

(NH₄)₂(15-crown-5)₃[Cu(mnt)₂]₂及(NH₄)₂(benzo-15-crown-5)₄[Cu(mnt)₂]₂·0.5H₂O 配合物单晶的结构和电子顺磁共振

眭云霞^{①*} 温丽丽^② 张欢^③ 孟庆金^②

① 南京大学现代分析中心, 南京 210093; ② 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093;
③ 江南计算技术研究所, 无锡 214083)

摘要 用 X 射线衍射法测定了配合物(NH₄)₂(15-crown-5)₃[Cu(mnt)₂]₂(**1**)及(NH₄)₂(benzo-15-crown-5)₄[Cu(mnt)₂]₂·0.5H₂O(**2**)的晶体结构, 两种配合物单晶分别由不同结构的冠醚超分子阳离子与[Cu(mnt)₂]²⁻阴离子组成, 配合物 **1** 呈三层夹心(triple-decker)双阳离子结构, 配合物 **2** 的阳离子为三明治二聚物结构. 两种配合物在 X 波段、室温下作了单晶电子顺磁共振(EPR)研究, 配合物 **1** 没有检测到超精细结构, 配合物 **2** 的 EPR 谱显示出 Cu 磁性核引起的超精细结构. 用适于求非同轴的 **g** 和 **A** 张量的最小二乘法拟合技术严格计算了 **g** 张量和 **A** 张量的主值及其主轴的方向余弦, 并计算了配合物 **2** 的 Cu(II)上的电子自旋密度分布, 结果与用密度泛函理论(DFT)计算的吻合.

关键词 超分子阳离子 氢键相互作用 EPR **g** 张量 **A** 张量 DFT

在过去的几十年里, 人们为了制备既新颖又先进的分子材料, 对大量二硫烯配体和相应的配合物进行了广泛研究^[1-3], 其中以M(mnt)₂(M=Ni, Pd, Pt等, mnt=S₂C₂(CN)₂, 马来二氰基二硫烯)为基础的分子材料因其新颖的磁学性质而越来越引起人们的关注^[4-7]. 本文将冠醚超分子阳离子引入[Cu(mnt)₂]²⁻体系, 组成离子对配合物, 研究了合成的两种盐(NH₄)₂(15-crown-5)₃[Cu(mnt)₂]₂(**1**)及(NH₄)₂(benzo-15-crown-5)₄[Cu(mnt)₂]₂·0.5H₂O(**2**)的晶体结构和单晶电子顺磁共振(EPR). 两种离子对配合物具有不同的超分子阳离子结构, 观察到两种配合物单晶清晰可辨的EPR谱, 在三个互相垂直平面内采集了大量EPR数据, 并运用适于求非同轴的**g**张量和**A**张量系统的最小二乘法拟合技术^[8], 精确地计算出**g**²和**A**²张量, 并对各矩阵元

进行对角化, 给出了**g**张量和**A**张量的主值以及它们的主轴方向余弦. 根据得到的EPR参数, 进一步计算了Cu(II)上的电子自旋密度分布, 其数值与用DFT计算的值吻合.

1 实验部分

1.1 样品制备

参照文献[9,10]制备了 Na₂mnt 和(NH₄)₂[Cu(mnt)₂]. 将 330.0 mg(1.5 mmol)15-冠-5(15C5)的丙酮溶液与 190.0 mg(0.5 mmol)[NH₄]₂[Cu(mnt)₂]的丙酮溶液均匀混合, 在室温下缓慢挥发, 得到(NH₄)₂(15C5)₃[Cu(mnt)₂]₂红色块状配合物单晶. 按类似方法用苯并-15-冠-5(B15C5)代替 15C5 可得(NH₄)₂(B15C5)₄[Cu(mnt)₂]₂·0.5H₂O 配合物单晶. 配合物 **1** 和 **2** 的 C, H,

N 计算值(实验值, %)分别为: C: 43.85(43.89), H: 6.59(6.50), N: 8.07(8.05)和 C: 52.25(52.21), H: 6.17(6.10), N: 5.71(5.74).

