

四硫富瓦烯(TTF)衍生物的配位组装

卞国庆 戴洁* 杨巍 王昕 严泽民

(苏州大学化学化工系, 苏州 215006)

四硫富瓦烯(tetrathiafulvalene, TTF)衍生物和二硫纶(dithiolene)化合物等有机富硫分子作为有机光电磁的功能化合物,一直受到了人们的重视。近年来一类融合了TTF和二硫纶结构的扩展TTF衍生物引起人们很大的兴趣。这类八硫共轭体系具有较好的电子授受特性,展示出潜在的应用价值。有目的地利用它们与金属离子间较强的配位能力对这些化合物进行晶体或分子设计已成为配位化学在富硫有机配合物研究中的一个热点。本文重点介绍这方面研究的最新进展。主要包括以卤化亚铜基本骨架为基础的四烷基硫取代四硫富瓦烯($[(RS)_2TTF(SR)_2]$)的配位组装;二烷基硫取代的TTF融合二硫纶离子($[(RS)_2TTF(S)_2]^{2-}$)和TTF融合双二硫纶离子($[(S)_2TTF(S)_2]^{4-}$)金属配位衍生物的分子设计和空间构筑。通过配位修饰或组装,这类TTF金属衍生物显示了多变的结构,有的已发现具有较好的物理性质。

关键词: 四硫富瓦烯 二硫纶化合物 配位组装
分类号: O614

二十多年来,有机富硫分子作为有机光电磁的功能化合物,一直引起人们很大的兴趣,如二硫纶(dithiolene)化合物 dmit(4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione)^[1]和四硫富瓦烯(tetrathiafulvalene, TTF)衍生物^[2]。这是因为:第一,这些化合物大多为很好的平面共轭体系;第二,其中的硫原子具有扩展的轨道,能通过S...S相互作用,在分子间形成有效的轨道重叠;第三,这些共轭体系当和合适的电子授受体偶合时能被部分氧化还原或发生电荷分离。这些特点赋予了分子功能材料良好的性质。人们还发现除了分子自身结构以外,分子在晶格中的堆积方式也往往是决定分子材料性质的关键。因此在对分子主体进行结构修饰以外,变换对阴离子或对阳离子的结构,来寻找理想堆积的分子晶体成为研究的重点。至今已有大量的有机富硫分子电荷转移功能化合物的晶体结构和性质被测定和报道^[3]。

另外,自从功能分子的配位化学组装和自组装思想被认识以来,配位化学的研究对象从分子水平扩展到分子以上层次,并与功能材料结合形成一个全新的具有很好应用前景的科学分支。有目的地利用金属离子的配位进行晶体工程或分子设计已成为配位化学研究的热点。已有一些体系成功地应用于非线性光学材料、磁性材料、导电及超导材料等诸多方面的研究^[4]。但是通过金属离子与TTF衍生物的直接配位来构筑功能化合物或其前驱体化合物的例子并不多见。最早引起人们注意,并明确得到晶体结构的化合物是由BEDT-TTF(biethylenedithio-tetrathiafulvalene)和 $[CuBr_4]^{2-}$ 通过氧化还原反应而制得的(BEDT-TTF) Cu_2Br_3 (图1)^[5a]。与大多

收稿日期:2001-02-19。收修改稿日期:2001-04-19。

国家自然科学基金资助项目(No. 20071024),江苏省教委自然科学基金资助项目(No. 00KJB150001)。

*通讯联系人。E-mail: daijie@suda.edu.cn

第一作者:卞国庆,男,32岁,硕士,工程师,研究方向:功能配位化学。

数 BEDT-TTF 的电荷转移化合物不同,此配合物奇特的结构是有机分子中的 S 原子与四面体 Cu(I) 中心直接配位,形成以 $(-\text{Cu}-\text{Br}-)$ 一维链状结构为基础的带状聚合物。虽然在这个化合物中 BEDT-TTF 之间的相互作用并没有因与 Cu-Br 连接结构的直接键合而得到加强,但是它告诉我们通过 S 原子与金属离子的配位这类扩展 TTF 衍生物的组装是可行的。近年来,与此类似配体的配位超分子组装结果,显示了分子间的 $\text{S}\cdots\text{S}$ 相互作用明显得到加强^[5b~d]。

