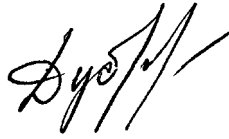


На правах рукописи



Дубровский Александр Димитриевич

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ УПАКОВКИ
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ С
ПЛОСКОКВАДРАТНЫМИ АНИОНАМИ: ВЗАИМОСВЯЗЬ
СТРУКТУРА - СВОЙСТВА**

02.00.04 - физическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Черноголовка - 2005

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Ягубский Эдуард Борисович

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор
Дьяченко Олег Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник
Лазорьяк Богдан Иосипович

кандидат физико-математических наук, старший научный
сотрудник
Пономарев Василий Иванович

Ведущая организация:

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Защита состоится « 06 » июля 2005 г. в 10⁰⁰ ч. на
заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте
проблем химической физики РАН по адресу: 142432, г.
Черноголовка, Московская обл., пр-т Академика Н.Н. Семенова,
1, корпус общего назначения ИПХФ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПХФ РАН

Автореферат разослан « 01 » июня 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук

Т.С. Джабиев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Химия и физика низкоразмерных органических проводников является одним из интенсивно развивающихся научных направлений, образовавшихся на стыке синтетической химии и физики твердого тела. Основным классом низкоразмерных молекулярных проводников являются катион-радикальные соли на основе тетрагалькогенфульваленов, представляющие большой интерес в связи с существованием множества структурных типов этих солей и широкими возможностями варьирования их электропроводящих свойств (полупроводники, металлы и сверхпроводники). Проводящие свойства этих низкоразмерных систем (квазиодномерных или квазидвумерных) определяются молекулярной структурой доноров и их упаковкой в кристалле. Пониженная размерность и относительно низкая концентрация носителей заряда в катион-радикальных солях приводят к сильным электронным корреляциям и появлению разного типа фазовых переходов в них. Изучение низкоразмерных молекулярных проводников дало много важных результатов в разных областях физики твердого тела: переходы металл-изолятор и металл-сверхпроводник; переходы, индуцируемые магнитным полем и давлением; квантовые и угловые осцилляции магнетосопротивления и др.

Низкоразмерные органические проводники представляют большой интерес и в плане практического приложения, в частности для создания нового поколения сенсоров (датчики давления и температуры). В последние годы активно ведутся работы по получению и изучению двухслойных пленок и полевых транзисторов на основе катион-радикальных солей с целью применения их в электротехнике и микроэлектронике.

Синтез новых катион-радикальных солей, исследование их свойств, кристаллической и электронной структуры с целью изучения корреляций "состав - структура - свойства" является важной и актуальной научной задачей. Подобные корреляции являются основой для синтеза новых материалов с заданными свойствами и функциональным назначением.

Цель работы состояла в синтезе монокристаллов новых катион-радикальных солей на основе бис(этилендитио)тетратиафульвалена (ET) и некоторых его производных с плоскоквадратными металлокомплексными анионами, изучении возможности модифицирования их структуры и свойств, в проведении рентгеноструктурного и кристаллохимического анализа полученных соединений, исследовании их электропроводящих свойств и электронной структуры.

Научная новизна работы и основные результаты, выносимые на защиту. Для получения новых катион-радикальных солей используется два основных подхода, заключающиеся в варьировании молекул донора и аниона. Как показывает практика, в состав анионного слоя органических проводников наряду с анионами могут входить молекулы растворителя, что приводит к существенному изменению кристаллической структуры и электропроводящих свойств. Научная новизна подхода, предлагаемого в диссертации, заключается в сознательном использовании модифицирующих добавок (этиленгликоль), способных связываться с плоскоквадратными анионами за счет образования водородных связей, что может приводить к получению катион-радикальных солей с новыми электропроводящими свойствами.

Синтезировано 8 новых катион-радикальных солей с плоскоквадратными металлокомплексными анионами различной

природы, установлены их кристаллическая и электронная структуры, изучены проводящие свойства.

Исследовано влияние условий электрокристаллизации на химический и фазовый состав, кристаллическую структуру и проводящие свойства катион-радикальных солей ET с тетрабромауратным анионом.

Впервые для создания органических проводников с плоскоквдратными анионами использовался донор нового типа - BDH-ТТР, не содержащий в молекулярной структуре тетратиафульваленового фрагмента.

Изучено влияние модифицирующих добавок на химический состав, кристаллическую и электронную структуру и проводящие свойства катион-радикальных солей BEDO с тетрацианоникеллатным анионом.

Обнаружен новый тип упаковки проводящего слоя в катион-радикальных солях на основе ET.

Научно-практическая значимость работы. Получены новые оригинальные данные о синтезе, структуре и проводящих свойствах новых катион-радикальных солей с плоскоквдратными анионами. Проведенные исследования значительно расширяют возможности синтеза новых органических проводников, связанные с использованием модифицирующих добавок в процессе электрокристаллизации. Основные результаты работы представляют интерес для исследователей, работающих в области химии и физики низкоразмерных органических проводников.

Личный вклад автора. Автором были синтезированы некоторые исходные соединения, выполнен синтез, рентгеноструктурное и кристаллохимическое исследование 8 новых катион-радикальных солей с плоскоквдратными анионами. Также проведена

интерпретация структурных данных в контексте с электропроводящими свойствами и данными об электронной структуре.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Казань, 2003), международной школе-конференции NATO Advanced Study Institute "Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics" (Корфу, Греция, 2003), международной конференции "International Symposium on Crystalline Organic Metals, ISCOM 2003" (Порт Буржене, Франция, 2003), международной конференции "New concepts and materials for molecular electronics and nanotechnology" (Познань, Польша, 2004), международной конференции "XIX congress and general assembly of the International union of crystallography" (Женева, Швейцария, 2002), международной конференции "International Conference on Science Technology of Synthetic Metals" (Шанхай, Китай, 2002), международной конференции "International Chemical Conference" (Тайпей, 2002, Тайвань), конкурсе молодых ученых ИПХФ РАН им. СМ. Батурина (Черноголовка, 2004), семинарах лаборатории структурной химии и лаборатории синтетических металлов (ИПХФ РАН).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в реферируемых зарубежных и российских журналах, список которых приведен в конце автореферата.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 02-03-32794, 02-03-33218 и 03-03-32207).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста,

включая 32 таблицы и 49 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 198 ссылок.

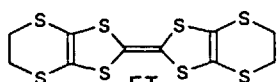
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, задачи и основные результаты работы, научная новизна и практическая значимость.

