

Изотритиондителиолатные комплексы переходных металлов

В.А.Стародуб, Т.Н.Стародуб

Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

61077 Харьков, пл. Свободы, 4, Украина

Институт химии Университета гуманитарных и естественных наук им. Яна Кухановского

25-406 Кельце, ул. Швентокишска, 15 G, Республика Польша

Рассмотрены методы синтеза, а также электронное строение и структуры нейтральных и анионных изотритиондителиолатных комплексов переходных металлов. Проанализированы необычные электрофизические, магнитные и оптические свойства этих комплексов, в том числе сверхпроводящие структуры, структуры со свойствами спиновых лестниц, материалы с нелинейными оптическими свойствами.

Библиография — 129 ссылок.

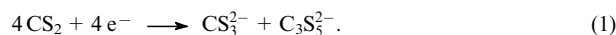
Оглавление

I. Введение	865
II. Методы синтеза изотритиондителиолатных комплексов	866
III. Электронное строение и структура изотритиондителиолатов переходных металлов	868
IV. Электрофизические свойства изотритиондителиолатных комплексов	873
V. Магнитные свойства изотритиондителиолатных комплексов	881
VI. Перспективы практического применения изотритиондителиолатных комплексов	885

I. Введение

Изотритиондителиолатные комплексы (комплексы 1,3-дителиол-2-тион-4,5-дителиол-иона, $C_3S_3^{2-}$, dmit) впервые были описаны в основополагающих работах Штеймеке и Вавцонека^{1,2} (обозначение dmit происходит от устаревшего названия серосодержащего гетероцикла — димеркаптоизотритион).

Как известно, при восстановлении диоксида углерода можно получить оксалаты,³ монооксид углерода, муравьиную кислоту или метанол.⁴ Авторы работ^{1,2} изучали возможность получения тетратиооксалатов путем восстановления сероуглерода химически (щелочными металлами)¹ или электрохимически.² В обоих случаях в результате восстановления образуется вишнево-красный раствор, содержащий смесь тритиокарбонатов и dmit:



В.А.Стародуб. Доктор химических наук, профессор кафедры теоретической химии ХНУ и кафедры химической технологии Института химии Университета им. Яна Кухановского.

Телефон: +38(057)340–3091, e-mail: starodub@univer.kharkov.ua

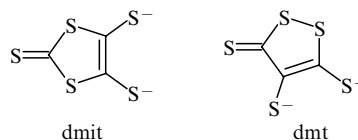
Т.Н.Стародуб. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры теоретической химии ХНУ.

Телефон: +38(057)340–3091, e-mail: starodub@univer.kharkov.ua

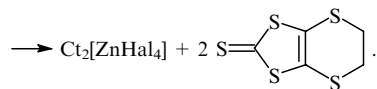
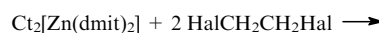
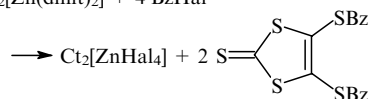
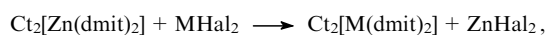
Область научных интересов авторов: синтетические металлы и полупроводники, молекулярные магнетики, координационные соединения, ион-радикальные соли.

Дата поступления 1 декабря 2010 г.

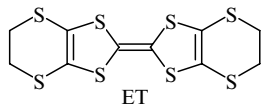
В зависимости от условий синтеза получается также изомерный продукт — тритиондителиол-ион (dmt).



Простые соли состава Ct_2dmit (Ct — однозарядный катион) легко окисляются кислородом воздуха, поэтому применение нашли комплексные цинкаты $Ct_2[Zn(dmit)_2]$, которые устойчивы при хранении на воздухе и легко вступают в реакции обмена с солями переходных металлов (M) или органическими галогенпроизводными, что приводит к продуктам присоединения как циклического, так и линейного строения:

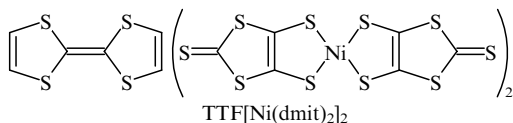


Получающиеся при этом тионы служат удобными реагентами для синтеза производных тетратиафульвалена (ТТФ), в частности бис(этилендитио)тетратиафульвалена (ЕТ).



В начале 80-х гг. прошлого столетия были получены^{5,6} органические сверхпроводники на основе ЕТ, и с тех пор исследования катион-радикальных солей (КРС) ЕТ не прекращаются.^{7,8}

В 1986 г. был синтезирован комплекс с переносом заряда (КПЗ) состава $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$, который проявляет свойства металла и при $T_C = 1.62 \text{ K}$ переходит в сверхпроводящее состояние.⁹



Вскоре после этого были получены сверхпроводники на основе комплексов dmit смешанной валентности, таких как $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_{1.0}$, $\beta\text{-Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_{1.1}$. Свойства комплексов dmit, в том числе и сверхпроводящих, были описаны в 1999 г. в обзорных статьях^{12–14}; в 2004 г. была опубликована монография «*Dithiolene Chemistry. Synthesis, Properties, and Applications*».¹⁵ К сожалению, целый ряд вопросов не нашел отражения в указанных обзорах. Кроме того, в них неудовлетворительно представлены методы синтеза комплексов dmit.

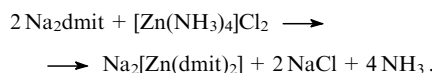
Химия комплексов dmit развивается стремительно: за последние годы обнаружены нелинейно-оптические (НЛО) свойства комплексов dmit,^{16–20} а также их способность к образованию магнитно-упорядоченных структур, в том числе спиновых лестниц.^{21,22} Кроме того, комплексы dmit можно использовать в качестве фотодетекторов в ближней ИК-области.²³ В 2000 г. были открыты сверхпроводящие пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе соли $(n\text{-C}_{14}\text{H}_{29})\text{Me}_3\text{N}[\text{Au}(\text{dmit})_2]$.²⁴ Области применения комплексов dmit подробно рассмотрены в монографии¹⁵.

Сейчас можно уже говорить о новой области материаловедения, основанной на химии dmit и его аналогов. Все это обуславливает актуальность обзора, отражающего современное состояние проблемы. Целью данного обзора является анализ кристаллических структур комплексов dmit, влияния природы переходного металла и внешнесферного катиона на их структуру, химические, электрофизические, магнитные и оптические свойства. Особое внимание уделено сравнительному анализу существующих методов синтеза, поскольку актуальной становится проблема промышленного производства таких комплексов.

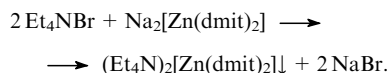
II. Методы синтеза изотритиондитиолатных комплексов

Для получения комплексов dmit в настоящее время используют главным образом два метода.^{12,15} Оба основаны на восстановлении сероуглерода натрием в диметилформамиде согласно реакции (1). Для выделения из реакционной смеси образовавшейся соли Na_2dmit и отделения ее от тритиокарбоната натрия используют добавление аммиачного ком-

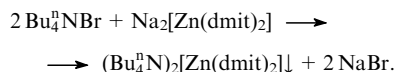
плекса хлорида цинка (это необходимо, так как реакционная среда сильнощелочная).



Выделяют образовавшийся цинкат путем добавления к реакционной смеси раствора соли с крупным катионом, так как растворимость комплексов dmit уменьшается при увеличении размеров внешнесферного катиона. Чаще всего для этого используют соли тетраэтиламмония.

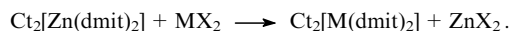


После отделения осадка комплексной соли к маточному раствору добавляют раствор соли тетрабутиламмония, при этом получают дополнительное количество комплекса с более крупным внешнесферным катионом, что позволяет увеличить суммарный выход продукта.



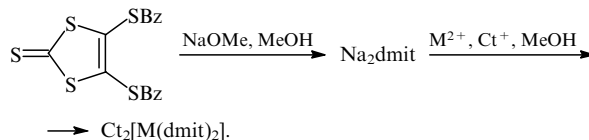
Благодаря этому, по нашим оценкам, удастся добиться выхода $\sim 60\%$. Полученные таким образом комплексы содержат примеси изомерных комплексов $\text{Ct}_2[\text{Zn}(\text{dmit})(\text{dmt})]$ и $\text{Ct}_2[\text{Zn}(\text{dmt})_2]$. Для очистки продукта применяют хроматографические методы.

Комплексы цинка $\text{Ct}_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ далее используют для синтеза комплексов с другими переходными металлами.



Данная реакция эффективна только в случае, если металл (М) относится к более «мягким» основаниям, чем цинк. По этой причине метод непригоден, например, для синтеза манганатов $\text{Ct}_2[\text{Mn}(\text{dmit})_2]$. Кроме того, метод неэффективен при синтезе комплексов с малыми внешнесферными катионами. Поэтому данную реакцию применяют главным образом для получения комплексов с такими крупными внешнесферными катионами, как тетраэтиламмоний, тетрафенилфосфоний и тетрафениларсоний.

Альтернативный метод синтеза состоит в использовании дибензоильного производного dmit — 4,5-бис(бензоилтио)-1,3-дителиол-2-тиона, который образуется по реакции комплексов $\text{Ct}_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ с бензоилхлоридом (реакция (2)). Комплексы dmit получают далее согласно следующей схеме:

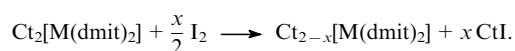


Побочным продуктом при этом способе синтеза является бензойная кислота или ее метиловый эфир; выход определяется выходом комплексного цинката. Метод включает три стадии:¹⁵ 1) образование простой соли Na_2dmit путем обработки дибензоильного тиопроизводного dmit раствором метилата натрия; 2) образование комплексной соли при добавлении спиртового или водного раствора простой соли переходного металла (например, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, в этом случае

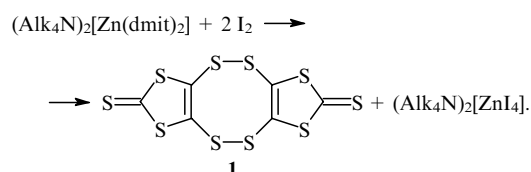
образуется комплексная соль $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$; 3) добавление водного или спиртового раствора соли четвертичного аммониевого или фосфониевого основания. В осадок выпадает комплекс $(\text{Alk}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{dmit})_2]$, который затем перекристаллизуют из ацетонитрила.

Этот метод позволяет также получать безводные и устойчивые к действию кислорода воздуха комплексы $\text{Cs}_2[\text{M}(\text{dmit})_2]$ и $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{dmit})_2]$.¹⁵

На основе таких комплексов можно синтезировать комплексы смешанной валентности. Для этого используется окисление раствором иода.



При окислении раствором иода комплексов $\text{Ct}_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$, как было показано в 1989 г. в работе Нейланда с соавт.,²⁵ образуется изотритиондитиол (C_6S_{10} , **1**), которому авторы приписали полимерную структуру $(\text{C}_3\text{S}_5)_x$. Согласно нашим данным,^{26–28} полученный таким способом изотритиондитиол представляет собой смесь полимерного и димерного продуктов, причем содержание последнего увеличивается при понижении температуры реакционной смеси, так что при температурах ниже 0°C образуется исключительно димер.^{27,28}



Димер **1** имеет форму кресла;²⁹ его монокристаллы можно вырастить из раствора в бензоле или сероуглероде.

Спустя пять лет после публикации работы²⁵ изотритиондитиол был также описан в работе Раухфусса и соавт.²⁹ (без ссылок на работы предшественников); для его получения была использована реакция окисления комплексных цинкатов $\text{Ct}_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ сульфурилхлоридом. Несмотря на очевидный недостаток этого метода (необходимость использования тщательно высушенных апротонных растворителей, сложность выделения), в монографии¹⁵ в написанной Раухфуссом главе «Методы синтеза дитиолоновых комплексов» метод получения изотритиондитиола с использованием сульфурилхлорида указан как единственный. Выход целевого продукта в этом методе не превышает 74%,²⁹ тогда как использование иода позволяет достичь практически 100%-ного выхода.

Некорректное цитирование первоисточников в монографии¹⁵ влечет за собой последующие ошибочные ссылки. Так, например, в работе³⁰ авторы получали изотритиондитиол по методике Нейланда и соавт.,²⁵ однако ссылку дают на работу Бехера с соавт.³¹ 1995 г. В той же работе авторы использовали изотритиондитиол для получения алкилпроизводных 4,5-этилендитио-1,3-дитиол-2-тиона по описанной в работе²⁵ реакции соединения **1** с алкенами, однако ссылаются при этом на работу Кини с соавт.,³² опубликованную в 1999 г.

Авторами обзора в 1994 г. была обнаружена²⁶ реакция димера **1** с гидразином в щелочной среде, позволяющая получать комплексы **dmit** с любым внешнесферным катионом и с любым центральным атомом с близким к 100% выходом. На основе этой реакции разработан новый эффективный метод получения комплексов **dmit**, практически не

имеющий ограничений.^{27,28} Поскольку ни в обзорных статьях^{12,13}, ни в монографии¹⁵ этот метод не описан (в монографии¹⁵ отмечено лишь, что «в принципе, полимер $(\text{C}_3\text{S}_5)_x$ или дианион $(\text{C}_3\text{S}_5)_2^{2-}$ также можно использовать для получения комплексов **dmit**»), приведем его краткое описание.

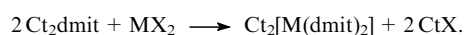
В процессе восстановления сероуглерода натрием нужно следить, чтобы температура в колбе не превышала 0°C (в этом случае не образуется изомерный продукт Na_2dmt и отпадает необходимость хроматографического разделения изомеров). По окончании реакции можно, погасив избыток натрия метанолом, добавить метанольный раствор иода непосредственно к реакционной смеси до прекращения образования желто-коричневого осадка C_6S_{10} , практически нерастворимого в большинстве обычных растворителей. Димер слабо растворим лишь в сероуглероде или бензоле, из которых его можно перекристаллизовать и получить кристаллы, пригодные для PCA.

Димер можно использовать для получения простых солей Ct_2dmit по реакции



Как видно из уравнения реакции, в растворе содержится чистая простая соль Ct_2dmit (таким способом можно синтезировать и наименее доступную соль — Li_2dmit). Эти соли можно получить в чистом виде, отгоняя водно-метанольную смесь в вакууме.

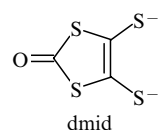
Для синтеза комплексов **dmit** к полученному раствору добавляют соли переходных металлов:



Выход комплексов $\text{Ct}_2[\text{M}(\text{dmit})_2]$ близок к 100% независимо от внешнесферного катиона (в других известных методах выход тем ниже, чем меньше размеры внешнесферного катиона).

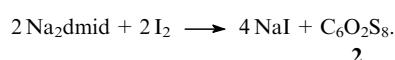
С помощью этого метода нам впервые удалось синтезировать комплексы $\text{Ct}_2[\text{M}(\text{dmit})_2]$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Hg}$; $\text{Ct} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$,²⁸ которые другими методами получить или невозможно, или очень трудно.

Интересно, что аналогично можно получать комплексы 1,3-дитиол-2-он-4,5-дитиолата (C_3OS_4 , **dmid**).

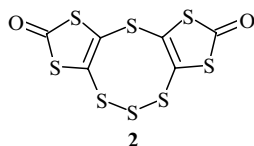


Комплексы **dmid** еще очень мало изучены по сравнению с комплексами **dmit**, что связано, главным образом, с проблемами выделения их из раствора. Так, например, в обзоре¹³ на 425 описанных комплексов **dmit** приходится всего лишь 43 комплекса **dmid**.

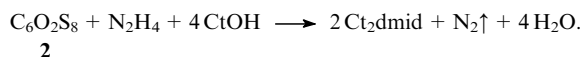
Простые соли **dmid** дают при окислении раствором иода светло-желтый осадок диона **2** ($\text{C}_6\text{O}_2\text{S}_8$):



Данный димер в отличие от C_6S_{10} (**1**) имеет несимметричную структуру: два тиольных цикла связаны сульфидными мостиками разной длины.²⁹



Как показано в нашей работе²⁷, он также легко восстанавливается гидразином в щелочной среде, образуя соли dmid:



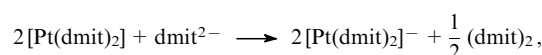
Предложенный метод дает возможность получать как простые, так и комплексные соли $\text{Ct}_2[\text{M}(\text{dmid})_2]$ с выходом, близким к 100%. Другие методики позволяют синтезировать только комплексы с крупными внешнесферными катионами.

При окислении практически всех комплексов $\text{Ct}_2[\text{M}(\text{dmit})_2]$ (за исключением цинкатов) стехиометрическим количеством иода удается получить комплексы состава $\text{Ct}[\text{M}(\text{dmit})_2]$. При использовании избытка иода образуются комплексы смешанной валентности, состав которых зависит от природы внешнесферного катиона. Так, например, при окислении комплекса $\text{Et}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ избытком иода получается комплекс состава $(\text{Et}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$,³³ а при окислении аналогичного комплекса, содержащего внешнесферный катион тетрабутиламмония, — комплекс состава $(\text{Bu}_4\text{N})_{0.29}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.^{34–36} Следует отметить, что комплексы состава $\text{Ct}_n[\text{M}(\text{dmit})_2]$ имеют в основном стехиометрию 2 : 1 или 1 : 1 (см.¹³). В то же время, как показано в работе²⁸, комплексы с малыми внешнесферными катионами отличаются большим разнообразием составов (табл. 1).

Комплексы никеля с малыми внешнесферными катионами имеют ряд особенностей по сравнению с комплексами, содержащими крупные катионы.³⁷ Так, например, при окислении раствора комплекса $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ в ацетонитриле стехиометрическим количеством раствора иода образуется комплекс $\text{Li}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Окисляя этот комплекс в ацетонитриле избытком иода, можно получить комплекс состава $\text{Li}_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, который практически нерастворим в ацетонитриле, но растворяется в диметилацетамиде. Если такой раствор оставить на воздухе, в течение двух–трех недель образуются длинные тонкие иглы комплекса $\text{Li}_{0.27}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$,

который, в свою очередь, практически нерастворим в диметилацетамиде, поэтому раствор становится бесцветным.

В некоторых случаях окисленные комплексы dmit образуются непосредственно в ходе синтеза. Так, при попытке получения комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$ был выделен³⁸ комплекс формально трехвалентной платины $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$ в результате, как пишут авторы, «автоокисления» первоначально образовавшегося комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$. Этот же комплекс синтезирован авторами обзора^{39,40} в результате «автовосстановления» комплекса $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$, полученного по реакции $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ с $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$. Термин «автовосстановление» в этом случае более уместен, так как комплекс формально четырехвалентной платины восстанавливается избытком иона dmit^{2-} :



тогда как в работе³⁸ этот комплекс получается в действительности в результате окисления кислородом воздуха.

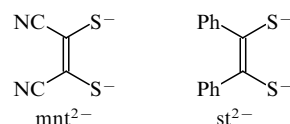
При использовании солей Fe^{III} для синтеза комплексов dmit частично окисленные продукты могут получаться непосредственно в случае малых внешнесферных катионов.²⁸ Ниже приведен состав комплексов, образующихся по реакции Ct_2dmit с хлоридом железа(III).

Ct	Комплекс
Li	$\text{Li}_{0.74}[\text{Fe}(\text{dmit})_2]$
Na	$\text{Na}_{0.67}[\text{Fe}(\text{dmit})_2]$
K	$\text{K}[\text{Fe}(\text{dmit})_2]$
Rb	$\text{Rb}[\text{Fe}(\text{dmit})_2]$
Cs	$\text{Cs}[\text{Fe}(\text{dmit})_2]$

III. Электронное строение и структура изотритиондителиолатов переходных металлов

Большинство комплексов dmit относятся к соединениям, в которых центральному атому нельзя приписать определенную степень окисления. В число таких соединений входят и комплексы 2,2'-бипиридила (bipy) практически с любым центральным атомом.⁴¹ Так, например, можно получить нейтральные комплексы $[\text{Li}(\text{bipy})_2]$, $[\text{Be}(\text{bipy})_2]$, $[\text{Al}(\text{bipy})_3]$, $[\text{Si}(\text{bipy})_3]$.

