

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

Посвящается памяти Н.В. Белова

СТРУКТУРА НОВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОВОДНИКА
(TSeF)₇[FeNO(CN)₅]₂ С НЕОБЫЧНОЙ УПАКОВКОЙ МОЛЕКУЛ
В ПРОВОДЯЩЕМ СЛОЕ© 2011 г. Л. В. Зорина, С. В. Симонов, С. С. Хасанов, Р. П. Шibaева,
И. Ю. Сусликова*, Л. А. Куш*, Э. Б. Ягубский*

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

E-mail: zorina@issp.ac.ru

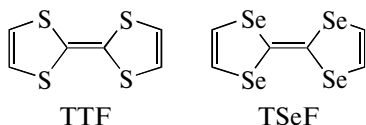
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Поступила в редакцию 28.03.2011 г.

Проведено рентгенодифракционное исследование монокристаллов нового молекулярного проводника (TSeF)₇[FeNO(CN)₅]₂ при комнатной температуре и 130 К. Показано, что структура содержит слои π-электронных доноров TSeF, которые разделены анионными слоями. Проводящий органический слой имеет необычную для молекулярных проводников упаковку из нейтральных мономеров и заряженных гексамеров TSeF, расположенных ортогонально по отношению друг к другу. Еще одной особенностью структуры является полностью упорядоченное состояние аниона нитропруссиды и значительная степень проникновения его функциональной NO-группы в донорный слой.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство известных к настоящему моменту низкоразмерных молекулярных проводников синтезированы на основе производных органической донорной молекулы тетраэтиафульвалена (ТТФ) [1–3]. Эта молекула состоит из двух пятичленных сероуглеродных гетероциклов, связанных двойной ковалентной связью С=C [4]:



Плоская конформация молекулы ТТФ идеальна для образования в кристалле протяженных молекулярных стопок с сильным взаимодействием π-орбиталей соседних доноров. В органическом кристалле ТТФ · TCNQ (TCNQ – тетрацианохинодиметан), содержащем стопки ТТФ, впервые открыта одномерная металлическая проводимость ($\sigma \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $T = 55 \text{ К}$) [5, 6]. Молекула ТТФ оказалась незаменимой и при решении задачи ухода от одномерности свойств, и преодолении огромной анизотропии кристаллов ион-радикальных солей благодаря неограниченным возможностям ее модифицирования методами синтетической химии. Путем присоединения к ТТФ-остову специальных функциональных групп удалось обеспечить дополнительное взаимодействие между стопками и добиться перехода от квазиодномерной к квазидвумерной проводимости

и сверхпроводимости в слоистых кристаллах. Новые электронно-донорные молекулы на основе тетраэтиафульваленового ядра представляют и практический интерес как ключевые компоненты при получении молекулярных сенсоров, полевых транзисторов и пр. [7].

В последнее десятилетие к производным ТТФ проявляется повышенный интерес как к строительным блокам для создания полифункциональных молекулярных материалов, в которых проводимость комбинируется с такими полезными свойствами, как магнитные, оптические, люминесцентные и др. [3]. Настоящая работа посвящена структурному исследованию монокристаллов (TSeF)₇[FeNO(CN)₅]₂. В качестве доноров для их синтеза использована молекула тетраселенафульвалена (TSeF), которая отличается от ТТФ присутствием атомов селена вместо серы, и анион нитропруссиды [FeNO(CN)₅]²⁻ (NP). NO-группа аниона является фоточувствительной и меняет конформацию при облучении светом синей области спектра (350–580 нм), в связи с чем два метастабильных возбужденных состояния аниона имеют необычайно долгое время жизни при низких температурах [8, 9]. Ранее была выполнена серия работ по исследованию структуры низкоразмерных органических проводников на основе катион-радикальных солей других π-электронных доноров с анионом нитропруссиды [10], и определенные свидетельства о наличии фотохромных

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структуры (TSeF)₇[NP]₂ при комнатной температуре и 130 К