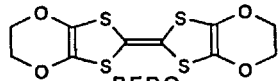
В литературном обзоре (глава I, II) рассмотрены основные этапы становления и развития работ в области низкоразмерных молекулярных проводников. Проанализированы основные типы упаковок катион-радикальных солей, их проводящие свойства и методы получения. Дан анализ работ по синтезу и исследованию трехкомпонентных органических проводников на основе катион-радикальных солей ET с плоскоквадратными металлокомплексными анионами подгруппы никеля и меди, а также с моноатомными галогенидными анионами.

В главе III (экспериментальная часть) приведены методы и условия синтеза монокристаллов солей органических π -электронных доноров с плоскоквадратными анионами. Кристаллы катион-радикальных солей получали электрохимическим окислением донора на платиновом аноде в H-образной электрохимической ячейке. Реакцию проводили в органических растворителях в режиме постоянного тока и температуры. В качестве электролита использовали четвертичные аммониевые (фосфониевые) соли с соответствующим анионом или комплексы неорганических солей с циклическим эфиром 18-краун-6. Для синтеза новых органических проводников были использованы следующие доноры: ET, BEDO, BETS, BDH-TTP и EVT. Составы и кристаллические структуры полученных солей установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

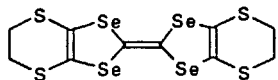
Экспериментальные наборы структурных амплитуд получены на четырехкружных автоматических дифрактометрах KM-4 Kuma Diffraction и Enraf Nonius CAD-4 ($\omega/2\theta$ сканирование, Mo-K α или Cu-K α излучение, графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Структуры решены прямым методом с последующими Фурье-синтезами по программе SHELXS-97 и уточнены полноматричным МНК по программе SHELXL-97. Для большинства структур все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, координаты атомов H молекул доноров для структур 1, 2 определены из разностных синтезов Фурье, а для 4 рассчитаны геометрически. Поглощение учитывалось для ряда структур по программе DIFABS. Полученные структурные данные для кристаллов 1, 2 и 4 послужили базой для расчетов электронных структур и поверхности Ферми.



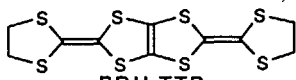
ET
бис(этилендитио)-
тетратиафульвален



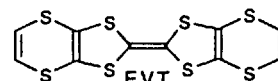
BEDO
бис(этилендиокси)-
тетратиафульвален



BETS
бис(этилендителио)-
тетраселенафульвален



BDH-TTP
бис(дитиоланилиден)-
тетратиапентален



EVT
этилендитиовинилендитио-
тетратиафульвален

В этом разделе также описаны физико-химические и физические методы исследования кристаллов катион-радикальных солей (рентгеноспектральный микроанализ (РСМД), спектроскопия комбинационного рассеивания, измерение электрического и магнетосопротивления).

В главе IV, состоящей из четырех параграфов, изложены результаты рентгеноструктурных исследований и электропроводящие свойства кристаллов новых катион-радикальных солей на основе органических доноров BEDO, BETS, BDH-TTP и EVT с плоскоквадратными анионами $[M(CN)_4]^{2-}$ (M = Ni и Pt) (табл. 1).

Таблица 1.

Основные кристаллографические данные и параметры эксперимента для кристаллов:

$(\text{BEDO})_4\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	(1)	$(\text{BDH-TTP})_4\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$	(5)
$(\text{BEDO})_5\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	(2)	$(\text{EVT})_4\text{Pt}(\text{CN})_4$	(6)
$(\text{BEDO})_4\text{Ni}(\text{CN})_4$	(3)	$(\text{ET})\text{AuBr}_4$	(7)
$(\text{BETS})_4\text{Ni}(\text{CN})_4$	(4)	$(\text{ET})_2\{(\text{AuBr}_2)_2(\text{AuBr}_4)_2\}$	(8)

Соль	1	2	3	4
Симметрия	триклинная	триклинная	моноклинная	ромбическая
$a, \text{Å}$	7.1270(10)	17.542(4)	16.620(4)	5.072(1)
$b, \text{Å}$	19.098(4)	10.415(2)	4.068(2)	9.440(1)
$c, \text{Å}$	12.535(3)	10.928(2)	20.985(5)	34.720(6)
$\alpha, (^\circ)$	87.03(3)	71.94(3)	90	90
$\beta, (^\circ)$	71.53(3)	84.40(3)	95.92(2)	90
$\gamma, (^\circ)$	87.70(3)	88.88(3)	90	90
$V, \text{Å}^3$	1615.6(6)	1889.0(7)	1411.2(8)	1662.4(5)
Пр.гр., Z	P-1, 1	P-1, 1	P ₂ /c, 1	I222, 1
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.653	1.715	1.700	2.449
$\mu, \text{мм}^{-1}$	5.895	6.257	1.007	9.591
Дифф-р	KM-4	KM-4	CAD-4	CAD-4
Излучение	Cu-K α	Cu-K α	Mo-K α	Mo-K α
Диапазон $\theta, ^\circ$	4.47 – 80.56	2.53 – 80.47	2.20 – 23.47	2.24 – 29.94
N_1	6479	7790	1983	1405
N_2	2629*	4214*	1086	917*
N_3	479	582	163	105
$R [I > 2\sigma(I)]$	0.075	0.067	0.133	0.045
Соль	5	6	7	8
Симметрия	моноклинная	моноклинная	ромбическая	моноклинная
$a, \text{Å}$	8.798(2)	15.860(2)	18.886(11)	7.888(4)
$b, \text{Å}$	10.523(2)	11.822(2)	4.439(4)	34.222(2)
$c, \text{Å}$	34.420(7)	16.490(3)	12.107(8)	13.225(6)
$\alpha, (^\circ)$	90	90	90	90
$\beta, (^\circ)$	92.18(3)	101.00(2)	90	107.21(4)
$\gamma, (^\circ)$	90	90	90	90
$V, \text{Å}^3$	3184.3(11)	3035.0(8)	1015.0(11)	3410(2)
Пр.гр., Z	P2 ₁ /n, 2	P2 ₁ /m, 2	Pnn2, 2	P2 ₁ /m, 2
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.949	2.002	2.949	2.825
$\mu, \text{мм}^{-1}$	3.296	3.455	15.936	16.370
Дифф-р	CAD-4	CAD-4	KM-4	KM-4
Излучение	Mo-K α	Mo-K α	Mo-K α	Mo-K α
Диапазон $\theta, ^\circ$	2.02 – 25.07	1.26 – 24.97	2.00 – 26.04	1.72 – 25.05
N_1	5627	5606	928	5747
N_2	2009*	4301*	557*	2140
N_3	377	379	105	250**
$R [I > 2\sigma(I)]$	0.056	0.046	0.058	0.097

