

УДК 548.63

**ПСЕВДОПОЛИМОРФИЗМ, СВЕРХСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОВОДНИКОВ
(BEDT-TTF)₄[MNOX₅]_{2-x}G_x, где M = Os, Ru; X = Cl, Br; G — МОЛЕКУЛА РАСТВОРИТЕЛЯ**

© 2009 Л.В. Зорина*, С.В. Симонов, С.С. Хасанов, Р.П. Шибаева*

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

Статья поступила 15 декабря 2008 г.

Проанализирована специфика структуры и свойств кристаллов семейства низкоразмерных молекулярных проводников на основе катион-радикальных солей BEDT-TTF (ET) с мононитрозильными металлокомплексами $[MNOX_5]^{2-}$ (M = Os, Ru; X = Cl, Br) в качестве анионов. Показано, что при изменении компонентов синтеза образуются монокристаллы с α' , β , δ и κ -типами проводящих слоев. Все катион-радикальные соли в этом семействе могут быть представлены как "псевдополиморфные" фазы с обобщенной формулой $(ET)_4[MNOX_5]_{2-x}G_x$ (G — гостевая молекула растворителя, BN или NB). Рассматриваемые кристаллы демонстрируют ряд примечательных структурных особенностей, таких как конформационное и зарядовое упорядочение в проводящих ET слоях, а также соразмерные и несоразмерные структурные модуляции, связанные в основном с позиционным упорядочением компонентов комплексных анионных слоев.

Ключевые слова: низкоразмерные проводники, катион-радикальные соли, кристаллическая структура, бис(этилендитио)тетратиафульвален, октаэдрический анион, осмий, рутений.

Низкоразмерные органические проводники на основе молекулярного π -электронного донора бис(этилендитио)тетратиафульвалена (BEDT-TTF, или ET) отличаются характерной слоистой кристаллической структурой, в которой чередуются органические катионные и неорганические анионные слои [1—3]. Электронный транспорт происходит только в органических слоях, так как зона проводимости формируется при перекрывании молекулярных орбиталей соседних доноров. Конформационная гибкость терминальных этиленовых групп молекулы ET [4, 5], от которых зависит сценарий межмолекулярных взаимодействий на границе органического и неорганического слоев, увеличивает возможность формирования проводящих слоев с разными типами упаковки доноров. Топология органического слоя и, соответственно, транспортные свойства зависят не только от природы донора, но и от характера (формы, размера и заряда) аниона [4—6]. В органических проводниках с октаэдрическими металлокомплексными анионами, которым посвящена статья, неорганические слои часто многокомпонентны и включают, помимо анионов, нейтральные молекулы растворителя [6—8], причем обнаружено, что проводящая система реагирует на малейшие изменения в составе и структуре комплексного анионного блока. При изучении строения многокомпонентных молекулярных проводников особое значение приобретают вопросы структурной комплементарности анионной и катионной подсистем, роли каждого компонента кристалла в образовании структуры и стабилизации той или иной фазы.

В данной статье дается анализ и обобщение результатов, полученных при исследовании структурных особенностей кристаллов семейства катион-радикальных солей с общей форму-

* E-mail: zorina@issp.ac.ru, shibaeva@issp.ac.ru

Таблица 1

Кристаллы катион-радикальных солей семейства $(ET)_4[MNOX_5]_{2-x}G_x$,
где $M = Os, Ru$; $X = Cl, Br$; $G = BN$ или NB

| № | Состав | Тип | Свойства | Литература |
|-----------|---|-----------|-----------------------------------|------------|
| 1* | $(ET)_4[OsNOCl_5]_2$ | β | П/п | [7] |
| 2 | $(ET)_4[OsNOCl_5] \cdot BN$ | κ | П/п, ($c \times 2$) | [7] |
| 3 | $(ET)_4[OsNOCl_5] \cdot NB$ | α' | П/п, ф.п. ~200 и 100 К | [7] |
| 4 | $(ET)_4[OsNOCl_5]_{1,33}(NB)_{0,67}$ | δ | $M - D = 160$ К, ($b \times 3$) | [7] |
| 5 | $(ET)_4[RuNOBr_5] \cdot BN$ | κ | П/п, ф.п. > 293 К | [8] |
| 6 | $(ET)_4[RuNOCl_5] \cdot BN$ | κ | П/п, ф.п. > 293 К | [8] |
| 7 | $(ET)_4[RuNOCl_5]_{1,33} \cdot (BN)_{0,67}$ | δ | $M - D = 50$ К, ($b \times 3$) | [7, 8] |
| 8 | $(ET)_4[RuNOBr_5]_x(BN)_x(x \sim 1)$ | δ | $M - D = 80$ К, ($\sim 2,5a$) | [8] |

