатных комплексов типа $[M(dmit)_2]^n$ и $[M(DDDT)_2]^n$ и поиску корреляций структуры с электропроводностью.

II. СТРОЕНИЕ СОЛЕЙ 4,5-ДИМЕРКАПТО-2-ТИОН-1,3-ДИТИОЛАТОВ С КАТИОНАМИ «ЗАКРЫТОГО» ТИПА

В табл. 2 приведены основные данные о структурах и проводимости солей $Cat_x[M(dmit)_2]^{x-}$, образованных катионами «закрытого» типа. Это — катионы типа Me_4N^+ , Et_4N^+ , Me_3S^+ , Ph_4As^+ и т. д., не способные, в отличие от катионов (доноров) типа TTF, TMTSF и BEDT-TTF к межмолекулярному переносу электронов. Поскольку во всех случаях Cat — однозарядный катион, величина x равна формальному среднему отрицательному заряду комплексного аниона $[M(dmit)_2]^{x-}$. В кристалле нейтрального комплекса $Ni(dmit)_2$ (I) [37] молекулы упакованы в стопки со сдвигом, нормаль к плоскости комплекса образует с направлени-

¹ В этом и других случаях (которые в дальнейшем особо не оговариваются) речь идет, естественно, об ион-радикале (в данном случае катион-радикале $BEDT-TTF^{+ \cdot}$), названном «молекулой» для упрощения обсуждения кристаллической структуры в терминах кристаллохимии молекулярных кристаллов.

Таблица 2

Основные данные о соединениях $\text{Cat}_x[\text{M}(\text{dmit})_2]^x$

Соединение	Химическая формула	Структурный мотив	$d, \text{\AA}^*$	Расстояния M—S, \AA	Электропроводность $\sigma_{293}, \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Ссылки
(I)	$\text{Ni}(\text{dmit})_2$	Стопки	3,56	2,147(2)	$3,5 \cdot 10^{-3}$	[37]
(II)	$(\text{Me}_4\text{N})_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	» Слои	3,53; 3,58	2,158	50	[38, 39]
(III)	$\alpha-\{(\text{Me}_2\text{Et}_2\text{N})_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]\}$	Стопки Слои	3,52	См.**	20—100	[40]
(IV)	$(\text{Et}_4\text{N})_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	Стопки Слои	3,44; 3,76	2,146—2,154(3)	$4,5 \cdot 10^{-2}$	[41]
(V)	$(\text{Bu}_4\text{N})_{0,29}[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{MeCN}$	Стопки Слои	3,51—3,57	2,153(4)	1—10	[37, 42]
(VI)	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	Не выделяется	—	2,211; 2,221(6)	См.**	[43]
(VII)	$(\text{Bu}_3\text{S})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	Димеры	3,63	2,161—2,174(2)	10^{-6}	[44]
(VIII)	$(\text{Ph}_4\text{As})_{0,25}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	Стопки Слои	3,50—3,61	2,152—2,171(6)	10—15	[45]
(IX)	$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$	Цепи	—	См.**	$<10^{-8}$	[46]
(X)	$\alpha-\{(\text{Et}_4\text{N})_{0,5}[\text{Au}(\text{dmit})_2]\}$ [изоструктурно (IV)]	Стопки Слои	3,79; 3,49	2,314—2,321(1)	0,2	[47]
(XI)	$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Au}(\text{dmit})_2]$	Стопки	3,64; 3,57	2,311—2,320(2)	10^{-5}	[48]
(XII)	$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Au}(\text{dmit})_2]$	Цепи	—	2,316—2,327(4)	См.***	[49]
(XIII)	$(\text{Me}_2\text{S})[\text{Au}(\text{dmit})_2]$	Тонкие слои	3,59	2,307—2,323(3)	10^{-5}	[50]
(XIV)	$(\text{Bu}_3\text{S})[\text{Au}(\text{dmit})_2]$ [изоструктурно (VII)]	Димеры	3,67	2,304—2,319(2)	10^{-6}	[44]

* Приведено межплоскостное расстояние (между плоскостями соседних анионов в стопке или между плоскостями слоев).

** В оригинальной работе нет этих данных.

*** Диэлектрик.

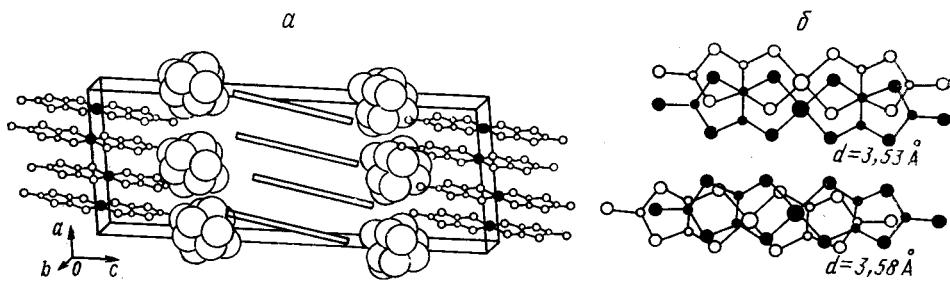


Рис. 1. Строение кристаллов $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (II) при 95 К (а) и два способа наложения анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{1/2-}$ в стопках вдоль направления [110] [38, 39] (б). Большиими кругами показаны ван-дер-ваальсовые сферы атомов Н неупорядоченных катионов Me_4N^+ . Анионы, перпендикулярные плоскости рисунка, показаны в виде пачек

ем [010] угол 48,0°. Наблюдаются один укороченный межмолекулярный контакт $S \dots S$ в стопке ($3,577 \text{ \AA}$) и три — между стопками ($3,580$, $3,580$ и $3,575 \text{ \AA}$). По мнению авторов [37], межстопочные контакты имеют малую длину, поскольку образованы тионными атомами S и соответствующие векторы $S \dots S$ направлены под большими углами к плоскости комплекса (I) (резко не параллельны этой плоскости)². Иными словами, из-за анизотропии во взаимной ориентации π-атомных орбиталей атомов в различных молекулах даже близкие контакты могут приводить к малым значениям параметра перескока электронов.

В [37] отмечается, что кристалл (I) удовлетворяет структурным требованиям, предъявляемым к высокопроводящим системам (наличие регулярных стопок и сокращенных межмолекулярных расстояний), но не удовлетворяет основному электронному критерию — наличию дробного заряда, что объясняет низкую электропроводность (I) ($\sigma \sim 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)³. Локализация дробного заряда на молекулах донора и акцептора в кристалле органического металла способствует образованию вакансий, на которые могут перескакивать электроны при достаточно больших значениях резонансных параметров.

В кристалле $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (II) почти плоские комплексы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{1/2-}$ уложены в стопки вдоль направления [110]. Расстояния между плоскостями комплексов в стопках альтернируют и составляют 3,53 и $3,58 \text{ \AA}$ (рис. 1). Укороченные межмолекулярные контакты $S \dots S$ объединяют стопки анионов в слои, параллельные грани (001) и чередующиеся вдоль направления [001] со слоями из катионов Me_4N^+ .

Электропроводность кристалла (II) в плоскости, параллельной плоскостям слоев (параллельно грани (001) кристалла), составляет $\sim 50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре, а в плоскости, перпендикулярной грани (001) — $\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При 100 К кристалл (II) испытывает переход металл — полуметалл (концентрация электронов проводимости уменьшается до 10^{-3} — 10^{-5} электронов на атом), и электропроводность вдоль плоскостей слоев падает до $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, причем сопротивление в направлении, перпендикулярном слоям, остается приблизительно на три порядка выше.

² При анализе кристаллической структуры органических проводников взаимодействие (перекрывание орбиталей) соседних молекул оценивают сопоставлением межмолекулярных расстояний с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов (см., например, [51]). В молекулярных кристаллах при комнатной температуре перекрывание орбиталей мало, если межмолекулярные расстояния превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. При расстояниях, меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, вклад перекрывания орбиталей экспоненциально увеличивается [52]. Помимо абсолютных значений межмолекулярных расстояний при оценке перекрывания орбиталей необходимо учитывать и взаимную ориентацию орбиталей контактирующих молекул (см., например, [53]).

³ Удельная электропроводность σ изоляторов варьирует в интервале 10^{-22} — 10^{-15} , полупроводников — в интервале 10^{-8} — 10^{-2} (возрастает при увеличении температуры), металлов — в интервале 10 — $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (возрастает при понижении температуры).

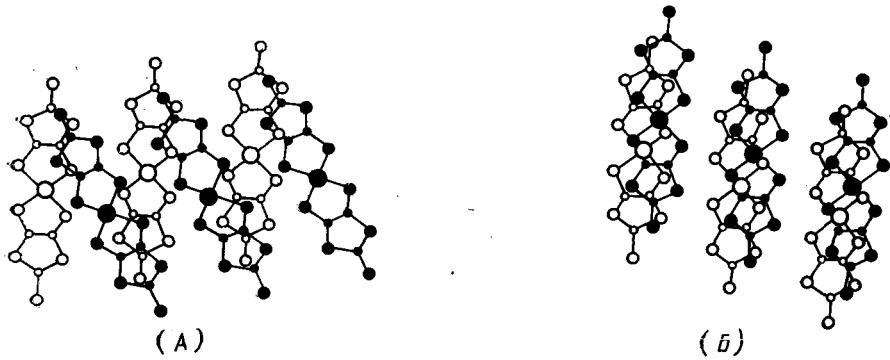


Рис. 2. Два способа наложения (*A* и *B*) анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{1/2-}$ в кристалле (III) [40]

Стопки анионов, направленные вдоль $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$, чередуются в направлении $[001]$. Существенно отсутствие сателлитных рефлексов на рентгенограммах образцов (II) при их охлаждении ниже 100 К, когда кристалл (II) испытывает переход металл — полуметалл. Рентгеноструктурное исследование образца (II), выполненное при температурах выше (293 К) и ниже (92 К) температуры перехода, не выявило структурных различий в кристалле при изменении температуры.

Зависимость сопротивления кристалла (II) от давления изучали до давления 7 кбар. При увеличении давления переход металл — полуметалл подавляется, и выше 3 кбар наблюдаются явления, характерные для сверхпроводящего перехода. При 7 кбар температура перехода составляла $T_c=5$ К, величина dT_c/dP для комплекса (II) больше нуля. Положительная величина dT_c/dP наблюдается и для $(\text{TTF})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ [38, 39], в то время как для солей $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{ClO}_4^-$, PF_6^- и др.) [54] и β -(BEDT-TTF) $_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{I}_3^-$, IBr_2) [55] эта величина меньше нуля.

Гистерезис при циклическом нагревании и охлаждении кристалла (II) в интервале $\sim(90-300)$ К авторы [39] связывают с обнаруженной по рентгеноструктурным данным ротационной неупорядоченностью М-групп при комнатной температуре, вымораживаемой при охлаждении образцов до 95 К.

Соединение (II) — первый молекулярный сверхпроводник, состоящий из молекул π -акцептора и катионов закрытого типа [39]. Ранее были известны молекулярные сверхпроводники, состоящие из молекул π -донора и анионов закрытого типа (например, соли Бечгарда $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ [22—24]).

В кристалле α - $\{(\text{Me}_2\text{Et}_2\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]\}$ (III), полученном электрохимическим окислением соли $(\text{Me}_2\text{Et}_2\text{N})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, плоские анионы $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ упакованы вдоль оси *b* в стопки, в которых реализуются два типа перекрывания орбиталей (рис. 2) за счет межмолекулярных контактов $S\dots S$ (3,424—3,605 Å). Перекрывание типа (А) осуществляется между исходной молекулой $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ и двумя не совсем параллельными ей молекулами (двугранный угол 171°), располагающимися выше исходной по оси *b* (перекрывание внахлест). Перекрывание типа (А) приводит к объединению стопок в слои. Перекрывание типа (Б) имеет место между исходной молекулой и параллельной ей молекулой, расположенной ниже по оси *b* (межплоскостное расстояние $d=3,52$ Å). В кристалле (III) имеются также очень короткие межмолекулярные расстояния $S\dots S$ (3,352 Å) между тионными атомами *S* молекул разных слоев вдоль оси *a*.

Электропроводность кристаллов (III) в плоскости *bc* изотропна и составляет $\sigma_{293}=20-100 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, такая электропроводность (характерная для металлов) сохраняется вплоть до 1,5 К, переход металл — диэлектрик не наблюдается. Достаточно высока электропроводность кристаллов (III) и вдоль оси *a*: $\sigma_{293}=1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. При 1,5 К имеет ме-

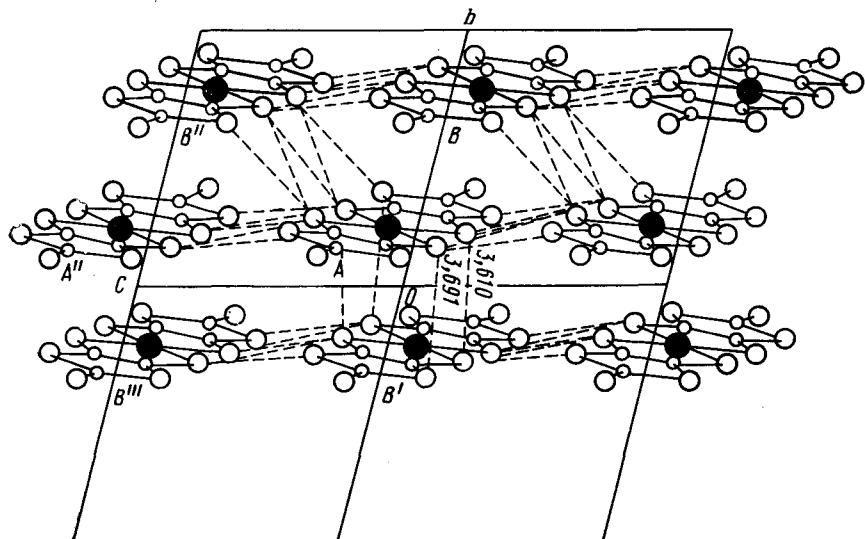


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры $(\text{Et}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (IV) на плоскость bc (катионы Et_4N^+ не показаны). Здесь и далее штриховыми линиями показаны укороченные межмолекулярные контакты $S \dots S$ [41]

сто сверхпроводящий переход. Расчет расширенным методом Хюкеля (PMX) интегралов перекрывания НВМО, формирующих зону проводимости, подтвердил существенно двумерный характер зонной структуры кристаллов (III). Однако кристаллы (III) отличаются от других солей $\text{Cat}_x[\text{M}(\text{dmit})_2]^x$ тем, что в них впервые наблюдалось явное, хотя и небольшое взаимодействие и в «третьем» направлении (вдоль оси a).

Согласно расчетам [56] интегралов межмолекулярного перекрывания НВМО в кристаллах ряда солей комплексов $\text{M}(\text{dmit})_2$ установлено, что присущая этим орбиталам симметрия b_{2g} не благоприятна для их перекрывания в направлении коротких осей плоских молекул, что не соответствует образованию двумерных электропроводящих мотивов. Однако наблюдаемое в кристалле (III) перекрывание «внахлест» можно рассматривать как один из способов формирования двумерных мотивов.

В кристалле (IV), содержащем более крупные катионы Et_4N^+ , анионы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{1/2-}$ упакованы в стопки вдоль направления $[010]$ (рис. 3) [41]. В стопках имеются укороченные межмолекулярные расстояния между молекулами А и В', но не между молекулами А и В. Соответствующие межплоскостные расстояния равны 3,437 Å (между А и В') и 3,759 Å (между А и В), т. е. анионные стопки состоят из слабо связанных димеров. Большое число укороченных межмолекулярных расстояний $S \dots S$ имеется между стопками анионов, в результате чего в кристалле (IV) образуются параллельные грани (100) слои взаимодействующих анионов.

Примечательно, что кратчайшие контакты $S \dots S$ имеют место между «внутренними» атомами S комплексов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{1/2-}$ (3,499 Å), тогда как расстояния между «наружными» атомами S превышают удвоенный ван-дер-ваальсов радиус атома S. Таким образом, внутренние атомы S комплексов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{1/2-}$ играют более важную роль в реализации межстопочных контактов.

Анионы $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{x-}$ ($x=0, \dots 1$) в кристаллах (I)–(VIII) практически плоские. Длины связей в хелатных узлах дитиоленовых комплексов переходных металлов изменяются в зависимости от их степени окисления [41]. Расстояние Ni—S (2,147(2) Å) в (I) находится у нижней границы интервала расстояний Ni—S в комплексах (I)–(VIII). При увеличении отрицательного заряда комплекса $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{x-}$, в общем, наблюдается тенденция к увеличению расстояний Ni—S (см. табл. 2).