N_1 – число независимых отражений, N_2 – число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$, N_3 – число уточняемых параметров;

* массивы рефлексов, откорректированы с учетом поглощения по программе DIFABS

** Атомы Au, Br и S уточнены МНК в анизотропном приближении, атомы С – в изотропном приближении

В § 1 (глава IV) представлены результаты электрохимического окисления BEDO в присутствии электролита $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_4]$. В системе $BEDO/[Ni(CN)_4]^{2-}$ были получены кристаллы трех новых солей: β'' -(BEDO) $_4$ Ni(CN) $_4$ ·4(CH $_3$ CN) (1), β'' -(BEDO) $_5$ Ni(CN) $_4$ ·3[C $_2$ H $_4$ (OH) $_2$] (2) и α'' -(BEDO) $_4$ Ni(CN) $_4$ (3) (табл. 1). Соли 1 и 2 получены в ацетонитриле с добавками абсолютного этанола (1) и этиленгликоля (2). Как показало РСИ, в случае соли 2 использование этиленгликоля в качестве модифицирующей добавки при синтезе приводит к изменению стехиометрии катион-радикальной соли.

Кристаллическая структура и электропроводящие свойства β'' -(BEDO) $_4$ Ni(CN) $_4$ ·4(CH $_3$ CN) (1), β'' -(BEDO) $_5$ Ni(CN) $_4$ ·3[C $_2$ H $_4$ (OH) $_2$] (2).

Структуры солей 1 и 2 слоистые: слои катион-радикалов BEDO чередуются со слоями анионов вдоль одного из кристаллографических направлений, b и a соответственно (рис. 1).

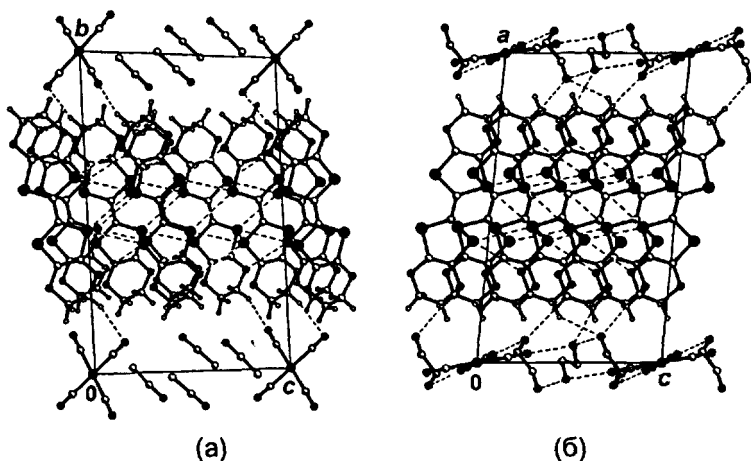
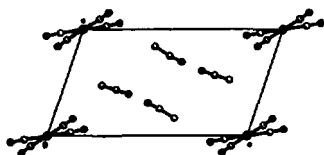


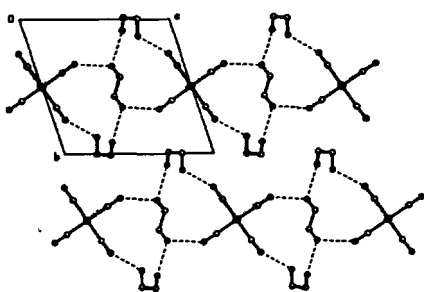
Рис. 1. Проекция кристаллических структур солей 1 (а) и 2 (б)

Помимо анионов, в структуру анионного слоя входят молекулы растворителя: ацетонитрил или этиленгликоль (для 1 и 2 соответственно). Плоскости анионов в структуре соли 1 развернуты

относительно катион-радикального слоя, параллельного плоскости ac элементарной ячейки на угол 88.3° , что приводит к возникновению больших полостей в кристаллической структуре, которые заполняются молекулами растворителя - ацетонитрила (рис. 2а).



(а)



(б)

Рис. 2. Проекция анионного слоя соли 1 (а) и 2 (б)

Радикалы BEDO в слое образуют наклонные стопки с перекрытием типа "кольцо над атомом" (рис. 3б). Ось стопки в обеих структурах направлена приблизительно под углом 60° относительно средних плоскостей молекул BEDO.

Между соседними катион-радикалами в стопках присутствуют сокращенные межмолекулярные контакты $C-H \cdots O$. Катион-радикалы BEDO соседних стопок объединены в ленты (рис. 3а) посредством сильно сокращенных $S \cdots S$ ($3.359 - 3.501 \text{ \AA}$) и $S \cdots O$ контактов ($3.187 - 3.328 \text{ \AA}$). Образование подобных контактов характерно для всех солей BEDO с β'' -типом упаковки катион-радикального слоя.

Молекулы этиленгликоля в анионном слое соли 2 связаны посредством сокращенных межмолекулярных контактов друг с другом ($O \cdots O$ 2.774 \AA) и анионом $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ($O \cdots N$ $2.768 - 2.798 \text{ \AA}$) (рис. 2б). Возникновение этих сокращенных контактов, по-видимому, связано с образованием сетки водородных связей типа $O-H \cdots O-H$ и $O-H \cdots N$.

Проводящий органический слой солей 1, 2 образован катион-радикалами BEDO, упакованными по β'' -типу (рис. 3а).

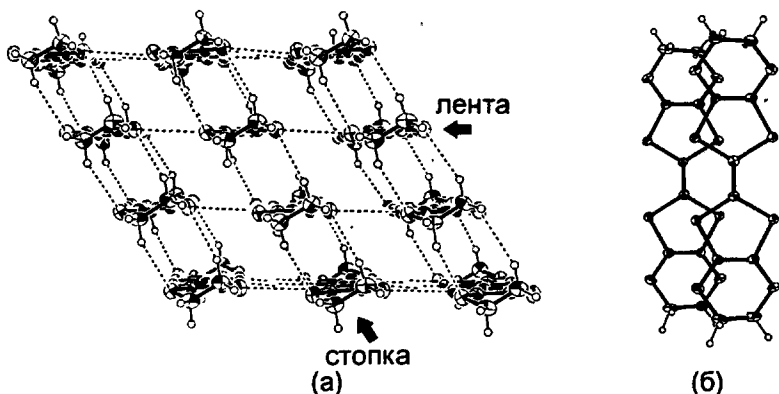


Рис. 3. Упаковка молекул BEDO в органическом слое (а) и их перекрывание в стопках (б) в кристаллах 1, 2. Пунктирными линиями показаны сокращенные межмолекулярные контакты

Различие в составе анионного слоя приводит к изменению стехиометрии солей 1, 2 и, соответственно, к изменению поверхности Ферми. Хотя обе соли имеют различную стехиометрию, они характеризуются одинаковой упаковкой катион-радикального слоя и подобными электропроводящими свойствами, что типично для органических проводников на основе BEDO.

