

АНОТАЦІЯ

Чудак Д.М. Провідні катіон-радикальні солі фульваленів із складними метало-аніонами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (Галузь знань 10 – Природничі науки). – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2021.

Актуальність теми. Одну з фундаментальних задач науки та техніки складає створення нових матеріалів з комбінованими властивостями. Серед таких матеріалів традиційно одне з важливих місць займають молекулярні провідники, які дедалі частіше знаходять широке застосування.

Здатність проводити електричний струм найбільш поширена серед металів, а в інших матеріалах металічний стан явище виключне. Наприклад, у графіті в площині ароматичних кілець існує металічна провідність. Також електропровідність спостерігається у деяких неорганічних сполуках типу комплексів з переносом заряду та органічних кон'югованих системах таких як допований транс- поліацетилен.

Після запропонованої теорії надпровідності в металах Бардіна-Купера-Шріффера, у 1964 році Літл висловив ідею, згідно якої надпровідність може мати місце в ланцюжку полімерної органічної молекули навіть при кімнатній температурі. Ця ідея викликала надзвичайний інтерес і призвела до пошуку органічних надпровідників. Синтез органічних сполук, що мають металічну електропровідність, так званих «органічних металів», став значною подією кінця XX сторіччя.

На даний час основним класом молекулярних провідників є катіон-радикальні солі (*КРС*) на основі органічних π -донорів, які представляють значний інтерес у зв'язку з різноманіттям їх структурних типів та широкими можливостями варіювання транспортних властивостей методами органічного

синтезу. Це квазідвовимірні системи, які мають шарувату структуру. Характерна особливість такої структури – наявність провідних катіон-радикальних шарів, які чергуються зі стопками аніонів. Катіонні та аніонні шари просторово добре розділені в кристалі, утворюючи дві кристалічні підґратки. Зону провідності формують вищі зайняті молекулярні орбіталі катіон-радикалів. Аніони, які виконують функцію акцепторів електронів, впливають на тип пакування донорних молекул, від якого залежить характер транспортних властивостей. Як правило, вони не беруть безпосередньої участі в процесі провідності. Але завдяки власним специфічним властивостям (магнітними, фотохромними, нелінійними оптичними та іншими), аніони можуть суттєво впливати на відповідні фізичні властивості кристалів.

При утворенні кристалів *KPC* важливим є питанням компліментарності органічних та неорганічних шарів. Різниця в трансляційних параметрах підґраток може приводити до утворення як співрозмірних, так і неспіврозмірних структурних модуляцій. В результаті, якщо варіювати склад аніонної підґратки, можна створювати провідники на основі одного донора, але з різними структурними та фізичними властивостями.

З точки зору дизайну молекулярних провідників дуже перспективними є біс(дикарболідні) комплекси перехідних металів $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$, де $M = Fe, Co, Ni$, представляють собою перспективний клас сполук для дизайну молекулярних провідників. Вони мають високу стійкість, широкі можливості зміни заряду та природи металу, а також модифікації первинного біс(дикарболіду) шляхом спрямованого введення в нього різноманітних замісників. Похідні біс(дикарболідів) d-металів знайшли широке застосування для рідинної екстракції та розділення стабільних і радіоактивних нуклідів. Крім того, вони виявилися перспективними компонентами іон - селективних електродів, а також агентами міжфазного каталізу.

Дисертація присвячена дослідженню будови та фізичних властивостей катіон-радикальних солей на основі похідних тетратіафульвалену з

біс(дикарболід) аніонами, які синтезовані за допомогою електрохімічного методу генерування катіон-радикалів.

Відома низка робіт присвячених дослідженню **KPC** з діаманітним дикарболід-аніоном Кобальту та його похідними, в яких проаналізована та досліджена їх структура і провідні властивості. У той же час дослідження з парамагнітними біс(дикарболідами) Феруму не мали успіхів в електросинтезі. Тож, однією із задач дисертаційної роботи було удосконалення умов електрохімічного синтезу провідних катіон-радикальних солей похідних тетратіафульвалену, з метою отримання відповідних монокристалічних зразків.