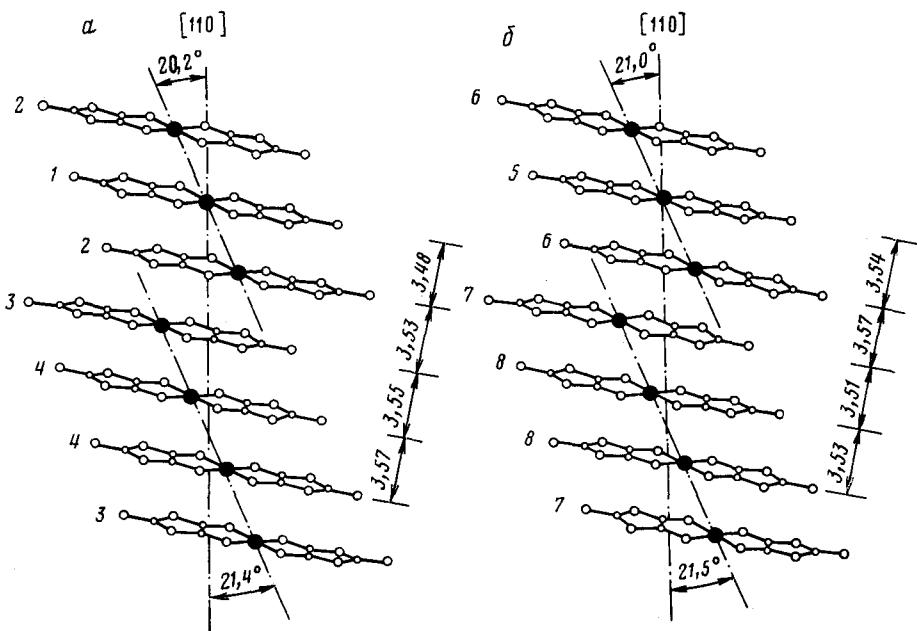


Рис. 4. Упаковка плоских комплексов $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ в кристалле $(\text{Bu}_4\text{N})_{0.29}[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{MeCN}$ (V) в столки двух типов (а и б) вдоль направления [110]. Данна проекция на плоскость, включающую вектор [110] и длинную ось комплекса (линию, соединяющую тионные атомы S) [37]

Как в нейтральном комплексе (I), так и в отрицательно заряженном комплексе (IV) ($x=1/2$) заметна делокализация электронной плотности по хелатным фрагментам $(\text{Ni})\text{S}=\text{C}-\text{C}=\text{S}(\text{Ni})$: длины связей $\text{C}=\text{C}$ увеличены до $1,391(9)$ Å в кристалле (I) и до $1,39(1)$ и $1,40(1)$ Å в (IV), связи $(\text{Ni})\text{S}-\text{C}$ укорочены до $1,699(7)$ Å в (I) и до $1,682-1,701(7)$ Å в (IV) по сравнению со связями $(\text{S}=\text{C})\text{S}-\text{C}$ $1,731(7)$ в (I) и $1,725-1,732(7)$ Å в (IV). В разных солях анионных комплексов $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{x-}$ степень делокализации по хелатным фрагментам дитиоленовых комплексов выражена в разной степени (см. ниже).

Кристалл (IV) — полупроводник с малой анизотропией проводимости. Максимальное значение электропроводности наблюдается в плоскости слоя ac вдоль стопок ($\sigma_b=4,5 \cdot 10^{-2}$ Ом $^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), энергии активации электропроводности вдоль осей a , b и c равны $0,15$, $0,16$ и $0,16$ эВ соответственно. При 300 К $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1 : 50 : 8$.

Расширенным методом Хюккеля рассчитаны интегралы межмолекулярного перекрывания (S) НВМО нейтральных молекул $\text{Ni}(\text{dmit})_2$, помещенных в положения, занимаемые соответствующими анионами в кристалле (IV). Значение S для молекул в стопках [$S(A-B')=9,06 \cdot 10^{-3}$, $S(A-B)=-2,06 \cdot 10^{-3}$] больше, чем между стопками [$S(A-A')=1,17 \cdot 10^{-3}$, $S(A-B'')=0,89 \cdot 10^{-3}$, $S(A-B''')=0,27 \cdot 10^{-3}$], что согласуется с направлением максимальной электропроводности.

Кристалл $(\text{Bu}_4\text{N})_{0.29}[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{MeCN}$ (V) содержит восемь кристаллографически независимых анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0,29-}$ ($j=1 \div 8$), два из которых ($j=1$ и 5) располагаются в центрах симметрии, два кристаллографически независимых катиона Bu_4N^+ и две сольватные молекулы MeCN. Во всех хелатных фрагментах $(\text{Ni})\text{S}=\text{C}-\text{C}=\text{S}(\text{Ni})$ наблюдается отчетливое сопряжение: расстояния $\text{C}=\text{C}$, $(\text{Ni})\text{S}-\text{C}$ и $(\text{S}=\text{C})\text{S}-\text{C}$ равны (в среднем) $1,39(2)$, $1,70(2)$ и $1,74(2)$ Å соответственно.

Анионы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0,29-}$ упакованы вдоль направления [110] в стопки двух типов (рис. 4). В стопках наблюдается чередование центро-симметрических триад и тетрад комплексов. Оси триад и тетрад параллельны и образуют с направлением стопки [110] углы $\sim 21^\circ$. Расстояния между средними плоскостями комплексов в стопках, варьирующие от $3,48$ до $3,57$ Å, типичны для сильного межмолекулярного π-взаимо-

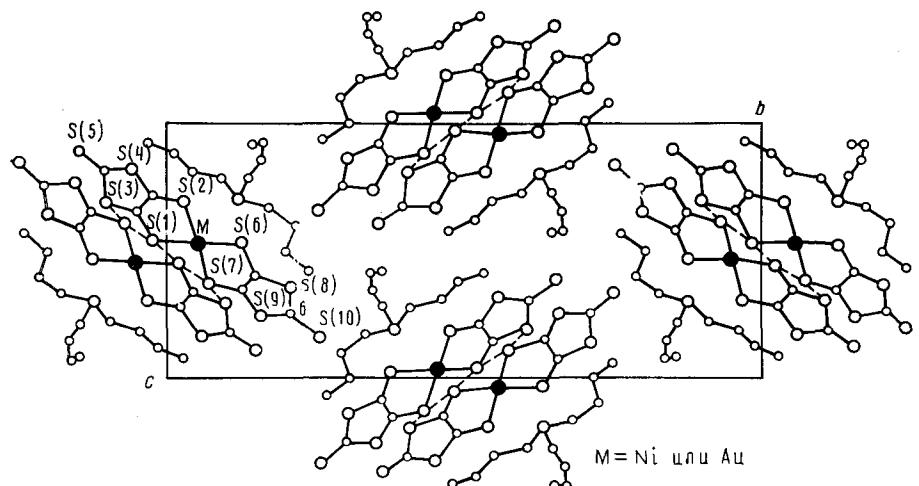


Рис. 5. Проекция изоструктурных кристаллов $(\text{Bu}_3\text{S})(\text{Ni}(\text{dmit})_2)$ (VII) и $(\text{Bu}_3\text{S}) \cdot [\text{Au}(\text{dmit})_2]$ (XIV) на плоскость bc

действия, например, в имеющем проводимость металле кристалле (TTF) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (XV) межплоскостное расстояние в регулярной стопке составляет 3,55 Å [57]. Согласно [33], нерегулярная структура стопок (как по значениям межплоскостных расстояний (рис. 4), так и по характеру наложения молекул), вероятно, и объясняет «неметаллический» характер электропроводности кристалла (V).

Большое число укороченных межстопочных контактов S...S (34 из 39 межанионных контактов S...S, меньших 3,60 Å, относятся к контактам между стопками; кратчайший из этих контактов составляет 3,442 Å), объединяют стопки комплексов $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ в кристалле (V) в слои, параллельные грани (001) и разделенные слоями катионов Bu_4N^+ и солватных молекул MeCN.

Кристаллы (V) имеют термически активируемую ($E_a=0,02-0,1$ эВ) электропроводность $\sigma_{300}=1-10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С двумерным характером структуры (V) согласуется наблюдающаяся слабая анизотропия электропроводности ($\sigma_a/\sigma_b \approx 1$). Низкая электропроводность в третьем направлении (вдоль оси c) $\sigma_{300} \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) связана с наличием параллельных грани (001) слоев-барьеров из катионов Bu_4N^+ и молекул MeCN.

Расстояния Ni—S (2,211 и 2,221(6) Å) в анионе $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ кристалла (VI) [43] превосходят расстояния, наблюдаемые в анионах $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{x-}$ других комплексов (см. табл. 2), имеющих меньший отрицательный заряд. Имеются сведения [43] о таком же соотношении между расстояниями Ni—S и зарядами анионов в более простых дитиолатных комплексах Ni. Расстояния (Ni)S—C в кристалле (VI) (1,74 и 1,76(1) Å) больше, чем расстояния (S=C)S—C (1,71 и 1,72(1) Å) при несколько увеличенном расстоянии C=C (1,39(2) Å). Анион (VI) имеет идеально плоское строение и фактически идеальную собственную симметрию *tmm*. Характерные структурные мотивы и укороченные межмолекулярные контакты в кристалле (VI) отсутствуют.

Кристаллы диэлектрика (VII) (и изоструктурные им кристаллы (XIV)) не содержат бесконечных структурных мотивов, они построены из анионов, связанных в димеры центрами симметрии $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (рис. 5). В димерах между анионами $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ имеются укороченные контакты S(1)...S(1') 3,620(3) Å, S(1)...S(7') 3,681(3) Å и S(3)...S(7') 3,605(3) Å, а в димерах кристалла (XIV), где анионы $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$ располагаются более тесно, чем в Ni-аналоге, указанные контакты S...S составляют 3,496, 3,491 и 3,551(3) Å. Можно отметить также несколько большую уплощенность анионов $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$ в (XIV) по сравнению с анионами $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ в (VII) (максимальное отклонение атомов анионов от плоскости S(1)-S(7') в (XIV) в 2 раза больше, чем в (VII)).

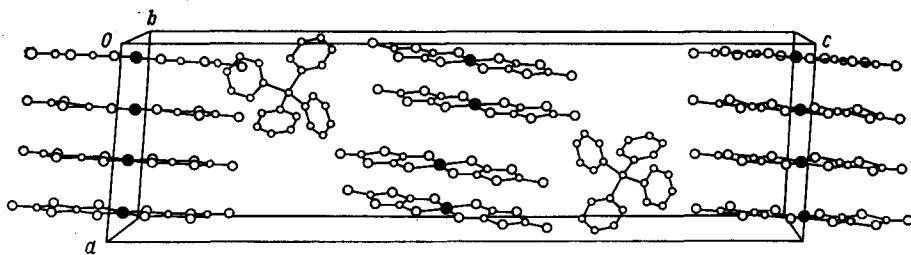


Рис. 6. Кристаллическая структура (VIII) [45]

на от его средней плоскости равно $\Delta_{\max} = 0,073$ и $0,102 \text{ \AA}$ соответственно).

Кристалл (VIII) построен из двух независимых анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0,25^-}$, находящихся в общих положениях, и катиона Ph_4As^+ , занимающего частное положение на оси 2. Структура кристалла (VIII) может быть описана как состоящая из параллельных грани (001) слоев комплексов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0,25^-}$, разделенных слоями из катионов Ph_4As^+ (рис. 6). В слоях анионов выделяются стопки вдоль направлений $[110]$ при $z \approx 0$ и $[110]$ при $z \approx 1/2$. Стопки состоят из приблизительно параллельных комплексов, сгруппированных в тетрады (рис. 7). Межмолекулярные расстояния в тетрадах ($3,53$, $3,50$ и $3,53 \text{ \AA}$) хорошо согласуются с наблюдаемым межплоскостным расстоянием $3,55 \text{ \AA}$ в регулярных стопках электропроводящего при низкой температуре кристалла (TTF) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (XV) [57, 58]. Межплоскостное расстояние между тетрадами $d = 3,61 \text{ \AA}$ заметно больше, чем в тетрадах, и указывает на «модулированное» строение стопок⁴. Модулированное расположение плоских анионов в стопках наблюдается также в родственных структурах (IV) и (V): чередование диад в (IV) и триад и тетрад в (V). В триадах и тетрадах межплоскостные расстояния d варьируют от $3,48$ до $3,57 \text{ \AA}$, а в диадах они составляют $3,44 \text{ \AA}$. Если судить по межплоскостным расстояниям, анионы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0,25^-}$ сильнее взаимодействуют между собой в диадах (кристалл (IV)), чем в триадах и тетрадах (кристаллы (V) и (VIII)). Это подтверждается и расстояниями между диадами, триадами и тетрадами в стопках: в (IV) межплоскостное расстояние между диадами равно $3,76 \text{ \AA}$, в (V) — между триадами $3,53$, а между тетрадами $3,57 \text{ \AA}$, в (VIII) — расстояние между тетрадами составляет $3,61 \text{ \AA}$.

На рис. 8 показан характер наложения комплексов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0,25^-}$ в тетрадах кристалла (VIII). Видно, что внутри тетрад имеется заметный относительный поперечный сдвиг молекул, приводящий к наложению комплексов внутри тетрад по типу «серебро над циклом» (рис. 8, а). Напротив, между тетрадами наблюдается в основном продольный сдвиг, приводящий к наложению комплексов по типу «металл над циклом» (рис. 8, б), что можно рассматривать как нарушение непрерывной структуры стопки.

В кристалле (VIII) почти все межмолекулярные расстояния $S \dots S$, меньшие удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома S ($3,70 \text{ \AA}$ [51]), являются контактами между стопками. Если пренебречь отмеченным выше некоторым нарушением упорядоченного стопочного строения (сдвиги молекул в стопках в поперечном и продольном направлениях), укороченные межстопочные контакты $S \dots S$ приводят к образованию слоистых мотивов, параллельных грани (001) кристалла (VIII). Наличие этих двумерных структурных мотивов определяет двумерный характер электропроводящих свойств соли (VIII) (как и солей (II) — (V)). Однако если слои из катионов Bu_4N^+ и Ph_4As^+ в (V), (VI) и (VIII) образуют «прочные» барьеры, практически исключая электропроводность в «третьем» направлении (перпендикулярно слоям анионов

⁴ Имеется в виду наличие в стопке не одного, а двух (или более) различных межплоскостных расстояний.

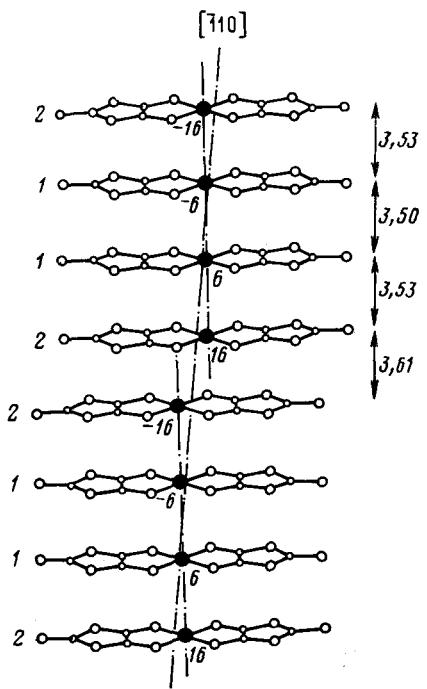


Рис. 7

Рис. 7. Проекция стопки анионов в кристалле (VIII) на плоскость, определяемую вектором $[1\bar{1}0]$ и длиной осью комплекса (линией, соединяющей тионные атомы S). Указаны межплоскостные расстояния и значения выходов атомов Ni из указанной плоскости ($\times 10^{-2}$ Å). Номер $j=1, 2$ обозначают два симметрически независимых комплекса $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ [45]

Рис. 8. Внутристопочное наложение комплексов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0.25-}$ в тетрадах (a) и между тетрадами (б) кристалла (VIII) [45]

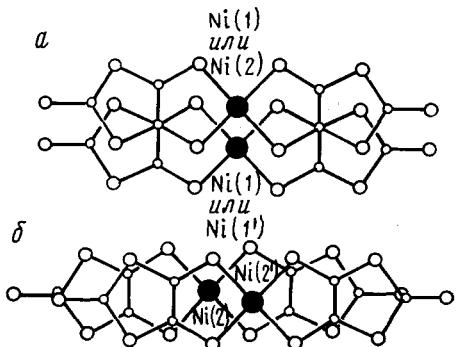


Рис. 8

$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{x-}$, то меньшие по размеру катионы, например Et_4N^+ в (IV), допускают электропроводность и в третьем направлении, обусловленную слабым взаимодействием концевых атомов S соседних анионных слоев (соответствующие расстояния S...S составляют 3,90 Å). Таким образом, соль (IV) можно рассматривать как предшественник трехмерного молекулярного металла.