Проводимость кристаллов 1 и 2 при комнатной температуре, измеренная вдоль плоскости проводящего слоя составляет $6.5 - 13 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и ее температурная зависимость имеет металлический характер в широкой области температур (300 - 4.5 К). Анизотропия проводимости σ_{ad}/σ_b (1) и σ_{ab}/σ_c (2) при комнатной температуре составляет 3500 для обеих солей, что указывает на сильно выраженный квазидвумерный характер электронной структуры и хорошо согласуется с данными РСА и расчетами зонной структуры.

Теоретические расчеты зонной структуры показали, что поверхность Ферми соли 1 образована тремя замкнутыми орбитами различного типа (одной электронной орбиты и двух орбит, связанных с дырочными носителями).

Поверхность Ферми соли 2 состоит из сильно гофрированной открытой электронной орбиты и закрытого дырочного кармана.

Кристаллическая структура и электропроводящие свойства (BEDO)₄Ni(CN)₄ (3). Соль 3 была получена в хлорбензоле. Замена растворителя ацетонитрила на хлорбензол приводит к изменению типа упаковки органического слоя и электропроводящих свойств кристаллов.

Структура соли 3 является усредненной, т.к. позиции атомов определены лишь для молекул BEDO (катионная подрешетка). Параметр решетки $b = 4.068(2)$ А слишком мал по сравнению с размерами аниона, в то же время не наблюдается сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах вращения, указывающих на его n -кратное увеличение. Стехиометрия и состав соединения определен методом РСМД. В структуре 3 слои молекул BEDO чередуются со слоями анионов вдоль оси a элементарной ячейки.

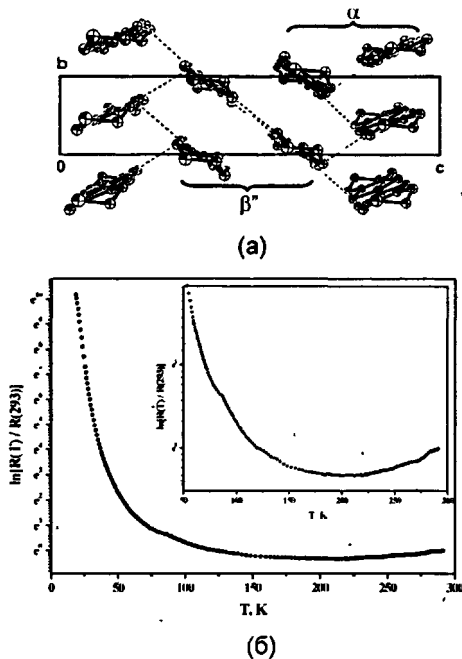


Рис. 4. Упаковка катион-радикалов BEDO в органическом слое соли 3 (а) и температурная зависимость проводимости кристаллов 3 (б)

Катион-радикальный слой соли 3 образован донорами BEDO, упакованными по α -типу, который представляет собой комбинацию α - и β -типов упаковок (рис. 4а). Парные стопки молекул BEDO, имеющие

P"-мотив упаковки, чередуются вдоль направления с элементарной ячейки. Средние плоскости радикалов BEDO, соседних парных стопок, направлены под углом ($\alpha = 121.30(3)^\circ$) друг к другу.

Катион-радикалы BEDO в стопке перекрываются по типу "кольцо над атомом". Расстояния между плоскостями катион-радикалов BEDO в стопке одинаковы. Молекулы BEDO в парных стопках связаны посредством сокращенных межмолекулярных контактов S...S (3.406 - 3.465 Å) и S...O (3.245 Å) по типу "сторона к стороне", подобно перекрыванию в лентах β "-фаз солей BEDO. Катионы BEDO соседних стопок с наклонным боковым перекрыванием (α -тип) также связаны S...S (3.497 Å) контактами (рис. 4а).

В отличие от изоструктурных солей $(BEDO)_4M(CN)_4 \cdot H_2O$ (где M = Pt, Pd), с аналогичным типом упаковки катион-радикального слоя и металлическим характером проводимости до температуры жидкого гелия, соль 3 показывает переход металл - полупроводник в районе 200 К (рис. 4б). По-видимому, на характер электронных состояний в кристаллах соли 3 большое влияние оказывает внутренняя неупорядоченность анионного слоя. Поскольку отрицательный заряд локализован на анионе, то случайное расположение аниона может приводить к возникновению случайного электрического потенциала вдоль проводящего слоя и, как следствие этого, к локализации электронных состояний при низких температурах и полупроводниковому поведению проводимости.

В § 2 описаны результаты исследования электрохимического окисления BETS в присутствии электролита $[(C_6H_5)_4P]_2[Ni(CN)_4]$ в различных органических растворителях с добавками этиленгликоля и без него. Как показали PCA и РСМД кристаллы, полученные в результате синтеза, имеют стехиометрию 1:4 и не содержат молекул этиленгликоля в своем составе.

Кристаллическая структура и электропроводящие свойства **(BETS)₄Ni(CN)₄ (4)**. Соединение 4 имеет слоистую структуру, в которой катион-радикалы BETS в проводящем слое упакованы по θ -типу (рис. 5). Молекулы BETS образуют эквидистантные стопки, в которых соседние молекулы донора перекрываются по типу "кольцо над атомом". Ось стопки направлена вдоль направления *a* элементарной ячейки и приблизительно под углом 50° относительно средних плоскостей молекул BETS.