Химическая формула	C ₅₂ H ₂₈ Fe ₂ N ₁₂ O ₂ Se ₂₈	C ₅₂ H ₂₈ Fe ₂ N ₁₂ O ₂ Se ₂₈
<i>M</i>	3175.44	3175.44
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 2	моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 2
<i>a</i> , Å	10.1529(4)	10.0580(4)
<i>b</i> , Å	12.4781(6)	12.3259(4)
<i>c</i> , Å	30.665(1)	30.500(2)
α, град	90	90
β, град	90.687(3)	90.868(4)
γ, град	90	90
<i>V</i> , Å ³	3884.7(3)	3780.8(3)
<i>D_x</i> , г/см ³	2.715	2.789
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0.71073	MoK _α , 0.71073
μ, см ⁻¹	135.39	139.11
<i>T</i> , К	295(2)	130(2)
Размер образца, мм	0.36 × 0.20 × 0.16	0.21 × 0.13 × 0.13
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini R	Oxford Diffraction Gemini R
Тип сканирования	ω	ω
Учет поглощения; <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	<i>multi-scan</i> , 0.57935, 1	<i>analytical</i> , 0.135, 0.302
θ _{max} , град	28.6	30.5
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 < <i>h</i> < 13 -15 < <i>k</i> < 15 -41 < <i>l</i> < 39	-13 < <i>h</i> < 14 -17 < <i>k</i> < 17 -37 < <i>l</i> < 43
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} / <i>c I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	28318/8822, 0.046/5723	63035/11493, 0.057/9560
Метод уточнения	МНК	МНК
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0383P)^2 + 25.8878P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0383P)^2 + 13.5202P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров	433	433
Учет экстинкции, коэффициент	0	0
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N</i> ₁	0.0436/0.0915	0.0370/0.0858
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 по <i>N</i> ₂	0.0903/0.1149	0.0498/0.0905
<i>S</i>	1.035	1.028
Δρ _{min} /Δρ _{max}	-1.839/1.316	-1.656/1.353
Программы	CrysalisPro, SHELX97	CrysalisPro, SHELX97
CCDC №	838024	838023

эффектов были получены методом ЭПР в монокристаллах органического металла β''-(BEDT-TTF)₄K[NP]₂, где BEDT-TTF – бис(этиленди-тио)тетрагидрофульвален [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое окисление TSeF в присутствии нитропрусида калия K₂[FeNO(CN)₅] · 2H₂O и 18-краун-6 с использованием нитробензола в качестве растворителя привело к образова-

нию монокристаллов катион-радикальной соли (TSeF)₇[NP]₂. Рентгеноструктурные эксперименты проведены при комнатной температуре и 130 К на монокристалльном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini-R (MoK_α-излучение, ω-сканирование, графитовый монохроматор). Массив экспериментальных интенсивностей откорректирован с учетом эффекта поглощения эмпирическим методом по программе Scale3AbsPack при комнатной температуре и аналитическим методом при 130 К с использованием пакета программ