* $(ET)_2[OsNOCl_5]$ — в элементарной ячейке кристалла.

Примечание. М — металл; П/п — полупроводник; Д — диэлектрик; ф.п. — фазовый переход.

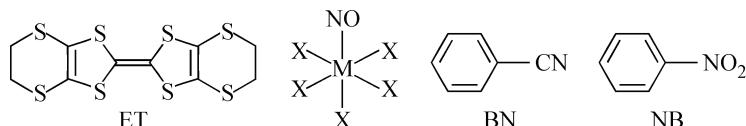


Схема компонентов, входящих в состав кристаллов семейства $(ET)_4[MNOX_5]_{2-x}G_x$.
 $M^{II} = Ru, Os$; $X = Cl, Br$; BN — бензонитрил; NB — нитробензол

лой $(ET)_4[MNOX_5]_{2-x}G_x$, список которых приведен в табл. 1. Данные по структуре этих кристаллов были опубликованы ранее [7, 8], здесь будут приведены оригинальные результаты дополнительного дифракционного исследования сверхструктур в кристаллах **2** и температурной стабильности зарядового упорядочения в кристаллах **3**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слабые сверхструктурные отражения, соответствующие удвоению периода c , обнаружены на дифракционной картине кристаллов **2**. Температурная динамика интенсивности сверхструктурного и основного рефлексов измерена на дифрактометре CAD4F с точечным детектором (MoK_α , графитовый монохроматор, ω -сканирование). Установлено, что сверхструктурные отражения существуют во всем интервале температур от 300 до 130 К. Экспериментальные данные получены при 293 К на дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α , OSMIC монохроматор, ϕ/ω -сканирование).

На температурной зависимости сопротивления кристаллов **3** вблизи температур 200 и 100 К наблюдается изменение энергии активации [7]. Измерения температурной динамики объема элементарной ячейки (CAD4F, 300—130 К) обнаруживают изменение коэффициента теплового расширения при $T = 190$ К. Экспериментальные массивы дифракционных отражений от монокристалла получены при температурах 130 и 30 К на дифрактометре Bruker KappaCCD (MoK_α , графитовый монохроматор, ϕ/ω -сканирование) с использованием азотной и гелиевой охлаждающих потоковых систем.

Экспериментальные данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 2. Эмпирическая коррекция на поглощение экспериментальных интенсивностей была проведена с помощью программы SADABS [9]. Структуры решены прямым методом с последующими Фурье-синтезами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов с использованием пакета программ SHELL [10] в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Таблица 2

Экспериментальные данные и параметры уточнения структур 2 и 3

| Параметр | 2 | 3 | |
|--|------------------------|------------------------|--------------|
| <i>T</i> , К | 293(2) | 130(2) | 30(2) |
| Дифрактометр | Bruker X8 APEX | Bruker KappaCCD | |
| Симметрия | Триклиновая | Триклиновая | |
| <i>a</i> , Å | 8,7540(2) | 9,5722(9) | 9,5518(1) |
| <i>b</i> , Å | 11,9199(3) | 10,9641(5) | 10,9230(2) |
| <i>c</i> , Å | 34,4221(8) | 17,964(2) | 17,9469(2) |
| α , град. | 95,305(1) | 101,158(6) | 101,125(1) |
| β , град. | 92,6464(9) | 91,808(8) | 91,801(1) |
| γ , град. | 95,1342(9) | 110,921(6) | 110,991(1) |
| <i>V</i> , Å ³ | 3556,7(2) | 1717,3(3) | 1705,00(4) |
| Пр. группа, <i>Z</i> | <i>P</i> $\bar{1}$, 2 | <i>P</i> $\bar{1}$, 1 | |
| ρ_{calc} , г/см ³ | 1,904 | 1,991 | 2,005 |
| μ , см ⁻¹ | 29,61 | 30,69 | 30,91 |
| <i>F</i> (000) | 2028 | 1024 | |
| Диапазон θ , град. | 0,59—30,34 | 3,85—32,00 | 2,04—27,88 |
| Число измерен. / независ. рефлексов | 42521 / 17822 | 61823 / 11839 | 13467 / 7280 |
| <i>R</i> _{int} | 0,0234 | 0,0251 | 0,0145 |
| Число уточняемых параметров | 903 | 451 | 443 |
| Добротность уточнения по <i>F</i> ² | 1,094 | 1,035 | 1,106 |
| <i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | 0,0375 | 0,0186 | 0,0205 |
| Номер депозита в CCDC | 711408 | 711407 | 711406 |