由于 BEDT-TTF 直接与金属离子配位的能力较弱,近年来一类融合了 TTF 和 dmit 结构的扩展 TTF 二硫纶衍生物引起了人们的重视(图 2)。与 TTF 比较,这类八硫共轭体系增加了参与共轭的硫原子的个数,具有较好的电子授受特性。其次,它们与金属离子有较强的配位功能,适合进行金属配位衍生物的分子设计和空间构筑。本文重点介绍这方面研究的最新进展。

1 四烷基硫取代四硫富瓦烯的配位组装

四烷基硫取代四硫富瓦烯 R_4T (见图 2)含有一个 TTF 中心 π 体系,它有电子给体的性质,容易被氧化成稳定的阳离子,因此与有机电子受体如 TCNQ(tetracyano-quinodimethane) 以及一些无机氧化剂反应形成部分或全部氧化的含有 $\text{R}_4\text{T}^{\rho+}$ 的化合物,这里的 ρ 范围从 0.6 变化至 2.0^[6]。在大多数这样的电荷转移化合物中,电子给体和电子受体彼此分离地堆积着。而 R_4T 还含有硫代烷基基团,这些基团可以通过硫原子与金属原子配位。这就使得 R_4T 系列可以链接金属原子而形成配位聚合物结构。

利用卤化亚铜框架的多样性进行一维和多维配位聚合物的构建是一种非常有效的方法。这些聚合配合物的合成方法通常由 Cu(I) 的卤化物与 R_4T 在非水溶剂中直接反应而得。Munakata 等合成并解析了六种 $[(\text{CuX})_2(\text{R}_4\text{T})]$ 配合物的结构。在化合物中 Cu(I) 离子与两个卤素离子、 R_4T 配体的两个烷基硫原子形成四面体配位中心,通过卤素离子和 R_4T 配体两端烷基硫的架桥形成配位聚合物。最终的聚合物常常因卤素的不同而呈现不同的卤化铜框架,即菱形、螺旋形和曲折链形。以 Me_4T 为例(Me_4T 表示 R_4T 中的烷基 $\text{R} = \text{Me}$), Me_4T 也称作 TMT-TTF [tetrakis(methylthio) tetrathiafulvalene], 三种卤素化合物为 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\mu\text{-Me}_4\text{T})]_\infty$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[7a]。氯架桥化合物中 Cu(I) 与两个 Cl 原子、两个硫原子配位。 Me_4T 分子位于曲折链状 $[\text{CuCl}]_\infty$ 之间组成 2D(2 dimensional) 结构层(图 3), 2D 层之间通过 $\text{S}\cdots\text{S}$ 的接触作用进一步形成 3D 网络结构。溴架桥化合物也是 2D 结构,最值得注意的是 Me_4T 分子连接在奇特的螺旋形 CuBr 框架之间。并且相邻的螺旋线向相反的方向各自旋转。在堆积层上相邻的 Me_4T 分子间的二面角基本上为零,分子间的 $\text{S}(1)\cdots\text{S}(2)$ 间的距离为 3.68 Å。在碘架桥化合物中 Me_4T 的甲基硫醚基团和斜方形 Cu_2I_2 中的 Cu 原子配位形成链状结构。 Cu_2I_2 平面垂直于 Me_4T 平面,而且在链与链之间岔开排列。

在 Et_4T (表示 R_4T 中的烷基 $\text{R} = \text{Et}$, 又记为 $\text{TTC}_2\text{-TTF}$) 的配合物 $[(\text{CuX})_2(\text{Et}_4\text{T})]$ 中,得到了