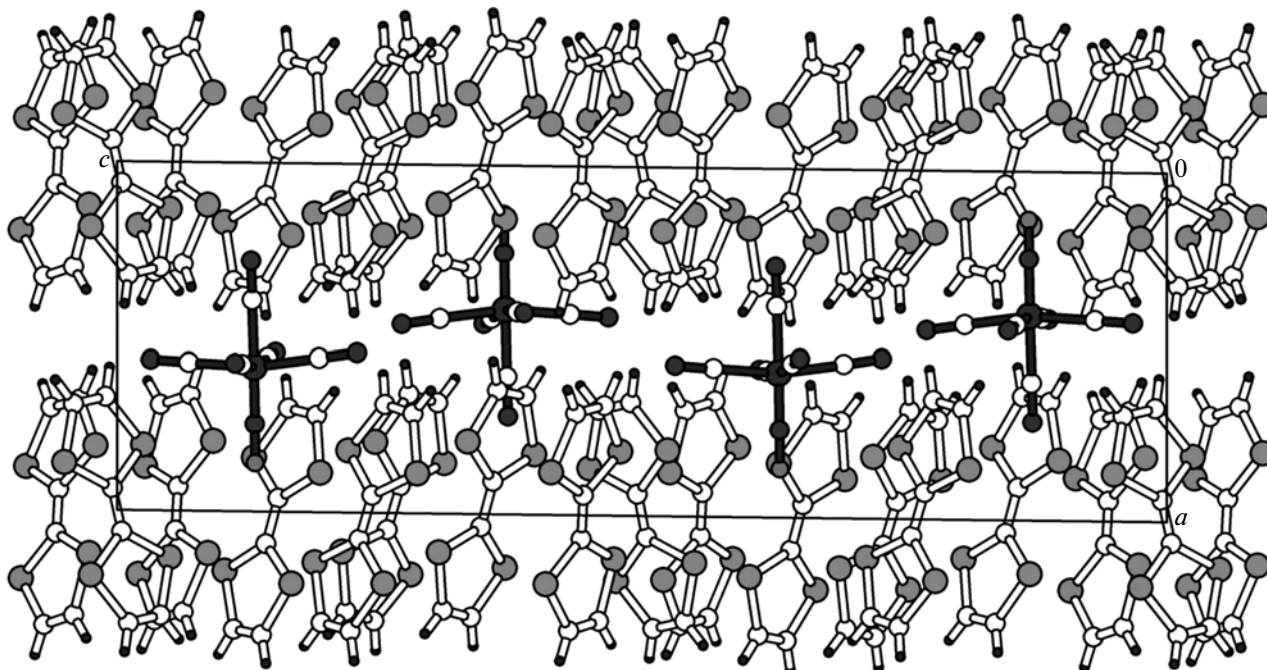


Рис. 1. Проекция структуры $(\text{TSeF})_7[\text{NP}]_2$ вдоль оси b . NO- и CN-группы анионов глубоко проникают в соседние слои TSeF.

CrystAlisPro [12]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК с использованием программ SHELX97 [13]. Все неводородные атомы уточнялись в анизотропном приближении. Атомы водорода были заданы геометрически без уточнения, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Основные кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структуры приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы $(\text{TSeF})_7[\text{NP}]_2$ имеют слоистую структуру, проекция которой вдоль оси b показана на рис. 1. Слои доноров TSeF, параллельные плоскости bc , чередуются вдоль оси a со слоями анионов. Особенностью структуры является высокая степень взаимопроникновения слоев: NO-группа и противоположный ей CN-лиганд октаэдрического аниона входят в соседние донорные слои на значительную глубину. Сравнение структурных данных, полученных при комнатной и низкой (130 К) температурах, показывает отсутствие существенных изменений в структуре при понижении температуры. Далее обсуждаются только низкотемпературные данные, так как они отличаются более высокой точностью определения длин связей.

Донорный слой (рис. 2) имеет сложную упаковку. Он сформирован из четырех кристаллографически независимых молекул TSeF $A-D$. Молекула D расположена в центре инверсии, в то вре-

мя как остальные занимают общее положение. Молекулы A , B и C формируют centrosymmetричные гексамеры $CBAABC$. Между гексамерами располагаются одиночные молекулы D . Соседние гексамеры ортогональны друг относительно друга и ближайшим мономерам. Четыре аниона из прилегающих сверху и снизу анионных слоев проникают в две свободные от доноров полости вокруг молекулы D .

Гексамеры имеют нерегулярное строение с точки зрения перекрытия соседних молекул и расстояния между ними: укороченные контакты $\text{Se}\cdots\text{Se}$ образуются между молекулами внутри тримеров ABC , а между тримерами (взаимодействие AA) они почти равны сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3.9 Å. Согласно распределению длин центральных связей $\text{C}=\text{C}$ в TSeF, которые имеют тенденцию к удлинению при увеличении заряда на молекуле, две молекулы из четырех: C и D , близки к нейтральному состоянию ($\text{C}=\text{C}$ 1.341(5) и 1.332(9) Å), а заряд A и B ближе к +1 ($\text{C}=\text{C}$ 1.374(6) и 1.383(6) Å). Контакты $\text{Se}\cdots\text{Se}$ между заряженными катион-радикалами TSeF^+ в паре AB (3.550–3.597(1) Å) несколько короче, чем между TSeF^+ и TSeF^0 в паре BC (3.607–3.692(1) Å). Такая же тенденция прослеживается и для межплоскостных расстояний в гексамере: межплоскостное расстояние AB (3.46 Å) несколько меньше, чем BC (3.53 Å), и намного меньше AA (3.68 Å). Укороченные контакты $\text{Se}\cdots\text{Se}$ образуются не только внутри гексамера, но и между гексамерами