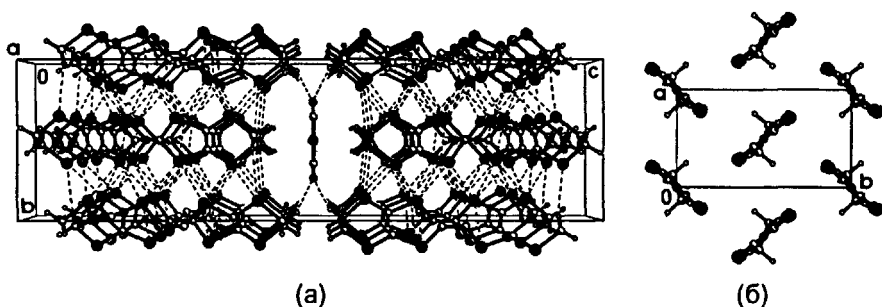


Рис. 5. Кристаллическая структура соли 4 (а) и упаковка катион-радикалов BETS в органическом слое (б)

Плоскости молекул BETS соседних стопок направлены под углом ($\theta = 100.9(1)^\circ$) друг к другу. В структуре присутствуют многочисленные сокращенные межмолекулярные контакты типа Se...S (3.570 - 3.628 Å) и S...S (3.598 Å) между катион-радикалами BETS соседних стопок.

Температурная зависимость проводимости кристаллов 4 имеет металлический характер до температуры жидкого гелия (4.2 K). Анализ литературных данных показывает, что проводящие свойства 9-солей BETS зависят от величины двугранного угла θ . Соли с $\theta \leq 105 - 100^\circ$ являются стабильными металлами до низких температур, что хорошо согласуется с металлическим характером проводимости кристаллов 4.

Теоретические расчеты зонной структуры показали, что поверхность Ферми состоит из сильно гофрированной открытой

электронной орбиты и закрытого дырочного кармана с площадью приблизительно равной 4 % от зоны Бриллюэна (рис. 6а).

С целью получения детальной информации о электронной структуре было исследовано магнетосопротивление кристаллов соли 4 в магнитных полях до 15 Т и температурах 1.5-4.2 К и были обнаружены квантовые осцилляции Шубникова - де Гааза (ШдГ). Из Фурье-спектра можно выделить три основных пика с частотами осцилляции $F_1 \approx 30$ Т, $F_2 \approx 250$ Т и $F_3 \approx 280$ Т (рис. 6б). Две последние частоты соответствуют закрытому карману поверхности Ферми. Появление пика с частотой осцилляции $F_1 \approx 30$ Т невозможно объяснить в рамках рассчитанной поверхности Ферми.

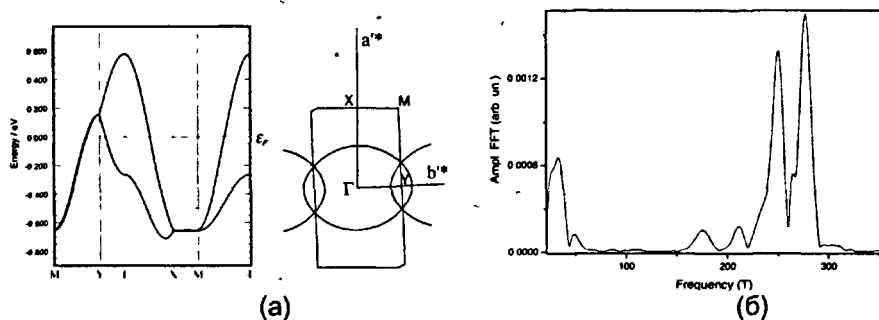


Рис. 6. (а) Расщепление ВЗМО молекул ВЕТС и поверхность Ферми соли 4 (а). (б) Фурье-спектр осцилляций ШдГ, направление поля $H \perp ab$, $T = 1.5$

Поскольку теоретические расчеты зонной структуры основывались на результатах PCA, проведенного при комнатной температуре, а осцилляции были обнаружены при $T = 1.5$ К, то расхождения между экспериментальными данными и результатами расчета поверхности Ферми, по-видимому, связаны с изменением кристаллической структуры соли 4 при низкой температуре. Предварительные исследования структуры соли 4 при температуре 130 К показали что в дифракционном поле появляются рефлексы (небольшие по

интенсивности), которые понижают симметрию пространственной группы с 1222 до $P2_12_12$. Однако уточнить структуру в данной пространственной группе не удалось, в связи с тем, что понижение симметрии приводит к увеличению уточняемых параметров в два раза, а число рефлексов при этом увеличивается незначительно.

В § 3 обсуждается соль, полученная на основе донора нового типа BDH-ТПР, не содержащего ТТФ-фрагмента, с анионом $[Pt(CN)_4]^{2-}$.

Кристаллическая структура соли $(BDH-ТПР)_4Pt(CN)_4 \cdot 1.7H_2O$ (5) слоистая: слои катион-радикалов BDH-ТПР чередуются с анионными слоями вдоль оси с элементарной ячейки (рис. 7а).

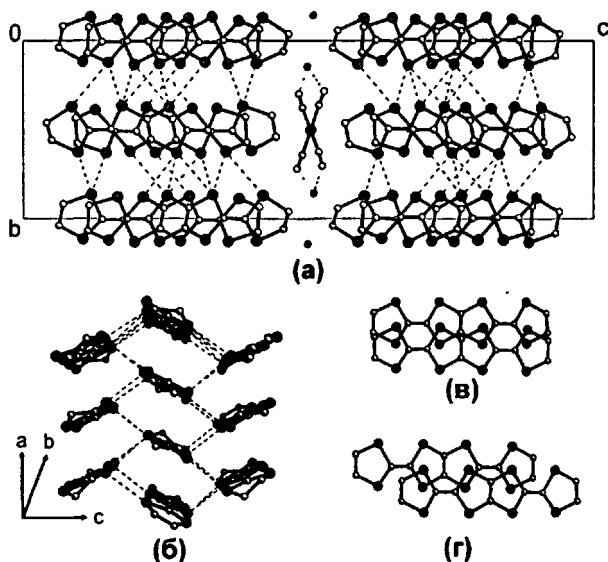


Рис. 7. Кристаллическая структура соли 5 (а); упаковка молекул BDH-ТПР (б); перекрытие доноров внутри (в) и между димерами (г)

Помимо аниона $[Pt(CN)_4]^{2-}$ в структуру анионного слоя входят молекулы воды, связанные посредством сокращенных межмолекулярных контактов $O \dots N$ (2.933 - 2.946 Å) с анионом.

Возникновение этих контактов, по-видимому, связано с образованием водородных связей типа $O-H \cdots N$.