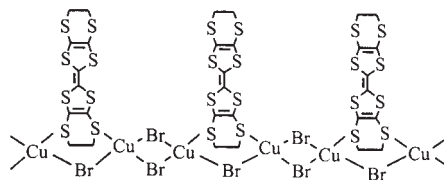


图 1 $(\text{BEDT-TTF})\text{Cu}_2\text{Br}_3$ 的结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of $(\text{BEDT-TTF})\text{Cu}_2\text{Br}_3$

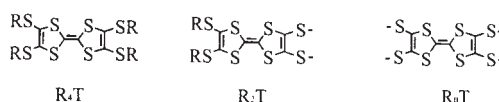


图 2 具有八硫共轭结构的配位构件

Fig. 2 Schematic structures of ligands having conjugated system with eight sulfur atoms

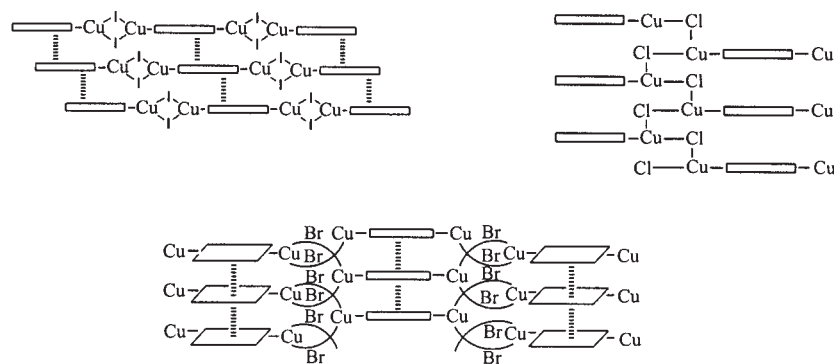


图3 由卤化亚铜框架组装的配位聚合物

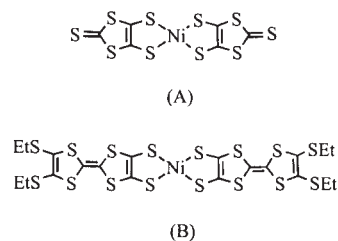
Fig. 3 Structures of coordination polymer with cuprous halide

和 $[(\text{CuX})_2(\text{Me}_4\text{T})]$ 相似的结果^[7b, 7c], 但是 $[\text{CuCl}]_\infty$ 为螺旋形框架, 而 $[\text{CuBr}]_\infty$ 和 $[\text{CuI}]_\infty$ 都为斜方形框架。在卤化亚铜配合物 $[(\text{CuX})_2(\text{R}_4\text{T})]$ 中决定 CuX 单元结构的主要因素可能与卤素离子半径和空间堆积紧密程度有关 (R 基团的大小)。以这些聚合物为前驱体进行部分氧化并压片后的电导率大约在 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右。当 Me_4T 的一端的 $-\text{SMe}$ 被两个 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 基取代后 (又记为 CM-TTF), 也是一种重要的 TTF 衍生物, 它是 R_2T (结构见图 2) 的一种前驱体。利用 $-\text{SMe}$ 和 $-\text{CN}$ 基团的配位, 一些 $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 聚合物, $[\text{Cu}(\text{CM-TTF})][\text{ClO}_4] \cdot \text{thf}$ 和 $[\text{Ag}(\text{CMTTF})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$, 被合成出来并得到了结构数据^[8]。