1.2 仪器与测试方法

C, H和N的元素分析用Perkin Elmer 240C元素分析仪测定, 晶体的X射线衍射数据由Bruker AXS SMART APEX CCD 单晶衍射仪收集, 用石墨单色化的Mo- K_α ($\lambda = 0.071073$ nm)射线为辐射光源. 晶体结构由直接法解出, 对全部的非氢原子的坐标及各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正(基于 F^2), 全部计算采用SHELXTL软件包^[11]. 晶体数据见表1, 配合物1和2的部分键长和键角列于表2. 用Bruker EMX 10/12 EPR谱仪在X波段(~ 9.7 GHz)、室温下测定了配合物1和2的单晶EPR谱, 作EPR测

表1 配合物1和2的晶体参数

参数	配合物1	配合物2
分子式	$\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{CuN}_6\text{O}_{15}\text{S}_4$	$\text{C}_{64}\text{H}_{90}\text{CuN}_6\text{O}_{21}\text{S}_4$
分子量	1040.76	1471.20
晶系	单斜	三斜
空间群	$C2/c$	$P\bar{1}$
a/nm	1.5105(1)	1.1816(2)
b/nm	1.7087(1)	1.2906(2)
c/nm	2.0803(2)	1.3492(3)
$\alpha/^\circ$	90.00	111.32(3)
$\beta/^\circ$	105.019(2)	104.94(3)
$\gamma/^\circ$	90.00	94.71(4)
V/nm^3	5.1863(9)	1.8162(6)
Z	4	1
$D_{\text{calc}}/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.333	1.345
$F(000)$	2204	777
晶体尺度/ mm^3	0.30×0.20×0.20	0.32×0.22×0.20
$\theta/^\circ$	1.8~26.0	2.1~25.5
实测衍射点	5086	6612
独立衍射点	3659	5304
R 因子 [$I > 2\sigma(I)$]	$R=0.0514, wR=0.0951$	$R=0.0628, wR=0.1545$

表2 配合物1和2的部分键长(nm)和键角($^\circ$)

参数	配合物1	配合物2
键长		
Cu(1)—S(1)	0.2259(8)	0.2266(1)
Cu(1)—S(2)	0.2278(3)	0.2261(1)
S(1)—C(2)	0.1701(3)	0.1712(3)
S(2)—C(3)	0.1725(3)	0.1699(4)
C(2)—C(3)	0.1389(4)	0.1396(7)
键角		
S(1)—Cu(1)—S(2)	91.12(3)	90.84(4)
S(1)—Cu(1)—S(2) ^{a)}	88.88(3)	89.16(4)
S(1)—Cu(1)—S(1) ^{b)}	180.00	180.00

a) $2-x, -y, 2-z$ (配合物1); b) $1-x, -y, -z$ (配合物2)

量的配合物1和2的尺寸分别约为: $2.0\text{ mm} \times 2.0\text{ mm} \times 1.0\text{ mm}$ 和 $2.5\text{ mm} \times 2.0\text{ mm} \times 1.0\text{ mm}$. 根据晶体外形选择正交实验坐标系(x, y, z), 外磁场分别处在三个互相垂直平面(zx, zy, xy)内, 相对磁场取向旋转样品, 每 5° 记录一条谱线^[12,13].

2 结果与讨论

2.1 配合物1的晶体结构

配合物1的晶胞结构示于图1(b). 不对称单元中含一个 NH_4^+ 阳离子, 1.5个15C5分子和0.5个 $[\text{Cu}(\text{mnt})_2]^{2-}$. Cu(II)离子位于 mnt^{2-} 中4个S原子配位的中心, 具有近似平面正方形的配位构型. Cu—S键的平均键长是0.2269 nm, S—Cu—S的平均键角为 90.00° , 与文献[14]报道相似. 分别标记为分子A和分子B的两种结晶学独立的冠醚的键参数与文献[15]相比非常接近. 由于15C5环腔(0.123 nm)太小不能完全容纳 NH_4^+ , 导致 NH_4^+ 只能在冠醚空腔外与之配位. N(3)偏离O1/O2/O3/O4/O5构成平面的距离为0.15219 nm, 两个 NH_4^+ 与两个B型, 1个A型的15C5分子作用, 通过N—H \cdots O的氢键相互作用和N \cdots O短程作用形成一个基本沿晶胞 a 轴方向堆积的三层夹心(triple-decker)超分子单元, 如图1(a)所示, 超分子阳离子中氢键的几何参数大都比 NH_4^+ —O的氢键距离(0.287 nm)大. N(3) \cdots O(1)(0.2888 nm), N(3) \cdots O(2)(0.2887 nm), N(3) \cdots O(3)(0.2796 nm), N(3) \cdots O(4)(0.2829 nm), N(3) \cdots O(5)(0.2808 nm)五个短程距离比氧与 NH_4^+ 离子的范德华半径之和(0.300 nm)短. 沿 a 轴方向相邻的 $[\text{Cu}(\text{mnt})_2]^{2-}$ 阴离子中Cu \cdots Cu之间的距离为1.511 nm, 而沿 c 轴方向两个相邻的阴离子中Cu \cdots Cu之间的距离为1.04 nm. 没有观察到阴离子与阳离子之间的相互作用.