По-видимому, тенденция к образованию трехмерных электропроводящих мотивов должна усиливаться при замещении катионов Et_4N^+ серосодержащими донорными катион-радикальными молекулами [44]. Действительно, в кристалле $(\text{TTF})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ слои комплексов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{x-}$ объединяются молекулами TTF за счет контактов S...S в квазитрехмерную структуру [58].

Электропроводность вдоль направления $[010]$ игольчатых кристаллов (VIII) составляет $10-15 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это направление отвечает оси игл кристаллов (VIII) и перпендикулярно самой развитой грани пластинчатых кристаллов (VIII). Электропроводность имеет термически активируемый характер. Отмечается низкая анизотропия электропроводности в плоскости (001) пластинчатого кристалла (VIII) ($\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1 : 1 : 10^{-6}$).

В отличие от солей (I)—(VIII) в кристалле $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$ (IX) стопки анионов отсутствуют, но выделяются цепи вдоль оси c , образованные за счет межанионных контактов S...S (3,55 Å). Этих контактов недостаточно для образования электропроводящей системы; проводимость вдоль цепи $\sigma_c < 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Низкая электропроводность кристаллов (IX) согласуется и с его ИК-спектром: в области 400—4000 cm^{-1} отсутствует уширение полос, характерное для высокопроводящих молекулярных комплексов [46]. Из спектров ЭПР следует, что неспаренные электроны в анионах $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]^-$ локализованы на атомах Pt [46]. Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости указывает на наличие в кристалле (IX) непрямого антиферромагнитного обмена по системе указанных межмолекулярных контактов S...S.

Представляет интерес вопрос о сходстве кристаллической структуры полупроводника (X) и его предшественника (XI) (соединение (X) по-

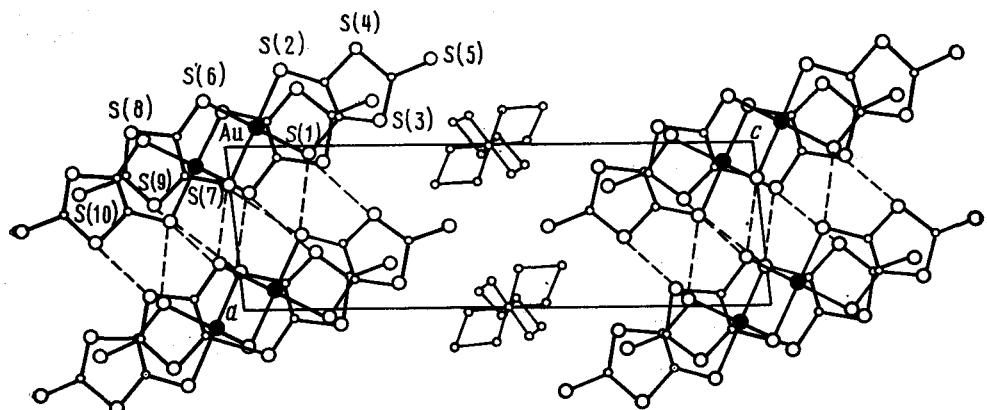


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры (X) на плоскость *ac*. Катионы Et_4N^+ разупорядочены относительно центров симметрии [47]

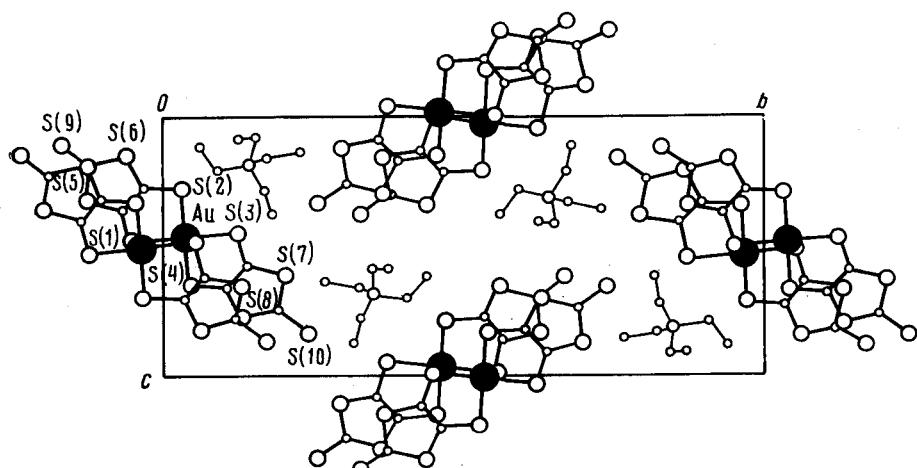


Рис. 10. Проекция кристаллической структуры (XI) на плоскость *bc* [48]

лучено окислением соли (XI)), являющегося диэлектриком. Анионы $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^{x-}$ в кристаллах (X) и (XI) сохраняют приблизительно плоское строение ($\Delta_{\max}=0,048 \text{ \AA}$ в (X) и $0,13 \text{ \AA}$ в (XI)), длины связей Au—S и C=C в (X) и (XI) близки (Au—S 2,314—2,321(1) и C=C 1,349 и 1,351(6) \AA в (X) и Au—S 2,311—2,320(2) и C=C 1,345 и 1,365(9) \AA в (XI)). Однако в (X) наблюдается различие в расстояниях (Au)S—C (1,713—1,732(4) \AA) и (S=C)S—C (1,745—1,758(4) \AA), в то время как в (XI) это различие отсутствует (1,730—1,751(7) \AA и 1,725—1,747(7) \AA соответственно), что, по-видимому, свидетельствует о большей электронной делокализации в хелатных циклах комплекса (XI). В обоих кристаллах (X) и (XI) анионы $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^{x-}$ образуют (с некоторой тенденцией к димеризации) стопки вдоль осей $a=7,425 \text{ \AA}$ (X) и $b=7,4186 \text{ \AA}$ (XI) (межплоскостные расстояния в стопках 3,49 и 3,79 \AA (X) и 3,57 и 3,64 \AA (XI)). Характер наложения комплексов в стопках кристаллов (X) и (XI) несколько отличается: в кристалле (X) имеется больший взаимный продольный и меньший поперечный сдвиг анионов по сравнению с (XI) (рис. 9 и 10). В (XI) в стопке имеется только один слабо укороченный контакт S(5)...S(8) (3,681(2) \AA) в отличие от трех значительно укороченных контактов S...S в (X) (S(2)...S(6) 3,489, S(2)...S(8) 3,529 и S(6)...S(6) 3,510(2) \AA).

Кристалл (X) изоструктурен кристаллу (IV). Как и в кристалле (IV), в стопках кристалла (X) наблюдается «димеризация» анионов, межплоскостные расстояния между плоскостями анионов

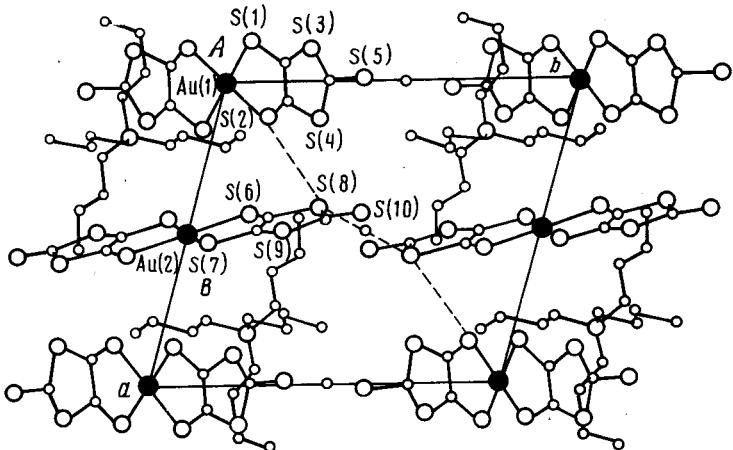


Рис. 11. Проекция кристаллической структуры (XII) на плоскость ab [49]

$[\text{Au}(\text{dmit})_2]^{1/2-}$ составляют 3,49 и 3,79 Å. В стопках кристалла (XI) каждый атом Au оказывается расположенным на расстоянии 3,620 и 3,849(2) Å от атомов серы анионов $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$, расположенных в той же стопке над и под исходным анионом, причем вектор $S \dots \text{Au} \dots S$ оказывается приблизительно перпендикулярным плоскости исходного комплекса.

Если в кристалле (X) стопки анионов $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^{1/2-}$ за счет большого числа укороченных контактов $S \dots S$ в направлении [100] (3,463—3,525 Å) объединяются в слои, то в кристалле (XI) наличие вдвое большего количества катионов Et_4N^+ приводит к изолированному расположению стопок комплексных анионов и потере структурой (XI) «двумерности», характерной для кристалла (X).

Температурная зависимость электропроводности кристаллов (X) имеет полупроводниковый характер. При окислении $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Au}(\text{dmit})_2]$ помимо α -модификации была получена также и β -модификация $\beta\text{-}\{(\text{Et}_4\text{N})_{0.5}[\text{Au}(\text{dmit})_2]\}$, имеющая металлические свойства.

Безусловно представляет интерес подробное сопоставление структур электропроводящих и неэлектропроводящих солей, построенных из однотипных анионов и катионов, но взятых в разных соотношениях, например, в структурах (V) и (IX), а также (V) и (XII). Ниже такое сопоставление проведено для структур (V) и (XII), поскольку опубликованная в [46] структурная информация о соли (IX) недостаточна для подобного сравнения.

При переходе от электропроводящей стопочно-слоистой нестехиометрической Ni-фазы (V) к содержащей те же катионы B_{14}N^+ Au-соли (XII) происходит более серьезная перестройка структуры, чем при переходе (X) \rightarrow (XI). Для анионов $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$ соли (XII) характерно лишь приблизительно плоское строение (в двух симметрически независимых анионах $\Delta_{\max}=0,11$ и 0,19 Å). Расстояния $\text{Au}-S$ (2,316—2,327(4) Å) в (XII) хорошо согласуются с наблюдаемыми в двух Au-комплексах типа $\text{Cat}^+[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$ (см. табл. 2). В отличие от структуры (V), в кристалле (XII) сопряжение в хелатном фрагменте $(\text{Au})\text{S}-\text{C}=\text{C}-\text{S}(\text{Au})$ отсутствует; расстояния $\text{C}=\text{C}$, $(\text{Au})\text{S}-\text{C}$ и $(\text{S}=\text{C})\text{S}-\text{C}$ в двух симметрически независимых молекулах равны 1,29 и 1,30(2); 1,73—1,76(1) и 1,75—1,76(1) Å соответственно.

В кристалле (XII) анионы $[\text{Au}(\text{dmit})_2]^-$ стопок не образуют, чередующиеся вдоль оси a симметрически независимые анионы A и B не параллельны, двугранный угол между их плоскостями составляет 76,2° (рис. 11). Между анионами A и B имеется только один укороченный контакт $S(2) \dots S(8')$ (3,565(5) Å). Между анионами B , связанными центрами симметрии ($1/2$, $1/2$, $1/2$), имеются несколько укороченные кон-

такты $S(8') \dots S(8'')$ ($3,495(5)$ Å), формирующие бесконечные цепи анионов вдоль направления [011]. Параллельному расположению анионов A и B, т. е. образованию стопок в кристалле (XII), препятствуют «вклинивающиеся» между анионами катионы Bu_4N^+ , образующие совместно с анионами слои, параллельные грани (010).

Резко отличную структуру от других солей $Cat_x^+[M(dmit)_2]^{x-}$, перечисленных в табл. 2, имеет соль $(Me_3S)[Au(dmit)_2]$ (XIII). В самом деле, в кристалле (XIII), построенном, как и кристалл (XII), из двух симметрически независимых анионов A(1) и A(2) и катионов Cat(1) и Cat(2), все анионы фактически параллельны между собой (двугранный угол между плоскостями A(1) и A(2) составляет $1,0^\circ$) и с точностью $\sim 0,1$ Å находятся в одной плоскости (213̄), проходящей через центры симметрии $(0 \frac{1}{2} 0)$, $(1 0 \frac{1}{2})$ и $(\frac{1}{2} 1 \frac{1}{2})$ (рис. 12). Соседние анионные плоскости, отстоящие от этой плоскости на расстоянии 3,59 Å, связаны между собой трансляцией a или центрами симметрии типа $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Катионы Me_3S^+ в пределах слоя образуют ряды вдоль направления [211].

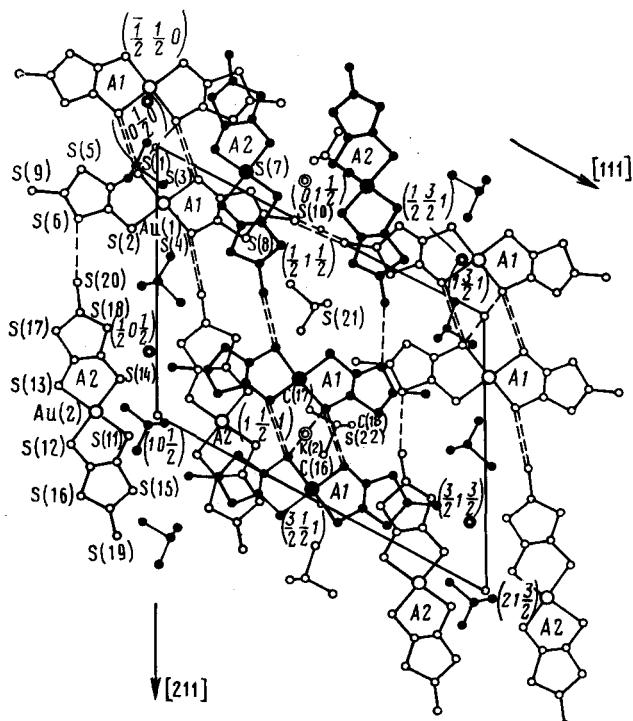


Рис. 12. Проекция кристаллической структуры (XIII) на плоскость слоя [213̄]. Показаны два слоя (светлые и темные кружки) [50]

В пределах слоя в структуре (XIII) можно выделить три типа межанионных контактов $S \dots S$, ответственных за электропроводность. Сильно укороченное расстояние $S(10) \dots S(10')$ ($3,128(4)$ Å) реализуется между анионами A(1), связанными центром симметрии $(\frac{1}{2} 1 \frac{1}{2})$. Это самое короткое межмолекулярное расстояние $S \dots S$ из найденных для потенциально электропроводящих S-содержащих соединений. Близкое, но все же несколько большее расстояние $S \dots S$ ($3,16$ Å) реализуется между стопками плоских анионов в имеющем достаточно высокую проводимость кристалле $Li_{0,75}[Pt(C_4N_2S_2^{2-})_2] \cdot 2H_2O$ ($H_2C_4N_2S_2$ — 1,2-дициановинилен-1,2-дитиол, $\sigma_{293} = 30 \div 212$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$) [59].

Вторую группу составляют укороченные контакты $S(4) \dots S(19)$ ($3,407(4)$ Å) атомов, связанных центром симметрии $(1-x, -y, 1-z)$, и $S(1) \dots S(3)$ ($3,478(4)$ Å) атомов, связанных центром симметрии $(-x,$

$1 - y, -z$). Эти контакты заметно меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома S. И, наконец, третью группу составляют контакты, слегка меньшие или приблизительно равные удвоенному ван-дер-ваальсовому радиусу атома S: S(1)…S(1) ($-x, 1 - y, -z$) 3,572(4) Å, S(6)…S(20) ($1+x, y, z$) 3,588(4) Å и S(3)…S(5) ($-x, 1 - y, -z$) 3,679(4) Å.

Слои накладываются таким образом, что ряды катионов каждого слоя, вытянутые вдоль направления [211], оказываются между рядами анионов из соседних слоев и наоборот (анионы между катионами, рис. 12). Кратчайшие расстояния S…S между слоями близки к удвоенному ван-дер-ваальсовому радиусу атома S и являются контактами типа анион…катион: S(1)…S(21) (x, y, z) 3,654(4) Å и S(11)…S(22) ($-x, -y, 1 - z$) 3,688(4) Å.