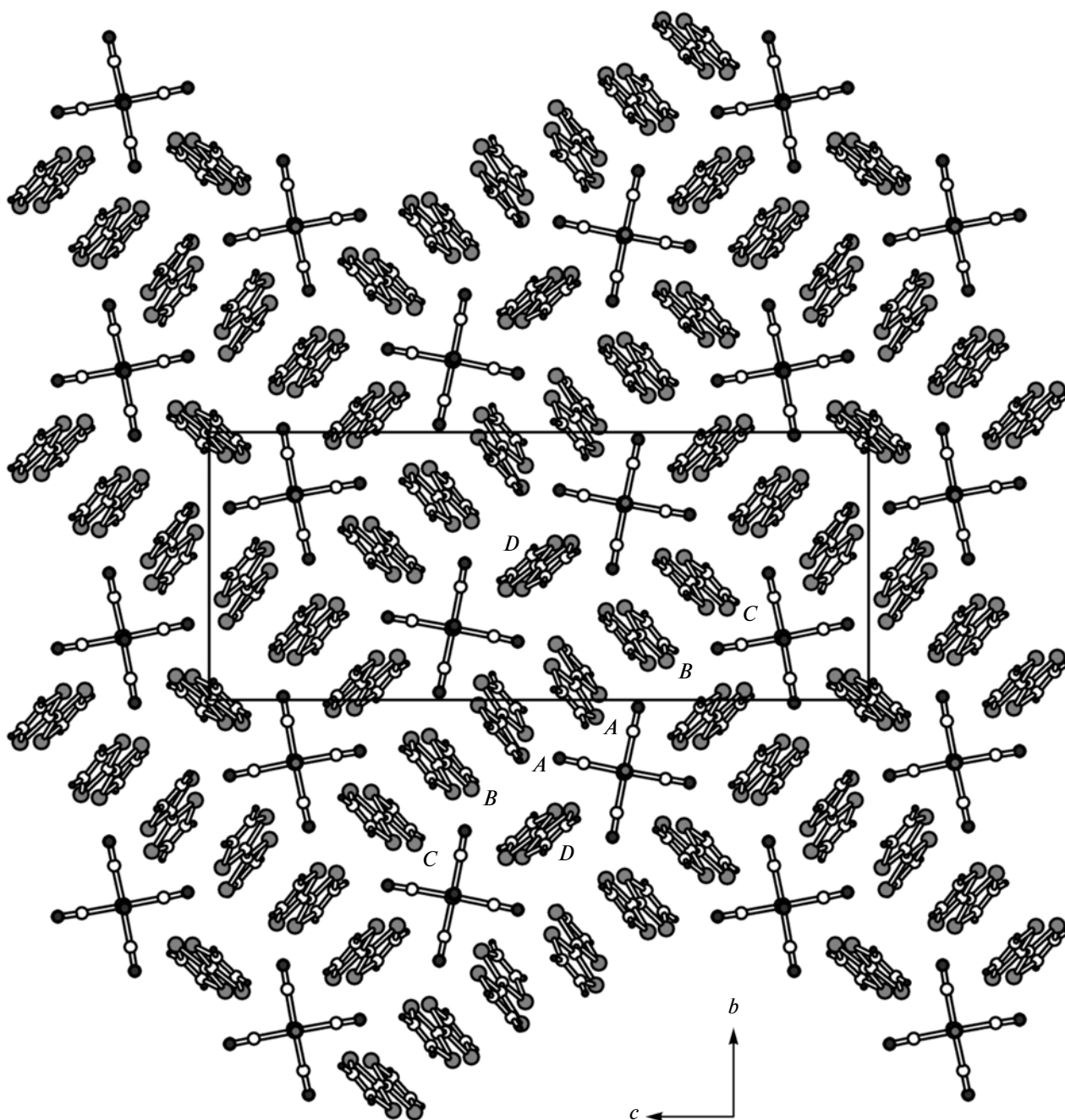


Рис. 2. Вид структуры $(\text{TSeF})_7[\text{NP}]_2$ вдоль оси a , иллюстрирующий необычную упаковку проводящего слоя TSeF.

и мономерами ($A \cdots D$ 3.470 и 3.763 Å, $B \cdots D$ 3.598 Å) и между соседними гексамерами ($C \cdots B$ 3.704 Å).

