

плавится с образованием смектической жидкокристаллической фазы.

SUMMARY. A novel liquid crystal complex  $[Fe^{II}L](PF_6)_2$  based on a symmetric tripodand with C20-alkyl substituents, a derivative of tris(2-aminoethyl)amine was investigated magnetochemically, by  $^{57}Fe$  Mossbauer spectroscopy, and powder X-ray diffraction. It was found, that the complex exhibits an incomplete spin transition below 100 K, and upon heating melts with the formation of a smectic liquid crystalline phase.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Top. Curr. Chem.* / Ed. by P. Gutlich, G. Goodwin. -Berlin: Springer, 2004. -Vol. 233–235.
2. *Gaspar A.B., Ksenofontov V., Seregyuk M., Gutlich P.* // *Coord. Chem. Rev.* -2005. -**249**, № 23. -P. 2661–2676.
3. *Real J.A., Gaspar A.B., Munoz M.C.* // *Dalton Trans.* -2005. -№ 12. -P. 2062–2079.
4. *Real J.A., Gaspar A.B., Niel V., Munoz M.C.* // *Coord. Chem. Rev.* -2003. -**236**, № 1–2. -P. 121–141.
5. *Gutlich P., Hauser A., Spiering H.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* -1994. -**33**, № 20. -P. 2024–2054.
6. *Gutlich P., Ksenofontov V., Gaspar A.B.* // *Coord. Chem. Rev.* -2005. -**249**, № 17–18. -P. 1811–1829.
7. *Galet A., Gaspar A.B., Munoz M.C. et al.* // *Adv. Mater.* -2005. -**17**, № 24. -P. 2949–2953.
8. *Kahn O., Martinez J.* // *Science.* -1998. -**279**. -P. 44–48.
9. *Kahn O., Krober C., Jay C.* // *Adv. Mater.* -1992. -**4**, № 11. -P. 718–728.
10. *Decurtins S., Gutlich P., Kohler C.P. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* -1984. -**105**, № 1. -P. 1–4.
11. *Trzop E., Cointe M.B.L., Cailleau H. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* -2007. -**40**. -P. 158–164.
12. *Letard J.F.* // *J. Mater. Chem.* -2006. -**16**, № 26. -P. 2550–2559.
13. *Bonhommeau S., Molnar G., Galet A. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* -2005. -**44**, № 26. -P. 4069–4073.
14. *Agusti G., Ohtani R., Yoneda K. et al.* // *Ibid.* -2009. -**48**, № 47. -P. 8944–8947.
15. *Ohba M., Yoneda K., Agusi G. et al.* // *Ibid.* -2009. -**48**, № 26. -P. 4767–4771.
16. *Southon P.D., Liu L., Fellows E.A. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2009. -**130**, № 31. -P. 10998–11009.
17. *Gaspar A.B., Seregyuk M., Gutlich P.* // *Coord. Chem. Rev.* -2009. -**253**, № 19–20. -P. 2399–2413.
18. *Seregyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -2008. -**130**, № 4. -P. 1431–1439.
19. *Seregyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* -2008. -**18**. -P. 2089–2101.
20. *Seregyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Chem. Mater.* -2006. -**18**, № 10. -P. 2513–2519.
21. *Seregyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Hyperfine Interact.* -2006. -**166**, № 1–4. -P. 385–390.
22. *Seregyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Inorg. Chem.* -2008. -**47**, № 11. -P. 10232–10245.
23. *Seregyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al.* // *Ibid.* -2010. -**49**, № 21. -P. 10022–10031.
24. *Snyder R.G.* // *J. Mol. Spectrosc.* -1961. -**7**, № 1–6. -P. 116–144.
25. *Park S.-H., Lee C.E.* // *Chem. Mater.* -2006. -**18**, № 4. -P. 981–987.
26. *MacPhail R.A., Strauss H.L., Snyder R.G., Elliger C.A.* // *J. Phys. Chem.* -1984. -**88**, № 3. -P. 334–341.
27. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* Pt B. -New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
28. *Marques E.F., Burrows H.D., da Miguel Graca M.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* -1998. -**94**, № 12. -P. 1729–1736.
29. *Binnemans K.* // *Chem. Rev.* -2005. -**105**, № 11. -P. 4148–4204.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
Інститут молекулярної науки університету Валенсії, Іспанія  
Університет ім. Йоханеса Гутенберга, Майнц, ФРН

Надійшла 09.09.2011

УДК 544.6542

**А.В.Кравченко, В.А.Стародуб, В.В.Медведев, А.В.Хоткевич, О.Н.Кажева**

#### **ПРОВОДЯЩИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ ФУЛЬВАЛЕНОВ С ГЕКСАВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОМ**

Изучены ИК-спектры катион-радикальных солей (КРС) бис(этилендитиоло)тетрагидрофульвалена (ЕТ), тетрагидрофульвалена (ТТФ) и тетраметилтетрагидрофульвалена (ТМТТФ) состава  $(ET)_2W_6O_{19}$ ,  $(TTF)_2W_6O_{19}$  и  $(TMTTF)_2W_6O_{19}$ . На монокристаллах КРС измерена проводимость в широком температурном интервале. Соединения являются полупроводниками. Обсуждаются модели их проводимости и связь со структурой.