Кристалл (XIII) — диэлектрик ($\sigma_{293} \approx 10^{-5}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$). При окислении соединения (XIII) иодом получено хорошо проводящее вещество с $\sigma_{293} \approx 30$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$, состав и строение которого пока не установлены [50].

III. СТРОЕНИЕ СОЛЕЙ 4,5-ДИМЕРКАПТО-2-ТИОН-1,3-ДИТИОЛАТОВ С КАТИОНАМИ «ОТКРЫТОГО» ТИПА

Принципиальной особенностью соединений, рассматриваемых в этом разделе, является участие в образовании электропроводящих коридоров как молекул донора, так и акцептора. Отметим также отличие солей катионов «открытого» типа⁵ от органических проводников, например типа TTF—TCNQ [1—3] или (TTF)[Ni(mnt)₂] (mnt — малеонитрил-1,2-дитиолат) [60], в которых, в принципе, электропроводность может быть связана с наличием донорных (в первом случае) или акцепторных (во втором) стопок. Действительно, в слоях Cat_x⁺[M(dmit)₂]^{x-} с открытыми катионами типа TTF или BEDT—TTF (табл. 3) и катионы донора, и анионы акцептора содержат большое число атомов серы, что способствует увеличению размерности электропроводящих мотивов.

Кристаллы (TTF)[Ni(dmit)₂]₂ (XV) построены из вытянутых вдоль направления [010] сегрегированных стопок доноров и акцепторов. Молекула донора (TTF) совершенно плоская, молекула акцептора Ni(dmit)₂ слегка перегнута (на 4,4°). Трансляция вдоль оси *b* равна 3,73 Å, однако в связи с тем, что обе молекулы — TTF и Ni(dmit)₂ — наклонены к плоскости (010), внутристопочные межплоскостные расстояния *d* оказываются меньше (в стопках донора молекулы наклонены к плоскости (010) на 12° и *d*=3,65 Å, в стопках акцептора — на 18° и *d*=3,55 Å).

Внутристопочные расстояния S…S в стопках донора несколько меньше, чем в стопках акцептора. Кроме того в кристалле (XV) имеется большое число укороченных межмолекулярных межстопочных контактов S…S с участием молекул и донора и акцептора (рис. 13). Так, между молекулами Ni(dmit)₂ соседних стопок в направлении [001] имеются контакты S…S (3,45 Å), приводящие к образованию двумерных слоистых мотивов из тесно расположенных молекул донора и акцептора, находящихся в плоскости (100). Еще более тесные контакты S…S (3,38 Å) между концевыми атомами S молекул Ni(dmit)₂ и молекулами TTF превращают всю систему тесно взаимодействующих в кристалле (XV) молекул донора и акцептора в трехмерную. Высокая размерность структуры, вероятно, способствует переходу кристалла (XV) в сверхпроводящее состояние при 1,62 К и 7 кбар [58].

В отличие от TTF, Se-аналог (TSF) образует с комплексом Ni(dmit)₂ полупроводниковую фазу состава 1:3 — (TSF)[Ni(dmit)₂]₃ (XVI). Кристалл (XVI) построен из двух симметрически независимых молекул Ni(dmit)₂ (A — в центре симметрии, B — в общем положении) и молекулы TSF (в центре симметрии). Длина центральной двойной связи C=C в молекуле TSF увеличена до 1,431 Å; это свидетельствует

⁵ Катионы донора «открытого» типа участвуют в переносе электронов.

Таблица 3

Основные данные о соединениях $\text{D}[\text{M(dmit)}_2]_x$ (D — молекула донора)

Соединение	Химическая формула	Структурный мотив	Расстояние M—S , Å	Электропроводность ** σ_{293} , $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Ссылки
(XV)	$(\text{TTF})[\text{Ni(dmit)}_2]_2$	Сегрегированные стопки D ($d=3,65$ Å) и A ($d=3,55$ Å) → смешанные слои → квазитрехмерная структура	2,161—2,172 (8)	300 (металл)	[57, 58]
(XVI)	$(\text{TSF})[\text{Ni(dmit)}_2]_3$	Стопки A ($d=3,54$ и $3,63$ Å) → слои A	2,152—2,165	4 (полупроводник)	[61]
(XVII)	$(\text{TMTSF})[\text{Ni(dmit)}_2]$	Сегрегированные стопки D ($d=3,75$) и A	См.*	300 (полупроводник)	[62]
(XVIII)	$(\text{DBTTF})[\text{Ni(dmit)}_2]$	Сегрегированные стопки D ($d=3,53$ Å) и A ($d=3,55$ Å)	См.*	300 (металл)	[63]
(XIX)	$(\text{BEDT-TTF})[\text{Ni(dmit)}_2]$	Смешанные стопки D и A . Укороченные контакты между стопками	См.*	0,02 (полупроводник)	[64]
(XX)	$\alpha\text{-}\{\text{(BPDT-TTF)}[\text{Ni(dmit)}_2]\}_2$	Сегрегированные стопки D и A ; димеризация стопок A	См.*	10 (полупроводник)	[65]
(XXI)	$(\text{TTF})[\text{Pt(dmit)}_2]_3$	Стопки A из чередующихся мономеров и димеров → слои A	2,29—2,32 (1)	20 (полупроводник)	[58]
(XXII)	$(\text{HMTTeF})[\text{Pt(dmit)}_2]_{0,5}$	Тетрады D ($d=3,62$ и $3,70$ Å) → слои D	См.*	20 (полупроводник)	[66]

* В оригинальной работе нет.

** Если значения σ в разных кристаллографических направлениях различаются, приводятся максимальные значения.

о значительной делокализации π -электронной плотности в молекуле донора, что характерно для ее катионного состояния (TSF^+) [67]. Длины связей $\text{Ni}—\text{S}$ в молекулах А (2,153 и 2,165 Å) и В (2,152—2,163 Å) не различаются. В анионах обоих типов наблюдается делокализация электронов во фрагментах $(\text{Ni})\text{S}\cdots\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{S}(\text{Ni})$; длины связей $\text{C}=\text{C}$ равны 1,380 Å (А) и 1,380; 1,393 Å (В), расстояния $(\text{Ni})\text{S}—\text{C}$ 1,689; 1,702 Å (А) и 1,688—1,708 Å (В) заметно меньше расстояний $(\text{S}=\text{C})\text{S}—\text{C}$ 1,744; 1,745 Å (А) и 1,739—1,743 Å (В).

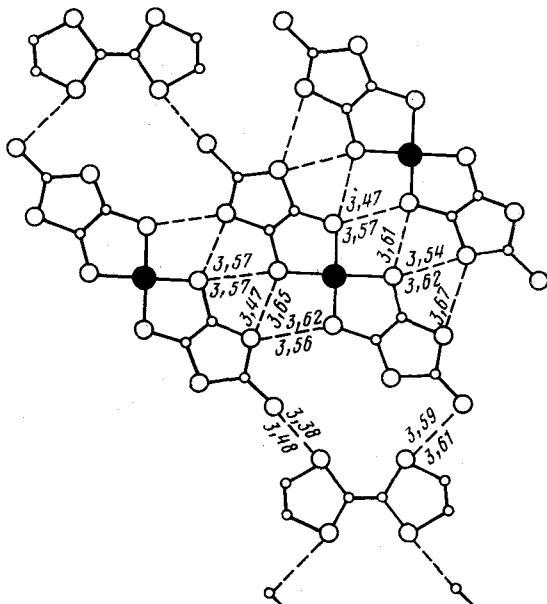


Рис. 13. Фрагмент кристаллической структуры (TTF)·
·[Ni(dmit)₂]₂ (XV) (проекция на грань *ac*) [57, 58]

Акцепторные молекулы $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ расположены параллельно друг другу с небольшим сдвигом и образуют триады ВАВ, упакованные в стопки вдоль оси *b*, межплоскостные расстояния в триадах равны 3,54 Å (между триадами — 3,63 Å) (рис. 14). Нормаль к плоскости комплекса $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ образует с осью *b* кристалла (XVI) угол 26,0°. Стопки молекул акцептора за счет контактов $\text{S}\dots\text{S}$ (3,503—3,646 Å) образуют перпендикулярные направлению [101] слои, между которыми расположены молекулы TSF, не дающие стопок. Между концевыми атомами S комплексов $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ и атомами Se молекул TSF имеется ряд укороченных контактов $\text{S}\dots\text{Se}$ (3,417—3,587 Å) (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов S и Se 3,85 Å [51]).

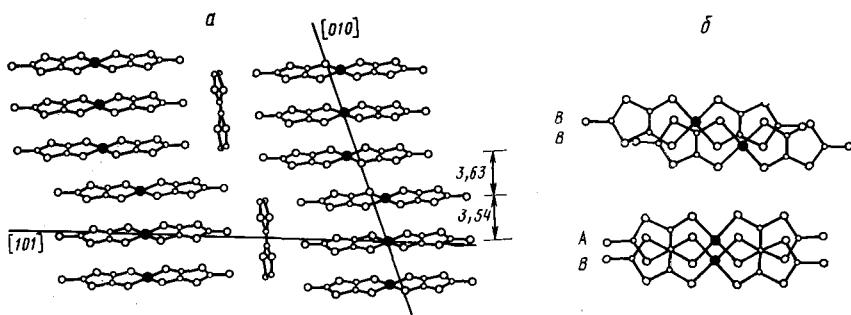


Рис. 14. Кристаллическая структура (TSF)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$]₃ (XVI). *а* — взаимное расположение молекул донора (TSF) и акцептора $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ (приведены межплоскостные расстояния в выделяющихся в акцепторных стопках центросимметрических триадах); *б* — два типа наложения молекул $\text{Ni}(\text{dmit})_2$: A...B в (в триадах) и B...B (между триадами) [61]

При понижении температуры до 65 К в кристаллах (XVI) наступает фазовый переход, сопровождающийся удвоением периода a и имеющий, по-видимому, одномерный характер спин-пайерлсовского типа [61]. Вдоль оси a в кристалле (XVI) реализуются кратчайшие расстояния S...S — стопки анионов взаимодействуют с образованием слоев. Таким образом, наблюдаемый фазовый переход, вероятно, связан с димеризацией в слоях молекул акцептора. Отмечается [61], что спины комплексов Ni(dmit)₂ вносят весьма малый вклад в общий магнитный момент кристалла (XVI), и общая магнитная восприимчивость (XVI) определяется молекулами TSF, имеющими неспаренный электрон, который ведет себя практически как свободный спин, что связано с почти перпендикулярным взаимным расположением молекул Ni(dmit)₂ и TSF и с большим расстоянием между молекулами TSF (коротких контактов Se...Se в кристалле (XVI) нет). При понижении температуры (ниже 65 К) спины молекул TSF начинают упорядочиваться.

В [56] предложена модель для объяснения магнитного поведения (XVI): при температурах > 150 К магнитный момент не зависит от температуры и составляет 2,1 М.Б. При понижении температуры до ~ 100 К магнитный момент начинает уменьшаться. Кривая магнитной восприимчивости (χ) достигает максимума при ~ 20 К, ниже этой температуры величина χ быстро уменьшается.

Проводящие свойства кристаллов (XVI) определяются в основном двумерной системой из молекул Ni(dmit)₂. Сопротивление кристаллов (XVI) вдоль оси a весьма мало (0,25 Ом·см) и монотонно возрастает при понижении температуры.

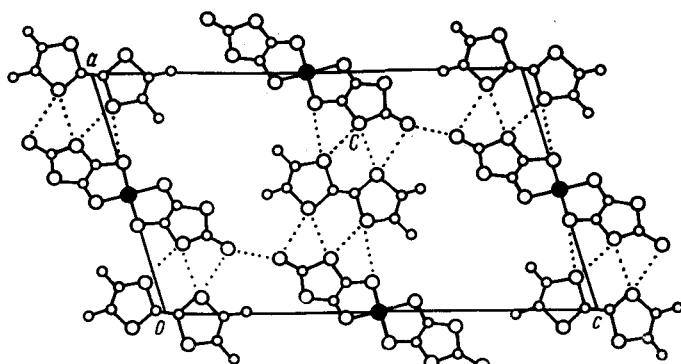


Рис. 15. Проекция основной структуры (XVII) вдоль направления \bar{b}_0 . Пунктиром показаны межстопочные контакты S...S [62]

Уже предварительное рентгеноструктурное исследование (TMTSF) · · [Ni(dmit)₂] (XVII) показало, что решетка (XVII) модулирована по синусоидальному закону. С периодом $9b$ на рентгенограмме появляются сателлитные рефлексы, указывающие на наличие девятикратной сверхструктуры. Параметры элементарной ячейки сверхструктуры: $a = 15,227(4)$, $b = 34,559(5)$, $c = 25,455(6)$ Å, $\beta = 105,70(2)$ °, $V = 12895(5)$ Å³, $Z = 18$, пр. гр. $P2_1/n$. Векторы элементарной ячейки основной решетки равны $a_0 = a$, $b_0 = b/9$, $c_0 = c$. По изменению интенсивностей основных и сателлитных рефлексов оценена амплитуда волны периодического искажения решетки (ПИР).

Основная структура (XVII) показана на рис. 15. Молекулы TMTSF и Ni(dmit)₂ образуют сегрегированные стопки вдоль оси $b_0 = b/9 = 3,840$ Å. В стопках молекулы донора TMTSF практически полностью накладываются друг на друга, межплоскостное расстояние d равно 3,75 Å. Напротив, в стопках из акцепторных молекул перекрывание мало. Молекулы TMTSF и Ni(dmit)₂ образуют двугранный угол 27,0°.

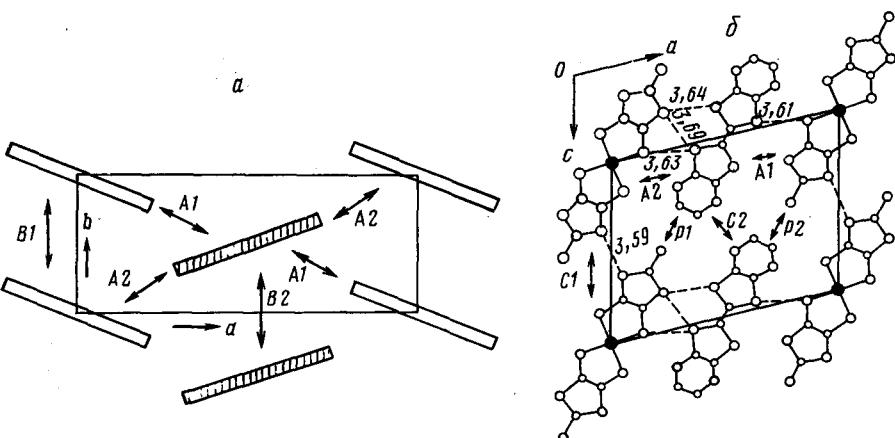


Рис. 16. Кристаллическая структура (DBTTF) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (XVIII). *a* — взаимный наклон молекул донора (заштрихованы) и акцептора; *б* — укороченные межмолекулярные контакты $\text{S}\dots\text{S}$, объединяющие молекулы донора и акцептора в слои, параллельные плоскости ab . Указаны основные типы парных межмолекулярных взаимодействий, для которых рассчитаны интегралы перекрывания ВЗМО донора и НВМО акцептора ($\times 10^3$): $B1 = 12,72$ (стопка донора), $B2 = 9,46$ (стопка акцептора), $A1 0,875$, $A2 0,731$, $C1 = 0,208$, $C2 0,358$, $P1 = -0,307$ и $P2 = -0,119$ (между стопками) [63]

Важную роль в определении направления переноса электронов играет анизотропия интегралов межмолекулярного перекрывания (S) ВЗМО молекул донора и/или НВМО молекул акцепторов. Интеграл переноса (t) приблизительно пропорционален величине S ($t \approx -ES$, где E — константа). В соответствии с тесными контактами и точным наложением молекул в стопках TMTSF ширина соответствующей энергетической зоны в (XVII) в два раза больше, чем в стопках солей типа $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ [68]. В стопках $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ интеграл перекрывания очень мал. Отмечается [57], что поверхность Ферми кристалла (XVII) имеет уплощенный вид и перпендикулярна оси b (направлению стопок). В отличие от дырок в стопках TMTSF, электроны в стопках $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ имеют малую подвижность, что можно связать с малыми значениями интегралов перекрывания вдоль стопок.