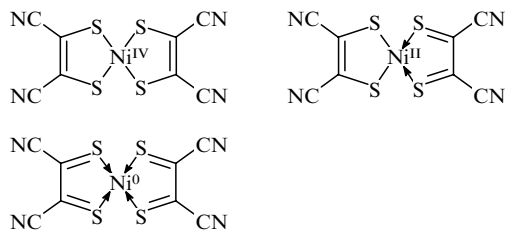
Подобными свойствами обладают также алкендителиолатные комплексы переходных металлов, например содержащие малеодинитрилдителиолат-ион (mnt^{2-}) или стильбендителиолат-ион (st^{2-}).^{42–44}



Эти дителиолаты образуют с солями переходных металлов комплексы $[\text{ML}_2]^n$, в которых n может принимать значения от 0 до 2. Суть проблемы электронного строения таких соединений можно проиллюстрировать на примере комплекса $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$. Какую степень окисления следует приписать никелю в этом комплексе? Рассматривая разные формы лиганда, можно приписать никелю степени окисления от 0 до +4.

Таблица 1. Продукты реакции $\text{Ct}_2[\text{M}(\text{dmit})_2] + \text{I}_2$.²⁸

Ct	M	Комплекс	Ct	M	Комплекс
Li	Mn	$\text{Li}_{0.15}[\text{Mn}(\text{dmit})_2]$	K	Co	$\text{K}[\text{Co}(\text{dmit})_2]$
Na	Mn	$[\text{Mn}(\text{dmit})_2] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	Rb	Co	$\text{Rb}[\text{Co}(\text{dmit})_2]$
K	Mn	$\text{K}[\text{Mn}(\text{dmit})_2]$	Cs	Co	$\text{Cs}[\text{Co}(\text{dmit})_2]$
Rb	Mn	$\text{Rb}[\text{Mn}(\text{dmit})_2]$	Li	Cu	$\text{Li}[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$
Cs	Mn	$\text{Cs}[\text{Mn}(\text{dmit})_2]$	Na	Cu	$\text{Na}[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$
Li	Fe	$\text{Li}_{0.35}[\text{Fe}(\text{dmit})_2]$	K	Cu	$\text{K}[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$
Na	Fe	$\text{Na}_{0.45}[\text{Fe}(\text{dmit})_2]$	Rb	Cu	$\text{Rb}[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$
K	Fe	$\text{K}_{0.12}[\text{Fe}(\text{dmit})_2] \cdot 2.5 \text{MeCN}$, $\text{K}_{0.05}[\text{Fe}(\text{dmit})_2]$	Cs	Cu	$\text{Cs}[\text{Cu}(\text{dmit})_2]$
Rb	Fe	$[\text{Fe}(\text{dmit})_2] \cdot 2 \text{MeCN}$	Li	Hg	$\text{Li}[\text{Hg}(\text{dmit})_2]$
Cs	Fe	$\text{Cs}_{0.5}[\text{Fe}(\text{dmit})_2]$	Na	Hg	$\text{Na}[\text{Hg}(\text{dmit})_2]$
Li	Co	$\text{Li}[\text{Co}(\text{dmit})_2]$	K	Hg	$\text{K}[\text{Hg}(\text{dmit})_2]$
Na	Co	$\text{Na}[\text{Co}(\text{dmit})_2]$	Rb	Hg	$\text{Rb}[\text{Hg}(\text{dmit})_2]$
			Cs	Hg	$\text{Cs}[\text{Hg}(\text{dmit})_2]$



В 60-х гг. прошлого столетия вопрос об электронном строении алкандитиолатных комплексов был предметом многочисленных дискуссий,^{45,46} итогом которых было предложение рассматривать их как стабилизированные металлом ион-радикальные системы.^{44,47} Иными словами, при окислении комплекса $[ML_2]^{2-}$ электронная плотность изменяется на всех атомах комплекса, при этом на центральном атоме она может изменяться очень незначительно. Интерес исследователей к подобным комплексам не утрачен и в настоящее время (см., например, обзор⁴⁸).

С аналогичной проблемой мы сталкиваемся при изучении комплексов dmit. В самом деле, трудно согласиться с тем, что, например, кобальт, никель или медь имеют в комплексах состава $Ct_n[M(dmit)_2]$ степень окисления +3. Такая степень окисления для указанных элементов возможна только в комплексах с лигандами, содержащими высокоэлектроотрицательные элементы. Еще более бессмысленно приписывать никелю степень окисления +4 в комплексе $[Ni(dmit)_2]$, описанном в работе³⁴.

В работе⁴⁹ для исследования электронного строения комплексов $Ct_n[Ni(dmit)_2]$ были использованы метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) и квантово-химические расчеты в рамках метода самосогласованного поля X_α в релятивистском приближении. Были измерены энергии связи ES_{2p} - и $ENi_{2p_{3/2}}$ -уровней в зависимости от значения n и природы внешнесферного катиона. Расчеты были проведены для частиц $[Ni(dmit)_2]^{n-}$. Согласно полученным данным, энергия связи $2p$ -электронов атома никеля практически не зависит от внешнесферного катиона и заряда комплекса.

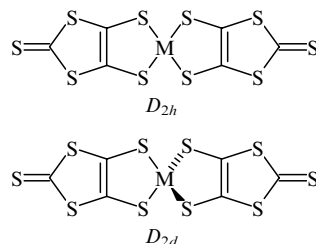
Кроме того, изменение заряда комплекса практически не влияет на электронную плотность на атомах никеля. При окислении комплексов электронная плотность на атоме никеля может даже повышаться. Последнее легко объяснить увеличением сопряжения в лиганде и увеличением порядка донорно-акцепторной связи $Ni-S$.

Поэтому для комплексов $[M(dmit)_2]^{n-}$ можно принять ту же концепцию, что и для прочих дитиолатных комплексов: их можно рассматривать как комплексы M^{II} , а их окисление связывать с окислением координированного лиганда. В таком случае следует ожидать увеличение сопряжения координированных фрагментов dmit за счет орбиталей центрального атома, а этому способствует плоская структура комплексов.

Из анализа литературных данных следует,^{50,51} что комплексы $[Ni(dmit)_2]^{n-}$ имеют плоскую форму симметрии D_{2h} независимо от величины n . Данные о комплексах с другими центральными атомами очень скудны, и еще меньше структурно охарактеризованных комплексов. В то же время для получения новых материалов для электроники на основе комплексов dmit важно знать их строение. Так, условием получения проводящих комплексов является смешанная валентность и плоская структура; если структура сильно отличается от плоской, комплексы имеют «рыхлую» упаковку. Плотная упаковка обеспечивает заметное перекрывание орбиталей комплексов, а смешанная валент-

ность — частичное заполнение образующейся зоны, т.е. зоны проводимости.

Авторами обзора для изучения формы комплексов $Ct_n[M(dmit)_2]$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Hg$) был использован²⁸ метод ИК-спектроскопии и проведены квантово-химические расчеты в рамках метода рассеянных волн X_α (РВ X_α) в релятивистском приближении для двух форм комплексов — плоской (D_{2h}) и неплоской (скрученной, квазитетраэдрической) формы (D_{2d}) с тетраэдрической координацией металла. Хорошо изученные комплексы никеля были взяты для проверки правильности предсказаний квантово-химических расчетов.



Анализ ИК-спектров комплексов $Ct_n[M(dmit)_2]$ позволяет определить их симметрию.²⁸ Так, в случае плоской формы комплекса $[M(dmit)_2]$ 45 его колебательных степеней свободы распределяются по типам симметрии следующим образом (под символами типов симметрии указано, в каких спектрах активны соответствующие колебания):

$$\Gamma = 8 A_g \oplus 3 A_u \oplus 7 B_{1g} \oplus 5 B_{1u} \oplus 2 B_{2g} \oplus 8 B_{2u} \oplus 4 B_{3g} \oplus 8 B_{3u}.$$

КР КР ИК КР ИК КР ИК

Поэтому в ИК-спектре плоского комплекса $[M(dmit)_2]$ наблюдается 21 линия, столько же и в спектре КР, однако ни одна из них не наблюдается одновременно в обоих спектрах (правило альтернативного запрета).

Для скрученной формы имеем следующее распределение типов симметрии колебаний:

$$\Gamma = 7 A_1 \oplus A_2 \oplus 4 B_1 \oplus 9 B_2 \oplus 12 E,$$

КР КР ИК, КР ИК, КР

и в ИК-спектре квазитетраэдрической формы наблюдается 21 линия, все они будут активны и в спектре КР, в котором кроме этого наблюдаются еще 11 линий. Поэтому сравнения ИК-спектров и спектров КР комплексов $[M(dmit)_2]^{n-}$ достаточно для установления их симметрии.

Частоты колебаний определенным образом зависят от заряда комплекса n . В работе⁵² проведен анализ зависимости частот полносимметричных колебаний A_g для плоских форм (D_{2h}) комплексов $[Ni(dmit)_2]^{n-}$ и $[Pd(dmit)_2]^{n-}$ от заряда n . В табл. 2 приведены значения частот колебаний типа A_g для указанных комплексов при разных n .

Как видно из табл. 2, только частота колебания A_{g1} в обоих комплексах определенным образом зависит от заряда комплекса. Это колебание на основании анализа спектров КР плоских комплексов $[M(dmit)_2]^{n-}$ относят к колебаниям связи $C \equiv C$.⁵² Для частоты колебания A_{g1} (в cm^{-1}) в комплексах $[Ni(dmit)_2]^{n-}$ наблюдается линейная зависимость

$$\tilde{\nu} = 1332 + 54.7n \quad (R = 97.8\%),$$

а для комплексов $[Pd(dmit)_2]^{n-}$

$$\tilde{\nu} = 1336.5 + 51.3n \quad (R = 96.4\%).$$

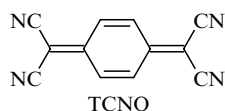
Таблица 2. Частоты колебаний A_g (в см^{-1}) для комплексов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{n-}$ (см^{52}).

n	A_{g1}	A_{g2}	A_{g3}	A_{g4}	A_{g5}	A_{g6}	A_{g7}	A_{g8}
$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{n-}$								
0	1329	1051	950	496	488	364	343	140
0.3	1346	1055	—	504	486	363	344	138
0.5	1357	1071	946	513	481	360	340	134
1	1403	1052	933	507	478	358	338	137
2	1435	1046	907	521	466	351	323	128
$[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^{n-}$								
0.5	1354	1078	—	515	485	364	345	140
1	1400	1053	924	515	476	363	342	129
2	1445	1054	900	525	466	355	338	123

Таким образом, по измеренному значению частоты колебания A_{g1} можно оценить заряд комплекса. Колебания симметрии A_g запрещены в ИК-спектрах, так как имеют нулевые электрические дипольные моменты перехода, однако ситуация изменяется, если кристаллы комплексов обладают заметной электропроводностью. В этом случае полносимметричные колебания не только проявляются в ИК-спектре, но являются наиболее интенсивными.

Основные идеи теоретической интерпретации этого феномена сформулированы еще в 1961 г. в работе Фано,⁵³ который рассмотрел абстрактную задачу о взаимодействии дискретного спектра с континуумом и показал, что оно дает резкие характеристические асимметричные пики в спектре возбуждений, проявляющиеся в виде резонансов или антирезонансов.

Такое явление впервые наблюдали в ИК-спектрах проводящих анион-радикальных солей (APC) 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCNQ).



Линии колебательной структуры проявляются для таких APC на фоне электронного континуума (отвечающего внутри- и межзонным переходам), и, кроме того, наблюдаются широкие, аномально интенсивные (в 10–100 раз интенсивнее обычных линий поглощения) линии, отсутствующие в ИК-спектрах TCNQ и его плохо проводящих APC. На рис. 1 представлены ИК-спектры анион-радикальных солей TCNQ разных типов.

Теория ИК-спектров хорошо проводящих анион-радикальных солей TCNQ разработана в работах^{55–58}. Основываясь на работе Фано,⁵³ авторы этих исследований показали, что в узкозонных полупроводниках или металлах на основе TCNQ электроны проводимости, волновой вектор которых поляризован вдоль оси стопки анион-радикалов, взаимодействуют с полносимметричными колебаниями A_g частиц TCNQ. При этом неактивные в ИК-спектре колебания A_g становятся активными. Процесс возбуждения внутримолекулярных колебаний (ВМК) симметрии A_g сопровождается излучением или поглощением акустических фононов, участвующих в переносе энергии от электронных возбуждений к ВМК симметрии A_g .

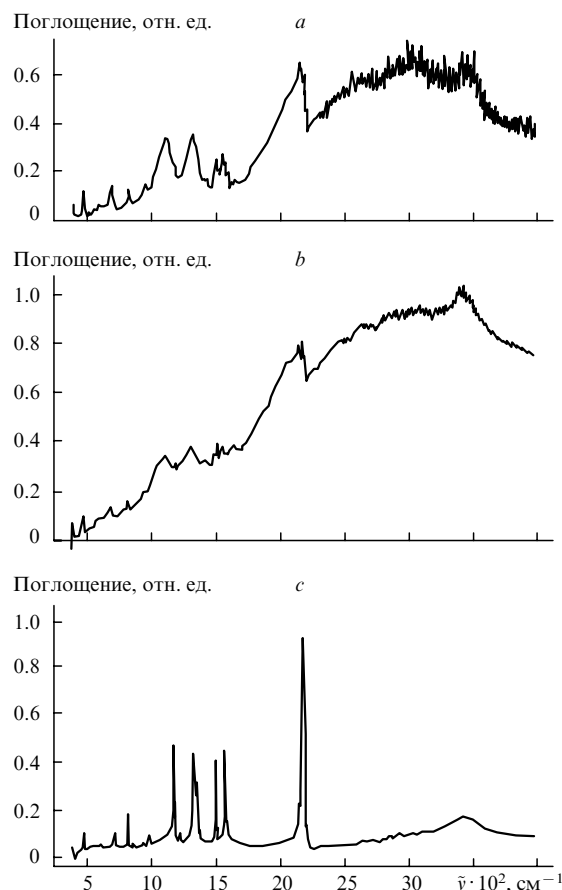


Рис. 1. ИК-Спектры поглощения анион-радикальных солей.⁵⁴ a — $(N\text{-Merpyz})(\text{TCNQ})_2$, металл; b — $(N\text{-Merpyz})(\text{TCNQ})$, узкозонный полупроводник; c — $(N\text{-Bu}^1\text{pyz})(\text{TCNQ})_2$, диэлектрик (pyz — пиразин).

Впоследствии аналогичное явление было обнаружено нами⁵⁹ в ИК-спектрах катион-радикальных солей (узкозонных полупроводников или металлов) на основе дибензотетратиафульвалена (DBTTF).



Квантово-химические расчеты констант электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) позволили интерпретировать особенности ИК-спектров хорошо проводящих катион-радикальных солей DBTTF взаимодействием ВМК катион-радикала $\text{DBTTF}^{+\cdot}$ с возбуждениями дырок проводимости.⁵⁹

Аналогичные особенности проявляются также в ИК-спектрах хорошо проводящих комплексов на основе dmit. В работе⁶⁰ вычислены константы ЭФВ для кристаллов комплексов, содержащих анионы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{n-}$. На рис. 2 представлены формы восьми полносимметричных колебаний (симметрии A_g) молекулы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Как видно из рис. 2, колебание A_{g1} (1408 см^{-1}) представляет собой смещения атомов углерода связей $\text{C}=\text{C}$. Как было отмечено выше, именно это колебание чувствительно к заряду частицы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{n-}$, поэтому неудиви-

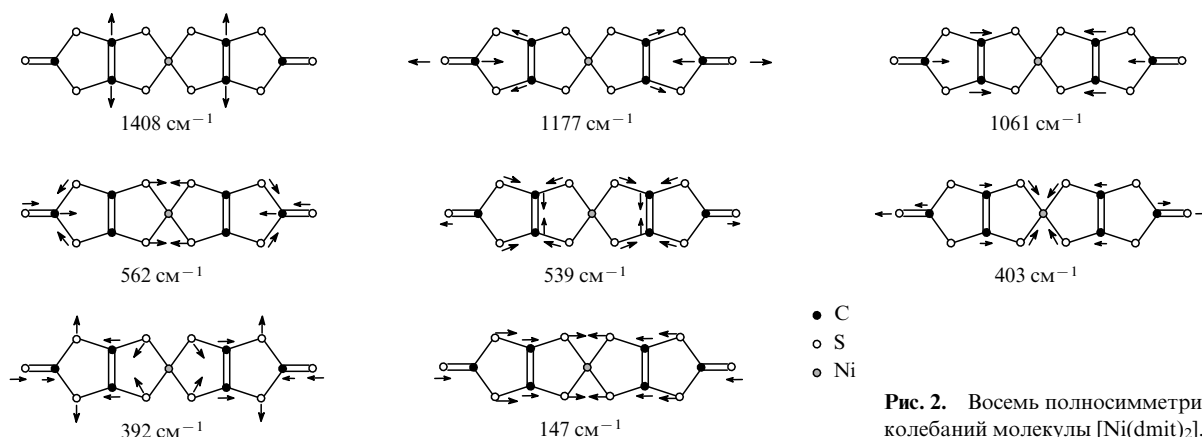


Рис. 2. Восемь полностью симметричных (A_g) колебаний молекулы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.⁶⁰

тельно, что именно оно характеризуется наибольшей величиной константы ЭФВ.

В работе⁶⁰ были вычислены константы ЭФВ для высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной молекулярных орбиталей (НСМО) молекулы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Результаты приведены в табл. 3. Видно, что как теоретические, так и экспериментальные значения констант ЭФВ явно указывают на доминирование колебания A_g , для которого эта константа на порядок выше всех остальных. Из полученных данных можно оценить максимально возможную температуру перехода в сверхпроводящее состояние комплексов на основе $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Такая оценка была сделана в работе⁶⁰: $T_C \leq 11 \text{ K}$.

Для теоретического определения симметрии комплексов можно использовать их полную электронную энергию. Ниже приведены разности полных энергий ($\Delta E = E(D_{2h}) - E(D_{2d})$) двух форм комплексов.²⁸

Комплекс	ΔE , эВ	Комплекс	ΔE , эВ
$[\text{Mn}(\text{dmit})_2]^{2-}$	-0.486	$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$	0.010
$[\text{Mn}(\text{dmit})_2]^-$	-0.008	$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$	-0.043
$[\text{Fe}(\text{dmit})_2]^{2-}$	0.839	$[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^{2-}$	0.082
$[\text{Fe}(\text{dmit})_2]^-$	0.025	$[\text{Cu}(\text{dmit})_2]^-$	0.110
$[\text{Co}(\text{dmit})_2]^{2-}$	-0.027	$[\text{Hg}(\text{dmit})_2]^{2-}$	0.217
$[\text{Co}(\text{dmit})_2]^-$	0.016	$[\text{Hg}(\text{dmit})_2]^-$	0.213

Как видно из этих данных, результаты расчетов правильно предсказывают большую стабильность плоской формы для комплексов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{n-}$: несколько меньшая стабильность

Таблица 3. Константы электрон-фононного взаимодействия для ВЗМО и НСМО комплекса $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.

Расчет ⁶⁰			Эксперимент ⁶¹	
$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	$\lambda_{\text{ВЗМО}}$	$\lambda_{\text{НСМО}}$	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	$\lambda_{\text{НСМО}}$
1408	0.1260	0.1007	1296	0.0321
1177	0.0067	0.0044	1053	0.0036
1061	0.0007	0.0086	930	0.0049
562	0.0235	0.0072	—	—
539	0.0211	0.0122	512	0.0036
403	0.0235	0.0010	359	0.0076
392	0.0200	0.0253	335	0.0193
147	0.0024	0.0128	137	0.0226

плоской формы комплекса $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ может компенсироваться выигрышем в энергии Маделунга при более плотной упаковке плоских комплексов.

Комплексные манганаты более устойчивы в плоской форме в обоих зарядовых состояниях. Согласно немногочисленным структурным данным для комплексов $[\text{Mn}(\text{dmit})_2]^{n-}$ (см.⁶²), они имеют более сложную (димерную) структуру, как, например, комплекс $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Mn}_2(\text{dmit})_4]$, который состоит из двух фрагментов, связанных донорно-акцепторными связями $\text{Mn}-\text{S}$ (рис. 3). Это придает иону Mn^{II} искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Однако противоречие с данными наших расчетов удастся легко объяснить: разность энергий ВЗМО и НСМО настолько мала, что комплексы $[\text{Mn}(\text{dmit})_2]^{n-}$ легко могут переходить в возбужденное бирадикальное состояние (за счет термического возбуждения), что и объясняет их димеризацию. Аналогичные идеи были использованы при объяснении димеризации комплексов $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^{n-}$ (см.^{63, 64}).