Структура $(\text{TSeF})_7[\text{NP}]_2$ в целом очень близка к известной структуре $(\text{TTF})_7[\text{NP}]_2$ (293 К: $a = 10.536$, $b = 13.038$, $c = 26.405$ Å, $\beta = 93.62^\circ$, $V = 3620$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$) [14, 15]. Существенное отличие заключается в более высокой степени димеризации доноров в гексамере ТТФ. В $(\text{TTF})_7[\text{NP}]_2$ межплоскостное расстояние AB (3.39 Å) значительно меньше, чем BC (3.53 Å) и AA

(3.58 Å), и контакты $S \cdots S$ в паре AB (3.39–3.47 Å) намного короче, чем в паре BC (3.66–3.67 Å). Поэтому гексамер ТТФ можно представить как состоящий из димеров AB , которые мало взаимодействуют друг с другом и с молекулами C , в то время как гексамер TSeF состоит скорее из слабо связанных тримеров ABC .

Анион занимает в структуре общее положение и полностью упорядочен, что дает возможность проанализировать в деталях его молекулярную

геометрию. За счет электростатического взаимодействия экваториальные CN-группы отклоняются от NO-лиганда и выход атома Fe из плоскости четырех атомов C составляет 0.1795(5) Å. Длины связей Fe–N1 и Fe–C2 равны 1.660(3) и 1.945(4) Å соответственно; угол N1–Fe–C2 178.6(2)°. По геометрическим параметрам анион NP близок к его основному (невозбужденному) состоянию в кристаллах $\text{Na}_2[\text{NP}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9]. Таким образом, не наблюдается влияния на анион присутствия проводящей катион-радикальной системы в кристалле $(\text{TSeF})_7[\text{NP}]_2$ в отличие, например, от кристаллов семейства β'' -(BEDT-TTF) $_4M[\text{NP}]_2$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$), где изменения в геометрии аниона в присутствии слоев BEDT-TTF с металлическими свойствами были заметными [16, 10]. Возможной причиной является, во-первых, полупроводниковый характер температурной зависимости проводимости кристаллов $(\text{TSeF})_7[\text{NP}]_2$, во-вторых, особое взаимное расположение катион-радикальных и анионных слоев, при котором у атома кислорода отсутствуют короткие контакты с соседними TSeF: даже несмотря на большую глубину проникновения фотоактивной NO-группы в донорный слой, расстояния $\text{O} \cdots \text{Se}$ превышают 3.71 Å. В то же время CN-лиганд в *транс*-позиции к нитрозогруппе достаточно плотно окружен донорами: четыре коротких контакта $\text{N} \cdots \text{Se}$ составляют 3.210–3.426(4) Å. Экваториальные CN-группы связаны с катион-радикалами посредством контактов $\text{N} \cdots \text{Se}$ (3.113–3.424(4) Å) и водородных связей $\text{C} - \text{H} \cdots \text{N}$, самые короткие расстояния $\text{H} \cdots \text{N}$ равны 2.53 Å.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-02-00241), а также Программы Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams J.M., Ferraro J.R., Thorn R.J. Organic Superconductors (Including Fullerenes). Synthesis, Structure, Properties, and Theory. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992. 400 p.
2. Ishiguro T., Yamaji K., Saito G. Organic superconductors. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. 522 p.
3. Batail P. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4887.
4. Wudl F., Smith G.M., Hufnagel E.J. // J. Chem. Soc. D. 1970. P. 1453.
5. Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V.J., Perlstein J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 948.
6. Coleman L.B., Cohen M.J., Sandman D.J. et al. // Solid State Commun. 1973. V. 12. P. 1125.
7. Yamada J., Sugimoto T. TTF chemistry: Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene. Kodansha; Tokyo; Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2004.
8. Zöllner H., Woike T., Krasser W., Haussühl S. // Z. Kristallogr. 1989. V. 188. S. 139.
9. Carducci M.D., Pressprich M.R., Coppens P. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 2669.
10. Шубаева П.П., Хасанов С.С., Зорина Л.В., Симонов С.В. // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 1014.
11. Капельницкий С.В., Ягубский Э.Б., Куц Л.А., Шевякова И.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 199.
12. CrysAlisPro. Agilent Technologies, Version 1.171.34.46. 2010.
13. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
14. Clemente-León M., Coronado E., Gálan-Mascarós J.R. et al. // Synth. Met. 1999. V. 103. P. 2279.
15. Clemente-León M., Coronado E., Gálan-Mascarós J.R. et al. // Inorg Chem. 2000. V. 39. P. 5394.
16. Хасанов С.С., Зорина Л.В., Шубаева П.П. // Координац. химия. 2001. Т. 27. С. 283.