Как отмечается в [62], при плоской форме поверхности Ферми, если структура не модулирована, система должна быть одномерным металлом. Наблюдаемый полупроводниковый характер кристалла (XVII), видимо, обусловлен наличием ПИР. Известно, что наличие пайерлсовского искажения с периодом $2k_f$ или существование ПИР с периодичностью $2k_o$ могут дестабилизировать металлическое состояние. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в данном случае полупроводниковый характер (XVII) вызван существованием ПИР с периодом $2k_o$. Таким образом, в отличие от одноцепных систем, в которых основным механизмом нарушения стабильности является пайерлсовское искажение, дестабилизация в двухцепных системах с пересекающимися энергетическими зонами (примером которых служит кристалл (XVII)) может быть вызвана поперечными волнами ПИР. Относительно большое межцепное взаимодействие и большая амплитуда волны ПИР объясняют поведение кристаллов (XVII) как узкозонного полупроводника.

Структура (XVIII) сходна со структурой (XVII): молекулы DBTTF и $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ образуют сегрегированные стопки, направленные вдоль короткой оси $b = 3,830(5)$ Å. Нормали к плоскостям молекул донора и акцептора отклонены в разные стороны от направления оси b и образуют с ним углы 23 и 22° соответственно, т. е. плоскости катионов не параллельны плоскостям анионов, а пересекаются с ними под углом 135° (рис. 16). Наложение молекул в стопках обоих типов осуществляется с небольшим ($\sim 1-1,5$ Å) взаимным сдвигом молекул в направлениях, перпендикулярных их длинным осям. В отличие от структуры (XVII)

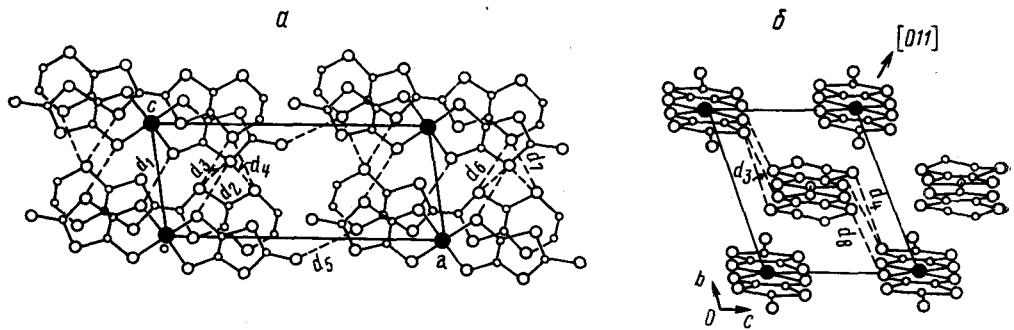


Рис. 17. Кристаллическая структура (BEDT—TTF) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (XIX): *а* — проекция на грань *ac*, параллельную плоскости $\text{Ni}(\text{dmit})_2$; *б* — проекция на грань *bc*. Указано направление $[011]$ смешанных стопок донора и акцептора. Штриховыми линиями показаны укороченные межстопочные контакты $S...S$ на расстояниях $d_1=3,53$, $d_2=3,65$, $d_3=3,65$, $d_4=3,63$, $d_5=3,58$, $d_6=3,52$ Å, $d_7=3,41$, $d_8=3,68$ Å [64]

межплоскостные расстояния в стопках донора и акцептора в структуре (XVIII) близки (3,53 и 3,55 Å), укороченных межмолекулярных расстояний в стопках обоих типов не наблюдается. Укороченные контакты найдены между молекулами DBTTF и $\text{Ni}(\text{dmit})_2$, принадлежащими соседним вдоль оси *a* стопкам, что приводит к двумерному характеру структуры (XVIII) (слои параллельны плоскости *ab*). Интегралы перекрывания в стопках В1 и В2 (*a*, следовательно, и ширина запрещенной зоны) сравнимы с рассчитанными для системы TTF — TCNQ [69]. Однако в (XVIII) отношение σ_b (в стопках): σ_a (между стопками) ≈ 10 , т. е. меньше, чем в TTF — TCNQ, где оно составляет $\sim 10^2$ и близко к наблюдаемому в солях $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ [68]. Заметную величину интегралы перекрывания имеют и вдоль оси *c* кристалла (XVIII), что позволяет говорить о существенном электронном взаимодействии и в третьем направлении (перпендикулярно слоям). Для двухцепной донорно-акцепторной системы при пренебрежении взаимодействием между граничными орбиталями из разных стопок возможны зонные структуры двух типов: с двумя пересекающимися взаимно-инвертированными дисперсионными кривыми и с «параллельными» перекрывающимися, но не пересекающимися дисперсионными кривыми [63]. В первом случае интеграл перекрывания между соответствующими граничными орбиталями молекул в одной из стопок (S_1) имеет знак противоположный знаку аналогичного интеграла перекрывания (S_2) в другой стопке. Во втором случае знаки S_1 и S_2 совпадают. Представителями систем первого типа являются, например, TTF — TCNQ [69] или $(\text{TMTSF})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (XVII) [62]. В этих системах положение уровня Ферми соответствует точке пересечения дисперсионных кривых. Когда стопки (донор — акцептор) взаимодействуют, металлическое состояние становится неустойчивым. Уровень энергии, соответствующий энергии Ферми, расщепляется, и возможно существование зонной структуры, характерной для полупроводников с нулевой шириной запрещенной зоны [70].

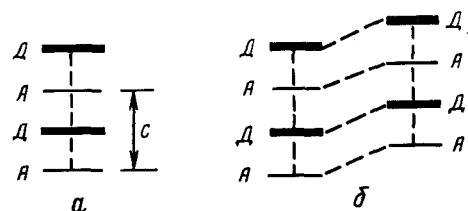
В случае кристалла (XVIII) интегралы перекрывания S_1 и S_2 для стопок DBTTF и $\text{Ni}(\text{dmit})_2$, соответственно, имеют одинаковые знаки. В этом случае дисперсионные кривые «параллельны». Поэтому металлическое состояние оказывается стабильным относительно межстопочного взаимодействия. Это обстоятельство обуславливает особый интерес к низкотемпературным электрическим свойствам (XVIII). Согласно предварительным измерениям, электропроводность (XVIII) весьма высока ($\sigma_{293,6} \approx 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), причем при понижении температуры величина σ_b изменяется очень мало.

В отличие от рассмотренных выше солей (XV) — (XVIII), структуры которых построены из сегрегированных стопок донора и акцептора, в кристалле (BEDT — TTF) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (XIX) имеются смешанные стопки вдоль направления $[011]$ (рис. 17). Несмотря на очевидное перекрывание катионов и анионов в стопках, укороченных контактов $S...S$ в

стопках нет, вероятно из-за наличия концевых этиленовых спейсеров в молекулах BEDT — TTF. В то же время вдоль направления [001] наблюдается достаточно много укороченных контактов S...S, т. е. налицо свойственная молекулам BEDT — TTF и M(dmit)₂ тенденция к «торцевому» взаимодействию.

Электропроводность кристалла (XIX) в направлении [001] при 300 К составляет $\sigma_{300}^{\parallel}=0,02 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (отношение $\sigma^{\parallel}/\sigma^{\perp} \approx 0,66$); при понижении температуры электропроводность уменьшается. Энергии активации электропроводности σ^{\parallel} и σ^{\perp} почти равны (0,28 эВ). Как отмечают авторы [64], все ранее исследованные комплексы с переносом заряда (КПЗ) со смешанными стопками являлись диэлектриками, поэтому относительно высокая электропроводность кристалла (XIX) вызвала большой интерес. В [62] подробно рассмотрены физические модели, объясняющие это явление.

Рис. 18. Два способа расположения молекул донора (Д) и акцептора (А) в кристалле КПЗ со смешанными стопками. Пунктиром показано направление основного взаимодействия молекул Д и А [64]



Для вытянутой вдоль оси *c* (рис. 18, *a*) линейной цепи (стопки) из чередующихся молекул донора (Д) и акцептора (А) в рамках простого приближения сильной связи одномерные энергетические зоны формируются граничными орбитальными (ВЗМО донора и НВМО акцептора). Можно показать, что энергетическая щель такой системы ($E_A - E_D$) (E_A и E_D — энергии ВЗМО и НВМО) не понижается межмолекулярным взаимодействием, КПЗ со смешанными стопками — диэлектрики. Если же взаимодействие между стопками значительно больше, чем вдоль них, молекулы Д и А образуют сегрегированные зоны в поперечном направлении (рис. 18, *b*).

Учитывая анизотропию π-орбиталей, можно было предположить, что поперечные межмолекулярные взаимодействия в органических проводниках должны быть малы. Однако расчеты зонной структуры показывают, что для молекул типа BEDT — TTF поперечные (и/или касательные) взаимодействия могут быть значительными. Расчет интегралов перекрывания (*S*) граничных орбиталей BEDT — TTF(Д) и Ni(dmit)₂(А) в кристалле (XIX) методом РМХ дал следующие значения [64]: для контакта Д(*x, y, z*)...Д(*x, y, z+1*) величина $S \cdot 10^3$ равна 2,26, для Д(*x, y, z*)...А(*x, y, z+1*) 1,14, для Д(*x, y, z*)...А(*x, y, z*) 0,75, для А(*x, y, z*)...А(*x, y, z+1*) 0,28 и для Д(*x, y, z*)...А(*x+1, y+1, z*) 0,11. Как отмечается в [64], поскольку симметрия ВЗМО (BEDT — TTF) и НВМО (Ni(dmit)₂) различна, то интегралами перекрывания Д...А вдоль направления [011] в кристалле (XIX) можно пренебречь. Самое большое значение имеет интеграл бокового перекрывания Д(*x, y, z*)...Д(*x, y, z+1*), т. е. действительно можно говорить о сегрегированных мотивах, образуемых молекулами BEDT — TTF в поперечном относительно стопок направлении кристалла (XIX) (см. также [71]).

Авторы [64] рассматривают соль (XIX), характеризующуюся частичным переносом заряда Д → А и достаточно сильным боковым взаимодействием молекул BEDT — TTF, как органический металл нового типа, хотя интеграл перекрывания (*S*) граничных орбиталей молекул BEDT — TTF в (XIX) не очень велик. Известно, что интеграл перекрывания молекул BEDT — TTF определяется «конфигурационными» параметрами *R* и *φ*, определяющими взаимную ориентацию⁶ соседних моле-

⁶ Для двух параллельных, но располагающихся со сдвигом, молекул BEDT — TTF величина *R* — относительный сдвиг молекул вдоль их длинных осей; *φ* — угол между вектором, соединяющим длинные оси молекул (и перпендикулярным им) и плоскостью молекулы (см., например, [71]).

кул [71]. Взаимная ориентация молекул BEDT—TTF в кристалле (XIX) такова, что величина S оказывается в 5—10 раз меньше, чем в сверхпроводнике β -(BEDT—TTF)₂I₃ [72].

Кристалл соли α -{(BPDT—TTF)[Ni(dmit)₂]₂} (XX), отличающейся от кристалла (XIX) соотношением количеств донора и акцептора и еще менее плоским строением молекулы донора (из-за присутствия в боковых циклах молекулы (XX) дополнительной метиленовой группы), построен из сегрегированных стопок молекул донора и акцептора, причем стопки акцептора образуют спаренные цепи [65]. При комнатной температуре (300 К) электропроводность (XX) составляет 5—10 Ом⁻¹·см⁻¹ и постепенно уменьшается с понижением температуры до 120 К. Ниже 120 К наблюдается переход (XX) в диэлектрическое состояние. Рентгеноструктурное исследование соли (XX) было выполнено при 293 и 96 К и не выявило серьезных различий в структуре кристаллов (XX) при разных температурах. Тем не менее интегралы перекрывания граничных орбиталей молекул, рассчитанные для соли (XX) при 293 и 96 К, несколько различаются, что указывает на усиление поперечного взаимодействия S...S между спаренными стопками Ni(dmit)₂ в кристалле, снятом при 96 К. Предложен [65] механизм перехода (XX) в диэлектрическое состояние, требующий лишь небольшого изменения в степени переноса заряда и, следовательно, не вызывающий серьезных различий в кристаллической структуре (XX) при переходе от 293 к 96 К.

Соль (TTF)[Pt(dmit)₂]₃ (XXI) характеризуется одинаковым с солью (XVI) соотношением донора и акцептора (в обоих случаях 1:3) и близостью параметров элементарной ячейки. Однако она имеет необычную, не наблюдавшуюся ни в одной из солей M(dmit)₂ особенность: один из кристаллографически независимых комплексов Pt(dmit)₂ образует центросимметричный димер за счет непосредственной связи Pt—Pt длиной 2,935 Å. Несмотря на образование связи Pt—Pt, увеличение базальных расстояний Pt—S в димерах [Pt(dmit)₂]₂ незначительно: в димере длины связей Pt—S составляют 2,30—2,32(1) Å, в мономере — 2,29—2,30(1) Å. В стерически менее перегруженном нейтральном димере [Pt(S₂C₂H₂)₂]₂ расстояние Pt—Pt несколько меньше — 2,748 Å [73]. Как и в комплексе [Pt(S₂C₂H₂)₂]₂, планарность обеих частей димера в [Pt(dmit)₂]₂ заметно нарушена, двугранный угол между двумя фрагментами Pt(dmit)₂ в каждой половине димера составляет 11,2°. Второй кристаллографически независимый анион Pt(dmit)₂ остается в кристалле (XXI) в мономерной форме и занимает частное положение в центре симметрии, как и молекула TTF.

По структурному мотиву кристалл (XXI) напоминает (XVI): слои из мономеров и димеров Pt(dmit)₂ параллельны грани (001) и чередуются со слоями из молекул TTF. В акцепторных слоях выделяются стопки вдоль направления [110], в которых мономеры и димеры чередуются. Нормаль к средней плоскости мономера Pt(dmit)₂, а также связь Pt—Pt в димере образуют с направлением [110] (ось стопки) близкие углы ($\sim 23^\circ$).

В отличие от кристалла (XVI), в котором укороченные межмолекулярные расстояния (типа S...Se) наблюдаются только между молекулами акцептора (уложенными в стопки) и донора (располагающимися между стопками), в кристалле (XXI) имеется значительное число укороченных контактов S...S: в стопках внутри димеров (четыре контакта длиной 3,23—3,66 Å, вынужденные внутримолекулярные контакты); в стопках между мономерами и димерами (четыре контакта 3,63—3,66 Å) и между фрагментами Pt(dmit)₂ мономеров или димеров соседних стопок (17 контактов 3,47—3,65 Å). В целом укороченные контакты S...S между молекулами акцептора приводят к реализации в кристалле (XXI) отмеченных выше акцепторных слоев, параллельных грани (001). Молекулы донора участвуют только в одном укороченном межмолекулярном контакте с мономером Pt(dmit)₂ (на расстоянии 3,45 Å), сокращенных контактов типа TTF...TTF в кристалле (XXI) не наблюдается.

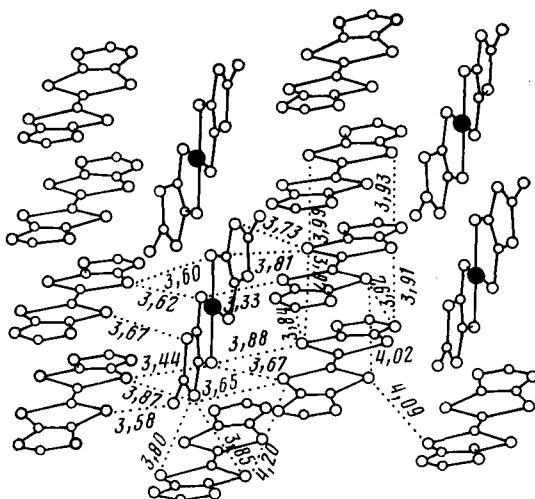


Рис. 19. Короткие межмолекулярные контакты с участием халькогенидных атомов в кристалле (HMTTeF) · $[Pt(dmit)_2]_{0.5}$ (XXII) [66]

Кристалл (XXI) — полупроводник в интервале температур 300—100 К. Наблюдаемая термически активируемая электропроводность, вероятно, связана с чередованием молекул мономера и димера в стопках $Pt(dmit)_2$, приводящим к появлению щели в зонной структуре в области уровня Ферми. Тем не менее электропроводность кристалла (XXI) при комнатной температуре неожиданно высока ($20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), что, как считают авторы [58], может быть обусловлено значительным межсточечным взаимодействием.