2 TTF 融合二硫纶离子的配位化学组装

在研究 $\text{A}_n[\text{M}(\text{dmit})_2]$ 型导电或超导分子固体中 (图 4A, $n=0$), 人们发现当 A 为 TTF 衍生物时, 其导电能力最好。这是由 TTF 基团的给电子性和二硫纶金属配合物的得失电子性所决定的。因此一种融合了 TTF 和二硫纶结构的配体 (R_2T) 被开发出来^[9]。 R_2T 离子中 TTF 中心与二硫纶体系共平面, 能直接进行电子转移。Underhill 研究小组 1996 年首先报道了 Et_2T (表示 R_2T 中的烷基 $\text{R} = \text{Et}$, 即 $[(\text{EtS})_2\text{TTFSS}_2]^{2-}$ 离子) 配合物 $[\text{NMe}_4]_2[\text{Hg}(\text{Et}_2\text{T})_2]$ 和中性 $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{T})_2]$ (图 4B) 的晶体解析结果^[10]。汞配合物中中心离子以准四面体配位, 左右配体大致互相垂直, 因而共轭体系在金属离子处被隔断。镍配合物中金属离子以平面四方配位, 使整个分子组成一个以 16 个 S 为边线的平面带状共轭分子。分子在晶格中平行排列, 分子间的 $\text{S} \cdots \text{S}$ 接触距离为 $3.5 \text{ \AA}$, 小于范德华接触距离 $3.7 \text{ \AA}$ 。由于共轭体系的扩展和更多的硫原子的参与, 该化合物具有很好的室温导电性 ($30 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

最近, 已有不少单核 $\text{A}_n[\text{M}(\text{R}_2\text{T})_2]$ ($n=0 \sim 2$, $\text{M} = \text{Cu}$ 、 Pt 、 Au 等, $\text{R} = \text{Me}$ 、 Et 、 Bu 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{A} = \text{Me}_4\text{N}^+$ 、 Bu_4N^+ 、 Na^+ 等) 化合物见于报道^[11]。导电性测定表明, 平面形化合物的氧化产物的电导率 σ 约在 $10 \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右, 大大高于同类 dmit 化合物 ($10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。虽然一些以 TTF 衍生物为阳离子的 dmit 荷移化合物发现具有金属导电性或低温超导性, 但主要贡献被认为是阳离子 TTF 衍生物部分的作用。而这类直接融合的 TTF 二硫纶配合物, 不同于因

图4 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 和 $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{T})_2]$ 的结构比较Fig. 4 Comparing the structures of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (A) and $[\text{Ni}(\text{Et}_2\text{T})_2]$ (B)

阴阳离子部分氧化而得到的导电电荷移化合物, 它们的高导电性主要是通过分子片内电荷转移而实现的。

Matsubayashi 等还合成了一类非中心对称的 R_2T 配合物 $[Pt(R_2T)(Cn-pya)]$ 和 $[Ru(R_2T)(bpy)_2]$ 以及它们的氧化产物^[12]。这些化合物具有丰富的氧化还原特性, 它们的二硫纶-金属离子中心的氧化电位一般低于同类 dmit 化合物, 而且 TTF 骨架中心也会显示可逆的氧化过程。

我们将 Me_2T 与 $[Cu(MeCN)_4](ClO_4)_2$ 反应得到了第一个 R_2T 的金属簇合物 $[Me_4N]_2[Cu_4(Me_2T)_3] \cdot Me_2CO$ 实现了富硫 TTF 衍生物进行簇合物的修饰^[13]。簇合物 $[Cu_4(Me_2T)_3]^{2-}$ (图 5) 的中心是一个由四个 Cu(I)核构成的正四面体结构, Cu(1)、Cu(2) 和

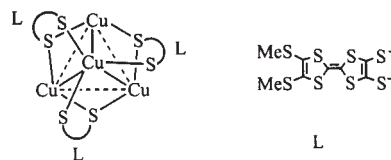


图 5 Me_2T 配位的 Cu(I)簇合物

Fig. 5 Cu(I) cluster coordinated with Me_2T ligand

Cu(3) 各与一个配体螯合并和相邻配体上的一个 S 原子桥联, 形成一个三角平面配位。Cu(4) 原子只与三个配体中的一个 S 原子以桥键配位, S 原子也形成了三角平面排列。整个分子呈 C_3 对称性。该化合物极易转化为黑色氧化产物, 使导电性大大提高。