2.2 配合物2的晶体结构

配合物2的分子结构如图2. 不对称单元含一个 NH_4^+ 阳离子, 2个B15C5分子, 0.5个 $[\text{Cu}(\text{mnt})_2]^{2-}$ 和1/4个水分子, 阴离子结构与配合物1相似, 只是更接近平面正方形的配位构型. 两个B15C5分子与一个 NH_4^+ 离子通过N—H \cdots O的键相互作用和N \cdots O短程作用形成一个三明治二聚物, N(3) \cdots O(2)(0.2946 nm), N(3) \cdots O(3)(0.2933 nm), N(3) \cdots O(4)(0.2848 nm), N(3) \cdots O(6)(0.2976 nm), N(3) \cdots O(8)(0.2969 nm), N(3) \cdots O(9)(0.2933 nm)六个短程距离小于氧与 NH_4^+

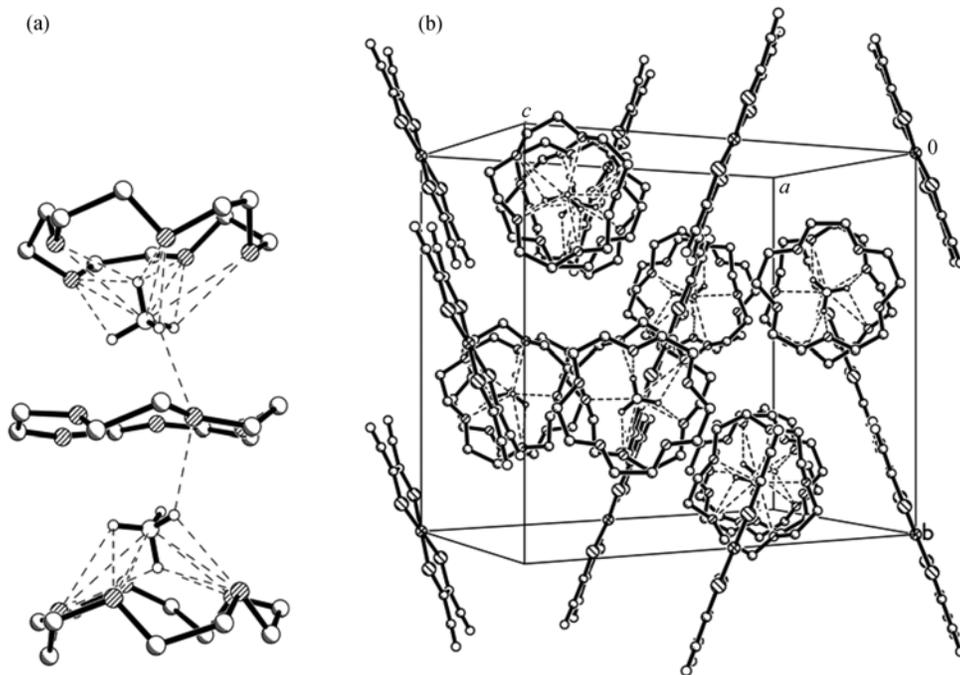
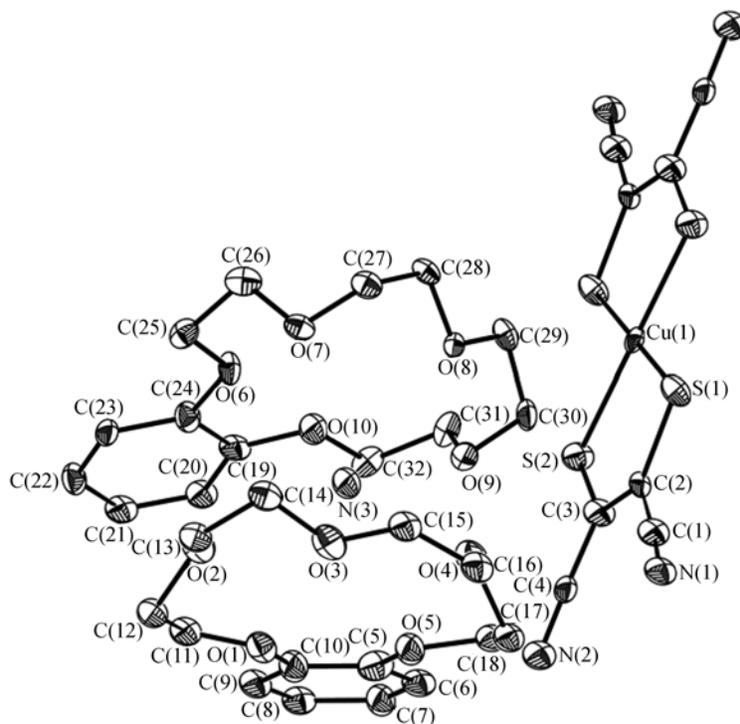