Положения атомов водорода были заданы геометрически с тепловыми факторами $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Структурная информация в виде CIF файлов находится в свободном доступе в Кембриджской базе структурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/cgi-bin/catreq.cgi>, номера депозитов даны в табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование при синтезе катион-радикальных солей ET в качестве анионов фотохромных изостерических октаэдрических металлокомплексов [MNOX₅]²⁻ привело к получению большого семейства проводников. В табл. 1 систематизированы данные по структурным и физическим свойствам изученных кристаллов. Удвоенная формула кристаллов β-фазы (ET)₄[OsNOCl₅]₂ может служить базовой при рассмотрении всех катион-радикальных солей, приведенных в этой таблице. На одну формульную единицу в кристаллах 1—8 приходится приблизительно одинаковый объем [7, 8], и их можно назвать своего рода "псевдополиморфами" с общей формулой (ET)₄[MNOX₅]_{2-x}G_x, где M = Os, Ru; X = Cl, Br; G = BN или NB. В этом семействе слоистых молекулярных проводников было найдено четыре типа катион-радикальных слоев, κ, δ, α' и β, согласно общепринятой классификации [11—13] (рис. 1, *a*). Катион-радикальный слой κ-типа построен из приблизительно перпендикулярных друг другу димеров ET. Катион-радикальные слои δ, α' и β формируются из стопок ET, но если в δ и β плоскости всех молекул ET параллельны, то в α' молекулы из соседних стопок расположены под углом друг к другу. δ-Тип слоя дополнительно отличается разворотом молекул ET внутри стопки вокруг нормали к молекулярной плоскости.

Структура неорганического слоя кристаллов фаз κ, δ, α' и β показана на рис. 1, *b*. Как видно из этого рисунка, в первых трех фазах неорганический блок включает, кроме октаэдриче-