Едва ли можно получить плоские комплексы, содержащие анион $[\text{Fe}(\text{dmit})_2]^{2-}$; как видно из величин ΔE , скрученная

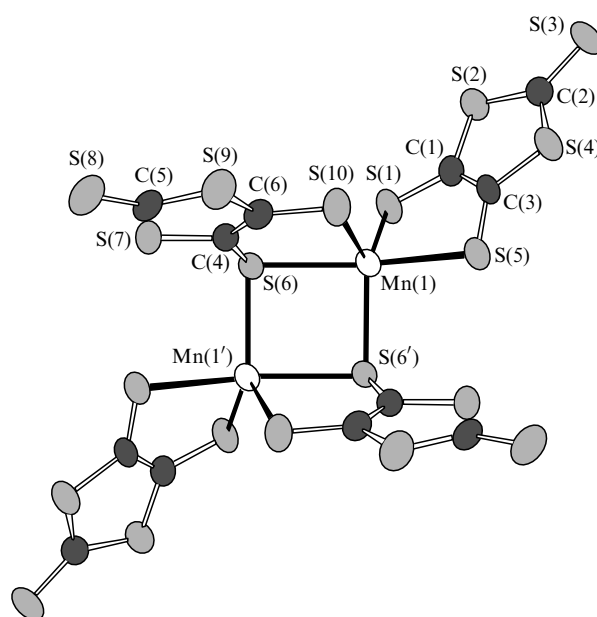


Рис. 3. Структура димерного аниона в комплексе $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{Mn}_2(\text{dmit})_4]$.⁶²

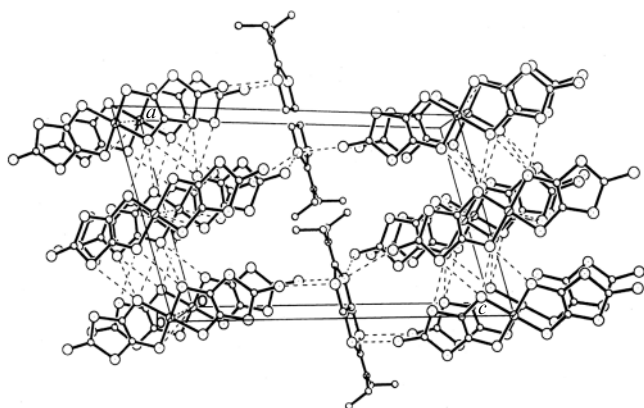


Рис. 4. Кристаллическая структура комплекса $\text{EDA}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$. Штриховыми линиями показаны контакты $\text{S} \cdots \text{S}$, укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов.⁶⁹

форма значительно стабильнее плоской. Однако различие энергий двух форм для комплексов $[\text{Fe}(\text{dmit})_2]^-$ значительно меньше (всего 0.025 эВ), поэтому в кристаллическом состоянии может быть стабилизирована менее устойчивая плоская форма. Это согласуется с экспериментальными данными.^{15, 51}

Что касается комплексов $[\text{Co}(\text{dmit})_2]^{n-}$, то для них, как видно из данных, представленных выше, плоская форма возможна для обоих зарядовых состояний, и это также находит экспериментальное подтверждение.^{15, 65, 66}

Комплексные купраты, согласно приведенным выше данным, устойчивее в квазитетраэдрической форме, что подтверждается экспериментальными данными.⁶⁷ В отличие от никелатов, устойчивость квазитетраэдрической формы по сравнению с плоской при окислении даже увеличивается.

И наконец, комплексные меркураты $[\text{Hg}(\text{dmit})_2]^{n-}$ значительно устойчивее в квазитетраэдрической форме в обеих

степенях окисления, что подтверждается имеющимися экспериментальными данными.⁶⁸

Прекрасный анализ различных типов кристаллических структур комплексов dmit дан в обзоре Стручкова и Шкловера⁵¹. Кристаллическая структура комплексов dmit определяется способностью плоских ионов $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$ упаковываться в стопки, между которыми возможны взаимодействия за счет контактов $\text{S} \cdots \text{S}$, укороченных по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. Это придает электронному строению кристаллов комплексов dmit определенную двумерность, что отличает их от комплексов Кругманна, электрофизические и оптические свойства которых существенно одномерны.³⁷ На рис. 4 в качестве примера показана структура комплекса $\text{EDA}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ (EDA — 2-диэтиламино-1,3-дитиоланилий, $[\text{Et}_2\text{NCS}_2(\text{CH}_2)_2]^+$).⁶⁹

На рис. 5 представлен способ упаковки плоских комплексов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ в стопки. Как видно, в таких стопках наблюдается перекрывание $3d_z^2$ -орбиталей никеля (возникают связи $\text{Ni} - \text{Ni}$), подобное перекрыванию $5d_z^2$ -орбиталей платины, наблюдаемому в комплексах Кругманна,³⁷ а также перекрывание π -орбиталей, характерное для катион-радикальных солей Бечгаарда.⁷⁰

Структура комплекса $\text{EDA}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ примечательна тем, что, как видно из рис. 4, в ней имеются укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов контакты между атомами серы тионных групп комплексных анионов и атомами серы катионов. Это придает электронной структуре комплекса определенную трехмерность, благодаря чему возможны также обменные взаимодействия анионов в направлении длинной оси с участием катионов (косвенный магнитный обмен). Впервые квазитрехмерная структура комплексов dmit была обнаружена в кристаллах сверхпроводящего комплекса $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$, а затем и $\text{TTF}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (рис. 6).¹⁴

Различные типы взаимодействия ионов $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$ показаны на рис. 7.

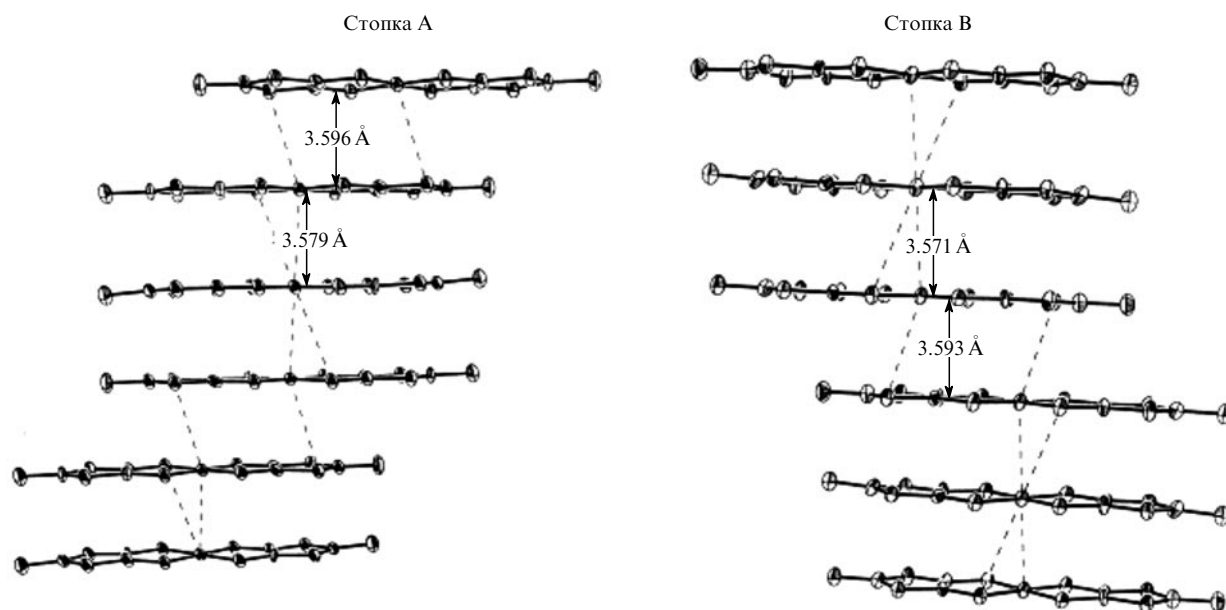


Рис. 5. Упаковка ионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ в стопки вдоль оси b в структуре комплекса $\text{EDA}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$.⁶⁹

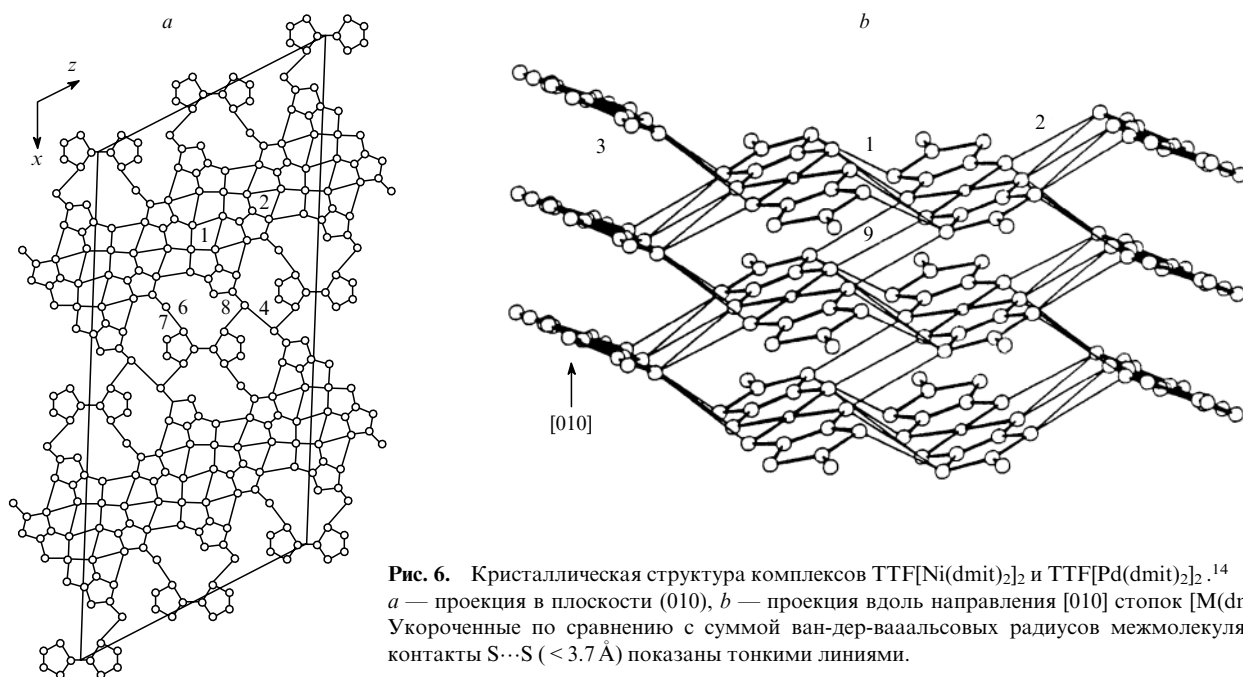


Рис. 6. Кристаллическая структура комплексов $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ и $\text{TTF}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$.¹⁴ *a* — проекция в плоскости (010), *b* — проекция вдоль направления [010] стопки $[\text{M}(\text{dmit})_2]$. Укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов межмолекулярные контакты $\text{S}\cdots\text{S}$ ($< 3.7 \text{ \AA}$) показаны тонкими линиями.

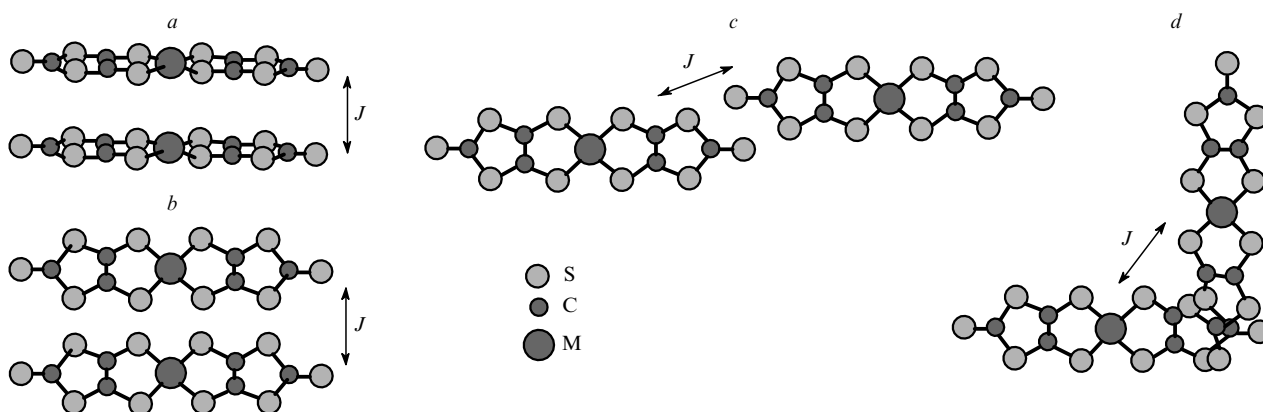


Рис. 7. Разнообразие типов взаимодействия (J) ионов $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$ (см.⁷¹).

a — образование π -димеров, *b* — боковые взаимодействия $\text{S}\cdots\text{S}$ вдоль короткой оси иона, *c* — боковые взаимодействия $\text{S}\cdots\text{S}$ вдоль длинной оси иона, *d* — ортогональные взаимодействия π -орбиталей.

IV. Электрофизические свойства изотритиондитиолатных комплексов

Плотная упаковка частиц $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$ способствует образованию зоны, которая в случае смешанной валентности (дробного n) будет зоной проводимости. Плотная упаковка возможна в случае малых размеров внешнесферных катионов, а также в случае малых значений n . Поэтому при окислении комплексов $\text{Ct}_2[\text{M}(\text{dmit})_2]$ увеличивается перекрытие орбиталей частиц $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$ и наблюдается закономерное изменение электрофизических свойств. Так, комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ состоит из практически изолированных анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, разделенных крупными катионами тетрабутиламмония, и поэтому является диэлектриком.⁷² При окислении этого комплекса иодом образуется комплекс $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, который кристаллизуется в двух модификациях — моноклинной⁷³ ($\text{P2}_1/\text{c}$) и триклинной³⁶ ($\text{P}\bar{1}$). Упаковка ионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ в этих модификациях существенно различается. В моноклинной фазе присутствуют

стопки анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$, но имеются только слабые контакты $\text{S}\cdots\text{S}$. Напротив, в триклинной фазе стопки отсутствуют, зато имеются два вида заметно укороченных по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов контактов $\text{S}\cdots\text{S}$: 3.402 и 3.546 $\text{\AA}$. Тем не менее оба комплекса плохо проводящие: при комнатной температуре $\sigma_{\text{H}} \approx 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При химическом окислении комплекса $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ бромом образуется плохо охарактеризованный проводящий порошок.³⁴ Однако при электрохимическом окислении в гальваностатическом режиме (в ацетонитриле) были получены хорошо ограниченные монокристаллы продукта окисления.^{34, 35} Состав комплекса определен методами элементного анализа, масс-спектрометрии и PCA. Согласно этим данным, формула комплекса — $(\text{Bu}_4\text{N})_{0.29}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Электропроводность, измеренная методом Монгмери на монокристаллах, равна $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К. Это ненамного больше, чем значение, полученное на порошкообразных образцах в работе⁷⁴ ($1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Обычно различие существенно

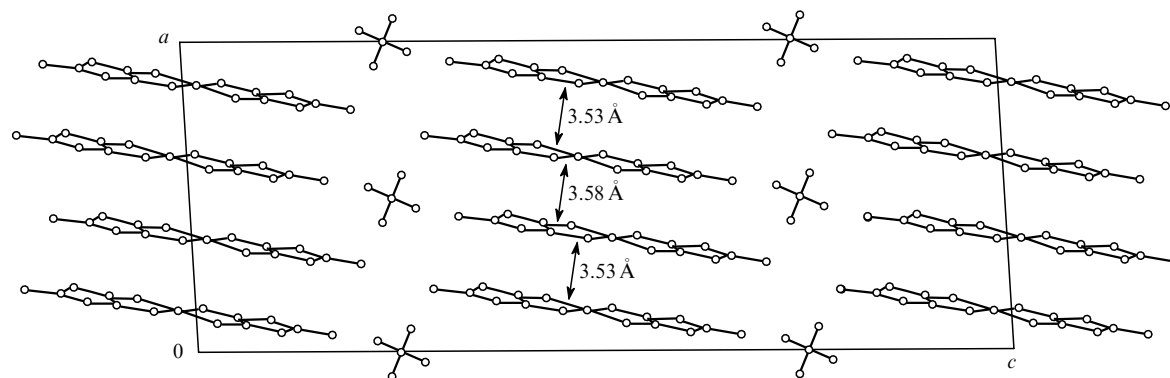


Рис. 8. Кристаллическая структура комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.³³

больше, что является следствием анизотропии и отражает квазиодномерную природу большинства синтетических металлов. Температурная зависимость электрического сопротивления также необычна: в температурном интервале 300–158 К оно изменяется по активационному закону с $E_a = 0.17$ эВ, а в низкотемпературной области (158–77 К) $E_a = 0.05$ эВ.

Причина таких необычных электрофизических свойств была выявлена при определении кристаллической структуры и измерении анизотропии сопротивления кристаллов. Частицы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ упакованы в стопки параллельно оси b . Между стопками существуют укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов серы контакты, что придает электронной системе двумерность. Таким образом, стопки связаны в слои, параллельные плоскости (001); слои разделяются катионами Bu_4N^+ . Согласно измерениям анизотропии, электропроводности вдоль осей a и b различаются незначительно ($\sigma_a/\sigma_b \approx 2$), а электропроводность вдоль оси c существенно меньше, т.е. $\sigma_a \approx \sigma_b \gg \sigma_c$.

Таким образом, комплекс $(\text{Bu}_4\text{N})_{0.29}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ был первым примером проводящего металлокомплекса квазидвумерной природы. Синтетические металлы квазидвумерной природы имеют преимущество перед квазиодномерными металлами. В последних, согласно теореме Пайерлса,⁷⁵ наблюдается структурный фазовый переход в состояние диэлектрика. Период трансляции в одномерной проводящей стопке при этом увеличивается в n раз, где $1/n$ — степень заполнения зоны проводимости.⁷⁶ В квазидвумерных металлах также происходит переход в состояние с волнами зарядовой плотности, однако проводящее состояние при этом может сохраняться.

В работе³⁴ описан также нейтральный комплекс $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Он оказался неожиданным побочным продуктом при получении сверхпроводящего комплекса $(\text{TTF})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Кристаллы последнего комплекса получали встречной диффузией растворов соли $(\text{TTF})_3[\text{BF}_4]_2$ и комплекса $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Интересно то, что катион-радикал $\text{TTF}^{+\cdot}$, являясь слабым окислителем ($E^\circ(\text{TTF}^{+\cdot}/\text{TTF}) = 0.33$ В (относительно насыщенного каломельного электрода)), дает полностью окисленный комплекс, тогда как более сильный окислитель — бром ($E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 0.82$ В) — приводит к частично окисленному продукту.

В кристаллах комплекса $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ наблюдаются укороченные контакты как внутри стопок, так и между стопками.³⁴

Хотя структура комплекса $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ удовлетворяет структурным критериям для высокопроводящих систем

(имеется плотная упаковка и короткие межмолекулярные контакты), но не выполнен еще один важный критерий — смешанная валентность центрального атома, что необходимо для частичного заполнения зоны. Поэтому данный комплекс обладает довольно низкой электропроводностью: $\sigma_{\text{rt}} = 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре.

При выборе внешнесферного катиона меньших размеров — тетраметиламмония — плотный контакт частиц $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ достигается уже при составе $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, и этот комплекс проявляет металлические свойства.³³ Как следует из стехиометрии комплекса, зона проводимости в нем (образованная из НСМО комплекса $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$) заполнена на $1/4$, следовательно, в соответствии с теоремой Пайерлса, стопки плоских частиц $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ должны быть тетрамеризованы. Это наблюдается в действительности:³³ практически плоские анионы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0.5-}$ образуют тетрамеризованные стопки (рис. 8). Как видно из рисунка, стопки состоят из тетрад с двумя независимыми межплоскостными расстояниями — 3.53 и 3.58 Å. Между стопками существуют контакты $\text{S} \cdots \text{S}$, укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. Квантово-химические расчеты подтверждают двумерный характер проводимости кристаллов комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, что находится в согласии с данными, полученными из анализа спектров отражения.⁷⁷

Несмотря на явно выраженное пайерлсовское искажение, комплекс обладает заметной электропроводностью (в плоскости (001) величина $\sigma_{\text{rt}} \approx 50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), которая увеличивается при охлаждении вплоть до ~ 10 К; ниже этой температуры сопротивление становится термически активированным. В направлении, перпендикулярном плоскости (001), электропроводность значительно ниже — $\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, анизотропия электропроводности очень велика ($\sim 5 \cdot 10^3$), и это позволяет отнести комплекс $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ к квазидвумерным синтетическим металлам. Сравнительно невысокое давление (~ 3 кбар) подавляет переход в диэлектрическую фазу при $T < 10$ К, и при дальнейшем охлаждении наблюдается переход в сверхпроводящее состояние, температура которого увеличивается с ростом давления ($\partial T_c/\partial p > 0$), достигая при 7 кбар значения $T_c = 5$ К (рис. 9).