Для кристалла (HMTTeF) $[Pt(dmit)_2]_{0.5}$ (XXII) найдены такая же, как для (XXI), величина электропроводности при комнатной температуре ($20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и полупроводниковый характер температурной зависимости электропроводности. Молекулы HMTTeF упакованы в кристалле (XXII) (рис. 19) в центросимметричные стопки (тетрады) почетыре молекулы в каждой (две из них кристаллографически независимы).

Межплоскостные расстояния в тетрадах равны 3,62 и 3,70 Å. Одна из кристаллографически независимых молекул HMTTeF плоская, вторая слегка согнута по линии Te...Te одного из гетероциклов на 9°. Тетрадные стопки объединены в двумерную систему за счет коротких контактов Te...Te. Комплексы $Pt(dmit)_2$ располагаются между системами тетрад из молекул HMTTeF, причем плоскости анионов приблизительно перпендикулярны плоскостям молекул HMTTeF.

В кристалле $(HMTTeF)_4(PF_6)_2$, первом исследованном рентгеноструктурно КПЗ на основе HMTTeF, молекулы HMTTeF упакованы в стопки, имеющие триадную структуру, четвертая (нейтральная) молекула HMTTeF расположена между стопками, причем ее плоскость параллельна оси стопки [74]. Аналогичный структурный мотив имеет и моноклинная фаза β - $(HMTTeF)_2(PF_6)$ [66]. Как отмечается в [75], такая упаковка характерна для солей с хорошо выделяющимися двумерными мотивами.

Интегралы перекрывания (S) ВЗМО молекул HMTTeF в тетрадах (XXII) ($-65,58 \cdot 10^{-3}$ и $60,28 \cdot 10^{-3}$) значительно больше, чем в других производных халькогенфульваленов (например, $S=5 \cdot 10^{-3}$ в стопках TTF соли TTF·TCNQ [69] и $S=40 \cdot 10^{-3}$ в стопках TMTSF соли (TMTSF) $[Ni(dmit)_2]$ (XVII) [62]). Интегралы перекрывания граничных орбиталей молекул HMTTeF соседних тетрад составляют около одной трети аналогичных интегралов перекрывания внутри тетрад. В простом приближении сильной связи была рассчитана зонная структура (XXII).

Оценить степень переноса заряда в соли (XXII) экспериментально (например, по длинам связей) затруднительно в связи с отсутствием точных структурных данных о солях донора HMTTeF, находящегося в различных валентных состояниях [66]. Если принять формальный заряд комплекса $[Pt(dmit)_2]^x$, равным $x = -1,0$, как в исходной соли $(Bu_4N)[Pt(dmit)_2]$, энергетическая зона (XXII) оказывается заполненной на $\frac{3}{4}$. Из расчета зонной структуры следует, что соединение (XXII) не является металлом. Интересно, что гипотетическое соединение того же состава, что и (XXII), но с диадной структурой стопок, характеризуется той же формой поверхности Ферми, что и рассчитанная для сверхпроводника $\beta\text{-}(BEDT-TTF)_2I_3$ [76], но со значительно более широкой зоной проводимости, чем в известных молекулярных металлах [66], что свидетельствует о перспективности донора HMTTeF в молекулярном дизайне низкоразмерных металлов.

Молекулярные донорно-акцепторные π -комpleксы типа (TTF) · $[M(dmit)_2]_x$ обладают всеми необходимыми для высокой электропроводности свойствами: планарностью донорного и акцепторного компонентов, достаточно плотными и сегрегированными стопками, значительными системами сопряжения и хорошим межмолекулярным π -перекрыванием, близкими значениями окислительно-восстановительных потенциалов донора и акцептора. Для комплексов типа (TTF) $[M(dmit)_2]_x$ характерна склонность к образованию двумерных систем, что снимает проблему пайерлсовских искажений в одномерных металлических системах. Это особенно четко проявляется для соединения (TTF) $[Ni(dmit)_2]_2$ (XV), высокая электропроводность которого сохраняется до 4 К, а при 1,6 К наблюдается его переход в сверхпроводящее состояние [76]. В [56] отмечается, что такое поведение (TTF) $[Pt(dmit)_2]_2$ уникально для молекулярных донорно-акцепторных π -комплексов, имеющих максимальную электропроводность при температурах значительно выше 4 К (см., например, [77, 78]), и связано с наличием в кристалле (XV) развитой трехмерной сети укороченных межмолекулярных контактов S...S.

Выше отмечалось, что отличительной чертой молекулярных π -комплексов типа $D[M(dmit)_2]_x$ (в отличие от солей $Cat_x[M(dmit)_2]$) является возможность участия в формировании электропроводящих каналов как молекул донора, так и молекул акцептора. В принципе, варьируя молекулы донора и акцептора в двухстопочной системе (в которой стопки каждого типа образуют собственный электропроводящий канал), а, следовательно, варьируя характер взаимодействия стопок в слоях, можно получать проводники с разными свойствами. Однако в некоторых случаях сильное межстопочное взаимодействие может приводить к образованию энергетической щели. Чтобы обнаружить причины этого неблагоприятного для электропроводности эффекта, требуется квантохимический расчет молекул донора и акцептора, изучение способа образования и объединения стопок, изучение влияния на структуру молекулярного комплекса соотношения катион/анион.

Наконец, еще раз отметим, что соли $D[M(dmit)_2]_x$ (D — донор открытого типа) имеют самую высокую электропроводность среди молекулярных твердых тел вообще и среди комплексов переходных металлов в частности. Так, например, электропроводность игольчатых монокристаллов (XV) вдоль направления [010] (ось иглы — направление сегрегированных стопок донора и акцептора) составляет $\sigma_{293} = 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, в интервале 300—4 К температурная зависимость электропроводности сохраняет характер, свойственный металлам.

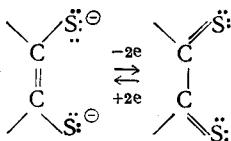
IV. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ 5,6-ДИГИДРО-1,4-ДИТИИН-2,3-ДИТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ИХ СОЛЕЙ

Очевидно большое сходство молекулярной структуры 5,6-дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиолатов (DDDT) переходных металлов $Cat_x \cdot [M(DDDT)_2]^x$ (XXIII)—(XXIX) (табл. 4) с BEDT-TTF (одним из

наиболее перспективных доноров в органических проводниках). В [81] отмечено также большое сходство в упаковке молекул в кристаллах BEDT — TTF и Au(DDDT)₂.

Кристаллы нейтральных комплексов Ni(DDDT)₂ (XXIII) и Au(DDDT)₂ (XXVIII) не изоструктурны. Кристалл (XXIII) построен из двух симметрически независимых центросимметрических молекул. В обеих молекулах длины формально двойных связей C=C (1,389 и 1,388(4) Å) заметно превышают длину обычной двойной связи C=C (например, в циклопентене $r(C=C)=1,323$ Å [85]), приближаясь к длине ароматической связи C=C (1,380 Å [85]). Можно предположить в этом случае наличие электронной делокализации в хелатных фрагментах (Ni)S=C=S(Ni), как и в комплексах M(dmit)₂. Можно также предположить [36, 79] приблизительно равный вклад в валентное состояние DDDT обеих канонических форм лигандов (схема 1): средний заряд каждого из лигандов равен -1 , электронная конфигурация атома Ni (находящегося в формальной степени окисления 2+) — d^8 .

Схема 1



Комплекс (XXIII) имеет фактически плоское строение, максимальное отклонение (Δ_{\max}) атомов (без учета периферических атомов С лигандов) от плоскости центрального фрагмента NiS₄ не превышает 0,03(1) Å. Наибольшее нарушение планарности среди комплексов M(DDDT)₂ (XXIII) — (XXIX) имеет нейтральный комплекс (XXVIII) ($\Delta_{\max}=0,77(1)$ Å). В целом комплексы M(DDDT)₂ менее жесткие и более склонны к нарушению плоского строения, чем комплексы M(dmit)₂.

В кристалле (XXIII) две независимые молекулы Ni(DDDT)₂ упакованы в раздельные стопки вдоль короткой трансляции *b*. Углы, образованные нормалями к координационным плоскостям атомов Ni в молекулах (XXIII, А) и (XXIII, Б) с осью *b*, близки и составляют 36,1 и 36,7°. Межплоскостные расстояния в стопках молекул (XXIII, А) и (XXIII, Б) равны 3,78 и 3,75 Å. Внутри стопок укороченных контактов S...S нет. Напротив, между стопками наблюдаются укороченные контакты S...S (3,594(3) и 3,483(3) Å).

Расстояния Ni—S в анионах [Ni(DDDT)₂]⁻ солей (XXIV) (2,146, 2,149(2) Å) и (XXV), (2,130—2,145(9) Å) несколько больше, чем в нейтральном комплексе Ni(DDDT)₂ (XXIII) (2,129—2,135(1) Å). Аналогичная тенденция отмечена выше и для комплексов типа [M(dmit)₂]⁺. В кристалле (XXIV) анионы образуют слои, между которыми расположены катионы. Укороченных контактов S...S в кристалле (XXIV) нет. В кристалле (XXV) имеется два вида симметрически независимых анионов: (XXV, А) и (XXV, Б). Анионы (XXV, А) образуют стопки (с частичным перекрыванием орбиталей анионов) вдоль оси *a*, анионы (XXV, Б) расположены приблизительно перпендикулярно анионам (XXV, А) и стопок не образуют (рис. 20). Как и в (XXIV), в структуре (XXV) укороченных межмолекулярных контактов S...S нет.

Кристаллы соли (Bu₄N)[Ni(DDT)₂] (XXVI), отличающейся от (XXV) наличием ненасыщенных этиленовых фрагментов в лигандах DDT вместо насыщенных в лигандах DDDT, построены, как и кристаллы (XXV), из двух симметрически независимых центросимметрических анионов (XXVI, А) и (XXVI, Б). Все атомы в анионах лежат в одной плоскости, за исключением концевых атомов С периферических циклов, таким образом 1,4-тииновые циклы перегнуты по линии S...S на 28,2° (анион XXVI, А) и 38,8° (анион (XXVI, Б)). Анионы (XXVI, Б), накладываясь со сдвигом, образуют стопки вдоль оси *b* с межплоскостным расстоянием *d*=4,03 Å. Анионы (XXVI, А) стопок не образуют, но, чередуясь с катионами, выстраиваются в слои, параллельные *bc*.

Таблица 4

Основные данные о соединениях $[M(DDDT)_2]^x$ и $[M(DDT)_2]^x$

Соединения	Химическая формула	x	Расстояние $M-S$, Å	Основной структурный мотив	Электропроводность σ_{293} , $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Ссылки
(XXIII)	$\text{Ni}(DDDT)_2$	0	2,129—2,135(1)	Стопки ($d=3,75$ и $3,78$ Å)	$10^{-5}-10^{-6}$	[79, 80]
(XXIV)	$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(DDDT)_2]$	-1	2,146; 2,149(2)	Слои	См.*	[81]
(XXV)	$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ni}(DDDT)_2]$	-1	2,130—2,145(9)	Стопки анионов (XXV, А)	См.*	[82]
(XXVI)	$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ni}(DDT)_2]$	-1	2,129—2,149(10)	Стопки анионов (XXVI, Б)	См.*	[83]
(XXVII)	$[\text{Ni}(DDDT)_2]_3(\text{ClO}_4)_2$	$2/3$	2,1593—2,1720(1)	Тримеры → стопки → слои	См.*	[80, 84]
(XXVIII)	$\text{Au}(DDDT)_2$	0	2,280—2,317(9)	Димеры → трехмерная структура	$\sim 10^{-4}$	[82]
(XXIX)	$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Au}(DDDT)_2]$	-1	2,310; 2,312(3)	Не выделяется	$10^{-5}-10^{-6}$	[79]

* Точные значения электропроводности отсутствуют.

В [8] обсуждены результаты расчета РМХ коэффициентов действительной части выражения для НВМО аниона $[\text{Ni}(\text{DDT})_2]^-$, имеющих ту же симметрию, что и НВМО анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ и $[\text{Ni}(\text{DDDT})_2]^-$ [86]. В случае аниона $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ вклад НВМО, локализованных на «внешних» атомах S (a_0), составляет около $\frac{1}{5}$ от вклада (a_i) «внутренних» атомов S (связанных с атомом Ni), поэтому взаимодействие «контактами» молекул в кристаллах комплексов $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ невелико [87]. В анионе $[\text{Ni}(\text{DDDT})_2]^-$ отношение $a_0/a_i \approx \frac{1}{2}$, что должно благоприятствовать образованию двумерных электропроводящих мотивов. В анионе

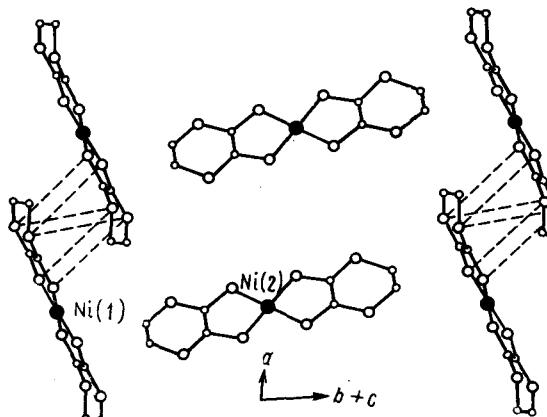


Рис. 20. Упаковка анионов $[\text{Ni}(\text{DDDT})_2]^-$ в кристалле (XXV). Анионы (XXVA) (атом Ni (1)) образуют стопки (с частичным перекрыванием анионов вдоль оси a). Контакты S...S в стопках (показаны штриховыми линиями) не сокращены. Анионы (XXVB) (атом Ni(2)) расположены приблизительно перпендикулярно стопкам (XXVA) [82]

$[\text{Ni}(\text{DDT})_2]^-$ отношение $a_0/a_i \approx \frac{3}{5}$ еще более благоприятно для формирования двумерных мотивов, однако, как отмечается в [81], при синтезе органических металлов важным фактором становятся электрохимические свойства компонентов⁷, а именно величина $\Delta E = E_1 - E_2$, которая для аниона $[\text{Ni}(\text{DDT})_2]^-$ имеет промежуточное значение между ΔE для анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ и $[\text{Ni}(\text{DDDT})_2]^-$.

Формальные степени окисления атома Ni и лиганда DDT в комплексе $[\text{Ni}(\text{DDDT})_2]^-$ могут быть записаны как $[\text{Ni}^{3+}(\text{d}^7)(\text{DDDT})_2]^-$ или $[\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)(\text{DDDT})_2]^-$. При d^7 - и d^8 -конфигурациях атома Ni неспаренный электрон находится на атоме металла или на лиганде DDT соответственно. С плоско-квадратной координацией атома металла лучше согласуется d^8 -конфигурация. Расчеты заселенности атомных орбиталей атома Ni в анионе $[\text{Ni}(\text{DDDT})_2]^-$, а также магнитные измерения подтверждают d^8 -конфигурацию атома Ni в этой соли и преимущественное нахождение неспаренного электрона на лигандах DDT [82].

Соль (XXV) парамагнитна во всем температурном интервале измерений магнитной восприимчивости (от 300 до 4,2 К), в отличие от соли (XXIV), для которой характерен ферромагнитный обмен ниже 15 К. Это различие солей (XXIV) и (XXV), по-видимому, объясняется большим размером катионов в (XXV), что приводит к увеличению межмолекулярных расстояний S...S, в результате чего ухудшается магнитный обмен [82]. В самом деле, кратчайшие межмолекулярные расстояния S...S в кристалле (XXIV) (3,98 Å в слоях и 4,49 Å между слоями) заметно меньше, чем в кристалле (XXV) (4,75 Å в стопках).

Электрохимическое окисление комплекса (XXIII) приводит к соли (XXVII), кристаллы которой построены из центросимметричных трехмерных катионов $[\text{Ni}(\text{DDDT})_2]_{3+}^{2+}$ и находящихся в общих положениях

⁷ E_1 и E_2 — значения редокс-потенциалов реакций $[\text{ML}_2]^{2-} \xrightleftharpoons{E_1} [\text{ML}_2]^- \xrightleftharpoons{E_2} [\text{ML}_2]^0$, где ML_2 — 1,4-дитиоленовый комплекс металла [88].