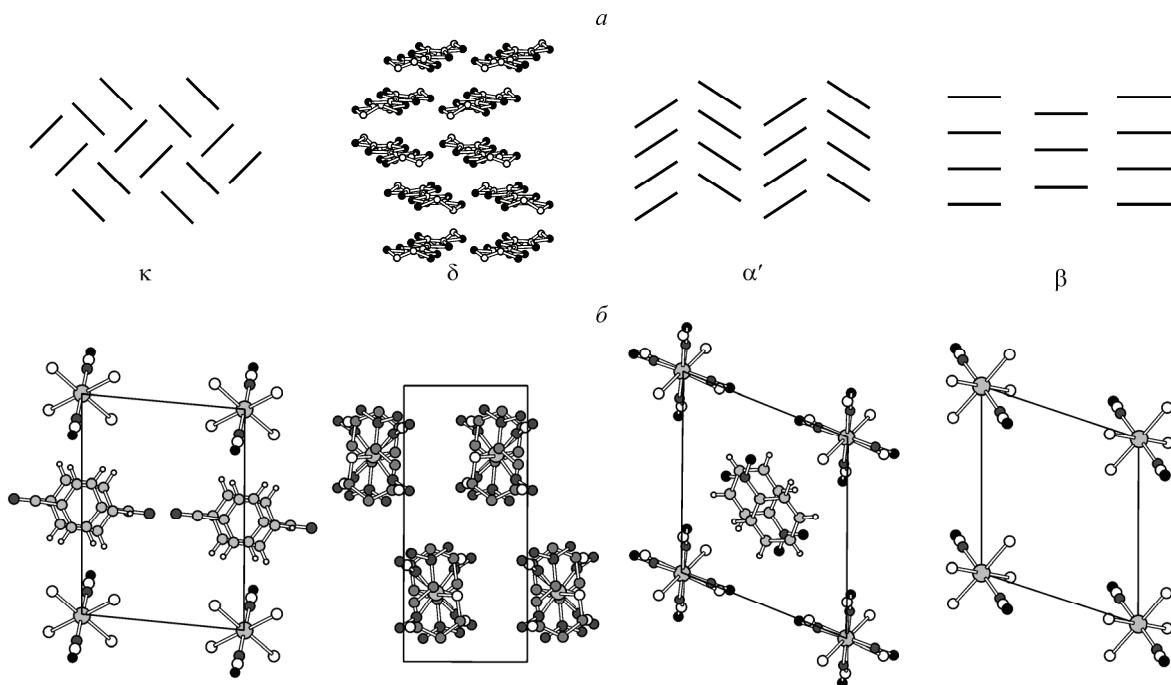
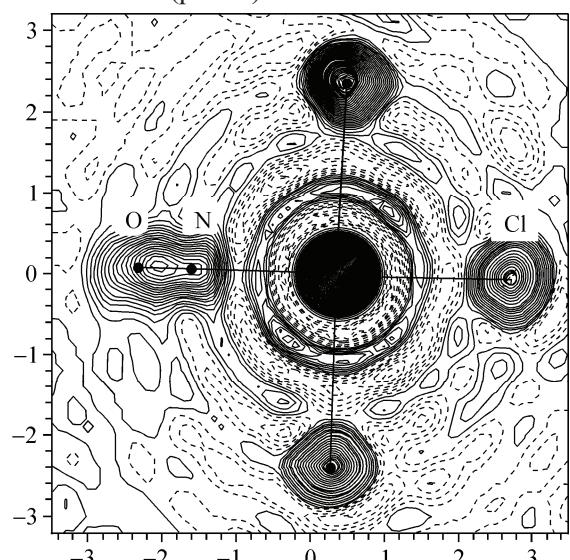


Рис. 1. Типы упаковки проводящего ЕТ слоя (*а*) и проекции анионного слоя (*б*) в структурах κ , δ , α' , β - $(\text{ET})_4[\text{MNOX}_5]_{2-x}\text{G}_x$ соответственно. Проекции ЕТ вдоль длинной молекулярной оси для структур κ , α' , β схематически изображены черточками

ских металлокомплексных анионов, еще и гостевые молекулы растворителя BN или NB. Характерной особенностью неорганического слоя является то, что его компоненты разупорядочены относительно центра инверсии, кроме того, в δ -фазах анион и гостевая молекула смешаны в одной позиции в соотношении 2:1. Разница в расположении и заселенности позиций в анионном слое кристаллов $(\text{ET})_4[\text{MNOX}_5]_{2-x}\text{G}_x$ приводит к специфическим эффектам в их структуре и свойствах. Рассмотрим эту специфику на конкретных примерах.

β - $(\text{ET})_4[\text{OsNOCl}_5]_2$ (**1**) является катион-радикальной солью с полным переносом заряда. Нецентросимметричные анионы $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ в усредненной структуре находятся в центрах инверсии (см. рис. 1, *б*). Однако уточнение структуры в нецентросимметричной группе *P*1 четко показывает в распределении электронной плотности преимущественное направление NO-группы в анионе (рис. 2).