图 1

(a) 超分子阳离子三层夹心结构; (b) 配合物 **1** 的晶胞结构

图 2 配合物 **2** 的分子结构

椭球几率 30%

离子的范德华半径的和, 与配合物 **1** 相比, 配合物 **2** 的超分子阳离子结构略显松散. B15C5 中的苯环与氧原子构成的平面间的二面角约 18° , N(3) 偏离 O(1)/

O(2)/O(3)/O(4)/O(5) 及 O(6)/O(7)/O(8)/O(9)/O(10) 构成的平面距离分别为 0.19584 和 0.18912 nm, 沿 a 轴方向两个相邻的阴离子中 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 之间的距离为 1.182

nm. 阳离子与阴离子有弱的氢键相互作用, 这对配合物 **2** 的结构起到了稳定作用.

2.3 单晶 EPR 和 DFT 计算

于室温下在 X 波段测定了配合物 **1** 和 **2** 的单晶 EPR 谱. 实验坐标系的 x 轴与晶体的一条棱平行, y 轴垂直 x 轴, 根据右手定则确定 z 轴. 磁场处在三个互相垂直的平面内, 相对磁场取向旋转样品, 每 5° 记录一条谱线. 实验发现, 配合物 **1** 没有检测到 Cu 磁性核引起的超精细结构, 图 3(a)给出了磁场取向在配合物 **1** 的 zy 平面上某一角度的 EPR 谱. 配合物 **2** 的 EPR 谱清晰地显示出 Cu 磁性核引起的超精细结构, 图 4(a)是当磁场取向沿配合物 **2** 的实验坐标 x, y, z 轴记录的 EPR 谱.

Cu(II)的电子自旋和原子核自旋分别为 $S=1/2$, $I=3/2$, 可采用下列自旋 Hamiltonian 函数来描述中心顺磁离子 Cu(II)的行为:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}, \quad (1)$$

式中 β 是 Bohr 磁子, \mathbf{B} 是外磁场, \mathbf{g} 和 \mathbf{A} 分别表示电子的 \mathbf{g} 张量和电子与磁性核相互作用的超精细耦合 \mathbf{A}