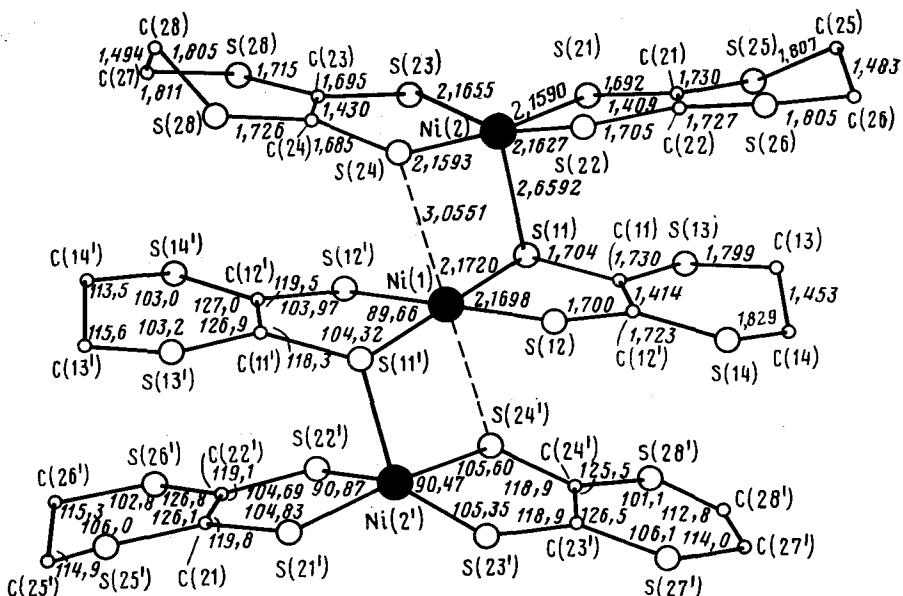


Рис. 21. Строение тримерного катиона $[Ni(DDDT)_2]_3^{2+}$ в кристалле (XXVII) [80, 84]

двух симметрически независимых анионов ClO_4^- . Такое кационное строение комплекса $[Ni(DDDT)_2]_3^{2+}$ достаточно неожиданно. В других кристаллах (XXIII)–(XXIX) (табл. 4) комплексы $[M(DDDT)_2]^x$ находятся либо в анионной, либо в нейтральной формах. Среди достаточно хорошо изученных (в отношении структуры и электропроводности) родственных комплексов $[M(dmit)_2]^x$ также известны только анионные и нейтральные комплексы.

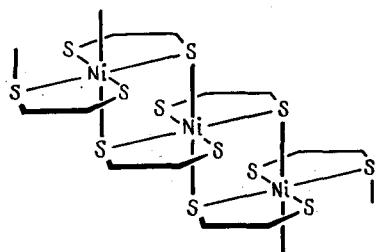
Строение внутреннего и наружных фрагментов тримерного катиона (XXVII) заметно отличается. Центральный атом $Ni(1)$ имеет плоскоквадратную координацию, дополняемую до псевдооктаэдрической типа $[4+2]$ взаимодействиями $Ni(1) \dots S(24)$ и $Ni(1) \dots S(24')$ ($3,0551(6)$ Å) (рис. 21). Вектор $Ni(1) \dots S(24)$ образует с экваториальной координационной плоскостью $S(11)S(12)S(11')S(12')$ атома $Ni(1)$ угол $86,5^\circ$. Атом $Ni(2)$ (и симметрически эквивалентный ему атом $Ni(2')$) имеет пятерную тетрагонально-пирамидальную координацию и отклоняется от базальной плоскости $S(21)S(22)S(23)S(24)$ на $0,291$ Å к апикальному атому $S(11)$ внутреннего фрагмента катиона. Базальные расстояния $Ni(2) - S(2,1590 - 2,1655(6)$ Å) несколько меньше экваториальных расстояний $Ni(1) - S(2,1698$ и $2,1720(6)$ Å) и заметно меньше апикального расстояния $Ni(2) - S(11)$ ($2,6592(7)$ Å). Все базальные расстояния $Ni - S$ в катионе (XXVII) отчетливо большие, чем в нейтральном комплексе (XXIII) и анионах (XXIV) и (XXV).

Следует отметить большое сходство в длинах соответствующих связей $S - C$ и $C - C$ во внутреннем и наружных лигандах DDDT комплекса (XXVII) (рис. 21). В целом длины связей $C - C$ (ср. $1,418$ Å) и $S - C$ (ср. $1,697$ Å) указывают, как и в комплексе (XXIII), на заметную делокализацию электронной плотности в хелатных циклах и на приблизительно равный вклад в состояние лигандов DDDT двух канонических форм (а) и (б) (схема 1). Катион (XXVII) может быть записан в виде $\{Ni^{2+}(d^8)(DDDT^-)_2\}[Ni^{3+}(d^7)(DDDT^-)_2]_2$ [80, 84].

Ассоциация дитиоленовых комплексов за счет взаимодействий $M \dots S$ хорошо известна [36]. Однако ранее структурно были исследованы только димерные дитиолатные комплексы с координацией атома M по типу $[4+1]$ [36]. Так, сходную с атомом $Ni(2)$ координацию $[4+1]$ имеют атомы Fe в образованном за счет взаимодействий $Fe \dots S$ центросимметричном димере $\{Fe_2[S_2C_2(COOMe)_2]\}_2^{2-}$ (расстояния $Fe - S_{баз}$

равны 2,230—2,256(2) Å, Fe—S_{аппк} — 2,446(2) Å, выход атомов Fe из базальных плоскостей Δ(Fe_{баз}) = 0,434(1) Å, Fe...Fe 3,120 Å) [89]. Теоретически также предсказывались [36] полимерные дитиоленовые комплексы с координацией атомов Ni по типу [4+2] (рис. 22), как и атома Ni(1) в (XXVII). Однако экспериментально такие структуры пока не обнаружены.

Рис. 22. Гипотетическая полимерная цепь из комплексов Ni(edt)₂ (edt — этилендиитиолат), объединенных взаимодействиями Ni...S при [4+2]-координации атомов Ni [36]



Несмотря на заслоненную взаимную ориентацию центрального и наружных фрагментов (рис. 21 и 23), заметной стерической напряженности в катионе (XXVII) не наблюдается: внутрикатионные контакты между наружными и внутренними фрагментами (S(11)...S(23) 3,676(3) Å, S(11)...S(24') 3,694(3) Å, S(12)...S(24') 3,652(3) Å) лишь незначительно меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома S (3,70 Å [80]). Расстояние Ni(1)...Ni(2) составляет 3,3310(4) Å, т. е. не отвечает взаимодействию металл—металл.

Катионы в кристалле (XXVII) упакованы в стопки вдоль оси $c=$ =12,148 Å (рис. 23). В стопках между тримерами контакты S...S не укорочены. Укороченные контакты наблюдаются между стопками: S(11)...S(25)_A 3,667(3) Å, S(12)...S(21)_B 3,606(3) Å, S(12)...S(26)_B 3,657(3) Å, S(13)...S(25)_A 3,366(3) Å, S(21)...S(24)_E 3,609(3) Å, S(22)...S(23)_B 3,547(3) Å, S(23)...S(26)_E 3,463(3) Å, S(26)...S(27)_B 3,514(3) Å (атом S_A выводится из атома S преобразованием ($x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$), S_B—($x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$), S_E—($-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$), S_D($-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$)). Эти укороченные контакты объединяют стопки катионов в слои, параллельные грани bc кристалла (XXVII).

Молекулярный металл (BEDT—TTF)₃(ClO₄)₂ имеет очень сходную с (XXVII) структуру: стопки вдоль направления [011], в которых с периодом 12,172 Å выделяются триады катион-радикалов BEDT—TTF, причем короткие контакты S...S наблюдаются только между стопками [90]. Низкая электропроводность (XXVII), вероятно, связана с сильной локализацией зарядов в катионных тримерах.

Комплексы Au(DDDT)₂ (XXVIII) упакованы в кристалле по тому же структурному мотиву (центросимметричные димеры), что и нейтральные молекулы BEDT—TTF (рис. 24). Сходство структурных мотивов при близких параметрах элементарных ячеек [(XXVIII): $a=$ =6,496(1), $b=$ 13,267(4), $c=$ 16,775(3) Å, $\beta=$ 94,87(2)°, $V=$ 1440,5(5) Å³, $Z=$ 4, пр. гр. $P2_1/n$; BEDT—TTF (преобразованная ячейка [82]): $a=$ =6,614, $b=$ 13,985, $c=$ 15,721 Å, $\beta=$ 93,81°, $V=$ 1451 Å³, $Z=$ 4, пр. гр. $P2_1/n$] согласуется со структурным подобием молекул (XXVIII) и BEDT—TTF. Укороченные межмолекулярные контакты S...S (<3,70 Å) в обоих кристаллах наблюдаются только между димерами и объединяют молекулы в трехмерную систему, причем, судя по значениям этих контактов (в обоих кристаллах по пять укороченных контактов: 3,59—3,67 Å в (XXVIII) и 3,48—3,69 Å в BEDT—TTF), упаковка молекул BEDT—TTF более плотная.

Расстояние Au—S в анионе [Au(DDDT)₂]²⁻ в кристалле (XXIX) [2,310 и 2,312(3) Å (ср. 2,311 Å)] немного больше, чем в нейтральном комплексе Au(DDDT)₂ (XXVIII) [2,280—2,317(9) Å (ср. 2,304 Å)], и хорошо согласуются с наблюдаемыми в анионных комплексах [Au(dmit)₂]ⁿ⁻ (см. табл. 2). Сделать определенные выводы о наличии

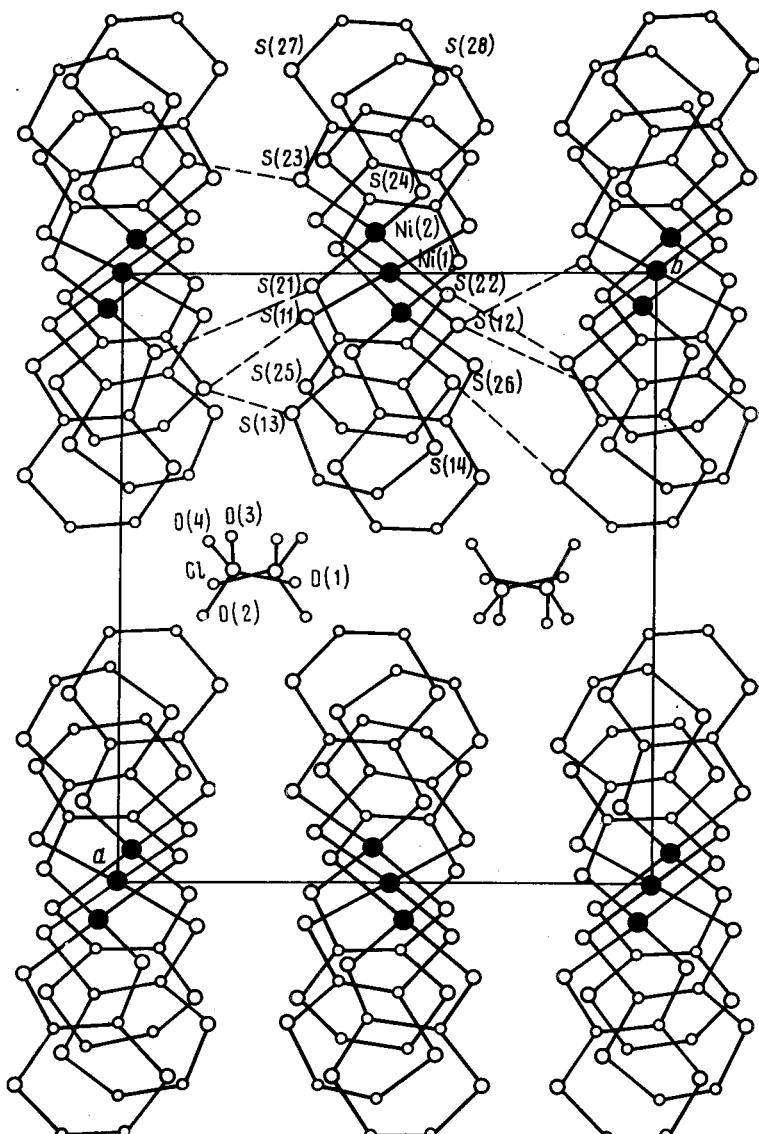


Рис. 23. Проекция кристаллической структуры (XXVII) на плоскость *ab*. Штриховыми линиями показаны укороченные межкатионные контакты $S \dots S$ [80, 84].

электронной делокализации невозможно из-за недостаточной точности рентгеноструктурного исследования соединения (XXIX). Важные в отношении электропроводности структурные мотивы (столки, слои) в кристалле (XXIX) отсутствуют, укороченных межанионных контактов $S \dots S$ нет.

Рассмотрим еще одну лигандную систему, содержащую тетратиоэтиленовое звено, а именно 5,6-дигидро-1,4-дитиепин-2,3-дитиолат (DDTDT). Полученные на его основе комплексы металлов имеют структурное сходство с молекулой BEDT-TTF. Наличие «лишнего» метиленового звена в этом лиганде (по сравнению с лигандом DDTDT) приводит к еще большему искажению планарности лигандов DDTDT, т. е. к дальнейшему ослаблению внутристопочного взаимодействия в кристаллах комплексов $[M(DDTDT)_2]^x$ в пользу межстопочного. Основные данные о структуре комплексов $[M(DDTDT)_2]^x$ приведены в табл. 5.

В кристалле (XXX) нейтральные комплексы $Ni(DDTDT)_2$ занимают частные положения на осях 2, образуя столбы вдоль оси *z* ($c=7,553 \text{ \AA}$). Расстояние $Ni \dots Ni$ ($3,777 \text{ \AA}$) в столке слишком велико для образова-

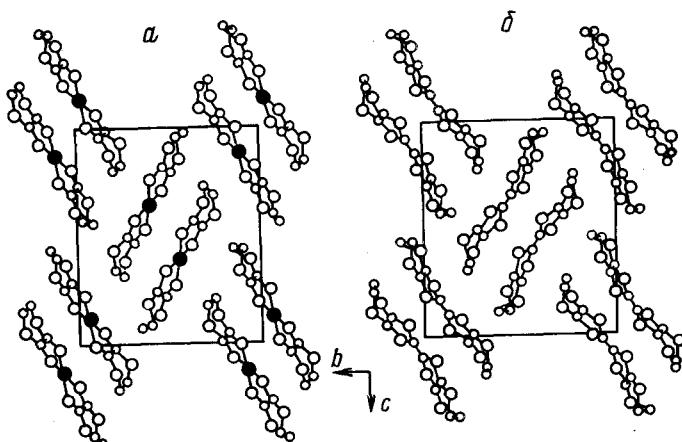


Рис. 24. Проекции кристаллических структур (XXVIII) (а) и BEDT-TTF (б) на плоскость bc . Рисунок взят из работы [82] и выполнен по преобразованным координатам, приведенным в [91]

ния связи металл—металл; укороченных межмолекулярных контактов $S \dots S$ в кристалле (XXX) нет. Центральный фрагмент комплекса (XXX) (исключая атомы С trimетиленовых групп) практически плоский ($\Delta_{\max} = 0,083 \text{ \AA}$).