Кристаллы **2**, **5** и **6** относятся к κ -фазам и имеют одну и ту же усредненную структуру, для которой характерна высокая степень беспорядка: в проводящем слое разупорядочены концевые этиленовые группы молекул доноров, а в комплексном анионном слое и анион, и молекула растворителя BN занимают две равновероятные позиции относительно центра инверсии (см. рис. 1, *б*). На дифракционной картине кристаллов **2** были обнаружены слабые (с интенсивностью на два порядка меньше основных) сверх-

Рис. 2. β - $(\text{ET})_2[\text{OsNOCl}_5]$ (**1**): распределение электронной плотности в анионном слое при уточнении структуры в группе *P*1, свидетельствующее об упорядочении аниона

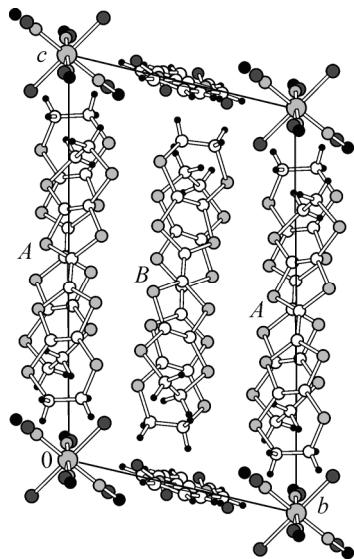
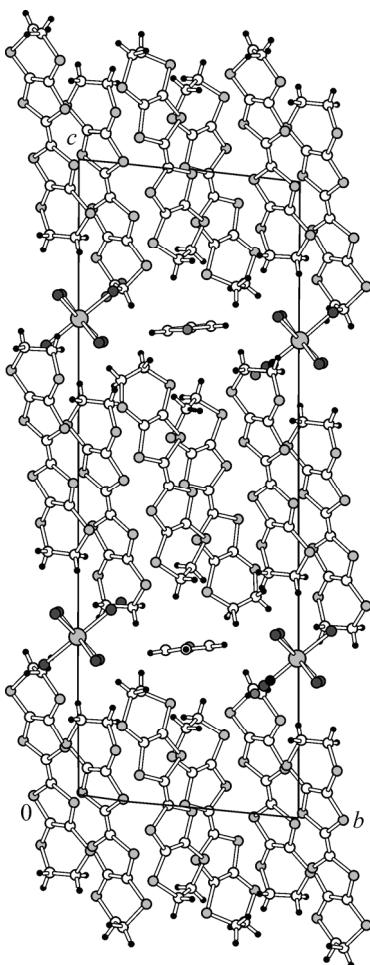


Рис. 3 (слева). κ -(ET)₄[OsNOCl₅]BN (2). Проекция структуры в удвоенной ячейке (с учетом сверхструктуры $c \times 2$) вдоль оси a

Рис. 4 (справа). α' -(ET)₄[OsNOCl₅]NB (3): проекция структуры вдоль оси a . Заряд ET соответствует +0,7 в стопке А и +0,3 в стопке В

структурные отражения, соответствующие удвоению периода c . Учет этих отражений при решении и уточнении структуры позволил увидеть упорядочение молекул в структуре. На рис. 3 приведена проекция кристаллической структуры 2 вдоль направления a . В структурном плане удвоение периода в направлении, перпендикулярном слоям, означает переход к двухслойной структуре с двумя кристаллографически независимыми катионными или анионными слоями. В данном случае независимыми являются катион-радикальные слои, но частичное упорядочение возникает как в анионном, так и в катионном слоях. В симметрично связанных анионных слоях полностью упорядочивается только молекула растворителя, в то время как в одном из независимых катионных слоев происходит только частичное упорядочение этиленовых групп донора. Однако, несмотря на то, что катион-радикальные слои кристаллографически неэквивалентны, распределение внутримолекулярных связей остается таким же, как и в усредненной структуре. Характер межмолекулярных взаимодействий также не меняется, поэтому не приходится ожидать каких-либо сильных изменений проводящих свойств образца, что подтверждается измерениями проводимости.

Катион-радикальный слой кристаллов 2, 5 и 6 сформирован из двух независимых донорных димеров, отличающихся по межплоскостному расстоянию, характеру перекрывания молекул ET и энергиям межмолекулярного взаимодействия. По-видимому, такой характер проводящего слоя приводит к определенной локализации носителей и активационному поведению проводимости кристаллов. Следует отметить, что по своей структуре кристаллы 2, 5 и 6 аналогичны кристаллам κ -(ET)₄PtCl₆·BN (низкотемпературная фаза), которые претерпевают фазовый переход I рода при 250 K [14—16]. Возможно, что изученные здесь кристаллы имеют аналогичный переход, но при более высоких температурах. Действительно, эксперименты с нагревом кристаллов 5 показали резкое возрастание их проводимости в районе 345 K [8].