Аналогичный комплекс палладия — $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ — кристаллизуется в двух модификациях — α и β (рис. 10). α -Форма — полупроводник, переход в сверхпроводящее состояние не наблюдается в нем вплоть до давления 12 кбар; β -модификация изоморфна кристаллам комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.¹¹ Как видно из рис. 10, частицы $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ образуют в стопках диады; плоскости

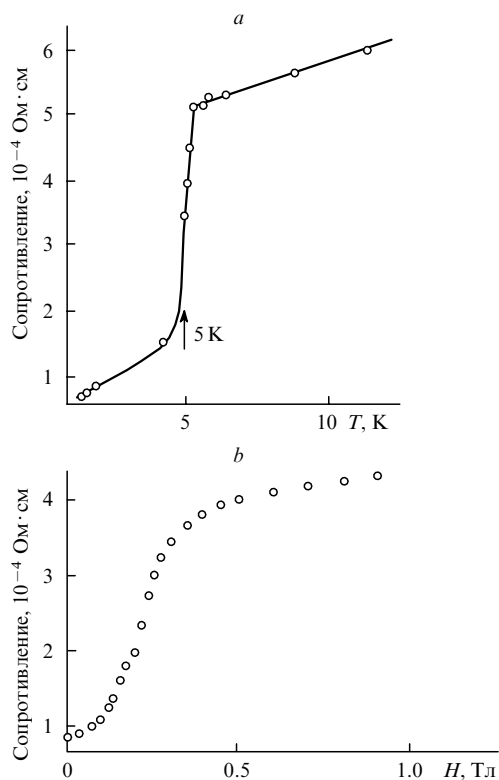


Рис. 9. Переход в сверхпроводящее состояние в кристаллах комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ при давлении 7 кбар (а), 3.2 кбар и 3 К (b).³³

соседних стопок, разделенных катионами тетраметил-аммония, параллельны друг другу, тогда как в кристаллах α -фазы они образуют гофрированную поверхность. По сравнению с комплексом $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ стопки в структуре β -($\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ димеризованы значительно сильнее: межплоскостное расстояние в димере равно 3.28 Å, тогда как между димерами — 3.81 Å.⁷⁸ Учитывая стехиометрию комплекса, можно предположить, что при понижении температуры должен наблюдаться структурный фазовый переход, в результате которого период стопки удвоится, что приведет к образованию тетрад (так как степень заполнения зоны проводимости равна 1/4). Такой переход действительно наблюдается.⁷⁸ Несмотря на явно выраженную димеризацию стопок, комплекс β -($\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ обладает заметной электропроводностью ($\sigma_{\text{rt}} \approx 33 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); причиной этого может быть двумерный характер электронной структуры за счет укороченных по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов контактов $\text{S} \cdots \text{S}$ между стопками. При охлаждении до 200 К сопротивление кристаллов практически не изменяется, а при дальнейшем понижении температуры резко увеличивается (рис. 11).

Сопротивление понижается с ростом давления и, как видно из рис. 11, при давлении > 4 кбар наблюдается переход типа диэлектрик–металл. Температура этого перехода (T_{M}) быстро понижается с ростом давления. При давлении > 6.5 кбар наблюдается только переход в сверхпроводящее состояние.

Квантово-химические расчеты в рамках метода DFT⁶³ выявили существенное различие между комплексами $(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ и β -($\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$. В никелате электронные состояния вблизи уровня Ферми практически

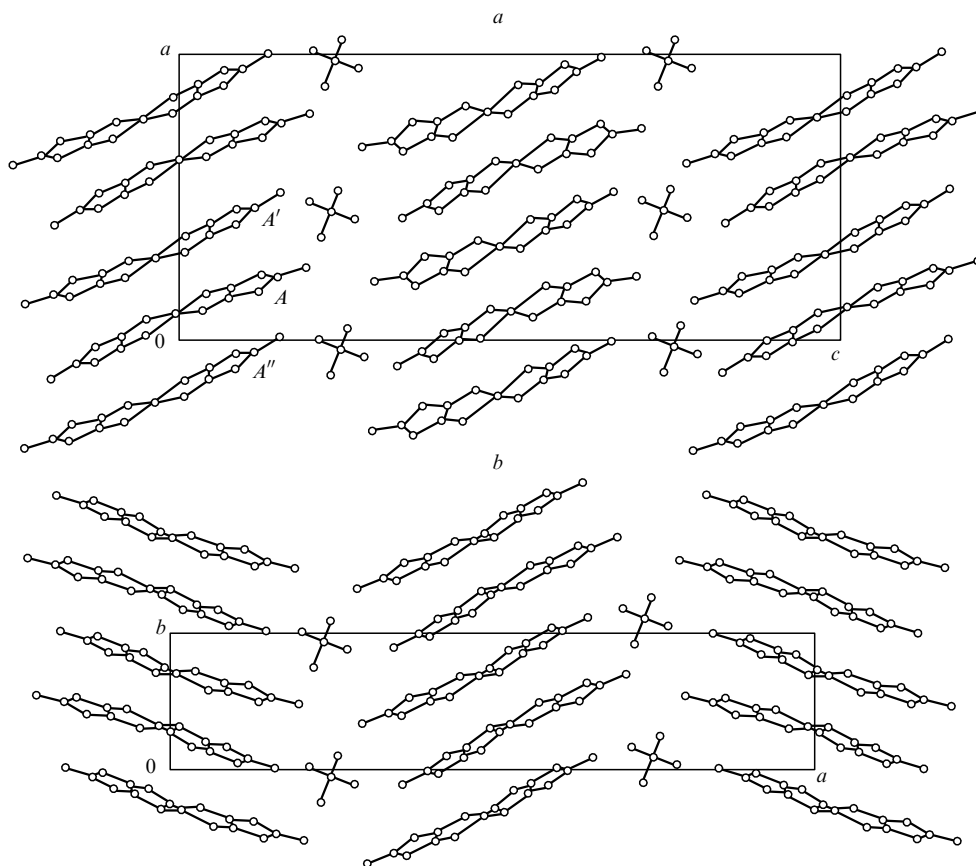


Рис. 10. Кристаллическая структура соединений β -($\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ (а) и α -($\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ (b).¹¹

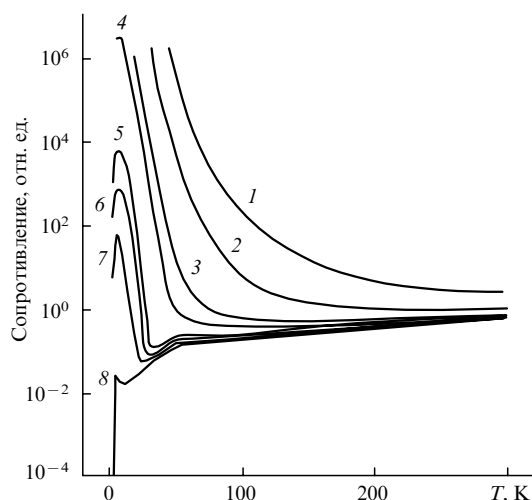


Рис. 11. Температурные зависимости сопротивления кристаллов β -(Me_4N) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] при разных давлениях (кбар): 0.001 (1), 2.2 (2), 4.2 (3), 4.8 (4), 5.3 (5), 5.5 (6), 5.8 (7), 6.3 (8).⁷⁸

одномерны и производятся преимущественно НСМО молекулы [Ni(dmit) $_2$], тогда как в палладате они демонстрируют двумерный характер и производятся от ВЗМО.

Исследование других кристаллов состава (Me_4E) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) позволило обнаружить модифицированную β -структуру — так называемую β' -структуру.^{78, 79} Различаются они значением параметра решетки β и позицией тетраэдрических анионов. Так, значение β в кристаллах β -(Me_4N) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] равно 90.94° , а в кристаллах β' -(Me_4As) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] — 97.85° (см.¹¹). В кристаллах β' -фаз наблюдается увеличение межплоскостного расстояния внутри димера и уменьшение расстояния между димерами. Так, в комплексе β' -(Me_4P) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] эти расстояния равны соответственно 3.72 и 3.32 Å.¹¹

При атмосферном давлении все комплексы β' -(Me_4E) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] являются полупроводниками.⁷⁸ Так, комплексы β' -(Me_4P) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] и β' -(Me_4As) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] остаются полупроводниками вплоть до давлений 15 и 17.3 кбар соответственно. Необычно влияние давления на температурную зависимость сопротивления комплекса β' -(Me_4Sb) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] (рис. 12). При атмосферном давлении комплекс является узкозонным полупроводником ($E_a = 0.05$ эВ). При давлении ~ 10 кбар комплекс проявляет свойства металла, но сверхпроводимость отсутствует вплоть до 1.5 К. Дальнейшее увеличение давления приводит вновь к полупроводниковому состоянию. Таким образом, влияние давления на электрофизические свойства комплексов β' -фазы зависит от атома E в составе внешнесферного катиона. Зависимость эта немонотонна: комплекс с наименьшим катионом (Me_4N) $^+$ переходит под давлением в сверхпроводящее состояние, а комплексы с более крупными катионами — нет.

Впоследствии было обнаружено⁸⁰ необычное влияние давления на электрофизические свойства кристаллов комплексов β' -(Me_4E) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$]. Так, в случае β' -(Me_4As) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] одноосное давление вдоль кристаллографической оси b быстро подавляет диэлектрическую

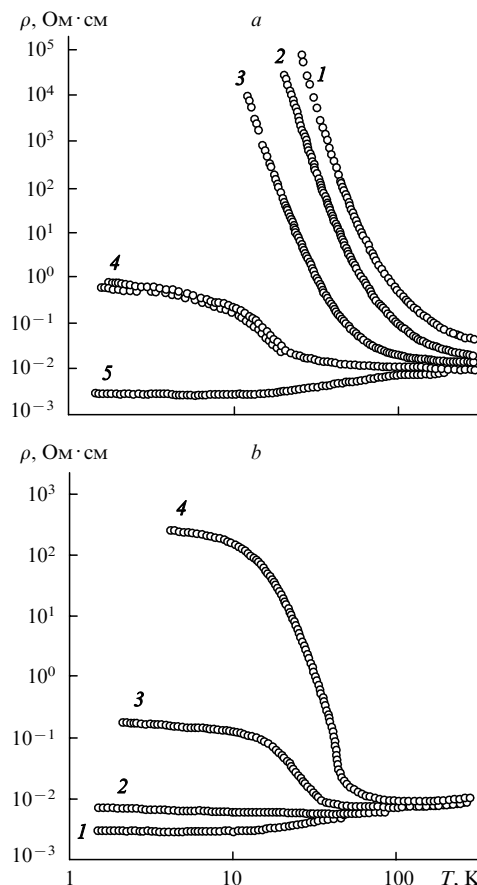


Рис. 12. Температурные зависимости сопротивления кристаллов β' -(Me_4Sb) $_{0.5}$ [Pd(dmit) $_2$] при разных давлениях (кбар).⁷⁸ а: 0.001 (1), 3.4 (2), 6.1 (3), 7.9 (4), 9.7 (5); б: 9.7 (1), 11.5 (2), 11.9 (3), 13.2 (4).

фазу, и уже при давлении 7 кбар комплекс переходит в сверхпроводящее состояние с $T_C = 4$ К. Напротив, одноосное давление до 2 кбар вдоль кристаллографических осей a или c стабилизирует диэлектрическую фазу. Такое необычное поведение свидетельствует о критической роли взаимодействий внутри димеров и между ними, так как они влияют на ширину зон и эффективное одноузельное кулоновское взаимодействие.

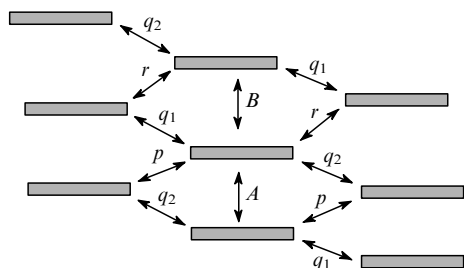
Резюмируя, можно выделить следующие важные особенности комплексов палладатов:

- 1) интервал энергий между НСМО и ВЗМО в молекуле [Pd(dmit) $_2$] мал;
- 2) в кристаллах комплексов стопки [Pd(dmit) $_2$] сильно димеризованы;
- 3) межмолекулярное взаимодействие с участием ВЗМО является преимущественно двумерным, тогда как взаимодействие с участием НСМО — одномерным; причина в различии симметрии этих орбиталей.

В работе⁷⁸ проведены квантово-химические расчеты интегралов перекрытия между НСМО и ВЗМО. В табл. 4 они обозначены как Н—Н (НСМО—НСМО), В—В, Н—В соответственно. Приведены значения интегралов перекрытия внутри димеров (A), между димерами (B) (см. табл. 4), а также между соседними стопками (рис. 13).

Таблица 4. Межмолекулярные интегралы перекрывания ($\times 10^3$) для граничных орбиталей комплексов $(\text{Me}_4\text{E})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$.⁷⁸

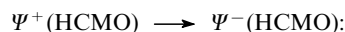
Интеграл перекры- вания	E = N			E = P			Интеграл перекры- вания	E = As			E = Sb		
	H—H	B—B	H—B	H—H	B—B	H—B		H—H	B—B	H—B	H—H	B—B	H—B
<i>A</i>	41.86	−43.92	−0.94	40.97	−44.78	−0.10	<i>A</i>	41.05	−44.88	−0.85	41.29	−44.84	−1.24
<i>B</i>	−1.92	−5.35	−0.88	−3.50	−7.11	−1.90	<i>B</i>	−3.29	−6.78	−1.97	−2.65	−5.91	−1.51
<i>p</i>	1.00	−2.37	−0.71	1.24	−3.10	−0.81	<i>p</i>	1.24	−2.96	−0.88	1.00	−2.36	−0.69
<i>q</i> ₁	−0.82	−2.01	−0.41	−0.95	−1.75	−0.38	<i>q</i> ₁	−0.86	−1.77	−0.31	−0.74	−1.64	−0.28
<i>q</i> ₂	−0.82	−2.01	0.61	−0.95	−1.75	0.58	<i>q</i> ₂	−0.86	−1.77	0.55	−0.74	−1.64	0.54
<i>r</i>	1.76	−4.90	−1.44	1.92	−4.34	−1.23	<i>r</i>	2.03	−4.60	−1.27	2.05	−4.92	−1.34

**Рис. 13.** Схема вычисления интегралов перекрывания в кристаллах комплексов $\beta'-(\text{Me}_4\text{E})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ ($E = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).

Сравнивая значения A и B , можно сделать вывод, что степень димеризации в стопках частиц $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ систематически изменяется при изменении размера внешнесферного катиона. При этом увеличение степени димеризации благоприятствует стабильности металлической фазы под давлением. Следует отметить, что в КРС на основе бис(этиленди-тио)тетраэтиафульвалена (ЕТ) наблюдается обратное явление: увеличение степени димеризации порождает диэлектрическое состояние.⁸¹

Принимая модель димеризованных стопок в комплексах $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$, можно для интерпретации их оптических свойств ограничиться только тремя параметрами: интегралами переноса t_1 и t_2 между орбиталями ВЗМО и НСМО соответственно, а также величиной ΔE — разностью энергий между ВЗМО и НСМО. В этом случае получаем два типа энергетических диаграмм для таких комплексов, представленных на рис. 14.

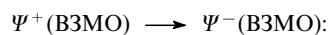
В большинстве случаев реализуется схема, показанная на рис. 14,а; схема, представленная на рис. 14,б, обнаружена в комплексе $\text{Cs}_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$.⁸² Энергии возбуждения и интенсивности переходов (I_σ) даются следующими выражениями: случай 1 (рис. 14,а):



$$\hbar\omega_0 = 2t_2,$$

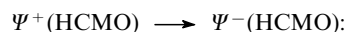
$$I_\sigma = \frac{4\pi e^2 d^2 t_2}{V \hbar^2};$$

случай 2 (рис. 14,б):



$$\hbar\omega_0 = 2t_1,$$

$$I_\sigma = \frac{4\pi e^2 d^2 t_1}{V \hbar^2},$$



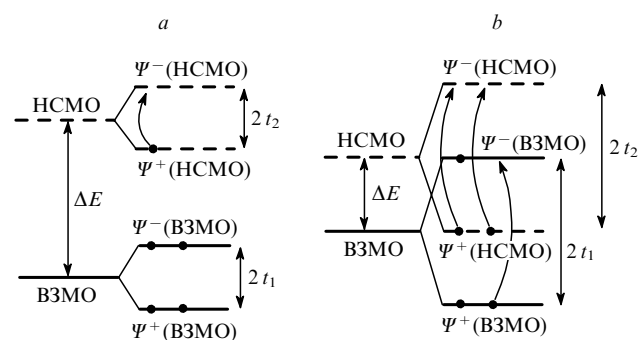
$$\hbar\omega_0 = 2t_2;$$

$$I_\sigma = \frac{8\pi e^2 d^2 t_2}{V \hbar^2},$$

где $\hbar$ — постоянная Планка, ω_0 — круговая частота поглощения в приближении «замороженных» орбиталей, e — заряд электрона, V и d обозначают соответственно объем димера и межплоскостное расстояние в димере.

Описаны⁸³ комплексы состава $(\text{Me}_3\text{EtN})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ и $(\text{Et}_4\text{N})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$. Оба комплекса относятся к узкозонным полупроводникам; электропроводность первого из них ($\sigma_{\text{rt}} = 58 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) заметно выше, чем второго ($\sigma_{\text{rt}} = 2.2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); ширина запрещенной зоны первого комплекса составляет 0.056 эВ в интервале 300–80 К и 0.02 эВ в низкотемпературной области, а второго комплекса — 0.036 эВ в интервале 300–45 К. Сверхпроводимость в работе⁸³ не была обнаружена, однако можно полагать, что она возможна для комплекса $(\text{Me}_3\text{EtN})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ при повышенном давлении, так как размер катиона Me_3EtN^+ промежуточный между размерами катионов Me_4N^+ и $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{N}^+$. Оба комплекса с этими катионами являются сверхпроводниками: $\alpha-(\text{Me}_4\text{N})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ становится им при $T_C = 6.2 \text{ К}$ и давлении $p = 6.5 \cdot 10^8 \text{ Па}$, а $(\text{Me}_2\text{Et}_2\text{N})_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ — при $T_C = 4 \text{ К}$ и $p = 2.4 \cdot 10^8 \text{ Па}$.

Своеобразной кристаллической структурой обладает комплекс состава $(\text{Ph}_4\text{P})_{1/3}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, описанный в работе⁸⁴ (рис. 15). Частицы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ упакованы необычно: две из них образуют стопки вдоль направления $[010]$ (молекулы **A** и **B**, рис. 16). Третья частица $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ располагается перпендикулярно этим стопкам (молекула **C** на рис. 16), разделяя димеризованные стопки. Подобные структуры встречаются

**Рис. 14.** Два типа энергетических диаграмм для комплексов $\text{Cs}_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$.⁸² а — случай 1: $\Delta E > t_1 + t_2$; б — случай 2: $\Delta E < t_1 + t_2$.