© А.В.Кравченко, В.А.Стародуб, В.В.Медведев, А.В.Хоткевич, О.Н.Кажева, 2012

**ВВЕДЕНИЕ.** После открытия высокопроводящих ион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда исследования новых низкоразмерных материалов привели к возникновению новой области химии твердого тела — химии синтетических металлов, сверхпроводников и полупроводников.

Перспективными донорами для синтеза КРС являются ТТФ и его производные. Они образуют различные типы слоистых структур, содержащих стопки катион-радикалов и анионные слои. Характер анионов в значительной степени определяет структуру и свойства КРС. Анионы полиметаллатов позволяют в широких пределах изменять эти параметры [1—4]. В этих анионах в результате переноса заряда степень окисления металла может снижаться, что приводит к смешанной валентности и возникновению проводимости в анионной подсистеме. Анионы полиоксометаллатов объединяют в себе как необычные теоретические, так и прикладные аспекты [3, 4]. При этом комплекс физических и спектральных характеристик КРС в значительной степени определяется атомом металла в анионе.

Особый интерес представляют КРС фульваленов с полиоксомолибдат- и полиоксовольфрамат-анионами, которые рассматриваются как новые перспективные функциональные материалы [3, 4]. Это обусловило выбор соответствующего аниона.

Цель работы — изучение проводящих и спектральных характеристик полученных ранее монокристаллов КРС  $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  (I),  $(\text{TTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  (II) и  $(\text{TMTTF})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  (III).

Электросинтез КРС I—III и установление их структур описано нами в работе [5].

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Измерения электропроводности монокристаллов проведены по четырехконтактной схеме на переменном токе в температурном интервале 300—100 К. Контакты из золотой проволоки приклеивались к кристаллу серебряной пастой. При комнатной температуре удельная электропроводность составляет: для соединения I —  $\sigma_{RT} = 0.76$ , для II —  $\sigma_{RT} = 0.28$ , для III —  $\sigma_{RT} = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Все исследованные соединения имеют полупроводниковый характер проводимости. Температурная зависимость сопротивления КРС I—III показана на рис. 1.

Температурная зависимость электрического

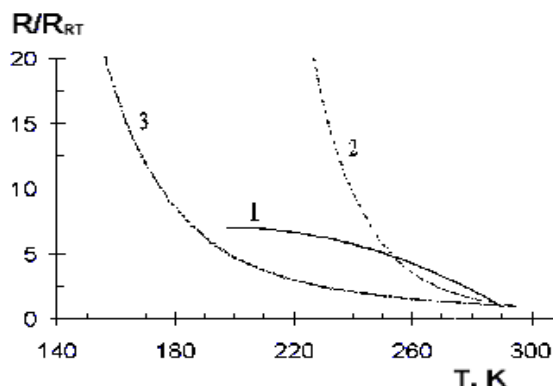


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления КРС I—III (1—3 соответственно).

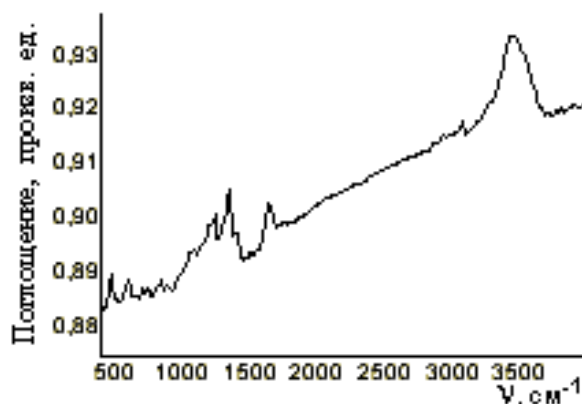


Рис. 2. ИК-спектр поглощения КРС I.

сопротивления КРС I с хорошим приближением адекватно не описывается в рамках обычных моделей. Температурная зависимость электрического сопротивления КРС II описывается моделью термически активированных прыжков переносной длины:

$$\ln(R/R_{RT}) = -22.9414 - \frac{390.85}{\sqrt{T}}$$

и свидетельствует о квазиодномерном характере проводимости полупроводника.