Слоистая структура кристаллов катион-радикальной соли α' -(ET)₄[OsNOCl₅]·NB (**3**) показана на рис. 4. Две кристаллографически независимых молекулы ET образуют в катион-радикальном слое две неэквивалентные стопки, одна из которых расположена между анионными цепочками (стопка *A*), другая (стопка *B*) между цепочками молекул растворителя [7]. Анализ длин связей в молекулах ET в стопках *A* и *B* показал, что первые имеют большую степень ионности, чем вторые. При этом количество укороченных контактов с анионом у катион-радикалов из стопки *A* больше, чем у менее заряженных молекул из стопки *B*. Можно предположить, что неэквивалентное электростатическое взаимодействие двух ET стопок с анионным слоем приводит к зарядовой локализации и, как следствие, к диэлектрическому ходу проводимости (см. табл. 1).

Проводимость кристаллов **3** имеет сложную активационную температурную зависимость с изменениями значения энергии активации при 200 и 100 К [7]. Низкотемпературное рентгеноструктурное исследование кристаллов **3** при 130 и 30 К (см. табл. 2) позволило провести детальный сравнительный анализ структуры при разных температурах. Было показано, что в анионном слое качественных изменений не происходит: беспорядок, связанный с тем, что несимметричный анион находится в центре инверсии, а молекула растворителя NB занимает две равновероятных позиции около центра симметрии (см. рис. 1, б), сохраняется и при низких температурах. В катион-радикальной части при понижении температуры происходит упорядочение концевых этиленовых групп, причем если при комнатной температуре отношение двух конформаций (заторможенной и затененной) составляло 0,72:0,28, то при $T = 130$ К всего лишь 0,95:0,05, а при $T = 30$ К донорный слой полностью упорядочен. Структура катион-радикального слоя (расположение доноров в проводящем слое, характер распределения межмолекулярных контактов) изменяются незначительно, однако наблюдаемые изменения проводимости в области температур 90—190 К довольно заметны [7]. Можно было предположить, что с понижением температуры изменяется характер зарядового упорядочения, найденный при комнатной температуре. Однако расчет зарядового состояния по эмпирической формуле [17] для катион-радикалов, расположенных соответственно между рядами анионов и нейтральных молекул растворителя, показывает, что заряд доноров сохраняется неизменным вплоть до низких температур и составляет +0,70(5) для молекул в стопке *A* и +0,30(5) для молекул в стопке *B*.

Следует отметить, что кристаллы **3** изоструктурны кристаллам катион-радикальных солей с другими октаэдрическими анионами (ET)₄PtBr₆ [18] и (ET)₄(ReCl₆)·BN [19], которые также содержат проводящие слои типа α' с упорядочением заряда, которое, по всей видимости, является характерной особенностью всех α' -фаз.

Однаковые по своей усредненной структуре кристаллы δ -фаз — **4**, **7** и **8** (см. рис. 1) отличаются разным составом комплексного анионного блока и имеют разные физические свойства (см. табл. 1). Эти кристаллы характеризуются наличием соизмеримой и несоизмеримой структурной модуляции, свидетельством появления которой является наблюдение сателлитных диффузных рефлексов, соответствующих увеличению периода решетки 6,7 Å в 3 раза для кристаллов **4** и **7** и приблизительно в 2,5 раза для **8**. Наиболее вероятно, что структурная модуляция связана с позиционным упорядочением компонентов анионного блока. Следует отметить, что несмотря на подобие проводящих слоев в кристаллах **4**, **7** и **8** эти δ -фазы должны отличаться по электронной структуре. Из-за разной стехиометрии блок (ET)₄ имеет в них разный заряд: +2,67 (в **4**, **7**) и +2 (в **8**), т.е. зоны проводимости отличаются по электронному заполнению, что объясняет наблюдаемые различия в проводящих свойствах кристаллов **8** по сравнению с кристаллами **4** и **7** (см. табл. 1). В кристаллах **4** рост сопротивления начинается при более высокой температуре, чем в кристаллах **7**, что может быть обусловлено включением в анионный слой растворителя других формы и размера.