我们还采用了一种新的原子簇裂解法首次合成了 Cd、Zn 双核配合物 $(Me_4N)_2[M_2(SPh)_2(Me_2T)_2]$ ($M = Zn, Cd$)^[14], 其核心是一个由硫酚架桥的双核结构 (图 6)。将化合物在乙腈中用 I_2 氧化可以得到中性的单核配合物。虽然这类非平面化合物不是很好的导电材料, 但是它们期待具有较好的三阶非线性光学性质。

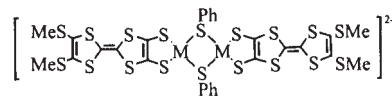


图 6 架桥双核配合物

$(Me_4N)_2[M_2(SPh)_2(Me_2T)_2]$
($M = Zn, Cd$)

Fig. 6 Dinuclear complexes

$(Me_4N)_2[M_2(SPh)_2(Me_2T)_2]$
($M = Zn, Cd$)

3 TTF 融合双二硫纶离子的配位化学组装

早在 1979 年 IBM 研究中心的 Rivera 等人就合成了以 TTF 融合双二硫纶盐 R_0T (又记为 $ttft$, 见图 2) 为基本单元的 1D 金属配位聚合物 (图 7a)。其中 Ni 的聚合物的室温导电性高达 $30 S \cdot cm^{-1}$ ^[15]。由此 TTF 的四硫醇盐被作为构筑功能材料的基本构件而受到重视。除了作为一维构件以外, Hoffman 等人在 1985 年就提出了多种可能的结合方式 (图 7c, 7d)^[16]。可惜的是, 由于金属离子与四硫醇盐的反应瞬间进行无法控制, 而化合物又难溶于各种有机溶剂, 所以产

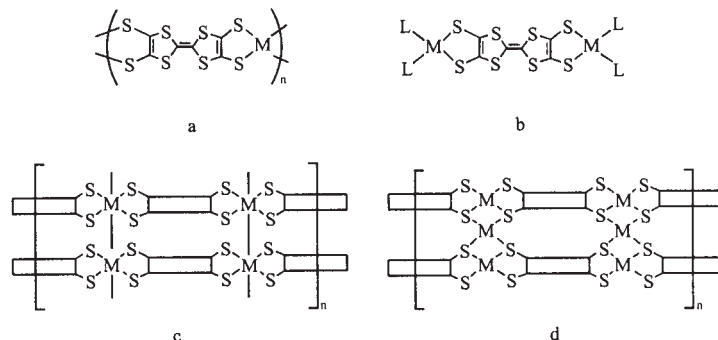


图 7 R_0T 离子的配位化学组装

Fig. 7 Coordination assembling of R_0T ligand

物是一些无定形的小分子量聚合物 (oligmer), 无法进行晶体培养和结构测定来证实。1993 年 McCallough 等尝试用端点阻断配体, 如 Ph_3P 、 dppp 等的金属配合物与 R_0T 反应, 得到了一些由 R_0T 架桥的双核金属化合物^[17]。

1995 年, 同是该小组得到了第一个单晶化合物 $[\text{Ti}_2\text{Cp}_4(\text{R}_0\text{T})]$, 测定了其分子结构 (图 7b $\text{L} = \text{Cp}$)。在该化合物中, R_0T 配体部分为平面结构, 而两边的 Cp_2Ti 反向翘离平面成椅式构型。分子在晶格中按人字状排列成二维堆积。 $[\text{Ti}_2\text{Cp}_4(\text{R}_0\text{T})]$ 可以作为给电子体与 TCNQ 结合生成电荷转移化合物。这种类型的分子中金属原子间可以发生长程偶合, 有希望在磁学性质上得到应用^[17b]。

尽管这类化合物较难培养晶体用于结构测定, 但是由于具有良好的物性, 一直是 TTF 研究的焦点之一。兰州大学谭民裕、甘新民等报道了一系列金属离子掺杂的 $\{\text{M}_x[\text{Fe}(\text{R}_0\text{T})]\}_\infty$ 聚合物, 讨论了抗衡阳离子对化合物导电性的影响^[18a]。穆斯堡尔测定表明这类化合物中 Fe 的有效 d 电子数没有变化, 化学位移属于 S 配位三价铁, 配位环境为变形八面体。作为抗衡阳离子 M 的过渡金属离子所引起的结构规整性扭曲要小于稀土离子, 因此前者导电率较高。西北大学王建华等成功地以 dmit 为端点阻断配体, 合成出化合物 $(\text{R}_4\text{N})_2[(\text{dmit})\text{M}(\text{R}_0\text{T})\text{M}(\text{dmit})]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}; \text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$)^[18b]。