Температурная зависимость электрического сопротивления КРС III (рис. 1) описывается простой двухуровневой моделью:

$$\ln(R/R_{RT}) = -9.9691 + 2928/T.$$

Отсюда получаем ширину запрещенной зоны 0.5 эВ.

ИК-спектры поглощения КРС I—III на таблетках с KBr измерены в интервале волновых чисел 400—4000  $\text{см}^{-1}$ .

В ИК-спектре КРС I (рис. 2) наблюдаются уширенные за счет электрон-фононного взаимодействия линии колебательной структуры в области 900—1400 см<sup>-1</sup> и непрерывное поглощение, обусловленное возбуждением электронов проводимости, начиная с 900 см<sup>-1</sup>.

Это позволяет оценить для соединения ширину запрещенной зоны ≈ 0.11 эВ. Ее значение для КРС III, оцененное по началу непрерывного поглощения в ИК-спектре, несколько меньше значения, полученного из резистивных измерений, что может быть связано с влиянием материала контакта на измеряемую величину.

Несмотря на то, что полупроводниковые КРС I—III являются изоструктурными [5], их электрофизические свойства и модели проводимости существенно различны. При одинаковом типе слоистой упаковки кристаллов КРС фульваленов с гексавольфрамат-анионом проводимость немонотонно зависит от размеров катион-радикала и определяется также потенциалом ионизации и поляризуемостью донора [6].

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено ІЧ-спектри катіон-радикальних солей (КРС) біс(етилентіоліоло)тетратіофульвалену (ЕТ), тетратіофульвалену (ТТФ) і тетраметилтетратіофульвалену (ТМТТФ) складу (ЕТ)<sub>2</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>, (ТТФ)<sub>2</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>

та (ТМТТФ)<sub>2</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>. На монокристалах КРС виміряна провідність у широкому температурному інтервалі. Сполуки є напівпровідниками. Обговорюються моделі їх провідності та зв'язок зі структурою.

**SUMMARY.** IR-spectra of radical-cation salts (RKS) bis (ethylenedithiolo) tetrathiafulvalene (ET), tetrathiafulvalene (TTF) and tetramethyltetrathiafulvalene (TMTTF) of composition (ET)<sub>2</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>, (TTF)<sub>2</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub> and (TMTTF)<sub>2</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>. Conductivity on RKS single crystals was measured in high temperature interval. The compounds are semiconductors. It's models of and conductivity and connection with structure are discussed.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Coronado E., Clemente-Leon M., Galan-Mascaros J.R. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -2000. -P. 3955—3961.
2. Lapinski A., Starodub V., Golub M. et al. // Synthetic Metals. -2003. -**138**, № 3. -P. 483—489.
3. Coronado E., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garsia C.J. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**. -P. 1776—1796.
4. Long D.-L., Cronin L. // Chem. Eur. J. -2006. -№ 12. -P. 3698—3706.
5. Кажева О.Н., Александров Г.Г., Дьяченко О.А. и др. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. Химия. -2010. -Вып. 19(42). -С. 144—149.
6. Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Kravchenko A.V. et al. // Inorg. Chem. -2011. -**50**. -P. 444—450.

Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

Поступила 05.07.2011

УДК 544.183.25

**Н.Н.Камнева, А.П.Бойченко, В.В.Иванов, В.В.Марков, Л.П.Логинова**

### **КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЛЕНДРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ И УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ БРИДЖ 35**

Получены константы диссоциации 4-амино-1-гидроксипутилендифосфоновой (алендроновой) кислоты, а также константы устойчивости комплексов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> с алендронатом в воде, мицеллярном растворе Бридж 35 и смешанном растворителе вода—этанол. Полуэмпирическими квантово-химическими методами доказана большая устойчивость цвиттер-ионной формы алендроновой кислоты, а также установлены места координации Ca<sup>2+</sup>. В мицеллярной среде сила алендроновой кислоты по всем исследованным ступеням диссоциации увеличивается, а в смешанном растворителе наблюдается рост рK<sub>а3</sub> по сравнению с водным раствором. В среде вода—этанол возрастает устойчивость комплексов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> с алендронатом. Выявленное влияние растворителей на протолитические и комплексообразующие свойства указывает на отсутствие простой аналогии между водно-органическими средами и ультрамикрорегетерогенными мицеллярными растворами неионногенных поверхностно-активных веществ.

© Н.Н.Камнева, А.П.Бойченко, В.В.Иванов, В.В.Марков, Л.П.Логинова, 2012