Отметим специально, что с течением времени в кристаллах **4** происходит структурная трансформация в новую, ранее неизвестную в этом семействе фазу β'' -(ET)₃[OsNOCl₅]. Переход связан с потерей молекул растворителя и происходит не полностью, в результате в кристалле сосуществуют обе фазы, δ и β'' , что затрудняет обработку экспериментальных данных. Особен-

ности трансформации δ — β'' и структурного упорядочения в δ -фазе **4** с учетом сверхструктурных рефлексов будут подробно рассмотрены в отдельной публикации.

Таким образом, на примере катион-радикальных солей на основе ET с мононитрозильными октаэдрическими металлокомплексами в качестве анионов показано, что при изменении компонентов синтеза в кристаллах реализуются разные типы упаковки донорного слоя. Все катион-радикальные соли в этом семействе могут быть представлены как "псевдополиморфные" фазы с обобщенной формулой (ET)₄[MNOX₅]_{2-x}G_x, где M = Os, Ru; X = Cl, Br; G = BN или NB ($x = 0$ для **1**, $x = 0,67$ для **4** и **7**, $x = 1$ для **2**, **3**, **5**, **6** и **8**) и упаковкой слоя типов κ , α' , δ и β (см. табл. 1). Отметим, что тип упаковки полностью не определяет характер проводимости кристаллов, так как межмолекулярные взаимодействия в слое и степень заполнения зоны, от которых зависят параметры электронной структуры, могут существенно различаться в пределах одного и того же типа. Кроме того, неравномерное распределение заряда в проводящем слое зачастую является причиной диэлектризации кристаллов, как можно было видеть на примере α' -фазы.

Работа проводится в рамках Программы Президиума РАН и Госконтракта 02.740.11.0216, в тесном сотрудничестве с лабораторией синтетических металлов, ИПХФ РАН, Черноголовка (Э.Б. Ягубский) и ICMAB, Барселона, Испания (E. Canadell).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ishiguro T., Yamaji K., Saito G. Organic superconductors. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.
2. Singleton J. // Rep. Progr. Phys. – 2000. – **63**. – P. 1111.
3. Jérôme D. // Chem. Rev. – 2004. – **104**. – P. 5565.
4. Williams J.M., Ferraro J.R., Thorn R.J. et al. Organic Superconductors (Including Fullerenes). Synthesis, Structure, Properties, and Theory. – New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1992.
5. Шибаева Р.П. Структурная кристаллография. – М.: Наука, 1992. – С. 41.
6. Шибаева Р.П., Хасанов С.С., Зорина Л.В., Симонов С.В. // Кристаллография. – 2006. – **51**. – С. 1014.
7. Simonov S.V., Shevyakova I.Yu., Zorina L.V. et al. // J. Mater. Chem. – 2005. – **15**. – P. 2476.
8. Shevyakova I.Yu., Zorina L.V., Khasanov S.S. et al. // J. Solid State Chem. – 2002. – **168**. – P. 514.
9. Sheldrick G.M. SADABS. University of Göttingen, Germany, 1996.
10. Sheldrick G.M. SHELX-97. University of Göttingen, Germany, 1997, Release 97-2.
11. Mori T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1998. – **71**. – P. 2509.
12. Mori T., Mori H., Tanaka S. // Ibid. – 1999. – **72**. – P. 179.
13. Mori T. // Ibid. – P. 2011.
14. Galimzyanov A.A., Ignat'ev A.A., Kushch N.D. et al. // Synth. Met. – 1989. – **33**. – P. 81.
15. Коротков В.Е., Молчанов В.Н., Шибаева Р.П. // Кристаллография. – 1992. – **37**. – С. 1437.
16. Doublet M.-L., Canadell E., Shibaeva R.P. // J. Phys. I France. – 1994. – **4**. – P. 1479.
17. Guionneau P., Kepert C.J., Bravic G. et al. // Synth. Met. – 1997. – **86**. – P. 1973.
18. Шибаева Р.П., Розенберг Л.П. // Кристаллография. – 1990. – **35**. – С. 1149.
19. Kepert C.J., Kurmoo M., Day P. // J. Mater. Chem. – 1997. – **7**. – P. 221.