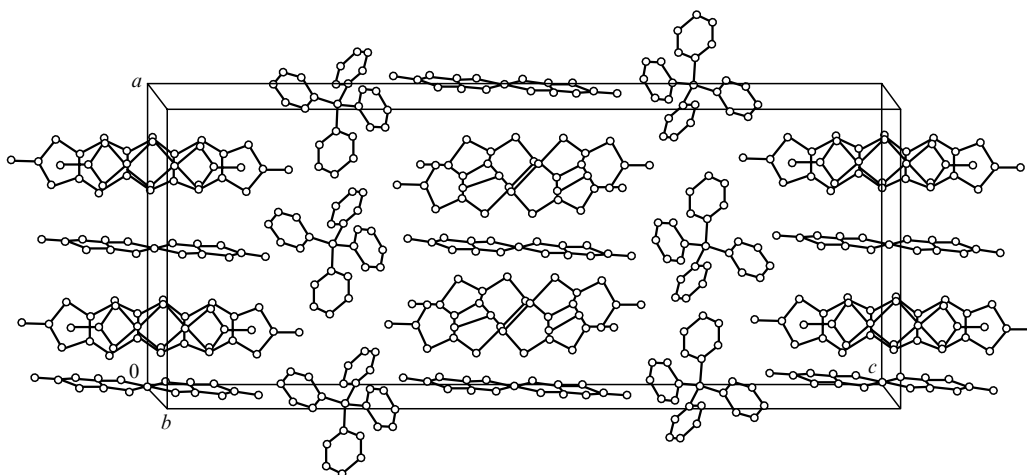


Рис. 15. Кристаллическая структура комплекса $(\text{Ph}_4\text{P})_{1/3}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.⁸⁴

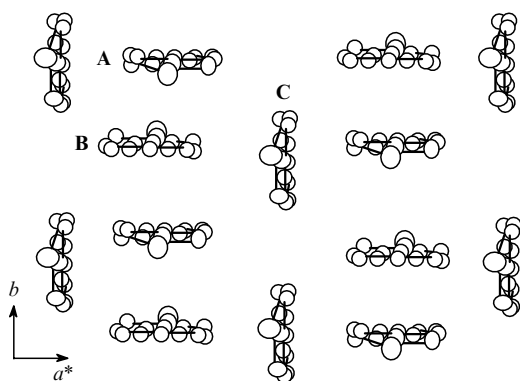
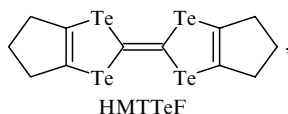


Рис. 16. Упаковка анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ вдоль оси c в кристаллах комплекса $(\text{Ph}_4\text{P})_{1/3}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.⁸⁴

крайне редко. Аналогичную структуру имеет КРС $(\text{HMTTeF})_4(\text{PF}_6)_2$ (HMTTeF — гексаметилтетрателлурифульвален)⁸⁵



а также синтезированная нами АРС состава $(N\text{-Etrpyz})(\text{TCNQ})_{2.5}$ (pyz — пиразин).⁸⁶

Электропроводность кристаллов комплекса $(\text{Ph}_4\text{P})_{1/3}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ вдоль оси b (направление стопок) при комнатной температуре равна $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и обнаруживает полупроводниковый тип зависимости от температуры; анизотропия электропроводности $\sigma_b/\sigma_{a^*} = 100$. Значение энергии активации проводимости равно 0.046 эВ в интервале от комнатной температуры до 125 К , а при $T < 125 \text{ К}$ — 0.035 эВ . Изменение энергии активации в области 125 К связывают с анионным упорядочением.⁸⁴ Подобными свойствами обладает также комплекс $(\text{Ph}_4\text{As})_{1/4}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.⁸⁷ На температурной зависимости электрического сопротивления этого комплекса при 160 К наблюдается эффект, связанный с уменьшением ширины диэлектрической щели от 0.03 до 0.01 эВ .

Аналогичный комплекс палладия $(\text{Ph}_4\text{P})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ (см.⁸⁸) имеет структуру, подобную структуре комплекса $(\text{MePh}_3\text{P})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ (рис. 17). Как видно из рисунка, структура образована стопками из частиц $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$, разделенных стопками изолированных катионов MePh_3P^+ . Стопки частиц $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$, в свою очередь, состоят из димеров, образованных за счет сильного взаимодействия $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$ (рис. 18, сплошные линии). Кроме того, существуют укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов боковые контакты $\text{S} \cdots \text{S}$. Димеры $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ упакованы вдоль оси c . В комплексе $(\text{MePh}_3\text{P})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ димеризованы все частицы $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$, тогда как в аналогичном комплексе никеля — только половина.⁸⁷

Расстояние $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$ в кристаллах комплекса $(\text{MePh}_3\text{P})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ находится в пределах $2.9194\text{--}3.0956 \text{ \AA}$, что ненамного выше суммы кристаллохимических радиусов палладия ($2.74\text{--}2.75 \text{ \AA}$).^{89, 90} Каждый димер, как видно из рис. 18, связан укороченными контактами $\text{S} \cdots \text{S}$ с шестью другими димерами в двумерный слой.

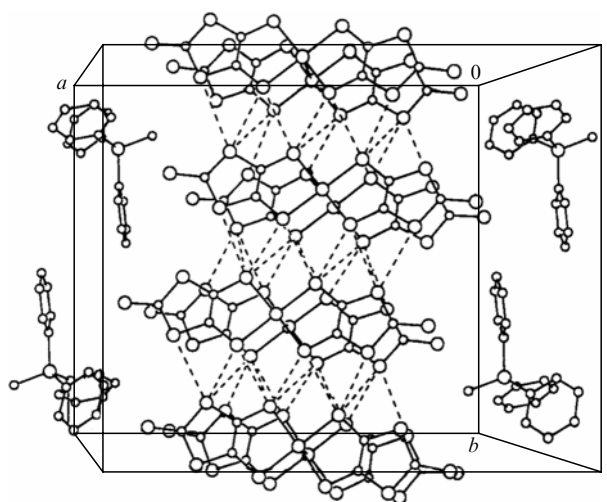


Рис. 17. Кристаллическая структура комплекса $(\text{MePh}_3\text{P})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$.⁸⁸ Стопки частиц $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ разделены колонками катионов MePh_3P^+ .

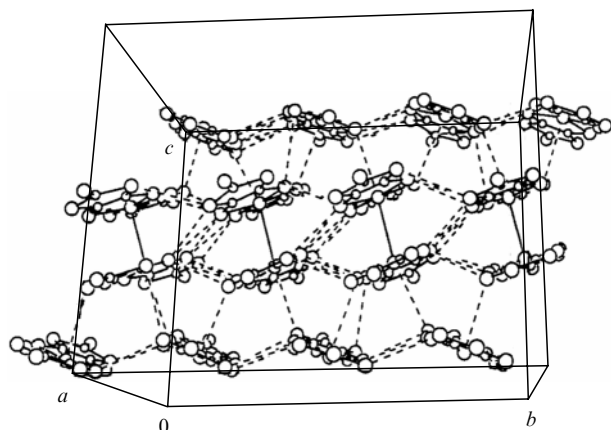


Рис. 18. Упаковка димеров $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ вдоль оси c в кристаллах комплекса $(\text{MePh}_3\text{P})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$.⁸⁸ Штриховыми линиями показаны укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов контакты $\text{S}\cdots\text{S}$ и $\text{Pd}\cdots\text{S}$.

Эти контакты изменяются от $3.327 \text{ \AA}$ (кратчайшее расстояние) до $3.665 \text{ \AA}$ (максимальное из изображенных на рис. 18 штриховыми линиями). Это существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов серы ($3.70 \text{ \AA}$).⁹¹

В связи с существенно выраженной двумерностью электронной системы комплексы состава $(\text{R}_4\text{E})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ являются узкозонными полупроводниками (табл. 5).

Двумерным металлом является описанный в работе⁹² комплекс $(\text{Etpy})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (Etpy — N -этилпиридиний). Анионы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{0.5-}$ упакованы в стопки, между которыми существуют укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов контакты $\text{S}\cdots\text{S}$ (рис. 19). Комплекс проявляет металлические свойства в интервале $282\text{--}269 \text{ K}$; ниже 269 K происходит переход металл–диэлектрик. При нагревании выше 282 K комплекс также проявляет свойства диэлектрика, причем кривая температурной зависимости сопротивления ($\rho(T)$) воспроизводится в режиме охлаждения–нагревание. В ИК-спектрах наблюдается уменьшение частот колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}=\text{S})$ при окислении исходного комплекса $\text{Etpy}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$: частота колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ в исходном комплексе составляет 1347 cm^{-1} , а в спектре окисленного комплекса наблюдается дублет при 1331 и 1237 cm^{-1} ; частота колебаний $\nu(\text{C}=\text{S})$ при окислении уменьшается от 1050 до 1041 cm^{-1} . Авторы работы⁹² объясняют

Таблица 5. Удельная электропроводность при комнатной температуре и ширина запрещенной зоны (Δ) для комплексов $(\text{R}_4\text{E})_{1/3}[\text{M}(\text{dmit})_2]$.⁸⁸

Комплекс ^a	$\sigma_{\text{т}}, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\Delta, \text{мэВ}$
$(\text{MePh}_3\text{P})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$	13	100
$(\text{Ph}_4\text{P})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$	1	55
$(\text{MePh}_3\text{P})_{1/3}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	0.1	220
$(\text{Ph}_4\text{P})_{1/3}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	10	17
$(\text{BTP})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$	80	—
$(\text{PPN})_{1/3}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$	62	50
$(\text{BTP})_{1/3}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	0.2	—
$(\text{PPN})_{1/3}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	45	—

^a ВТР — бензилтрифенилфосфоний, PPN — бис(трифенилфосфоранилиден)аммоний.

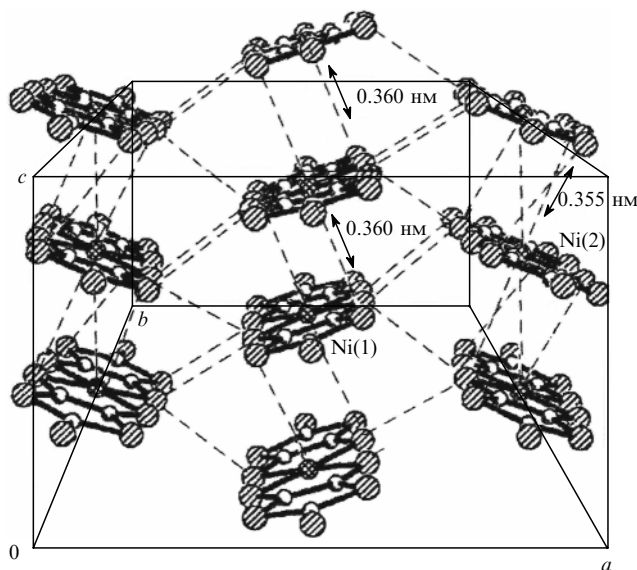


Рис. 19. Двумерные проводящие слои в кристаллах комплекса $(\text{Etpy})_{0.5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$.⁹²

Штриховыми линиями показаны межмолекулярные контакты, укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов.

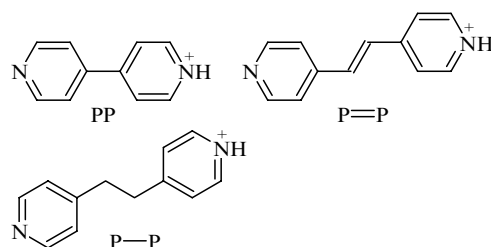
расщепление спектральной линии, относящейся к колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$, диспропорционированием комплекса с полувеличим зарядом на нейтральный и моноанионный комплексы:



Учитывая характеристическое время метода колебательной спектроскопии (10^{-11} c),⁹³ следует отметить, что такая интерпретация подразумевает, что константа скорости реакции диспропорционирования не превышает 10^{11} c^{-1} .

В упомянутом выше комплексе $\text{EDA}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ (см. рис. 5) анизотропия электрического сопротивления составляет $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 1 : 2 : 10^{-4}$ (см.⁶⁹). Электропроводность вдоль оси b при комнатной температуре $\sigma_b = 0.2 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ является термически активированной с энергией активации 0.11 эВ .

Интересные структуры наблюдаются в кристаллах солей, которые содержат катионы, способные к образованию водородных связей. Так, в работе⁹⁴ были описаны комплексы состава $1 : 1$ со следующими катионами:



Катионы PP образуют в кристаллах комплекса $(\text{PP})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot \text{TCE}$ (TCE — 1,1,2-трихлорэтан) одномерные цепочки посредством водородных связей $\text{NH}\cdots\text{N}$. Анионы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ димеризованы (перекрывание plane-to-plane) при межплоскостном расстоянии $3.69 \text{ \AA}$. Эти димеры

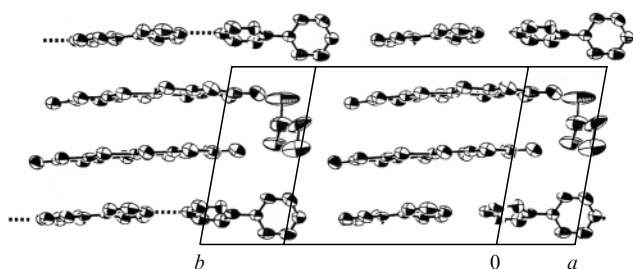


Рис. 20. Расположение ионов в структуре кристалла $(PP)_2[Ni(dmit)_2]_2 \cdot TCE$.⁹⁴

располагаются между цепочками катионов PP, образуя, таким образом, сэндвичевую структуру (рис. 20).

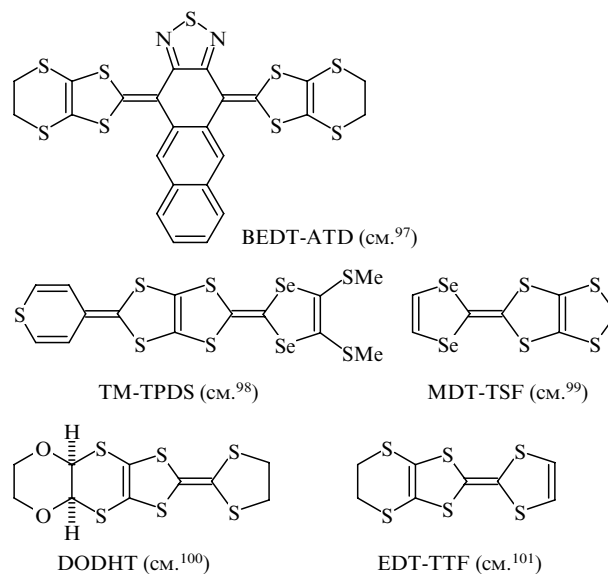
Подобную структуру имеют и комплексы $(P=P)_2[Ni(dmit)_2]_2 \cdot PhCl$ и $(P-P)[Ni(dmit)_2]$, однако в последнем случае анионы $[Ni(dmit)_2]^-$ не образуют димеров. Несмотря на сходство кристаллической структуры и электронного строения, электрофизические свойства комплекса с катионом PP существенно отличаются от свойств комплексов с катионами $P=P$ и $P-P$. Два последних являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 0.21–0.25 эВ, что характерно для комплексов dmit с однозарядным анионом; электропроводность комплекса $(PP)_2[Ni(dmit)_2]_2 \cdot TCE$ существенно выше, и температурная зависимость электрического сопротивления описывается выражением

$$\frac{\rho(T)}{\rho(295\text{ K})} = AT^{-\alpha} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$$

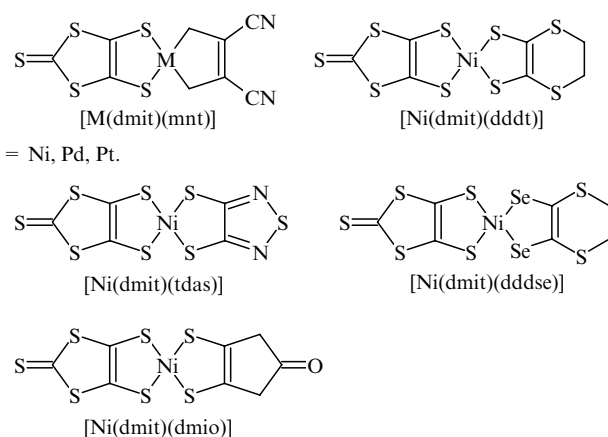
с параметрами $\alpha = 1.6$, $\Delta/k = 353\text{ K}$. Как известно,⁹⁵ такая зависимость характерна для полупроводников, у которых подвижность носителей пропорциональна $T^{-\alpha}$, а их концентрация — $\exp(-\Delta/kT)$. В данном случае необычно мала ширина щели (0.03 эВ), тогда как в двух других комплексах она в 7–8 раз больше. Авторы работы⁹² объясняют это наличием п-донорного уровня, природа которого, однако, неясна.

Подобные комплексы с водородными связями описаны также в работе⁹⁶. Это комплексы с однозарядными анионами $[Ni(dmit)_2]^-$ и катионами 2-, 3- и 4-метоксикарбонил-N-метилпиридиния (2-MMP, 3-MMP и 4-MMP соответственно). В кристаллах всех перечисленных комплексов катионы и анионы образуют сэндвичевые структуры: анионы находятся между слоями или димерами катионов. Слабые водородные связи образуются между атомами водорода пиридиновых циклов и метильной группы и карбоксильными группами соседних катионов. В соответствии со структурой и стехиометрией комплексов, все они относятся к высокоомным полупроводникам — удельные электропроводности равны $4.33 \cdot 10^{-10}$, $1.80 \cdot 10^{-6}$ и $5.60 \cdot 10^{-6}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для комплексов $(2-MMP)[Ni(dmit)_2]$, $(3-MMP)[Ni(dmit)_2]$, $(4-MMP)[Ni(dmit)_2]$ соответственно.⁹⁶

Первые органические металлы и сверхпроводники были получены на основе плоских симметричных молекул (симметрия не ниже D_{2h}). В конце 90-х гг. прошлого столетия были синтезированы органические металлы и сверхпроводники на основе ряда несимметричных полигетероциклических органических соединений, структуры которых показаны далее.



Синтезированы также несимметричные дитиолатные комплексы на основе dmit, некоторые из них проявляют металлические свойства.¹⁰²



Все комплексы с анионами $[Ni(dmit)(mnt)]^{n-}$ высокопроводящие (рис. 21). Как видно из рисунка, комплексы

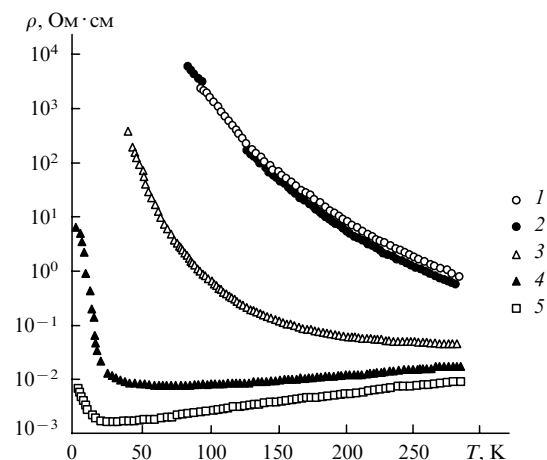


Рис. 21. Температурные зависимости электрического сопротивления комплексов с анионами $[Ni(dmit)(mnt)]^{n-}$.¹⁰² Катионы: $Me_2Et_2N^+$ (1), Me_4N^+ (2), BPDT-TSeF (3), TTF (4), EDT-TTF (α -форма комплекса) (5). BPDT-TSeF — бис(пропилендитио)тетраселенафульвален.

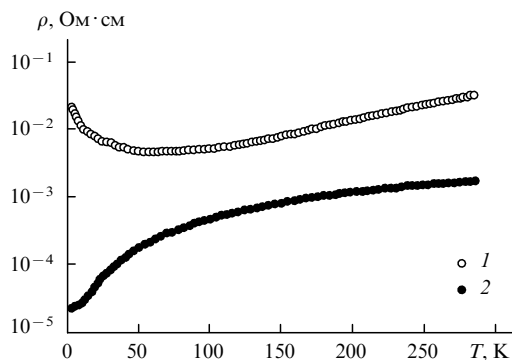


Рис. 22. Температурные зависимости электрического сопротивления комплексов с анионами [Ni(dmit)(tdas)].¹⁰² Катионы: EDT-TTF (1), TTF (2).

TTF[Ni(dmit)(mnt)] и α -(EDT-TTF)[Ni(dmit)(mnt)] проявляют свойства металлов вплоть до 30 K; ниже этой температуры происходит переход металл–диэлектрик.