Катион-радикальный слой в соли 5 образован стопками BDH-ТПР, упакованными по θ -типу (рис. 7б) и направленными приблизительно вдоль направления a элементарной ячейки. Стопки BDH-ТПР состоят из димеров. Средние межплоскостные расстояния внутри димера составляют $3.54(3) \text{ \AA}$, а между димерами $3.80(3) \text{ \AA}$. Димеры сдвинуты относительно длинной оси молекулы приблизительно на расстояние 3.8 \AA , тогда как внутри димера катион-радикалы BDH-ТПР расположены друг над другом практически без сдвига (рис. 7в,г).

Средние плоскости катион-радикалов BDH-ТПР соседних стопок направлены под углом ($\theta \approx 129.0(1)^\circ$) друг к другу (рис. 8б). Молекулы BDH-ТПР в слое связаны посредством сокращенных межмолекулярных контактов $S \cdots S$ по типу "сторона к стороне" ($3.471 - 3.593 \text{ \AA}$) (рис. 7б).

Проводимость кристаллов 5 при комнатной температуре составляет $30 - 40 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Температурная зависимость проводимости имеет полупроводниковый характер с энергией активации 10.7 meV . Полупроводниковый характер проводимости, по видимому, связан с димеризацией радикалов BDH-ТПР в стопках и с относительно большим значением угла θ между катион-радикалами BDH-ТПР соседних стопок, что приводит к плохому перекрыванию молекулярных π -орбиталей атомов серы катион-радикалов BDH-ТПР как в стопках, так и между ними.

В § 4 обсуждается кристаллическая структура и проводящие свойства кристалловсоли $(EVT)_4Pt(CN)_4$ (6). В отличие от симметричных доноров BEDO и BETS, донор EVT представляет собой несимметричное дегидропроизводное молекулы ET и содержит две

различные терминальные группы - насыщенную этилендитио- и ненасыщенную винилендитио-группу.

Структура соли **6** слоистая: слои катион-радикалов EVT чередуются с анионными слоями вдоль оси *a* элементарной ячейки (рис. 8а).

Катион-радикальный слой образован молекулами EVT, упакованными по β -типу (рис. 8б). Молекулы EVT образуют стопки состоящие из тетрамеров и направленные приблизительно вдоль оси *c* элементарной ячейки (рис. 8б).

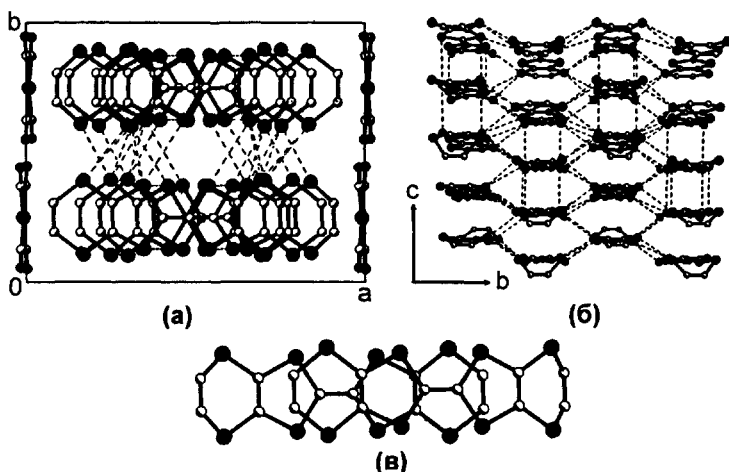


Рис. 8. Кристаллическая структура соли **6** (а); упаковка доноров в органическом слое (б) и перекрытие молекул EVT соседних тетрамеров (в)

Молекулы EVT в тетрамерах расположены друг над другом практически без сдвига и связаны посредством сокращенных контактов S...S (3.503 - 3.535 Å). Тетрамеры сдвинуты относительно длинной оси молекулы EVT приблизительно на 3.87 Å (рис. 8в). Доноры EVT соседних стопок связаны между собой посредством укороченных межмолекулярных контактов S...S (3.364 - 3.596 Å, рис. 8б) по типу "сторона к стороне".

Анализ длин связей и валентных углов молекул EVT показывает, что в кристаллах соли 6 происходит локализация заряда на отдельных молекулах EVT в проводящем слое (две независимые молекулы имеют заряд +1, а две другие являются нейтральными).

Проводимость кристаллов $(EVT)_4Pt(CN)_4$ при комнатной температуре составляет $0.08 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, что на три порядка ниже, чем у кристаллов $(ET)_4Pt(CN)_4$. При понижении температуры проводимость соли 6 падает с энергией активации 35 meV, тогда как аналогичная соль ET является металлом с переходом металл-изолятор при 250 К.

Относительно низкая проводимость кристаллов 6 и полупроводниковый характер проводимости обусловлены локализацией заряда на двух радикалах и тетрамеризацией катион-радикалов в стопках. Катионы EVT соседних тетрамеров значительно сдвинуты относительно длинных осей молекул, что приводит к плохому перекрыванию π -молекулярных орбиталей атомов серы между тетрамерами.

В главе V, состоящей из двух параграфов, приведены результаты электрохимического окисления ET в присутствии электролита $KAuBr_4$. Как показало РСИ на состав и структуру образующихся солей большое влияние оказывает температура. При температуре 15-16°C преимущественно образуется соль $(ET)AuBr_4$ (7), а при 25°C - $(ET)_3\{(AuBr_2)_2(AuBr_4)_2\}$ (8) (табл. 1).

В §1 обсуждается кристаллическая структура и проводящие свойства соли $(ET)AuBr_4$ (7).

Кристаллическая структура соли 7, в отличие от большинства известных солей ET, имеет квазиодномерный характер и характеризуется присутствием стопок молекул ET и анионов $[AuBr_4]^-$, расположенных в шахматном порядке (рис. 9а).