根据以上对有机富硫功能化合物配位组装的讨论, 我们可以看出, 除了电荷转移化合物中依赖分子间的相互作用, S...S 接触能使有机功能分子形成一维、二维、三维堆积外, 有机功能分子通过合适的基团与金属离子配位可以得到一种新的分子组装体系。在这个分子体系中金属离子起到了以下作用: (1) 可以根据金属离子的配位立体化学构筑配体的各种空间排列, 改变分子或晶体的对称性, 这在光学材料研究中尤为重要; (2) 使参与共轭体系的硫原子数增加, 扩大有机配体的电子流动性及相互作用, 有利于增加导电性; (3) 过渡元素金属离子参与共轭体系后 d 电子的贡献不能忽视, 尤其是在分子磁体的开发中 d 电子可以通过配体共轭作用相偶合。因而, 利用 TTF 衍生物的金属配位修饰, 研究新的具有独特导电性、磁性、光学性的金属配合物的是很有前景的。类似地, 一些无机材料通过 TTF 类有机衍生物的修饰或组装, 也可以得到一些新型和潜在的功能材料。McCallough 等发现将 TTF 衍生物修饰到 CdS 纳米颗粒上可以增强其荧光发射^[19], 我们通过 TTF 衍生物 Me_2T 的修饰, 得到了导电性可控的纳米 NiS 颗粒^[20]。

参 考 文 献

- [1] (a) Olk R. M., Olk B., Dietzsch W., Kirmse R., Hoyer E. *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, **117**, 99;
(b) Cassoux P., Valade L., Kobayashi H., Kobayashi A., Clark R. A., Underhill A. E. *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, **110**, 115;
(c) Pullen A. E., Olk R. M. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, **188**, 211.
- [2] (a) Bryce M. R. *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, **20**, 355;
(b) Schukat G., Fanghanel E. *Sulfur Rep.*, **1993**, **14**, 245.
- [3] Farges J. P. *Organic Conductors*, Marcel Dekker Inc.: New York, **1994**.
- [4] (a) Sinzger K., Hünig S., Jopp M. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 7696;
(b) Mallah T., Thiebaut S., Verdager M. et al *Science*, **1993**, **262**, 1551;
(c) Jiang M., Fang Q. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**, 1147.