В процесі досліджень нам вдалось вперше одержати нові монокристали з галоген-заміщеним біс(дикарболідом) Феруму (III) $D_n[8,8'-X_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ (де $D = BEDT-TTF$ – біс(етилендітіон)тетратіафульвален, $EOTT-4,5$ – етилендітіо-4',5'-(2-оксатриметилендітіо)-тетратіафульвален, $B PDT-TTF$ – біс(пропілен-дітіон)-тетратіафульвален; $X = Cl, Br, I$; $n = 1,2$). Подібно своїм структурним аналогам, ці сполуки складаються з провідних катіон-радикальних шарів, які мають характерний β -тип пакування, та аніонних шарів. Структурною особливістю цих **KPC** є наявність в провідному шарі димерів молекули донору, в яких присутні укорочені міжмолекулярні $S \cdots S$ контакти. Також присутні чисельні укорочені міжмолекулярні $S \cdots S$ контакти, як в стопках димерів типу «face to face», так і між ними – типу «side by side». Дослідження електропровідності **KPC** показало, що в ряду солей ($BEDT-TTF$) $_x[8,8'-Hal_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ із збільшенням розміру галогену провідність катіон-радикальної солі знижується (5, 2 та $1 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$, відповідно), що пов'язано з «розпушуванням» структури. В той же час, в йод-похідній **KPC** з біс(етилендітіо)тетратіафульваленом виявлені укорочені міжмолекулярні контакти в системі «аніон – катіон-радикал» ($I \cdots S$), це не призвело до збільшення її електропровідності.

Проведений аналіз отриманих **KPC** в ряду $(D)_2[8,8'-Cl_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ (де $D = BEDT-TTF, EOTT, BPDT-TTF$) показав, що із збільшенням радикалу конформація молекули донору змінюється від майже планарної до конформації «крісло». Таким чином, ущільнюється пакування в середині димерів, внаслідок чого збільшується відстань між самими димерами і структура стає більш розпушена. Дослідження питомого опору підтверджують цей ефект, і в ряду **KPC** з $BEDT-TTF, EOTT, BPDT-TTF$ – електропровідність зменшується (σ_{RT} 0.5, 0.2 та 0.05 Ом⁻¹·см⁻¹, відповідно).

Використання більш планарного донору, дибензотетратіафульвалену ($DB-TTF$), призвело до одержання нових **KPC** $DB-TTF$ з біс(дикарболідами) Ферруму (III) та Хрому (III). Характерною особливістю кристалічних структур споріднених сполук є спосіб перекривання катіон-радикалів в стопці – довгі осі сусідніх молекул повернені відносно одна одної на $\sim 30^\circ$. Електрофізичні вимірювання солей показали, що ці сполуки є напівпровідниками. В той же час провідність солі $(DB-TTF)_2[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ приблизно в 500 разів більша аніж у її аналога з $BEDT-TTF$. Такий ефект пояснюється тим, що в структурі $(DB-TTF)_2[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ стопки катіон-радикалів регулярні, тоді як $(BEDT-TTF)_2[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ характеризується димерними стеками катіон-радикалів. Це, ще раз підкреслює важливу роль донорної молекули, $DB-TTF$, у формуванні провідного шару катіон-радикальної солі.

Інтенсивні дослідження солей Бечгаарда і Фабре показали широкий спектр їх властивостей від діелектричних до надпровідних. При низьких температурах в цих солях відбуваються переходи метал – діелектрик. Нами було синтезовано **KPC** тетраметилтетрахалькогенофульваленів з металокарборановими аніонами. В результаті проведених електрофізичних вимірювань було встановлено, що солі тетраметилтетратіафульвалену з $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ ($M = Fe, Cr$) є діелектриками (провідність кристалів за кімнатної температури становить менше 10^{-10} Ом⁻¹·см⁻¹). Низьке значення електропровідності узгоджується зі стехіометрією та нешарованою

структурою солі, а також кутом нахилу катіон-радикалу в стопці, при якому досягається незначний ступінь перекривання сусідніх катіон-радикалів і, відповідно, орбіталей атомів S сусідніх катіон-радикалів.

У дисертаційній роботі *вперше*: (1) оптимізовано умови електрохімічного синтезу провідних монокристалів катіон-радикальних солей з похідними тетратіафульвалену. (2) Методом анодного окиснення донорів π -електронів синтезовано **KPC** з парамагнітними аніонами галоген-заміщених дикарболідів Ферруму (III), що дозволило ретельно розглянути вплив магнітної складової на кореляції «структура – провідні властивості». (3) Досліджено вплив замісника в аніоні на конформацію дикарболідного ліганду та пакування катіон-радикалів в провідному шарі. (4) Знайдено, що об'ємні радикали в структурі первинного тетратіафульвалену викликають «розпушування» провідного шару, що, відповідно, **приводить** до низької провідності. (5) Для синтезованих монокристалів визначені електрофізичні та магнітні властивості, досліджені кореляції «будова – провідні властивості».

Практичне значення одержаних результатів. Удосконалено умови електрохімічного синтезу монокристалів **KPC**; вперше одержано нові провідні катіон-радикальні солі похідних тетратіафульвалену із металокарборановими аніонами, які мають магнітні властивості.

Ключові слова: катіон-радикальні солі, похідні тетратіафульвалену, кристалічна структура, електропровідність, магнітні властивості, металокарборани, молекулярні провідники.

Додавлено примечание (IV1): Приводить – це, зазвичай з негативним відтінком. Приводить – з позитивним