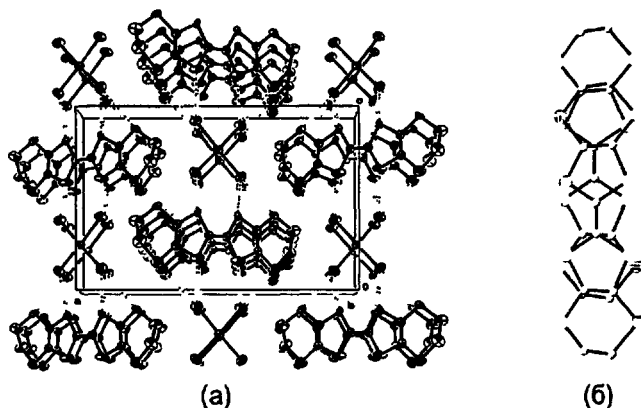


Рис. 9. Кристаллическая структура соли 7 (а) и перекрытие радикалов ET в стопке (б). Пунктирными линиями отмечены сокращенные межмолекулярные контакты

Ось стопки, образованной катион-радикалами ET, направлена вдоль направления *b* элементарной ячейки и образует угол $\sim 56.2^\circ$ со средней плоскостью молекулы. Радикалы ET в стопке параллельны. Расстояние между средними плоскостями ET в стопке составляет $3.69(4) \text{ \AA}$. Соседние катион-радикалы ET в стопке сдвинуты относительно длинной оси молекул приблизительно на длину 2.5 \AA (длина 1,3-дителиолового фрагмента) (рис. 9б).

Ось стопки анионов $[\text{AuBr}_4]^-$ также направлена вдоль направления *b* элементарной ячейки и образует угол $\sim 69.7^\circ$ со средней плоскостью аниона. Расстояние между средними плоскостями $[\text{AuBr}_4]^-$ в стопке составляет 3.87 \AA . В структуре соли 7 присутствуют сокращенные межмолекулярные контакты $\text{S} \dots \text{Br}$ ($3.460 - 3.694 \text{ \AA}$) между катион-радикалами ET и анионами $[\text{AuBr}_4]^-$ (рис. 9а).

Кристаллы соли 7 имеют низкую проводимость при комнатной температуре ($10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), которая показывает активационный характер ($E_a = 13 \text{ meV}$), что типично для катион-радикальных солей состава 1:1 с полным переносом заряда.

В §2 обсуждается структура и проводящие свойства соли $(\text{ET})_3\{(\text{AuBr}_2)_2(\text{AuBr}_4)_2\}$ (8).

Кристаллическая структура соли 8 характеризуется присутствием смешанных катион-анионных слоев состава $\{(\text{ET})_3(\text{AuBr}_2)_2\}^{2+}$, которые чередуются со слоями $[\text{AuBr}_4]^-$ анионов вдоль оси с элементарной ячейки (рис. 10а).

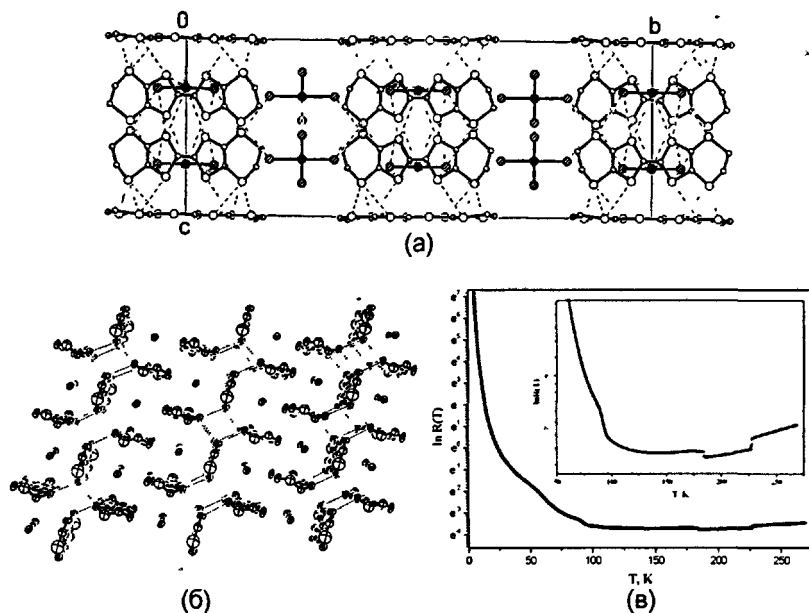


Рис.10. Проекция кристаллической структуры (а), упаковка смешанного катион-анионный слоя (б) и температурная зависимость сопротивления кристаллов соли 8 (в). Пунктирными линиями отмечены сокращенные межмолекулярные контакты

Плоскости анионов $[\text{AuBr}_4]^-$ в структуре соли 8 расположены перпендикулярно друг к другу (91.3°). Атомы золота соседних анионов связаны посредством сокращенных межмолекулярных контактов $\text{Au}\dots\text{Br}$ ($3.561 - 3.564 \text{ \AA}$). Помимо этих сокращенных контактов существуют и сокращенные межмолекулярные контакты $\text{Br}\dots\text{S}$ ($3.392 - 3.397 \text{ \AA}$) между анионами $[\text{AuBr}_4]^-$ и катион-радикалами ET.

Смешанный катион-анионный слой (рис. 10б) образованный молекулами ЕТ и анионами $[\text{AuBr}_2]^-$ представляет собой принципиально новый для солей ЕТ тип упаковки (τ'). Анионы $[\text{AuBr}_2]^-$ расположены в полостях, образованных молекулами ЕТ и связаны с ними сокращенными межмолекулярными контактами $\text{Au}\dots\text{S}$ (3.675 – 3.676 Å) и $\text{Br}\dots\text{S}$ (3.555 – 3.695 Å).

Длинные оси катион-радикалов ЕТ совпадают с направлением линейных анионов $[\text{AuBr}_4]^-$. В проводящих слоях структуры соли 8 катион-радикалы ЕТ ортогональны друг другу (90.03°) и связаны посредством сильно сокращенных контактов $\text{S}\dots\text{S}$ (3.412 – 3.572 Å) (рис. 10б).

Длины связей и валентные углы в катион-радикалах определены с точностью $\pm 0.02 - 0.05$ Å (для C–S), $\pm 0.02 - 0.03$ Å (для C–C) и $\pm 2 - 5^\circ$, что не позволяет их детально анализировать. Невысокая точность объясняется ограниченным массивом экспериментальных данных, что связано с низким качеством кристаллов.

Из стехиометрии соли 8 (катион/анион) две молекулы ЕТ имеют зарядовое состояние +1, а одна +2. С целью уточнения зарядового состояния катион-радикалов были исследованы спектры комбинационного рассеивания кристаллов соли 8. Из литературных данных известно, что существует линейная зависимость между частотой симметричных валентных колебаний центральной C=C связи молекул ЕТ и их зарядовым состоянием в спектре комбинационного рассеивания. В Раман-спектре соли 8 наблюдаются две частоты колебаний центральной C=C связи при 1453 см^{-1} и 1297 см^{-1} , которые соответствуют зарядовому состоянию ET^+ и ET^{2+} . Таким образом, соль 8 является одной из немногих солей ЕТ, в которых реализуется смешанное зарядовое состояние молекул ЕТ +2 и +1.