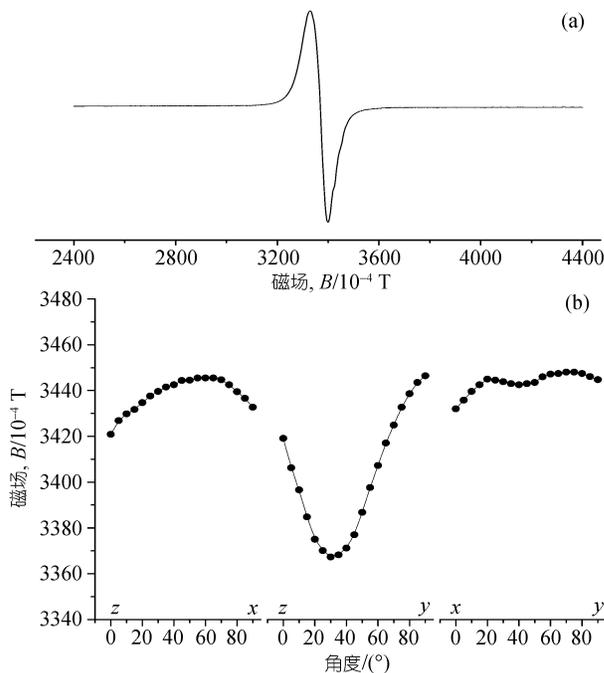


图 3 (a) 磁场在配合物 **1** 的 zy 平面上某一角度的 EPR 谱; (b) 三个互相垂直平面上的 B_T 位置随角度的变化

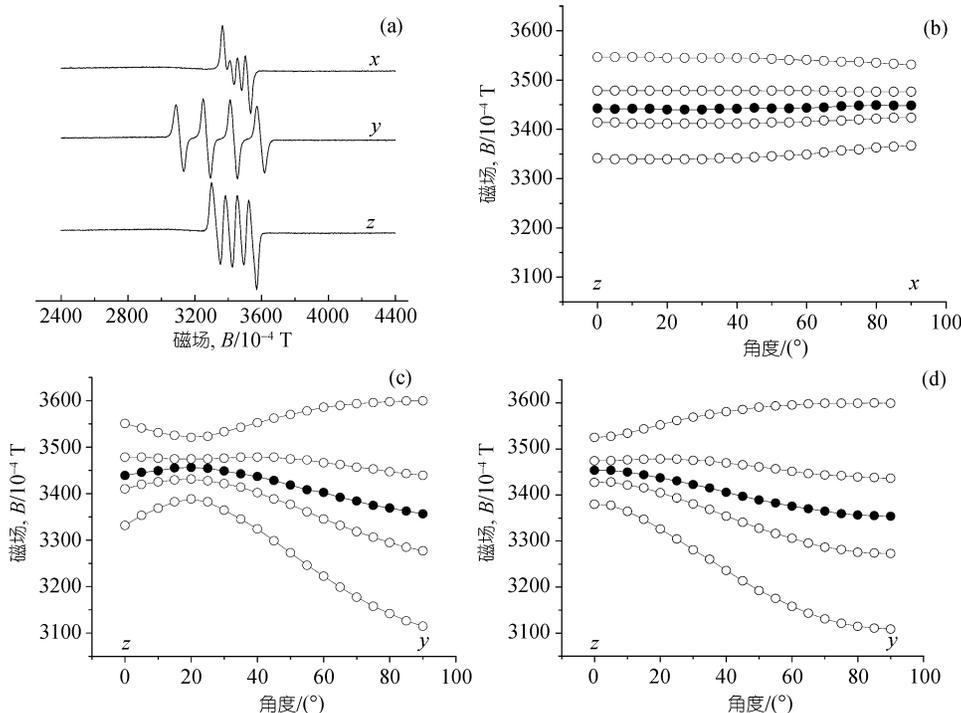


图 4 (a) 磁场沿配合物 **2** 的实验坐标 x, y, z 轴方向的 EPR 谱; (b), (c), (d) 分别为三个互相垂直平面上的 B_T 和超精细线磁场位置随角度的变化. ●, B_T 的实验数据点; ○, 超精细线的实验数据点

张量. 一般情况下 \mathbf{g} 和 \mathbf{A} 是非同轴的对称张量 ($\mathbf{g}_{\alpha\beta} = \mathbf{g}_{\beta\alpha}$, $\mathbf{A}_{\alpha\beta} = \mathbf{A}_{\beta\alpha}$), 每个张量有六个线性独立的分量, 因此必须测定磁场处在三个互相垂直平面上的 EPR 数据, 才能唯一地确定这些分量. 配合物 **2** 的 EPR 谱是由来自 Cu 磁性核的四根超精细线组成, 用下式 [16]

$$B_f = \frac{7}{8} \left[B \left(\frac{3}{2} \right) + B \left(\frac{-3}{2} \right) \right] - \frac{3}{8} \left[B \left(\frac{1}{2} \right) + B \left(\frac{-1}{2} \right) \right] \quad (2)$$

可求得各角度下超精细线的中心点所对应的磁场 B_f , 式(2)中 $B(\pm 3/2)$, $B(\pm 1/2)$ 分别代表核自旋量子数为 $\pm 3/2$, $\pm 1/2$ 的超精细线的磁场值. 图 4(b) ~ (d) 分别显示了三个互相垂直平面上的 B_f 和超精细线磁场位置随角度的变化.