Такое же, приблизительное плоское строение имеют и анионы $[\text{Ni}(\text{DDTDT})_2]^-$ и $[\text{Cu}(\text{DDTDT})_2]^-$ в изоструктурных солях (XXXI) и (XXXII) ($\Delta_{\max} = 0,088$ и $0,053 \text{ \AA}$ в двух симметрически независимых центросимметричных анионах в кристалле (XXXI) и $0,068$ и $0,072 \text{ \AA}$ — в

Таблица 5

Основные данные о структуре комплексов $[\text{M}(\text{DDTDT})_2]^x$ [92]

Соединение	Химическая формула	x	Расстояние $\text{M}-\text{S}$, \AA	Основной структурный мотив	Электропроводность σ_{298} , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
(XXX)	$\text{Ni}(\text{DDTDT})_2$	0	2,121, 2,138 (1)	Стопки	10^{-6}
(XXXI)	$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{DDTDT})_2]$	-1	2,139—2,151 (1)	Цепочки	10^{-5}
(XXXII)	$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cu}(\text{DDTDT})_2]$	-1	2,179—2,190 (1)	»	10^{-5}

кристалле (XXXII)). Расстояния $\text{Ni}-\text{S}$ в анионе $[\text{Ni}(\text{DDTDT})_2]$ (2,139—2,151(1) \AA) несколько больше, чем в нейтральном комплексе $\text{Ni}(\text{DDTDT})_2$ (2,121 и 2,138(1) \AA). Анионы в кристаллах (XXXI) и (XXXII) объединены в цепочки вдоль направления [101] за счет коротких контактов $S \dots S$ между наружными атомами S лигандов [3,505 \AA в (XXXI) и 3,519 \AA в (XXXII)]. Ступенчатая структура в кристалле (XXXI) и (XXXII) отсутствует.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структуры комплексов типа $[\text{M}(\text{dmit})_2]^x$ и $[\text{M}(\text{DDDT})_2]^x$ позволило получить новые данные о строении низкоразмерных молекулярных проводников. При этом было найдено, что если кристаллическая структура солей типа $(\text{Me}_4\text{N})_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ [(II), $\sigma=50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$] с органическими катионами небольшого объема весьма напоминает структуру известных ранее относительно хорошо проводящих дитиолатов щелочных металлов типа $\text{Li}_{0,82}\{\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\sigma=10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [59], достаточно плотные, регулярные или слегка димеризованные стопки анионов, объединяющиеся в слои, то структурные мотивы кристаллов $(\text{Bu}_4\text{N})_{0,29}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ [(V), $\sigma=1 \div 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, чередование триад и тетрад в стопках анионов] и

$(Ph_4As)_{0,25}[Ni(dmit)_2]$ [(VIII), $\sigma=10-15\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, тетрады в стопках анионов] весьма необычны. Необычно также строение кристалла $(Me_3S)[Au(dmit)_2]$ [(XIII), $\sigma=10^{-5}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$], имеющего отчетливо выраженную слоистую структуру, причем слои образованы как анионами, так и катионами. Необходимо отметить, что структура анионных стопок, характерная для относительно хорошо проводящих солей $(Me_4N)_{0,5}[Ni(dmit)_2]$ (II), $(Et_4N)_{0,5}[Ni(dmit)_2]$ (III) и $\alpha\cdot(Et_4N)_{0,5}\cdot[Au(dmit)_2]$ (X), наблюдается и в их непроводящих предшественниках, например в $(Et_4N)[Au(dmit)_2]$ (XI); правда, в этом случае стопки не объединены в слои.

Сегрегированные стопки из доноров и акцепторов — преобладающий структурный мотив в высокопроводящих солях $D[Ni(dmit)_2]_x$ (D — донор открытого типа), например $(TTF)[Ni(dmit)_2]_2$ [(XV), $\sigma=300\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$], наблюдался и ранее в солях дитиолатных комплексов с органическими донорами, например в $(C_{20}H_{12})_2\{Pt[S_2C_2(CN)_2]_2\}$, где $C_{20}H_{12}$ — перилен ($\sigma=400\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) [93] и, по-видимому, наиболее оптимален для высокой электропроводности.

Необычна структура $(HMTTeF)[Pt(dmit)_2]_{0,5}$ [(XXII), $\sigma=20\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$]. Кристалл (XXII) представляет собой слой из тетрад молекул донора, молекулы акцептора перпендикулярны этим слоям. Достаточно неожиданной оказалась сравнительно высокая электропроводность соли $(BEDT-TTF)[Ni(dmit)_2]$ [(XIX), $\sigma=0,02\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$]. Кристалл (XIX) построен из стопок разного строения. Квантовохимический расчет зонной структуры показал, что электропроводность этой соли объясняется «боковыми» взаимодействиями донор—донор (в первую очередь) и акцептор—акцептор.

Среди обсуждаемых структур встречаются два варианта ассоциации дитиолатных комплексов, которые подробно обсуждены в [36]. В кристалле $(TTF)[Pt(dmit)_2]_3$ [(XXI), $\sigma=20\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$] один из симметрически независимых анионов участвует в образовании димеров за счет прямой связи Pt—Pt, тогда как второй анион остается в мономерной форме, акцепторные стопки (объединяющиеся в электропроводящие слои) построены из чередующихся димеров.

Второй возможный вариант ассоциации дитиоленовых комплексов наблюдается в кристалле $[Ni(DDDT)_2]_3(ClO_4)_2$, (XVII), в тримерном дикатионе которого атомы Ni имеют разную координацию: наружные — квадратно-пирамидальную (за счет прямой связи Ni—S с внутренним фрагментом), внутренний — псевдооктаэдрическую [4+2] (за счет дополнительных взаимодействий Ni...S с внешними фрагментами).

Шестерная координация⁸ внутреннего атома Ni является указанием на возможность образования бесконечных одномерных мотивов из комплексов $[M(DDDT)_2]$. Еще одна особенность кристалла $[Ni(DDDT)_2]_3\cdot(ClO_4)_2$ заключается в его фактической изоструктурности с кристаллом $(BEDT-TTF)_3(ClO_4)_2$, в котором в качестве структурного аналога тримерных катионов (уложенных в стопки) выступают триады катион-радикалов BEDT-TTF (также уложенные в стопки). Известно, что $(BEDT-TTF)_3(ClO_4)_2$ проявляет сверхпроводящие свойства при очень низких температурах.

Из обсуждаемых в данной статье дитиолатов только кристаллы $(Me_4N)_{0,5}[Ni(dmit)_2]$ (II) и $(TTF)[Ni(dmit)_2]_2$ (XV) претерпевают переход в сверхпроводящее состояние. Хотя комплекс $[Ni(DDDT)_2]_3\cdot(ClO_4)_2$ (XXVII) имеет низкую электропроводность и является полупроводником, однако его большое структурное сходство с $(BEDT-TTF)_3(ClO_4)_2$ позволяет надеяться, что замена ClO_4^- на другие анионы (отличающиеся от ClO_4^- размерами, формой и зарядом) и Ni на другой металлокомплексообразователь (Pt, Pd, Cu) может привести к получению высокопроводящих соединений на основе мономерных или полимерных комплексов $[M(DDDT)_2]^*$ в качестве доноров.

⁸ Имеются данные об образовании за счет [4+2]-координации атомов Ni одномерных и других мотивов, например, цепочки ...I...[Ni₂S₈]...I...[Ni₂S₈]... в структуре $[Ni(CH_2CS_2)_2]_2I$ (расстояние Ni—Ni в димере 2,514 (3) Å, Ni...I 2,928 и 2,940 (4) Å) [94].

В целом дитиолатные комплексы переходных металлов уже сейчас образуют важный самостоятельный класс молекулярных проводников (хотя и имеющий много сходства с чисто органическими проводниками). Есть много возможностей для модификации структуры и свойств дитиолатов. Наибольший интерес вызывает переход от островных мономерных дитиолатов к одномерным и в особенности к двумерным структурным мотивам, т. е. сближение со структурами с существенно двумерными свойствами, например типа высокотемпературных неорганических сверхпроводников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкловер В. Е., Тимофеева Т. В., Стручков Ю. Т.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1282.
2. Шкловер В. Е., Тимофеева Т. В.//Там же. 1985. Т. 54. С. 1057.
3. Weber E.//Molecular inclusion and molecular recognition. Clathrates I. Topics in Current Chemistry. 1987. V. 140. P. 3.
4. Rao C. N. R., Gopalakrishnan J. New directions in solid state chemistry. 1986. 637 p.
5. Séki H., Uchida T., Shibata Y.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1986. V. 138. P. 349.
6. Miller J. S., Epstein A. J., Reiff W. M.//Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 201.
7. Desiraju G. R.//Progress Solid State Chem. 1987. V. 17. P. 295.
8. Sishen X., Geller S.//J. Solid State Chem. 1987. V. 68. P. 73.
9. Eckhardt H., Miller G. G., Baughman R. H.//Synt. Met. 1984. V. 9. P. 441.
10. Dickerson R. E., Kopka M. L., Pjura P.//Chem. scr. B. 1986. V. 26. P. 139.
11. Thocharitis C. R., Jones W., Rao C. N. R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1291.
12. Shimon L. J. W., Lahav M., Leiserowitz L.//Nouv. J. Chim. 1986. V. 10. P. 723.
13. Ovchinnikov Yu. E., Shklolver V. E., Struchkov Yu. T. et al.//Makromol. Chem. 1988. V. 189. P. 1927.
14. Schollhorn R. Inclusion Compounds. 1984. V. 1. P. 249.
15. Овчинников Ю. Э., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. и др.//Докл. АН ССР. 1987. Т. 295. С. 914.
16. Sandman D. J., Elman B. S., Hamill G. P. et al.//Mol. Cryst. Liquid Crys. Lett. 1987. V. 4. P. 77.
17. Greene R. L., Street G. B.//Science. 1984. V. 226. P. 651.
18. Ягубский Э. Б., Щеголев П. Ф., Топников В. Н. и др.//Журн. экспер. и теор. физики. 1985. Т. 88. С. 244.
19. Shchegolev I. F.//Phys. Status Solidi. A. 1972. V. 12. P. 9.
20. Шибаева Р. П.//Кристаллохимия. М.: ВИНИТИ, 1981. Т. 15. С. 189 (Итоги науки и техники).
21. Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K.//J. Phys. Lett. 1980. V. 41. P. L195.
22. Williams J. M., Beno M. A., Wang H. H. et al.//Account Chem. Res. 1985. V. 18. P. 261.
23. Thorup N., Rindorf G., Soling H. et al.//J. Phys. (France). 1983. V. 44. Coll. C3. Suppl. C6, C3—1017.
24. Gallois B., Gaultier J., Hauw C., Lamcharfi T.//Acta. Crystallogr. B. 1986. V. 42. P. 564.
25. Saito G., Enoki T., Toriumi K., Inokuchi H.//Solid State Commun. 1982. V. 42. P. 557.
26. Shibaeva R. P., Kaminskii V. F., Yagubskii E. B.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 119. P. 361.
27. Leung P. C. W., Emge T. J., Beno M. A. et al.//J Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6184.
28. Бечард К., Джером Д.//Успехи физ. наук. 1983. Т. 140. С. 671.
29. Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Шибаева Р. П. и др.//Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. С. 167.
30. Urayama H., Yamouchi H., Saito G. et al.//Chem. Lett. 1988. P. 463.
31. Carlson K. D., Gieser U., Kini A. M. et al.//Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 965.
32. Schweitzer D., Hennig I., Bender K. et al.//Mol. Cryst. Liquid. Cryst. 1985. V. 120. P. 213.
33. Soos Z. G., Keller H. J.//Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals./Ed. H. J. Keller. N. Y.: Plenum Press, NATO-ASI Series B25. 1977. P. 391.
34. Keller H. J., Niebl R., Nothe D. et al.//Physica B. 1985. V. 143B. P. 301.
35. Kuppusamy P., Ramakrishna A., Monaharan P. T.//Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1984. V. 93. P. 977.
36. Alvarez S., Vicente R., Hoffman R.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6253.
37. Valade L., Legros J.-P., Bousseau M. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 783.
38. Kim H., Kobayashi A., Sasaki E. et al.//Chem. Lett. 1987. P. 1799.
39. Kobayashi A., Kim H., Sasaki Y. et al.//Ibid. 1987. P. 1819.
40. Kato R., Kobayashi H., Kim H. et al.//Ibid. 1988. P. 865.
41. Kato R., Mori T., Kobayashi A. et al.//Ibid. 1984. P. 1.
42. Valade L., Bousseau M., Gleizes A., Cassoux P.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 110.
43. Lindqvist O., Sjolin L., Sieler J. et al.//Acta chem. scand. 1979. V. A33. P. 445.
44. Нагапетян С. С., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. и др.//Журн. неорган. химии (в печати).

45. Valade L., Legros J.-P., Cassoux P., Kubel F. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1986. V. 140. P. 335.
46. Стародуб В. А., Баумер В. Н., Оболенский М. А. // Координац. химия. 1987. Т. 13. С. 1403.
47. Nagapetyan S. S., Shklover V. E., Kotov A. I. et al. // Mater. Sci. (in press).
48. Ягубский Э. Б., Ухин Л. Ю., Шкловер В. Е. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. С. 115.
49. Мачарашвили А. А., Белоусова Л. В., Морковник З. С. и др. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 1897.
50. Нагапетян С. С., Аракелова Э. Р., Белоусова Л. В. и др. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 160.
51. Pauling L. The Nature of Chemical Bond. /3rd ed. Ithaca: N. Y.: Cornell Univ. Press, 1960. 644 p.
52. Simon J., Tournilhac F., Andre J.-J. // Nouv. J. Chem. 1987. V. 11. P. 383.
53. Mori T., Kobayashi A., Sasaki Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. P. 627.
54. Jerome D. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1982. V. 79. P. 155.
55. Tokumoto M., Bando H., Murata K. et al. // Synt. Met. 1985. V. 13. P. 9.
56. Kobayashi A., Kim H., Sasaki et al. // Solid State Commun. 1987. V. 62. P. 57.
57. Bousseau M., Valade L., Breurique M.-F., Cassaux P. // Nouv. J. Chim. 1984. V. 8. P. 3.
58. Bousseau M., Valade L., Legros J.-P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1908.
59. Kobayashi A., Sasaki Y., Kobayashi H. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 390.
60. Mahedevan C. // J. Cryst. Spectr. Res. 1986. V. 16. P. 159.
61. Johannsen I., Bechgaard K., Rindorf G. et al. // Synth. Met. 1986. V. 15. P. 333.
62. Kobayashi H., Kato R., Kobayashi A., Sasaki Y. // Chem. Lett. 1985. P. 535.
63. Kato R., Kobayashi H., Kobayashi A., Sasaki Y. // Ibid. 1985. P. 131.
64. Kobayashi H., Kato R., Kobayashi A., Sasaki Y. // Ibid. 1985. P. 191.
65. Kobayashi A., Kato R., Kobayashi H. // Synt. Met. 1987. V. 19. P. 635.
66. Kobayashi A., Sasaki Y., Kato R., Kobayashi H. // Chem. Lett. 1986. P. 387.
67. Rindorf G., Soling H., Thourp N. // Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. P. 2805.
68. Mori T., Kobayashi A., Sasaki Y., Kobayashi H. // Chem. Lett. 1982. P. 1923.
69. Shitzkovsky S., Weger M., Gutfrennd H. // J. Phys. (Paris). 1978. V. 39. P. 711.
70. Bernstein U., Chaikin P. M., Pincus P. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 271.
71. Mori T., Kobayashi R., Sasaki Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. P. 627.
72. Mori T., Kobayashi A., Sasaki Y. et al. // Chem. Lett. 1984. P. 957.
73. Brownell K. W., Bursch T., Interrante L. V., Kasper J. S. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1800.
74. Kikuchi K., Yakuchi K., Kuroda H. et al. // Chem. Lett. 1985. P. 419.
75. Kato R., Kobayashi H., Mori T. et al. // Solid State Commun. 1985. V. 55. P. 387.
76. Brossard L., Ribault M., Bousseau M. et al. // C. r. Acad. Sci. 1986. V. 302. P. 205.
77. Miller J. S. Extended linear chain compounds. N. Y.: Plenum Press, 1982. V. 1, 2. 1983. V. 3.
78. Wudl F. // Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 1051.
79. Нагапетян С. С., Ветошкина Л. В., Котов А. И. и др. // Журн. неорган. химии (в печати).
80. Nagapetyan S. S., Shklover V. E., Struchkov Yu. T. et al. // Mater. Sci. 1988. V. 14. P. 5.
81. Vance C. T., Bereman R. D., Bordner I. et al. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2905.
82. Schultz A. J., Wang H. H., Soderholm L. C. et al. // Ibid. 1987. V. 26. P. 3757.
83. Kim H., Kobayashi A., Sasaki Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61. P. 2559.
84. Нагапетян С. С., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. и др. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 94.
85. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Part II. 1987. P. S1.
86. Kim H., Kobayashi A., Sasaki Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. V. 61. P. 579.
87. Kobayashi A., Kim H., Sasaki Y. et al. // Solid State Commun. 1987. V. 67. P. 57.
88. Nakamura T., Nogami T., Shirota Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1987. V. 60. P. 3447.
89. Kanatzidis M. G., Coucouvanis D. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 403.
90. Kobayashi H., Kato R., Mori T. et al. // Chem. Lett. 1984. P. 179.
91. Kobayashi H., Kobayashi A., Sasaki Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. P. 301.
92. Нагапетян С. С., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. и др. // Журн. неорган. химии (в печати).
93. Alcacer L., Navais H., Pedroso F. et al. // Solid State Commun. 1980. V. 35. P. 945.
94. Bellitto C., Dessy G., Fares V. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2815.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР, Москва