Проводимость кристаллов соли 8 при комнатной температуре составляет $15 - 25 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и имеет металлический характер в температурном интервале 300 - 130 К (рис. 10в). Следует отметить, что соль 8 является первой катион-радикальной солью ET с металлическим характером проводимости, в которой катионы ET имеют смешанное зарядовое состояние **+1 и +2**.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены монокристаллы катион-радикальных солей на основе органических доноров ET, BEDO, BETS, BDH-TTP и EVT с плоскоквадратными анионами $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) и $[\text{AuBr}_4]^-$. Исследованы их кристаллические структуры и проводящие свойства. Обнаружены новые молекулярные металлы.
2. Изучено влияние природы растворителя и модифицирующих добавок (этиленгликоль) на состав, структуру и проводящие свойства катион-радикальных солей с плоскоквадратными анионами. Обнаружено, что вхождение этиленгликоля в состав анионного слоя этих солей определяется молекулярной структурой донора. В зависимости от природы растворителя и присутствия этиленгликоля, в системе BEDO/ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ получены кристаллы солей $\beta''\text{-(BEDO)}_4\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 4(\text{CH}_3\text{CN})$ (1), $\beta''\text{-(BEDO)}_5\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 3[\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]$ (2) и $\alpha''\text{-(BEDO)}_4\text{Ni}(\text{CN})_4$ (3). Кристаллы β'' -солей, которые являются стабильными молекулярными металлами, были выращены в ацетонитриле с добавками этанола (1) и этиленгликоля (2). Было обнаружено, что замена растворителя ацетонитрила на хлорбензол приводит к образованию соли 3, которая имеет другой тип упаковки органического слоя (α'' -тип) и показывает переход металл-полупроводник в области 200 К.

3. Получена первая катион-радикальная соль на основе донора нового типа BDH-TTP, не содержащего в структуре TTF-фрагмента, с плоскоквдратным анионом $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$: $(\text{BDH-TTP})_4\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$. Обнаружено, что соль имеет б-тип упаковки органического слоя и проявляет полупроводниковые свойства.
4. Исследовано поведение магнетосопротивления соли θ - $(\text{BETS})_4\text{Ni}(\text{CN})_4$ в сильных магнитных полях (до 15 Т) и температурах 1.5 - 4.2 К и обнаружены квантовые осцилляции Шубникова-де Гааза (ШдГ). Проведен анализ осцилляций ШдГ и получены экспериментальные данные о форме поверхности Ферми этой соли.
5. Установлено, что замена одной терминальной этилендитио-группы в молекуле ET на винилендитио-группу приводит к изменению типа упаковки катион-радикального слоя и локализации заряда на молекулах EVT в соли β - $(\text{EVT})_4\text{Pt}(\text{CN})_4$. Обнаружено, что кристаллы соли EVT, в отличие от "металлических" кристаллов соли β "- $(\text{ET})_4\text{Pt}(\text{CN})_4$, проявляют полупроводниковые свойства.
6. Впервые получена соль ET с металлическим характером проводимости, в которой молекулы ET имеют смешанное зарядовое состояние +1 и +2: $(\text{ET})_3\{(\text{AuBr}_2)_2(\text{AuBr}_4)_2\}$. В структуре соли обнаружен принципиально новый для высоко проводящих солей ET тип упаковки (τ' -тип), характеризующийся присутствием смешанных катион-анионных слоев $\{(\text{ET})_3(\text{AuBr}_2)_2\}^{2+}$, чередующихся со слоями анионов $[\text{AuBr}_4]^-$.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В НАУЧНЫХ РАБОТАХ:

1. **A.D. Dubrovskii, N.G. Spitsina, A.N. Chekhlov, O.A. Dyachenko, L.I. Buravov, A.A. Lobach, Jose Vidal Gancedo, Concepcio Rovira,** «Synthesis, crystal structure and properties of the new semiconductor $(EVT)_4Pt(CN)_4$ » *Synthetic Metals* **140** (2004) 171-176.
2. **N. Spitsina, A. Dubrovskii, L. Buravov, G. Shilov, O. Dyachenko, Y. Okano, A. Kobayashi,** « $[BETS]_2\cdot C_{60}$ complex and BETS salts with square-planar platinate (II), nickelate (II) anions: $(BETS)_4\cdot Pt(CN)_4$, $(BETS)_4\cdot Ni(CN)_4$ » *Journal de Physique IV France* **114** (2004) 577-579.
3. **A.D. Dubrovskii, N.G. Spitsina, L.I. Buravov, S.I. Pesotskii, R.B. Lyubovskii, A.N. Chekhlov, O.A. Dyachenko, Y. Okano, A. Kobayashi,** «New BETS salt with the square planar $[Ni(CN)_4]^{2-}$ anion» *Synthetic Metals* **148** (2005) 213-218.
4. **Дубровский А.Д., Спицына Н.Г., Шилов Г.В., Дьяченко О.А., Ягубский Э.Б.,** «Синтез, кристаллическая структура и проводящие свойства нового молекулярного металла $(BEDO)_4\cdot Ni(CN)_4\cdot 4CH_3CN$ » *Кристаллография* **50** (3) (2005) 477-481.
5. **Alexander D. Dubrovskii, Nataliya G. Spitsina, Lev I. Buravov, Gennadii V. Shilov, Oleg A. Dyachenko, Eduard B. Yagubskii, Vladimir N. Laukhin, Enric Canadell** «New molecular metals based on BEDO radical cation salts with the square planar $Ni(CN)_4^{2-}$ anion» *Journal of Materials Chemistry* **15** (2005) 1248-1254.

Дубровский Александр Дмитриевич
СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ УПАКОВКИ
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ С
ПЛОСКОКВАДРАТНЫМИ АНИОНАМИ: ВЗАИМОСВЯЗЬ
СТРУКТУРА – СВОЙСТВА
Автореферат

Подписано в печать 17.05.2005 г.

Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Гарнитура "Ариал". Усл. печ. л. 1,5. Тир. 100. Зак. 86

Изд. лиц. № 03894 от 30 января 2001 г.

142432, г. Черноголовка Московской обл., пр-т академика Н.Н.
Семенова, 5.

Отпечатано в типографии ИПХФ РАН.

13 ИЮЛ 2005