用最小二乘法拟合技术, 采自三个正交平面上各角度下的 B_f 值, 求解式(1)中自旋 Hamiltonian 的电子 Zeeman 项 $\mathcal{H}_s = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$ 的本征值, 获得 \mathbf{g} 张量的主值和它的主轴相对实验坐标的方向余弦. 用计算所得的 \mathbf{g} 张量的主值与主轴的方向余弦, 以及三个正交平面上的超精细数据点, 通过求解式(1)的自旋 Hamiltonian 函数的本征值, 可获得 \mathbf{A}^2 张量的六个线性独立分量, 并进行矩阵对角化, 从而获得 \mathbf{A} 张量的主值及主轴相对 \mathbf{g} 张量主轴的方向余弦. 所得结果列于表 3.

为了计算配合物 **2** 的电子自旋密度分布, 可将 \mathbf{A} 张量分成各项同性部分 A_0 和各向异性超精细张量 \mathbf{T} [17], 即:

$$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{I} + \mathbf{T}, \quad (3)$$

其中 \mathbf{I} 为单位张量. 式(3)的矩阵形式为:

$$\begin{pmatrix} A_{x''} & 0 & 0 \\ 0 & A_{y''} & 0 \\ 0 & 0 & A_{z''} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_0 & 0 & 0 \\ 0 & A_0 & 0 \\ 0 & 0 & A_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} T_{x''} & 0 & 0 \\ 0 & T_{y''} & 0 \\ 0 & 0 & T_{z''} \end{pmatrix},$$

其中: $A_0 = 1/3(A_{x''} + A_{y''} + A_{z''})$,

$$\begin{cases} T_{x''} = A_{x''} - A_0 \\ T_{y''} = A_{y''} - A_0 \\ T_{z''} = A_{z''} - A_0 \end{cases} \quad (4)$$

将表 3 中配合物 **2** 的结果代入上式求得: $A_0 = 84.8$, $T_{x''} = -33.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $T_{y''} = -46.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $T_{z''} = 79.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. 理论计算 [18] 表明, 如果一个未偶电子全部在 Cu 原子的 4s 轨道上, 则各向同性超精细耦合常数 a 为 5995 MHz ($1978 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). 如果全部在 3d 轨道上, 则各向异性超精细耦合常数 P 为 1197 MHz ($395 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). 因此 Cu 原子的 4s 和 3d 轨道上未偶电子的自旋密度分别为: $\rho_{4s} = A_0/a = 0.043$, $\rho_{3d} = T_{z''}/(2P \times 2/7) = 0.351$, 其中 $2/7$ 是轨道的角度系数 [19], 可见, 只有很少部分的 4s 轨道参与成键. 因此, 未偶电子自旋密度在 Cu(II) 上的分布为 $\rho_{4s} + \rho_{3d} = 0.394$, 其余的电子自旋密度分布在配体原子上, 表明 Cu(II) 与配体间的键有较强的共价性. 表 3 中配合物 **2** 的 $g_{x'} \cong g_{y'}$, 说明晶位具有轴向对称性, z' 轴是对称轴, 垂直于 Cu—S₄ 平面, 这与 Cu(II) 离子处在近乎平面正方形配位环境的 X 衍射结果一致. 表 3 的结果还显示, \mathbf{g} 张量和 \mathbf{A} 张量的 z' 和 z'' 主轴几乎是共轴的.