На рис. 22 представлены температурные зависимости электрического сопротивления комплексов TTF[Ni(dmit)(tdas)] и (EDT-TTF)[Ni(dmit)(tdas)]. Оба комплекса проявляют металлические свойства, причем комплекс TTF[Ni(dmit)(tdas)] сохраняет металлические свойства вплоть до 4 K. Комплекс (EDT-TTF)[Ni(dmit)(tdas)] образует две кристаллические фазы (α и β). Кристаллы α -фазы проявляют свойства металла, а кристаллы β -фазы — диэлектрика. Методом PCA было показано, что кристаллы α -(EDT-TTF)[Ni(dmit)(tdas)] изоструктурны кристаллам комплекса α -(EDT-TTF)[Ni(dmit)₂], который является сверхпроводником с $T_C = 1.3$ K при нормальном давлении.¹⁰²

V. Магнитные свойства изотритиондитиолатных комплексов

Особенности кристаллической структуры комплексов dmit (перекрывание π -орбиталей плоских комплексов [M(dmit)₂] в стопках, координационные связи $M \leftarrow S$ между соседними молекулами, укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов расстояния $S \cdots S$) могут порождать не только электропроводность материала, но и приводить к возникновению магнитно-упорядоченных структур — цепочечных и двумерных антиферромагнетиков, а также спиновых лестниц.

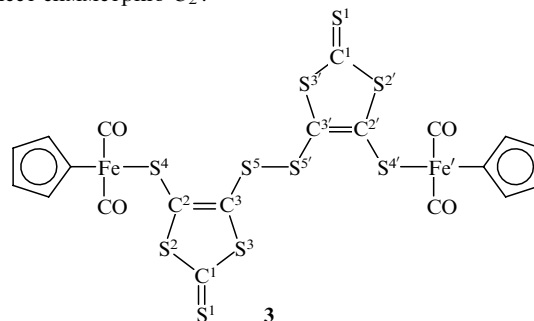
При исследовании синтезированного авторами обзора комплекса $Bu_4N[Pt(dmit)_2]$ было обнаружено,⁴⁰ что стопки анионов, характерные для большинства комплексов dmit, в данном комплексе отсутствуют. Вместо этого образуются зигзагообразные ленты, в которых между соседними анионами наблюдаются укороченные контакты $S \cdots S$.⁴⁰

Существование такой квазиодномерной цепочки могло бы способствовать проводимости вдоль нее. Однако, как это характерно для комплексов dmit с однозарядными анионами [M(dmit)₂][−], электропроводность, измеренная на монокристаллах, не превышает 10^{-8} Ом^{−1}·см^{−1}. Тем не менее по такой цепочке возможен косвенный антиферромагнитный обмен между ионами Pt^{III}. В работе³⁹ такой обмен был обнаружен. Комплекс $Bu_4N[Pt(dmit)_2]$ является парамагнитным; магнитная восприимчивость (χ) в интервале 300–4.2 K подчиняется закону Кюри–Вайсса с температурно независимым парамагнитным членом (парамагнетизм Ван Флека):

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta},$$

$\chi_0 = 1.18 \cdot 10^{-3}$ моль^{−1}, константа Кюри $C = 0.310$ K·моль^{−1}, константа Вайсса $\theta = -26.3$ K. Согласно измерениям методом ЭПР,³⁸ спины в данном комплексе локализованы на атомах платины. Поэтому столь высокое значение константы Вайсса означает, что взаимодействие по цепочке $Pt-S \cdots S-Pt$ довольно сильное.

Еще более необычный пример взаимодействия спинов по несопряженной цепочке обнаружен¹⁰³ авторами обзора в биядерном комплексе железа(II) 3, молекула которого имеет симметрию C_2 .



Точечная группа симметрии молекулы этого комплекса (C_2) содержит только одномерные неприводимые представления — A и B, поэтому все его электронные и ядерные состояния должны быть невырожденными. Снятие вырождения возможно только за счет взаимодействия электронов по цепочке $Fe-S(4)-C(2)-C(3)-S(5)-S(5')-C(3')-C(2)-S(4')-Fe'$. Результатом такого взаимодействия является наличие в мёссбауэровском спектре двух квадрупольных дублетов практически с одинаковыми значениями изомерного сдвига, но существенно разными значениями квадрупольного взаимодействия: $\Delta_1(300\text{ K}) = 1.09$, $\Delta_2(300\text{ K}) = 0.64$ мм·с^{−1} (см.¹⁰³). Большее значение связано с вкладами в градиент электрического поля на ядре от электронных состояний симметрии B, меньшее — от состояний симметрии A. Результатом такого взаимодействия является парамагнетизм комплекса — температурная зависимость его магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри–Вайсса с константой Вайсса $\theta = -6.5$ K. Учитывая значительную протяженность цепочки, соединяющей два атома железа, такое значение константы Вайсса следует признать высоким. Рассчитанное по величине константы Кюри значение эффективного магнитного момента (3.13 μ_B) соответствует двум неспаренным электронам, что также необычно. Для ионов Fe^{2+} с электронной конфигурацией $3d^6$ в поле лигандов сильного поля (циклопентадиенильный анион, молекулы CO) следует ожидать диамагнитное основное состояние. В случае же парамагнетизма число неспаренных электронов должно быть не менее 4 (электроны на каждом узле появляются парами). Поэтому можно предположить, что причиной парамагнетизма данного двухъядерного комплекса является триплетное основное состояние с делокализованной спиновой плотностью.

Это предположение подтверждено квантово-химическими расчетами в рамках метода RODFT в базисе V3LYP/6-31(dp)G.¹⁰³ Основное триплетное состояние отделено от возбужденного синглетного интервалом в 1.5 эВ, а спиновая плотность существенно делокализована (рис. 23).

Подчеркнем, что обнаруженный нами эффект расщепления вырожденных электронных состояний в молекуле низ-

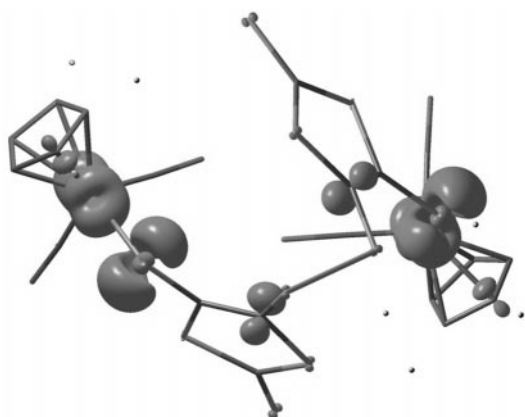


Рис. 23. Распределение спиновой плотности в молекуле комплекса 3.¹⁰³

кой симметрии аналогичен так называемому давидовскому (экситонному) расщеплению в кристаллах, элементарная ячейка которых содержит Z молекул.¹⁰⁴

Исчерпывающий обзор магнитных свойств комплексов на основе dmit, включая комплексы с внешнесферными катионами металлоения, сделан в работе¹⁰⁵, поэтому в этой части нашего обзора ограничимся анализом работ последних восьми лет.

В работе¹⁰⁶ описаны две полиморфные модификации комплекса с супрамолекулярным катионом — катионом анилина, введенным в 18-краун-6, $[(\text{PhH}_3\text{N}^+)\text{C}(18\text{-crown-6})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (4). В кристаллах этих фаз анионы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ связаны в димеры, которые образуют цепочки, разделенные супрамолекулярными катионами. В кристаллах фазы α супрамолекулярные катионы образуют регулярные стопки, что приводит к образованию димерами $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2^{2-}$ структуры спиновой лестницы.

Основанием для такого утверждения авторы работы¹⁰⁶ считают то обстоятельство, что температурная зависимость магнитной восприимчивости лучше всего описывается моделью спиновой лестницы (α — параметр модели), предложенной в работе¹⁰⁷:

$$\chi_{\text{ladder}} = \frac{\alpha}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta_\chi}{kT}\right)$$

со спиновой щелью $\Delta_\chi = 190$ К. Заметим, что, согласно автору работы²¹, выражение для температурной зависимости магнитной восприимчивости спиновой лестницы имеет иной вид:

$$\chi_{\text{ladder}} = \frac{c_1}{T} \left[1 + \left(\frac{T}{c_2} \right)^{c_3} \left(e^{c_4/T} - 1 \right) \right]^{-1} \left[1 + \left(\frac{c_5}{T} \right)^{c_6} \right]^{-1},$$

$c_1 - c_6$ — подгоночные параметры.

В подтверждение своей интерпретации авторы работы¹⁰⁶ провели расчеты интегралов переноса расширенным методом Хюккеля. Наиболее сильное взаимодействие получается вдоль «ступенек» лестницы — интеграл переноса $t_\perp = 45.3$ мэВ, в направлении «стоек» лестницы $t_{||} = 15.9$ мэВ.¹⁰⁶

Плотность кристаллов фазы β на 3% больше, чем кристаллов фазы α . При этом супрамолекулярная упаковка катионов искажается, что препятствует межмолекулярному

взаимодействию между димерами $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2^{2-}$ в направлении «стоек» лестницы, которое существует в кристаллах α -фазы. В соответствии с этим температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллов фазы β описывается синглет-триплетной активационной моделью

$$\chi_{\text{singlet-triplet}} = \frac{C}{T} \frac{4 \exp(-2J/T)}{1 + 3 \exp(-2J/T)},$$

где J — величина синглет-триплетного расщепления.

Наилучшее соответствие достигается при значении $2J = 140$ К.¹⁰⁶ На рис. 24 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости обеих фаз комплекса 4. Как видно из рисунка, зависимости очень схожи, а в работе¹⁰⁶ не приведены статистические данные, которые позволили авторам отдать предпочтение модели спиновой лестницы для фазы α и синглет-триплетной активационной модели для фазы β . Поэтому трактовку фазы α как спиновой лестницы следует признать недостаточно обоснованной. Для обоснования структуры спиновой лестницы в α -фазе комплекса 4 нужны также исследования ее микроскопических свойств — нейтронного рассеяния, ЯМР, мюонного спинового резонанса (μSR).

Для подтверждения правильности своей интерпретации авторы работы¹⁰⁶ провели исследование кристаллов α -фазы комплекса 4 методом ЯМР ^1H ,¹⁰⁸ в частности было измерено время ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} . При низких температурах температурная зависимость времени релаксации имеет две компоненты, вероятно, за счет различных протонных состояний. Резкое уменьшение времени релаксации ниже 50 К указывает на образование спиновой щели. Температурная зависимость времени T_1^{-1} описывается при низких температурах формулой

$$T_1^{-1} \sim \exp\left(-\frac{\Delta_{T_1}}{kT}\right),$$

откуда для Δ_{T_1} получаются значения 210 и 200 К, которые хорошо согласуются со значением спиновой щели 190 К, полученным из магнитных измерений.

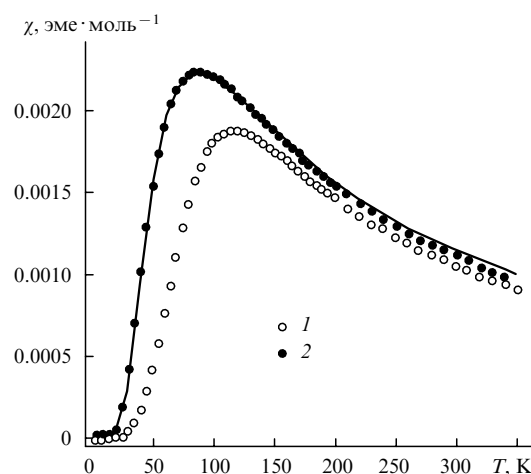
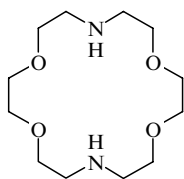


Рис. 24. Температурные зависимости магнитной восприимчивости фаз α (1) и β (2) комплекса $[(\text{PhH}_3\text{N}^+)\text{C}(18\text{-crown-6})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (4).¹⁰⁶

При использовании 1,10-диаза-18-краун-6



были синтезированы комплексы $[K^+ \subset (1,10\text{-diaz-18-crown-6})][Ni(dmit)_2]$ (**5**) и изоструктурный комплекс $[Rb^+ \subset (1,10\text{-diaz-18-crown-6})][Ni(dmit)_2]$ (**6**).¹⁰⁹ В кристаллах обоих комплексов анионы $[Ni(dmit)_2]^-$ вытянуты вдоль оси *a*. Поэтому π – π -взаимодействие между ними отсутствует, однако существует взаимодействие S(1)⋯S(2) между атомами серы тионных и тиольных групп (рис. 25).

Температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается моделью одномерного гайзенберговского антиферромагнетика (1D AF) с магнитной обменной энергией $J/k = -24.7$ К (соль калия) и -22.7 К (соль рубидия).¹⁰⁹

Модель двухстоечной спиновой лестницы обсуждается также в работе²² на основании структурных и магнитных данных. Авторы синтезировали комплексы состава $(RbNpy)[Ni(dmit)_2]$ (*R* = NO₂ (**7**), Br (**8**); *RbNpy* — 1-(4'-*R*-бензил)пиридиний).

В кристаллах комплекса **7** анионы $[Ni(dmit)_2]^-$ образуют димеры за счет перекрывания их π -систем (plane-to-plane); димеры связываются посредством концевых атомов серы в бесконечные цепочки, образуя таким образом структуру двухстоечной спиновой лестницы. Аналогичная структура наблюдается также в кристаллах комплекса **8** (рис. 26).²²

Несмотря на подобие структуры, магнитные свойства комплексов заметно различаются: магнитная восприимчивость комплекса **7** слабо возрастает до ~ 110 К, ниже этой температуры наблюдается резкое уменьшение восприимчивости, соответствующее фазовому переходу, температура которого, определенная по зависимости $d(\chi_M T)/dT$ от *T*, составляет 100.3 К. Выше 110 К доминирует антиферромагнитное обменное взаимодействие соседних спинов; ниже — образуется спиновая щель. Следует отметить, что попытки описать температурную зависимость магнитной восприимчивости моделью изолированных спиновых димеров

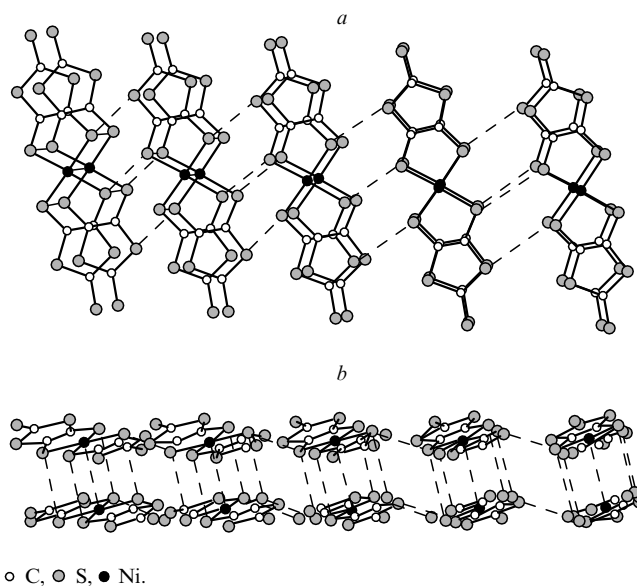


Рис. 26. Спиновая лестница анионов $[Ni(dmit)_2]^-$ в кристаллах комплекса **8** в двух проекциях: вдоль оси *b* (а), вдоль оси *c* (б).²²

($s = 1/2$) или моделью спиновой лестницы оказались неудачными.²²

Магнитная восприимчивость комплекса **8** возрастает при понижении температуры, достигая максимума $\chi_M = 6.73 \cdot 10^{-3}$ эме·моль^{−1} при $T = 16.5$ К.²² Резкое снижение χ_M ниже этой температуры связано с антиферромагнитным упорядочением. Отметим, что в этом случае основанием для отнесения комплексов к спиновым лестницам являются только особенности кристаллической структуры.

Магнитно изолированные π -димеры обнаружены в кристаллах комплексов $[Ni(dmit)_2]^-$ с супрамолекулярными катионами 4-фторанилина и 4-метиланилина в виде комплексов с 18-краун-6.⁸⁰ Димеры $[Ni(dmit)_2]_2^{2-}$ разделены супрамолекулярными катионами. Магнитное основное состояние комплексов — спиновый синглет с обменной энергией внутри димера, равной -150 К.¹¹⁰

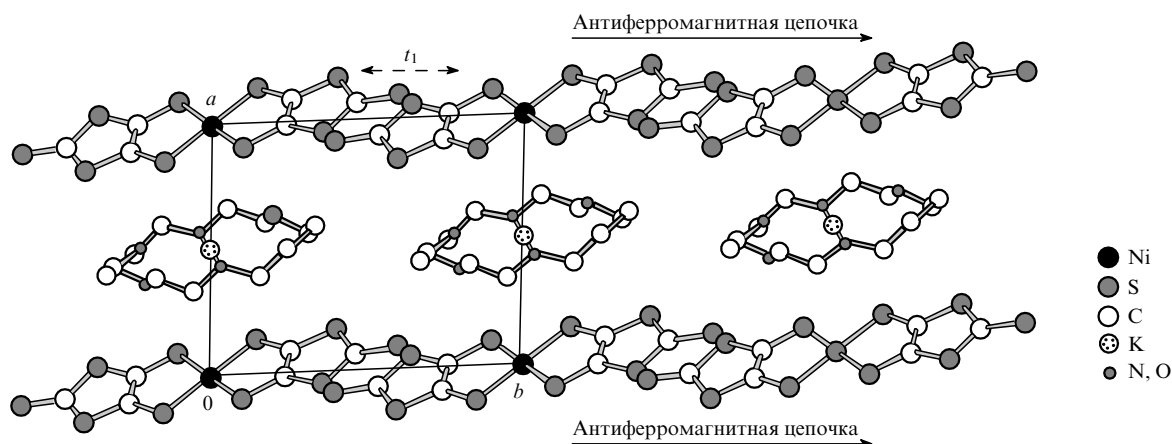
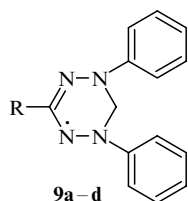


Рис. 25. Проекция кристаллической структуры комплекса **5** вдоль оси *a*.¹⁰⁹

Антиферромагнитные цепочки анионов $[Ni(dmit)_2]^-$ вдоль оси *b* разделены супрамолекулярными катионами.

В работе¹¹¹ описаны комплексы на основе производных 1,5-дифенилвердазила $\text{Ct}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ ($\text{Ct} = \mathbf{9a-d}$) и $\text{Ct}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ ($\text{Ct} = \mathbf{9c}$).



$\text{R} = N$ -этилпиридиний-4-ил (**a**),
 N -этилпиридиний-3-ил (**b**),
 N -метилпиридиний-4-ил (**c**),
 N -метилпиридиний-3-ил (**d**).

1,5-Дифенилвердазил отличается высокой химической и термической устойчивостью, а его производные проявляют интересные магнитные свойства, в том числе ферромагнетизм, слабый ферромагнетизм, антиферромагнетизм, спин-пайерлсовские переходы, спиновую фрустрацию (см., например,¹¹²). В кристаллах комплекса (**9a**) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ анионы образуют димеры, которые, в свою очередь, формируют с катионами тетрамерную структуру типа сэндвича: $(\mathbf{9a})^+(\text{A})-[\text{Ni}(\text{dmit})_2]-(\text{A})-[\text{Ni}(\text{dmit})_2]-(\text{B})-(\mathbf{9a})^+(\text{B})$ (здесь буквами А и В обозначены кристаллографически неэквивалентные ионы). В соответствии с этим температурная зависимость магнитной восприимчивости указанного комплекса описывается гамильтонианом Гайзенберга

$$H = -2J_1(S_1S_2 + S_3S_4) - 2J_2S_2S_3,$$

$$S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = \frac{1}{2},$$

где J_1 — обменный интеграл между катионом вердазила и анионом $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$, J_2 — между анионами, S_i — спины частиц, образующих тетрамер. Значения параметров $2J_1/k = -780$ К, $2J_2/k = -200$ К. Подобные свойства имеет и комплекс с катионом **9c**.

Восприимчивость комплекса (**9b**) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ можно представить как сумму двух вкладов:

$$\chi_M = \chi_{1D\text{-ferro}} + \chi_{s-t},$$

где первый член представляет собой вклад от квазиодномерной ферромагнитной линейной гайзенберговской цепочки спинов, а второй — от синглет-триплетной системы. Для ферромагнитного обмена получено значение $2J/k = 2.5 \pm 1$ К, а для синглет-триплетной щели — $2J/k = -320$ К.

Восприимчивость комплекса (**9d**) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ также можно представить как сумму двух вкладов:

$$\chi_M = C_{1D\text{-Alt}}\chi_{1D\text{-Alt}} + C_{\text{Curie}}\chi_{\text{Curie}},$$

где первый член представляет вклад одномерной антиферромагнитной гайзенберговской альтернированной цепочки, а второй член — вклад парамагнитных примесей. Здесь $2J_1/k = -165$ К, а параметр альтернирования $\alpha = J_2/J_1 = 0.6$.