- [5] (a) Inoue M. B., Inoue M., Bruck M. A., Fernando Q. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 515;
(b) Dai J., Kuroda-Sowa T., Munakata M. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2363;
(c) Dai J., Munakata M., Kuroda-Sowa T. et al *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, **255**, 163;
(d) Dai J., Munakata M., Wu L. P., Kuroda-Sowa T. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, **258**, 65.
- [6] (a) Mori T., Wu P., Imaeda K., Enoki T., Inokuchi H. Saito G. *Synth. Met.*, **1987**, **19**, 545;
(b) Honda K., Goto M., Kurahashi M., Anzai H., Tokumoto M. Ishiguro T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, **61**, 588.
- [7] (a) Munakata M., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., Hirota A., Kitagawa S. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**, 2705;
(b) Gan X. M., Munakata M., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., Misaki Y. *Polyhedron*, **1995**, **14**, 1343;
(c) Gan X. M., Munakata M., Kuroda-Sowa T., Maekawa M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, **67**, 3009.
- [8] Wu L. P., Dai J., Munakata M., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., Suenaga Y., Ohno Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3255.
- [9] (a) Svenstrup N., Rasmussen K. M., Hansen T. K., Becher J. *Synthesis*, **1994**, 809;
(b) Simonsen K. B., Svenstrup N., Lau J., Simonsen O., Mfck P., Kristensen G. J., Becher J. *Synthesis*, **1996**, 407.
- [10] (a) Narvor N. L., Robertson N., Weyland T., Kilburn J. D., Underhill A. E., Webster M., Svenstrup N., Becher J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 1363;
(b) Narvor N. L., Robertson N., Wallace E., Kilburn J. D., Underhill A. E., Bartlett P. N., Webster M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 823.
- [11] (a) Ueda K., Goto M., Iwamatsu M., Sugimoto T., Endo S., Toyota N., Yamamoto K., Fujita H. *J. Mater. Chem.*, **1998**, **8**(10), 2195;
(b) Nakano M., Kuroda A., Matsubayashi G. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, **254**, 189.
- [12] (a) Nakahama A., Nakano M., Matsubayashi G. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, **284**, 55;
(b) Natsuaki K., Nakano M., Matsubayashi G., Arakawa R. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **299**, 112.
- [13] Dai J., Munakata M., Ohno Y., Bian G. Q., Suenaga Y. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, **285**, 332.
- [14] BIAN Guo-Qing(卞国庆), DAI Jie(戴洁), ZHOU Min-Yan(周敏艳), XU Qing-Feng(徐庆锋), JIA Ding-Xian(贾定先) *Proceedings of Fifth Chinese Inorganic Chemistry Conference(全国第五届无机化学学术讨论会论文集)*, **2000**, p585.
- [15] Rivera N. M., Engler E. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 184.
- [16] Alvarez S., Vicente R., Hoffmann R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, **107**, 6253.
- [17] (a) McCullough R. D., Belot J. A. *Chem. Mater.*, **1994**, **6**(8), 1396;
(b) McCullough R. D., Belot J. A., Rheingold A. L., Yap G. P. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 9913.
- [18] (a) TANG Yu(唐瑜), GAN Xin-Min(甘新民), FENG Yin-Chang(冯银厂), TAN Min-Yu(谭民裕) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(2), 315;
(b) WANG Jian-Hua(王建华), YANG Geng-Xin(杨更新), CHI Xin-Bao(迟兴宝), WANG Xiao-Gang(王小刚) *Gaoden Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.)*, **2000**, **21**(5), 725.
- [19] McCullough R. D., Seth J., Belot J. A. *Synthetic Metals*, **1993**, **55** ~ **57**, 1989.
- [20] DAI Jie(戴洁), ZHOU Min-Yan(周敏艳), BIAN Guo-Qing(卞国庆), ZHANG Zhi-Lan(张志兰) *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **2000**, **17**(1), 110.

Coordination Assembling for Derivatives of Tetrathiafulvalene(TTF)

BIAN Guo-Qing DAI Jie YANG Wei WANG Xin YAN Ze-Min

Derivatives of tetrathiafulvalene (TTF) and dithiolene have been interested for a long time for their unusual electrical, magnetic and optical properties. Recently, a new type of dithiolate ligands, that fused with the structure of TTF, has been received more attention. These eight-sulfur containing ligands have an extended conjugating systems and show good properties in donor-acceptor behaviors, that imply a good potential applications to material chemistry. Due to the strong coordination of sulfur to metal ions, molecular design or crystal engineering of these sulfur-rich ligands is attractive to inorganic chemists. This short review presents an introduction with emphases on recent developments in this area, including: coordination assembly of tetraalkylsulfanyl substituted TTF, $[(RS)_2TTF(SR)_2]$, based on structures of cuprous halide; molecular design of metal complexes about bisalkylsulfanyl-dimercapto substituted TTF and tetra mercapto substituted TTF ($[(RS)_2TTF(S)_2]^{2-}$ and $[(S)_2TTF(S)_2]^{4-}$). The coordination assembly of these compounds showed alterable structures and some of them were found having good physical properties.

Keywords: **tetrathiafulvalene** **dithiolene compounds** **coordination assembling**