表 3 \mathbf{g} 张量和 \mathbf{A} 张量的主值和方向余弦

主值		主轴相对以下坐标系的方向余弦(角度)			
配合物 1					
\mathbf{g}		x		z	
	$g_{x'}$	2.034	0.9720(13.6°)	0.2186(77.4°)	0.0859(85.1°)
	$g_{y'}$	1.990	-0.1119(96.4°)	0.7525(41.2°)	-0.6490(130.5°)
	$g_{z'}$	2.082	-0.2066(101.9°)	0.6213(51.6°)	0.7559(40.9°)
g^a	2.035				
配合物 2					
\mathbf{g}		x		z	
	$g_{x'}$	2.028	0.7409(42.2°)	0.1894(79.1°)	0.6443(49.9°)
	$g_{y'}$	2.021	-0.6713(132.2°)	0.2356(76.4°)	0.7027(45.4°)
	$g_{z'}$	2.089	-0.0187(91.1°)	-0.9532(162.4°)	0.3017(72.4°)
g^a	2.046				
\mathbf{A}^b		x'		z'	
	$A_{x''}$	51.76	0.9382(20.2°)	-0.3445(110.1°)	-0.0340(91.9°)
	$A_{y''}$	38.71	0.3447(69.8°)	0.9387(20.2°)	-0.0014(90.1°)
	$A_{z''}$	163.96	0.0324(88.1°)	-0.0104(90.6°)	0.9994(2.0°)
A_0^c	84.81				

a) $\mathbf{g} = (1/3)(g_{x'} + g_{y'} + g_{z'})$; b) \mathbf{A} 的单位是 10^{-4} cm^{-1} ; c) $A_0 = (1/3)(A_{x''} + A_{y''} + A_{z''})$

配合物 **2** 的阴离子对称性可以近似地用 D_{2h} 点群表示, 输入结构参数, 以 UBPW91/6-31G*泛函数、GAUSSIAN 98 程序在 SIG 3800 工作站用 DFT 方法进一步计算了 Cu(II) 离子在 4s 与 3d 轨道上的自旋密度分别为 0.013 和 0.454, 与 EPR 方法所得值吻合较好。

我们也对配合物 **1** 做了单晶 EPR 测量(图 3), 在三个平面不同的磁场方向, 几乎都只能观测到一条谱线。用同样的方法拟合了该单晶的 g 张量主值及主轴的方向余弦。从表 3 中可见, 配合物 **1** 的 $g_x \neq g_y \neq g_z$, 表明 Cu(II) 离子近邻的平面正方形配位构型发生畸变, 此结果与 X 衍射结果完全吻合。EPR 谱的线宽研究表明, 顺磁离子间的相互作用正比于 $(1 - 3\cos^2\theta)/r^3$, r 为离子间的距离, θ 为磁场 B 与离子间连线 r 间的夹角。虽然单晶 **1** 和 **2** 中 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 之间的最近距离相差不大, 但配合物 **2** 的晶胞中仅含一个分子, 而配合物 **1** 的晶胞中含 2 套磁性不等价晶位, 每套晶位含 2 个分子。当磁场处某一方向时, 不同晶位中顺磁离子间连线与磁场间的夹角 θ 是不同的, Cu(II) 离子的偶极相互作用导致谱线加宽, 观测不到超精细结构^[20,21]。所以, 单晶样品常需要在晶体中掺入逆磁性晶体做成混晶, 才能减弱偶极相互作用, 使谱线变窄, 以利于观测超精细结构。

参 考 文 献

- Awaga K, Okuno T, Maruyama Y, Kobayashi A, Kobayashi H, Schenk S, Underhill A E. Possible "reentrant" behavior in magnetic properties of TBA[Fe(tdas)₂] complex. *Inorg Chem*, 1994, 33(24): 5598—5600[DOI]
- Rovira C. Molecular spin ladders. *Chem Eur J*, 2000, 6 (10): 1723—1729[DOI]
- Mukai K, Hatanaka T, Senba N, Nakayashiki T, Misaki Y, Tanaka K, Ueda K, Sugimoto T, Azuma N. Magnetic semiconductor: structural, magnetic, and conducting properties of the salts of the 6-oxoverdazyl radical cation with M(dmit)₂ anions (M = Ni, Zn, Pd, and Pt, dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate). *Inorg Chem*, 2002, 41(20): 5066—5074[DOI]
- Bellitto C, Bonamico M, Fares V, Serino P. Synthesis and crystal and molecular structure of (BEDT-TTF)₂[Pt(S₂C₄O₂)₂]: a radical-cation salt of the platinum(II) dithiosquarate complex. *Inorg Chem*, 1996, 35 (13): 4070—4072[DOI]
- Urichi M, Yakushi K, Yamashita Y, J Oin. Charge-transfer salts of M(mnt)₂ (M = Ni, Pd, Pt, Au) with BDNT: Ferromagnetic interactions in conductive (BDNT)₂-[Ni(mnt)₂]. *J Mater Chem*, 1998, 8(1): 141—146[DOI]
- Pullen A E, Faulmann C, Pokhodnya K I, Cassoux P, Tokumoto M. Structural and magnetic properties of M(mnt)₂ salts (M = Ni, Pt,