Комплекс (**9c**) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ является узкозонным полупроводником: $\sigma_{\text{rt}} = 1.0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а ширина запрещенной зоны равна 0.048 эВ .¹¹²

В работе¹¹³ описана серия комплексных палладатов $\text{Ct}_{0.5}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$. Они охарактеризованы как гайзенберговские антиферромагнетики с анизотропной треугольной решеткой, спиновые фрустрации в которой приводят к существенным

эффектам. Решеточная анизотропия играет решающую роль при низких температурах. Температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается интерполяционной формулой

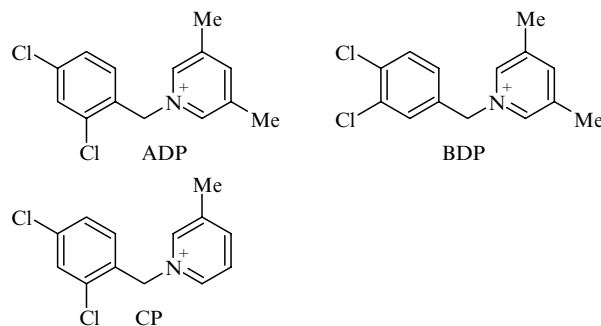
$$\chi(T) = \frac{z_{\text{tr}}J\chi_{\text{tr}}(kT/J)f(T, \Delta J) + z_{\text{sq}}\Delta J\chi_{\text{sq}}(kT/\Delta J)}{[f(T, \Delta J) + 1](z_{\text{tr}}J + z_{\text{sq}}\Delta J)},$$

где χ_{tr} и χ_{sq} — восприимчивости треугольной (J -решетки) и квадратной (ΔJ -решетки) соответственно, $f(T, \Delta J)$ — это функция распределения Бозе

$$f(T, \Delta J) = \frac{1}{\exp(\Delta J/kT) - 1},$$

$z_{\text{tr}} = 6$, $z_{\text{sq}} = 4$ (z — число ближайших соседей).

Важная роль внешнесферного катиона в формировании магнитной структуры комплексов dmit показана в работе¹¹⁴. Авторы синтезировали комплексы, содержащие однозарядный анион $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$: $(\text{ADP})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (**10**), $\text{BDP}[\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (**11**) и $(\text{CP})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (**12**).



Несмотря на незначительность структурных различий катионов, кристаллические структуры комплексов существенно различаются. В кристаллах комплекса **10** катионы и анионы вместе образуют стопки, в которых димеры анионов располагаются между димерами катионов ADP и наоборот; в кристаллах комплекса **11** димеры анионов $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ связаны между собой боковыми контактами $\text{S} \cdots \text{S}$ в одномерные зигзагообразные цепочки; в кристаллах комплекса **12** образуются тримеры анионов. Слабые межмолекулярные контакты $\text{S} \cdots \text{Cl}$, $\text{C} - \text{H} \cdots \text{Cl}$, $\text{C} - \text{H} \cdots \text{S}$ стабилизируют кристаллические структуры всех трех комплексов и служат каналами магнитных взаимодействий.

В соответствии с этим магнитные свойства указанных комплексов также существенно зависят от природы и строения внешнесферного катиона (рис. 27). Для комплекса **10** величина эффективного магнитного момента при 300 К — $1.41 \mu_B$ — значительно меньше значения, ожидаемого для системы с одним спином, — $1.73 \mu_B$. Магнитный момент быстро уменьшается при понижении температуры, что типично для одномерной антиферромагнитной спиновой системы. Магнитная восприимчивость комплекса **11**, как видно из рис. 27, увеличивается при понижении температуры, достигая максимума $\chi_M = 4.43 \cdot 10^{-3} \text{ эме} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 10.9 К. Резкое уменьшение ниже этой температуры связано с антиферромагнитным упорядочением. Несмотря на различие кривых $\chi_M(T)$ (см. рис. 27, *a, b*), температурную зависимость $\chi_M(T)$ для обоих комплексов можно описать выражением

$$\chi_M = \frac{\chi_{\text{dimer}}}{1 - (z_j/\beta^2 N_A g^2) \chi_{\text{dimer}}} + \frac{c}{T} + \chi_0,$$

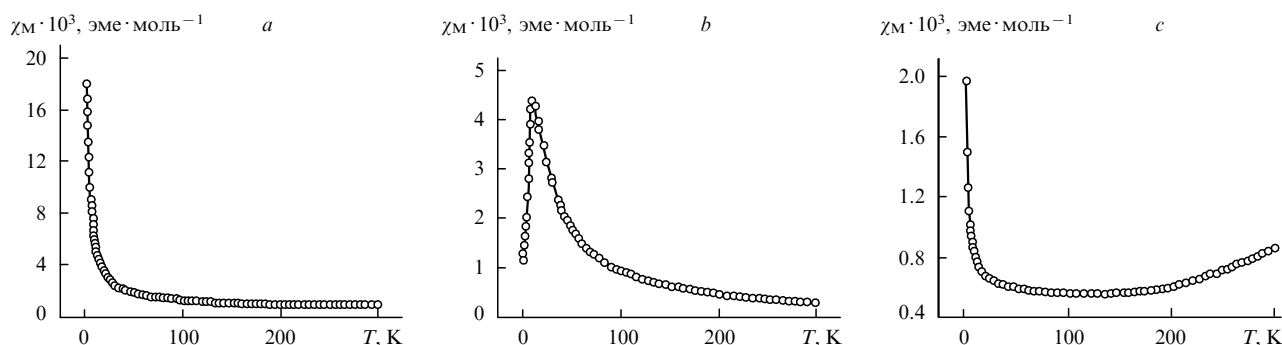


Рис. 27. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости (χ_M) для комплексов **10** (a), **11** (b) и **12** (c).¹¹⁴ Сплошные линии — теоретический расчет (см. текст).

где

$$\chi_{\text{dimer}} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \left[3 + \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right)^{-1} \right],$$

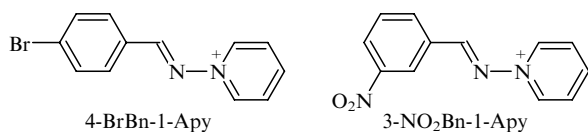
N_A — число Авогадро, g — g -фактор (фактор расщепления Ланде).

Первый член в этом выражении представляет собой вклад от димеров, второй член — вклад парамагнитных примесей, а третий — возможный парамагнетизм Ван Флека. Для комплекса **10** величина щели $\Delta/k = 19.8$ К, для комплекса **11** $\Delta/k = 35.2$ К. Парамагнитная восприимчивость комплекса **12** является термически активированной и описывается (за вычетом восприимчивости парамагнитных примесей) выражением

$$\chi_M = \frac{\alpha \exp(-\Delta/kT)}{T}$$

с $\Delta/k = 1236$ К.

Аналогичная зависимость магнитных свойств комплексов dmit от природы внешнесферных катионов обнаружена в работе¹¹⁵, авторы которой синтезировали и исследовали комплексы (4-BrBn-1-Apy)[Ni(dmit)₂] (**13**) и (3-NO₂Bn-1-Apy)[Ni(dmit)₂] (**14**).



В кристаллах комплекса **13** существуют укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов контакты S...Br и S...S (рис. 28, a, b). Анионы и катионы образуют смешанные стопки, однако за счет контактов S...S формируются волнообразные одномерные цепочки анионов (рис. 28, c).

В отличие от этого, в кристаллах комплекса **14** анионы и катионы образуют чередующиеся двумерные слои, параллельные кристаллографической плоскости (110). Соответственно, различаются и магнитные свойства этих комплексов: комплекс **13** представляет собой одномерную антиферромагнитную спиновую систему ($J/k = 66$ К), тогда как магнитная восприимчивость комплекса **14** во всем исследованном интервале температур (300–4 К) подчиняется закону Кюри–Вайсса ($C = 0.421$ эме·К·моль⁻¹, $\theta = -1.28$ К, слабый антиферромагнетизм).

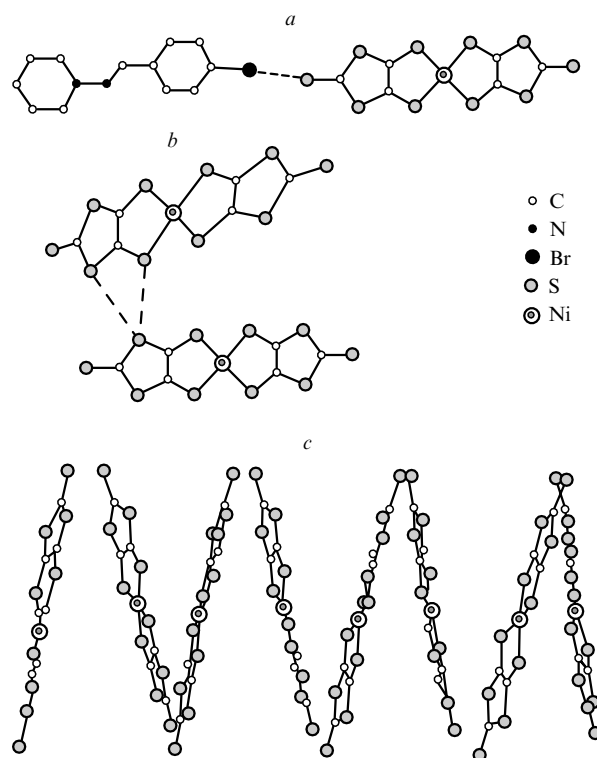


Рис. 28. Контакты S...Br (a) и S...S (b); волнообразные цепочки анионов в структуре комплекса **13** (c).¹¹⁵

Таким образом, магнитные свойства комплексов dmit представляют значительный интерес. Их высокая варибельность объясняется влиянием природы центрального атома металла, внешнесферного катиона и заряда комплекса $[M(\text{dmit})_2]^{n-}$. Вместе с тем по сравнению с электрофизическими свойствами комплексов dmit их магнитные свойства изучены пока недостаточно. Уже имеющиеся данные свидетельствуют о перспективности таких исследований.

VI. Перспективы практического применения изотритиондитиолатных комплексов

Для практических целей следует получать комплексы dmit в виде хорошо ограненных монокристаллов или пленок. В электронике органических материалов большой интерес представляют проводящие пленки Ленгмюра–Блоджетт

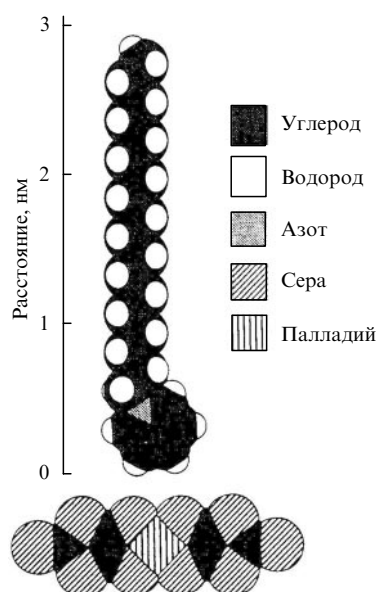


Рис. 29. Структура пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе комплекса **15**.¹¹⁶

(Л–Б). Обзор достижений в этой области приведен в упомянутой во введении книге¹⁵. Поэтому отметим здесь лишь наиболее значительные результаты, полученные в основном после опубликования этой монографии.

В работе¹¹⁶ описаны необычные свойства пленок Л–Б на основе комплекса N -(n - $H_{37}C_{18}$) $py[Ni(dmit)_2]$ (**15**) с внешне-сферным катионом N -октадецилпиридиния. На рис. 29 схематически представлена структура такой пленки на стеклянной поверхности.

Массивный образец комплекса **15** обладает низкой электропроводностью, как и свойственно комплексам с однозарядным анионом $[M(dmit)_2]^-$ ($\sigma_{rt} < 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Однако электропроводность пленок в плоскости пленки намного выше — $(3.5 \pm 2.5) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Причина этого неясна, авторы не исключают ненамеренное допирование в процессе приготовления пленки Л–Б, хотя вполне вероятно влияние сил поверхностного натяжения на структуру анионного слоя.

В 2000 г. появилась сенсационная работа²⁴ о сверхпроводимости пленок Л–Б на основе комплексов $dmit$. Авторы изучали комплексную величину магнитной восприимчивости

$$\chi = \chi' + i\chi''$$

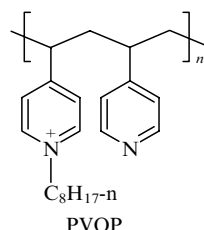
пленок Л–Б на основе комплекса $(n-H_{29}C_{14})_2Me_2N \cdot [Ni(dmit)_2]$ (**16**). Наблюдался диамагнитный переход по величине реальной части восприимчивости, а мнимая часть испытывала слабый скачок при температуре 3.9 К. Это означает возникновение фазы Мейснера; иными словами, наблюдается переход в сверхпроводящее состояние при $T_C = 3.9 \text{ К}$.

Впоследствии была подтверждена¹¹⁷ сверхпроводящая природа перехода комплекса **16** при 3.9 К. Показано, что диамагнетизм появляется в слабом поле (0.1 мТл) при 4 К. В магнитном поле 60 мТл температура перехода смещается до 3.4 К, как и должно быть при переходе в сверхпроводящее состояние.

В работе¹¹⁸ сверхпроводящая природа перехода была доказана и прямыми электрофизическими измерениями. Сопротивление пленок Л–Б комплекса **16** при комнатной

температуре снижается с ростом давления, уменьшаясь в 6 раз при давлении в 0.7 ГПа. Четко выраженное падение сопротивления наблюдается при температуре 1.4 К при том же давлении, тогда как при нормальном давлении наблюдается уменьшение сопротивления ниже 0.85 К с последующим слабым его возрастанием при $T < 0.65 \text{ К}$.

Очень гладкие и однородные пленки толщиной 3–5 мкм получены при электрохимическом осаждении комплексов $PVOP[M(dmit)_2]$ ($M = Ni, Pd$).¹¹⁹



Электропроводность исходных комплексов была определена на таблетированных образцах и равна соответственно $3.2 \cdot 10^{-4}$ и $4.0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.¹¹⁹). Однако пленки этих комплексов — полупроводники (значения электропроводности при комнатной температуре не приводятся). Авторы считают причиной этого частичное окисление комплексов в процессе электроосаждения.

Потенциально интересны для применения в микроэлектронике комплексы $dmit$, содержащие в своей структуре катионные каналы.^{120, 121} Авторы указанных работ получили серию комплексов состава $((Ct^+)_{x-18-crown-6})[Ni(dmit)_2]$, $(Ct^+-18-crown-6)(H_2O)_x(MeCN)_{1.5-x}[Ni(dmit)_2]$, ($x = 1$ для $Ct = Li$, 0.5 для $Ct = Na$) и $(Ct^+-18-crown-6)[Ni(dmit)_2]$ ($Ct = Li, Na, K, Rb$ и Cs). Комплексы имеют каналную ионную структуру, благодаря чему катионы щелочных металлов в них обладают определенной подвижностью. Для ряда этих комплексов наблюдается высокая электропроводность: $\sigma_{rt} \approx 10-30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При высоких температурах электропроводность практически не зависит от температуры. На одномерную электронную структуру сильно влияет статическая и динамическая структура ионных каналов. Натриевые соли — полупроводники при комнатной температуре, а их магнитные свойства описываются моделью разупорядоченной одномерной антиферромагнитной цепочки. С другой стороны, цезиевый комплекс проявляет металлические свойства с $2k_F$ -неустойчивостью при комнатной температуре (неустойчивость Пайерлса). Литиевый комплекс демонстрирует резкий переход от высокотемпературной металлической фазы к фазе одномерного антиферромагнитного полупроводника. Этот переход связывают с «замораживанием» движения ионов Li^+ в каналах при низких температурах. К сожалению, в работах^{120, 121} не проведен эксперимент по определению возможного вклада в электропроводность суперионной проводимости. Подобный гибридный тип электронно-суперионного органического проводника был обнаружен авторами обзора впервые в кристаллах КРС $(ET)Ag_xI_8$.¹²²

Интересны также фотоэлектрические свойства комплексов $dmit$. В работе¹²³ было показано, что гемецианиновые красители представляют собой класс нелинейно-оптических материалов, так как обладают высокой гиперполяризуемостью второго порядка. Впоследствии было обнаружено,¹²⁴ что эти вещества обладают способностью к генерированию фототока с квантовыми выходами в пределах 0.22–0.50%. Поэтому представляет интерес получение комплексов $dmit$,

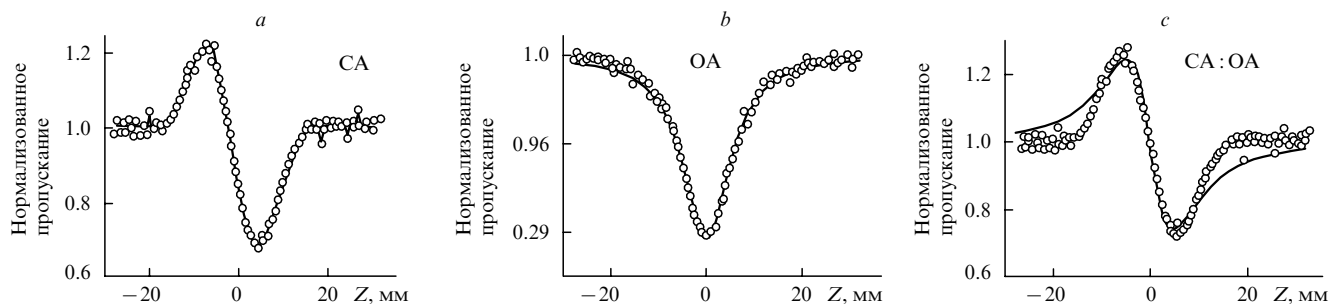
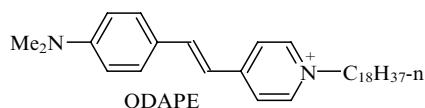


Рис. 30. Нормализованные кривые Z-сканирования комплекса **17** в ацетоне ($5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$), измеренные с закрытой апертурой (CA) (a), с открытой апертурой (OA) (b); результат вычитания из кривой a кривой b (c).¹²⁸ Сплошная линия на рис. c — теоретическая подгонка.

содержащих в качестве внешнесферных катионов ионы ODAPE.



В работе¹²⁵ описаны комплексы состава (ODAPE)₂. [M(dmit)₂] (M = Cd, Ni). Обнаружено, что эти комплексы также относятся к НЛО-материалам и способны к генерированию фототока. Так, квантовый выход в случае комплекса (ODAPE)₂[Cd(dmit)₂] равен 1.1%, т.е. в пять раз выше, чем для иодида (ODAPE)I. Нелинейная оптическая поляризуемость второго порядка для этого комплекса $\chi_{zzz} = 149.8$ пм $\cdot$ В $^{-1}$, что также выше, чем для (ODAPE)I. Замечательной особенностью комплексов (ODAPE)₂. [M(dmit)₂] является их способность к образованию пленок Лэнгмюра – Блоджетт.¹²⁵

Исследования последнего десятилетия показали, что комплексы dmit обладают способностью к сверхбыстрому оптическому отклику и большими НЛО-эффектами третьего порядка.^{16, 126–129} Так, в работе¹²⁸ описан комплекс (Pr₄N)₂[Cu(dmit)₂] (**17**), в кристаллах которого существует трехмерная система водородных связей C—H...S. Этот комплекс — один из немногих примеров купратов dmit, в которых анион [Cu(dmit)₂]²⁻ имеет практически плоское строение. Как было сказано в разделе III, скрученная форма этого аниона ненамного устойчивее плоской (на 0.08 эВ), и поэтому в кристалле выигрыш в энергии Маделунга может компенсировать эту разность. Нелинейные оптические свойства комплекса **17** были изучены¹²⁸ в ацетоновом растворе ($5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) методом пикосекундного Z-сканирования при длине волны 1064 нм. На рис. 30 представлены полученные кривые. Как следует из рисунка, комплекс **17** обладает обращенным насыщением поглощения и самодефокусировкой. Молекулярная гиперполяризуемость второго порядка $\gamma = (1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-30}$ единиц СГСЭ.