- Cu) with a ferrocene-based cation, [FcCH₂N(CH₃)₃]⁺. Interplay between M \cdots M and M \cdots S intermolecular interactions. *Inorg Chem*, 1998, 37(26): 6714—6720[DOI]
- Hideyasu N, Mao K, Minoru A, Kawamoto T, Mori T. Ferromagnetic anomaly associated with the antiferromagnetic transitions in (Donor)[Ni(mnt)₂]-type charge-transfer salts. *Inorg Chem*, 2004, 43 (19): 6075—6082[DOI]
 - Misra S K. Evaluation of anisotropic non-coincident g and A tensors from EPR and ENDOR data by the method of least-squares fitting. *Physca*, 1984, 124B: 53—61
 - Stiefel E I, Bennett L E, Dori Z, Crawford T H, Simo C, Gray H B. Synthesis and characterization of tris(maleonitriledithiolato)metalates. *Inorg Chem*, 1970, 9(2): 281—286
 - Clemensón P I, Underhill A E, Kobayashi A, Kobayashi H. The synthesis and solid-state properties of the salts of [M(S₂C₂(CN)₂)₂]²⁻ (where M = Ni, Pd or Pt) with small group I and group II cations, including the crystal structure of Rb₂[Ni(S₂C₂(CN)₂)₂] · H₂O. *Polyhedron*, 1990, 9 (17): 2053—2059[DOI]
 - SHELXTL Reference manuals, Version 6.10, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2000
 - Han S Y, Chen J, You X Z. Electron spin resonance studies in an irradiated single crystal of hexakis (ammonium) diformylated octamolybdate dihydrate. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1989, 85(4): 829—835[DOI]
 - Curreli S, Deplano P, Mercuri M L, Pilia L, Serpe A, Schlueter J A, Whited M A, Geiser U, Coronado E, Gomez-Garcia C J, Canadell E. Synthesis, crystal structure and physical properties of (BEDT-TTF)[Ni(tdas)₂] (BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene; tdas = 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate): first monomeric [Ni(tdas)₂]⁻ monoanion. *Inorg Chem*, 2004, 43 (6): 2049—2056[DOI]
 - Ren X M, Ma J, Lu C S, Yang S Z, Meng Q J, Wu P H. Syntheses, crystal structures, ferroelectrics and magnetic properties of [R-BzPy]₂[Cu(mnt)₂] complexes ([R-BzPy]⁺=1-(4'-R-benzyl)pyridinium, R = NO₂ or Br; mnt(2-) = maleonitriledithiolate. *Dalton Trans*, 2003, (7): 1345—1351
 - Akutagawa T, Hasegawa T, Nakamura T, Inabe T. Supramolecular cation assemblies of hydrogen-bonded (NH₄⁺/NH₂⁺ NH₃⁺)(crown ether) in [Ni(dmit)₂]-based molecular conductors and magnets. *J Am Chem Soc*, 2002, 124 (30): 8903—8911
 - Misra S K. Evaluation of spin Hamiltonian parameters of electron-nuclear spin-coupled systems from EPR data by the method of least-squares fitting. *Physca*, 1983, 121B: 193—201
 - 裴祖文. 电子自旋共振波谱. 北京: 科学出版社, 1980. 143—144
 - Morton J R, Preston K F. Atomic parameters for paramagnetic resonance data. *J Magn Reson*, 1978, 30 (3): 577—582
 - Ihlo L, Böttcher R, Olk R-M, Kirmse R. A single-crystal electron paramagnetic resonance, ¹³C and ¹H electron nuclear double resonance study of tetra-*n*-butylammonium-bis(1,2-dicyanoethylene-1,2-dithidato) aurate(II) [(*n*-C₄H₉)₄N]₂[Au^{III}(mnt)₂]. *Inorg Chem Acta*, 1998, 281: 160—164[DOI]
 - Bagguley D M S, Griffiths J H E, Pryce M H L. Paramagnetic resonance in copper sulphate. *Nature*, 1948, 162: 538—540
 - Bleaney B, Stevens K W H. Paramagnetic resonance. *Rep Progr Phys*, 1953, 16: 108—159