* * *

Комплексы dmit в начале 70-х гг. прошлого века привлекли внимание исследователей как материалы для синтеза производных тетратиафульвалена — исходных веществ для получения органических металлов и сверхпроводников, т.е. играли лишь вспомогательную роль. Впоследствии было обнаружено, что синтетические металлы и сверхпроводники можно получать на основе самих комплексов dmit смешанной

валентности. В последние годы открыли и начали интенсивно исследовать способность этих комплексов к образованию магнитно-упорядоченных структур — квазидвумерных и квазидвумерных магнетиков, спиновых лестниц; выявлены их НЛО- и фотоэлектрические свойства. Нет сомнений, что химия комплексов dmit преподнесет еще немало сюрпризов. Уверенность в этом основана на способности комплексов dmit изменять свои свойства в широчайших пределах — от диэлектриков с широкой запрещенной зоной до сверхпроводников, от диамагнетиков до веществ с температурно-независимым парамагнетизмом, что достигается изменением формальной степени окисления центрального атома металла и варьированием внешнесферного катиона.

Литература

1. G.Steimecke, R.Kirmse, E.Hoyer. *Z. Chem.*, **15**, 28 (1975)
2. S.Wawzonek, S.M.Heilmann. *J. Org. Chem.*, **39**, 511 (1974)
3. П.Карпер. *Курс органической химии*. Госхимиздат, Ленинград, 1960
4. E.Fujita. *Coord. Chem. Rev.*, **185–186**, 373 (1999)
5. T.Ishiguro, K.Yamaji. *Organic Superconductors*. Springer-Verlag, Berlin, 1990
6. J.M.Williams, J.R.Ferraro, R.J.Thorn, K.D.Carlson, U.Geiser, H.H.Wang, A.M.Kini, M.-H.Whangbo. *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992
7. O.N.Kazheva, G.G.Alexandrov, A.V.Kravchenko, V.A.Starodub, I.A.Lobanova, I.B.Sivaev, V.I.Bregadze, L.V.Titov, L.I.Buravov, O.A.Dyachenko. *J. Organomet. Chem.*, **694**, 2336 (2009)
8. V.Bregadze, I.Sivaev, I.Lobanova, O.Kazheva, G.Alexandrov, A.Kravchenko, V.Starodub, L.Buravov, L.Titov, O.Dyachenko. *J. Chem. Sci.*, **122**, 37 (2010)
9. L.Brossard, M.Ribault, M.Bousseau, L.Valade, P.Cassoux. *C. R. Acad. Sci., Ser. II*, **302**, 205 (1986)
10. A.Kobayashi, H.Kobayashi, A.Miyamoto, R.Kato, R.A.Clark, A.E.Underhill. *Chem. Lett.*, **20**, 2163 (1991)
11. A.Kobayashi, A.Miyamoto, R.Kato, A.Sato, H.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 997 (1998)
12. P.Cassoux. *Coord. Chem. Rev.*, **185–186**, 213 (1999)
13. A.E.Pullen, R.-M.Olk. *Coord. Chem. Rev.*, **188**, 211 (1999)
14. E.Canadell. *Coord. Chem. Rev.*, **185–186**, 629 (1999)
15. *Dithiolene Chemistry. Synthesis, Properties, and Applications*. (Eds D.K.Karlin, E.I.Stiefel). Wiley, Hoboken, 2004
16. C.-M.Liu, D.-Q.Zhang, Y.-L.Song, C.-L.Zhan, Y.-L.Li, D.-B.Zhu. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1591 (2002)
17. Q.Ren, X.Zhang, X.-B.Sun, X.-Q.Wang, W.-F.Guo, H.-L.Yang, F.-J.Zhang, D.Xu. *Proc. SPIE*, **6839**, 68391A (2007)

18. P.Romaniello, F.Lelj. *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 51 (2003)
19. P.Aloukos, S.Couris, J.B.Koutselas, G.C.Anyfantis, G.C.Papavassiliou. *Chem. Phys. Lett.*, **428**, 109 (2006)
20. C.Zhang, Y.Song, X.Wang. *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 111 (2007)
21. C.Rovira. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 1723 (2000)
22. Y.Chen, G.Liu, Y.Song, H.Xu, X.Ren, Q.Meng. *Polyhedron*, **24**, 2269 (2005)
23. M.C.Aragoni, M.Arca, F.A.Devillanova, F.Isaia, V.Lippolis, A.Mancini, L.Pala, G.Verani, T.Agostinelli, M.Caironi, D.Natali, M.Sampietro. *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, 191 (2007)
24. Y.F.Miura, M.Horikiri, S.-H.Saito, M.Sugi. *Solid State Commun.*, **113**, 603 (2000)
25. О.Я.Нейланд, Я.Я.Каценс, Я.Н.Крейцберга. *Журн. орг. химии*, **25**, 658 (1989)
26. В.А.Стародуб, В.П.Батулин, М.А.Оболенский. *Коорд. химия*, **20**, 677 (1994)
27. V.A.Starodub, T.N.Zinenko, A.R.Kazachkov. *Synth. Met.*, **131**, 49 (2002)
28. Т.Н.Зиненко, В.А.Стародуб, А.Р.Казачков. *Коорд. химия*, **29**, 428 (2003)
29. C.P.Galloway, D.D.Doxsee, D.Fenske, T.B.Rauchfuss, S.R.Wilson, X.Yang. *Inorg. Chem.*, **33**, 4537 (1994)
30. H.Li, D.Zhang, B.Zhang, Y.Yao, W.Xu, D.Zhu, Z.Wang. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2063 (2000)
31. N.Svenstrup, J.Becher. *Synthesis*, 215 (1995)
32. A.M.Kini, J.P.Parakka, U.Geiser, H.-H.Wang, F.Rivas, E.DiNino, S.Thomas, J.D.Dudek, J.M.Williams. *J. Mater. Chem.*, **9**, 883 (1999)
33. P.Cassoux, L.Valade, H.Kobayashi, A.Kobayashi, R.A.Clark, A.E.Underhill. *Coord. Chem. Rev.*, **110**, 115 (1991)
34. L.Valade, J.-P.Legros, M.Bousseau, P.Cassoux, M.Garbauskas, L.V.Inerrante. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 783 (1985)
35. L.Valade, M.Bousseau, A.Gleizes, P.Cassoux. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 110 (1983)
36. D.Mentzafos, A.Hountas, A.Terzis. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44**, 1550 (1988)
37. В.А.Стародуб. Дис. д-ра хим. наук. ХНУ, Харьков, 1994
38. R.Kirmse, J.Stach, W.Dietzsch, G.Steimecke, E.Hoyer. *Inorg. Chem.*, **19**, 2679 (1980)
39. В.А.Стародуб, В.Н.Баумер, М.А.Оболенский. *Коорд. химия*, **13**, 1403 (1987)
40. В.Н.Баумер, В.А.Стародуб, Г.Е.Тарасова. *Кристаллография*, **34**, 102 (1989)
41. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. *Современная неорганическая химия. Ч. 3*. Мир, Москва, 1969
42. H.B.Gray, E.Billig. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2019 (1963)
43. G.N.Schrauzer, V.P.Mayweg. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1483 (1965)
44. E.I.Stiefel, J.H.Waters, E.Billig, H.B.Gray. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3016 (1965)
45. G.N.Schrauzer, V.P.Mayweg. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3585 (1965)
46. R.Williams, E.Billig, J.H.Waters, H.B.Gray. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 43 (1966)
47. A.Davison, N.Edelstein, R.H.Holm, A.H.Maki. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2799 (1964)
48. К.П.Бутин, Е.К.Белоглазкина, Н.В.Зык. *Успехи химии*, **74**, 585 (2005) [*Russ. Chem. Rev.*, **74**, 531 (2005)]
49. В.А.Стародуб, В.Н.Уваров. *Коорд. химия*, **23**, 117 (1997)
50. J.P.Cornelissen, R.Le Loux, J.Jansen, J.G.Haasnoot, J.Reedijk, E.Horn, A.L.Spek, B.Pomaredè, J.-P.Legros, D.Reefman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2911 (1992)
51. В.Е.Шкловер, С.С.Нагапетян, Ю.Т.Стручков. *Успехи химии*, **59**, 1179 (1990) [*Russ. Chem. Rev.*, **59**, 686 (1990)]
52. K.I.Pokhodnya, C.Faulmann, I.Malfant, R.Andreu-Solano, P.Cassoux, A.Mayah, D.Smirnov, J.Leotin. *Synth. Met.*, **103**, 2016 (1999)
53. U.Fano. *Phys. Rev.*, **124**, 1866 (1961)
54. V.A.Starodub, A.V.Kravchenko, A.R.Kazachkov, V.V.Khotkevich, A.V.Khotkevich, O.S.Pyshkin, G.V.Kamarchuk. *Funct. Mater.*, **10**, 739 (2003)
55. М.В.Белоусов, А.М.Вайнруб, Р.М.Власова, В.Н.Сёмкин. *Физика тв. тела*, **20**, 107 (1978)
56. L.P.Gor'kov, E.I.Rashba. *Solid State Commun.*, **27**, 1211 (1978)
57. T.Kondow, T.Sakata. *Phys. Status Solidi, A*, **6**, 551 (1971)
58. В.М.Ярцев. *Журн. прикл. спектроскопии*, **34**, 513 (1981)
59. V.A.Starodub, T.B.Drushlyak, L.A.Sleta. *Int. J. Quantum Chem.*, **24**, 149 (1983)
60. R.Ramakumar, Y.Tanaka, K.Yamaji. *Phys. Rev. B*, **56**, 795 (1997)
61. H.L.Liu. *Phys. Rev. B*, **53**, 10557 (1996)
62. H.Tamura, S.Tanaka, G.-e.Matsubayashi, W.Mori. *Inorg. Chim. Acta*, **232**, 51 (1995)
63. T.Miyazaki, T.Ohno. *Phys. Rev. B*, **59**, R5269 (1999)
64. M.Tamura, K.Takenaka, H.Takagi, S.Sugai, A.Tajima, R.Kato. *Chem. Phys. Lett.*, **411**, 133 (2005)
65. G.B.Carpenter, G.S.Clark, A.L.Rieger, P.H.Rieger, D.A.Sweigart. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2903 (1994)
66. F.Matsuda, H.Tamura, G.-e.Matsubayashi. *Inorg. Chim. Acta*, **295**, 239 (1999)
67. G.-e.Matsubayashi, K.Takagashi, T.Tanaka. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 967 (1988)
68. D.-Y.Noh, A.E.Underhill, M.B.Hursthouse. *Chem. Commun.*, 2211 (1997)
69. S.Sun, P.Wu, D.Zhu. *Synth. Met.*, **88**, 243 (1997)
70. M.Dressel. *Naturwissenschaften*, **90**, 337 (2003)
71. M.L.Mercuri, P.Deplano, L.Pilia, A.Serpe, F.Artizzu. *Coord. Chem. Rev.*, **254**, 1419 (2010)
72. O.Lindqvist, L.Sjölin, J.Sieler, G.Steimecke, E.Hoyer. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **33**, 445 (1979)
73. O.Lindqvist, L.Andersen, J.Sieler, G.Steimecke, E.Hoyer. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **36**, 855 (1982)
74. N.Bartlett, E.M.McCarron, B.W.McQuillan, T.E.Thompson. *Synth. Met.*, **1**, 221 (1980)
75. R.E.Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, London, 1955
76. В.А.Стародуб, И.В.Кривошей. *Успехи химии*, **51**, 764 (1982) [*Russ. Chem. Rev.*, **51**, 439 (1982)]
77. H.Tajima, T.Naito, M.Tamura, A.Takahashi, S.Toyoda, A.Kobayashi, H.Kuroda, R.Kato, H.Kobayashi, R.A.Clark, A.E.Underhill. *Synth. Met.*, **42**, 2417 (1991)
78. R.Kato, Y.-L.Liu, S.Aonuma, H.Sawa. *Solid State Commun.*, **98**, 1021 (1996)
79. A.Kobayashi, H.Kini, Y.Sasaki, K.Murata, R.Kato, H.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 361 (1990)
80. R.Kato, N.Tajima, A.Tajima, M.Tamura, J.Yamaura. *Synth. Met.*, **137**, 1233 (2003)
81. H.Kino, H.Fukuyama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 2726 (1995)
82. H.Tajima, T.Naito, M.Tamura, A.Kobayashi, H.Kuroda, R.Kato, H.Kobayashi, R.A.Clark, A.E.Underhill. *Solid State Commun.*, **79**, 337 (1991)
83. Q.Fang, H.Lei, Z.Liu, B.Zhang, Y.Sun, T.C.W.Mak. *Sci. China, Ser. B*, **45**, 97 (2002)
84. T.Nakamura, A.E.Underhill, A.T.Coomber, R.H.Friend, H.Tajima, A.Kobayashi, H.Kobayashi. *Synth. Met.*, **70**, 1061 (1995)
85. Z.S.Li, S.Matsuzaki, R.Kato, H.Kobayashi, A.Kobayashi, M.Sano. *Chem. Lett.*, 1105 (1986)
86. D.V.Ziolkovskiy, A.V.Kravchenko, V.A.Starodub, O.N.Kazheva, A.V.Khotkevich. *Funct. Mater.*, **12**, 577 (2005)
87. L.Valade, J.-P.Legros, P.Cassoux, F.Kubel. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **140**, 335 (1986)
88. A.E.Pullen, C.Faulmann, H.-L.Liu, D.B.Tanner, K.A.Abboud, J.R.Reynolds. *Inorg. Chim. Acta*, **282**, 90 (1998)
89. Е.М.Соколовская, Л.С.Гузей. *Металлохимия*. Изд-во МГУ, Москва, 1986
90. M.Trömel, S.Hübner. *Z. Kristallogr.*, **215**, 429 (2000)

91. С.С.Бацанов. *Неорг. матер.*, **37** (1), 30 (2001)
92. Q.Fang, W.Xu, H.Lei, G.Xue, H.Chen, C.Xu, C.Jia, D.Zhang. *Sci. China, Ser. B*, **46**, 595 (2003)
93. Р.Драго. *Физические методы в химии. Т. 1*. Мир, Москва, 1981
94. T.Hirose, H.Imai, T.Naito, T.Inabe. *J. Solid State Chem.*, **168**, 535 (2002)
95. A.J.Epstein, E.M.Conwell, J.S.Miller. In *Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials*. (Eds J.S.Miller, A.J.Epstein). New York Academy Sciences, New York, 1978. P. 183
96. K.Tomono, K.Ogawa, Y.Sasaki, K.Miyamura. *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 269 (2008)
97. M.Uruichi, K.Yakushi, Y.Yamashita. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2716 (2000)
98. Y.Misaki, T.Kaibuki, M.Taniguchi, K.Tanaka, T.Kawamoto, T.Mori, T.Nakamura. *Chem. Lett.*, **29**, 1274 (2000)
99. K.Takimiya, Y.Kataoka, Y.Aso, T.Otsubo, H.Fukuoka, S.Yamanaka. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1122 (2001)
100. H.Nishikawa, T.Morimoto, T.Kodama, I.Ikemoto, K.Kikuchi, J.Yamada, H.Yoshino, K.Murata. *Synth. Met.*, **133–134**, 193 (2003)
101. E.I.Zhilyaeva, S.A.Torunova, R.N.Lyubovskaya, G.A.Mousdis, G.C.Papavassiliou, J.A.A.J.Perenboom, S.I.Pesotskii, R.B.Lyubovskii. *Synth. Met.*, **140**, 151 (2004)
102. Y.Kashimura, Y.Okano, J.-I.Yamaura, R.Kato. *Synth. Met.*, **103**, 2123 (1999)
103. S.V.Vitushkina, D.V.Ziolkovskiy, V.A.Starodub, I.A.Presniakov, A.V.Sobolev, M.Kajňaková, A.Radváková, A.Feher. *Res. Lett. Inorg. Chem.*, ID 243296 (2009)
104. А.С.Давыдов. *Теория твердого тела*. Наука, Москва, 1976
105. N.Robertson, L.Cronin. *Coord. Chem. Rev.*, **227**, 93 (2002)
106. S.Nishihara, T.Akutagawa, T.Hasegawa, S.Fujiyama, Tosh.Nakamura, Tak.Nakamura. *J. Solid State Chem.*, **168**, 661 (2002)
107. M.Troyer, H.Tsunetsugu, D.Würtz. *Phys. Rev. B*, **50**, 13515 (1994)
108. S.Nishihara, T.Akutagawa, T.Hasegawa, Tak.Nakamura, S.Fujiyama, Tosh.Nakamura. *Synth. Met.*, **137**, 1279 (2003)
109. T.Akutagawa, T.Nakamura. *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 3 (2002)
110. S.Nishihara, X.M.Ren, T.Akutagawa, T.Nakamura. *Polyhedron*, **24**, 2844 (2005)
111. Kaz.Mukai, D.Shiba, Kyo.Mukai, K.Yoshida, H.Hisatou, K.Ohara, Y.Hosokoshi, N.Azuma. *Polyhedron*, **24**, 2513 (2005)
112. K.Mukai, M.Matsubara, H.Hisatou, Y.Hosokoshi, K.Inoue, N.Azuma. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8632 (2002)
113. M.Tamura, R.Kato. *Polyhedron*, **24**, 2817 (2005)
114. G.-X.Liu, H.Yang, W.Guo, Y.Liu, R.-Y.Huang, S.Nishihara, X.-M.Ren. *Polyhedron*, **29**, 2916 (2010)
115. H.Zhang, H.-R.Zhao, X.-M.Ren, H.-B.Duan, Z.-F.Tian, Q.-J.Meng. *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 3530 (2010)
116. C.Pearson, Z.A.Ibrahim, A.S.Dhindsa, A.S.Batsanov, M.R.Bryce, J.A.K.Howard, M.C.Petty, A.E.Underhill. *J. Mater. Chem.*, **8**, 387 (1998)
117. Y.F.Miura, M.Horikiri, S.Tajima, T.Wakaita, S.-H.Saito, M.Sugi. *Synth. Met.*, **133–134**, 663 (2003)
118. Y.F.Miura, M.Hedo, Y.Uwatoko, S.-H.Saito, M.Sugi. *Synth. Met.*, **137**, 1311 (2003)
119. R.Shen, W.Xu, D.Zhang, D.Zhu. *Solid State Commun.*, **130**, 401 (2004)
120. K.Shitagami, T.Akutagawa, T.Hasegawa, T.Nakamura, N.Robertson. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **57**, 1271 (2001)
121. T.Akutagawa, T.Hasegawa, T.Nakamura, S.Takeda, T.Inabe, K.Sugiura, Y.Sakata, A.E.Underhill. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 4902 (2001)
122. М.А.Танатар, Г.О.Барам, В.А.Бондаренко, К.И.Походня, В.А.Стародуб. *Теор. эксперим. химия*, **25**, 247 (1989)
123. G.J.Ashwell, R.C.Hargreaves, C.E.Baldwin, G.S.Bahra, C.R.Brown. *Nature (London)*, **357**, 393 (1992)
124. A.D.Lang, J.Zhai, C.H.Huang, L.-B.Gan, Y.-L.Zhao, D.-J.Zhou, Z.-D.Chen. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1424 (1998)
125. J.Zhai, C.Huang, T.-X.Wei, L.Gan, H.Cao. *Polyhedron*, **18**, 1513 (1999)
126. S.Wang, W.Huang, T.Zhang, H.Yang, Q.Gong, Y.Okuma, M.Horikiri, Y.F.Miura. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1845 (1999)
127. J.Day, G.-Q.Bian, X.Wang, Q.-F.Xu, M.-Y.Zhou, M.Munakata, M.Maekawa, M.-H.Tong, Z.-R.Sun, H.-P.Zeng. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11007 (2000)
128. W.F.Guo, X.B.Sun, J.Sun, W.T.Yu, X.Q.Wang, G.H.Zhang, D.Xu. *Cryst. Res. Technol.*, **42**, 522 (2007)
129. H.Yang, X.Wang, Q.Ren, G.Zhang, X.Sun, L.Feng, S.Wang, Z.Wang. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **7**, 510 (2005)

ISOTRITHIONEDITHIOLATE TRANSITION METAL COMPLEXES

V.A.Starodub, T.N.Starodub

V.N.Karazin Khar'kov National University

4, Pl. Svobody, 61077 Khar'kov, Ukraine

Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University of Humanities and Sciences

15 G, Ul. Świetokrzyska, 25-406 Kielce, Poland

The methods of synthesis and electronic and crystal structures of neutral and anionic isotrithionedithiolate transition metal complexes are considered. The unusual electrophysical, magnetic and optical properties of these complexes, including, superconducting structures, spin-ladder structures and non-linear optical materials are analyzed.

Bibliography — 129 references.

Received 1st December 2010