

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Міністерство освіти і науки України

Чудак Денис Михайлович

УДК 548.55+541.271+546.264

ДИСЕРТАЦІЯ


**«ПРОВІДНІ КАТІОН-РАДИКАЛЬНІ СОЛІ ФУЛЬВАЛЕНІВ ІЗ
СКЛАДНИМИ МЕТАЛЛО-АНІОНАМИ»**

Спеціальність 102 – «Хімія»

(Галузь знань 10 – Природничі науки)

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

 Д.М. Чудак

Науковий керівник: Черановський Владислав Олегович,
доктор фізико-математичних наук, професор

кандидат хімічних наук, доцент Кравченко Андрій Васильович

*Усі примітки дисертації ідентичні за змістом
Голова спеціалізованої вченої ради ДФ 64.059.042*

*Харків – 2021
Микола МЗЕД, ЛОВ-ПЕТКОСЯН*


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 ХХ 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 квазі-двовимірні 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 підгратки. 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 питання компліментарності органічних та неорганічних шарів. Різниця в трансляційних параметрах підграток може приводити до утворення як співрозмірних, так і неспіврозмірних структурних модуляцій. В результаті, якщо варіювати склад аніонної підгратки, 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 $M = Fe, Co, Ni$. 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 діамагнітним 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, $BPDT-TTF$ – 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 $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, 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 $\approx 30^\circ$. Електрофізичні вимірювання солей показали, що ці сполуки є напівпровідниками. В той же час провідність солі (*DB-TTF*)₂[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)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-C₂B₉H₁₁)₂] стопки катіон-радикалів регулярні, тоді як (*BEDT-TTF*)₂[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)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 метало-карборановими аніонами. В результаті проведених електрофізичних вимірювань було встановлено, що солі тетраметилтетратіафульвалену з [3,3'-M(1,2-C₂B₉H₁₁)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 **КРС** 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 **КРС**; 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.

ABSTRACT

Chudak D.M. Conductive radical-cation salts of fulvalenes with complex meta- anions. Qualification scholarly paper: a manuscript.

The Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy degree in Natural Sciences, Speciality 102 – Chemistry. V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2021

Actuality of theme. One of the fundamental tasks of science and technology is the creation of new materials with combined properties. Among such materials, traditionally, one of the important places is occupied by molecular conductors, which are increasingly being widely used.

The ability to have the properties of metals is common among inorganic compounds, and in organic compounds the metallic state is an exceptional phenomenon. For example, in graphite in the plane of the aromatic rings, there is a metallic conductivity. Also, electrical conductivity is observed in some inorganic compounds of the type charge-transfer complexes and organic conjugated systems such as the doped trans-polyacetylene.

Following Bardin-Cooper-Schriffer's proposed theory of superconductivity in metals, Little suggested in 1964 that superconductivity could occur in the organic chain of a molecule and occur even at room temperature. This idea aroused great interest and led to the search for organic superconductors. The synthesis of organic compounds with metallic conductivity called "organic metals" was a significant event of the late XX century.

Currently, the main class of molecular conductors is radical-cation salts (RCS) based on organic π -donors, which are of considerable interest due to the diversity of their structural types and the wide range of transport properties. These are quasi-two-dimensional systems that have a layered structure. A characteristic feature of this structure is the presence of conductive radical-cation layers, which alternate with stacks of anions. The cationic and anionic layers are spatially well separated in the crystal,

forming two sublattices. The conduction band is formed by the higher occupied molecular orbitals of radical-cations. Anions that act as electron acceptors affect the type of packaging of donor molecules, which depends on the nature of transport properties. As a rule, they are not directly involved in the conduction process. But having their own specific properties (magnetic, photochromic, nonlinear optical and others), anions can affect the corresponding physical properties of crystals.

The question of the complementarity of organic and inorganic layers is important in the formation of RCS crystals. The difference in the translation parameters of the sublattices can lead to the formation of both proportional and disproportionate structural modulations. Conductors with different structural and physical properties can be obtained with the same donor by varying the composition of the anionic sublattice.

From the point of view of molecular conductor design, bis (dicarbolyde) complexes of transition metals $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^+$ are very promising, where $M = Fe, Co, Ni$, represent a promising class of compounds for preservation molecular conductors. They have high stability, the ability to change the charge and nature of the metal, as well as modification of the primary bis (dicarbolyde) through a wide targeted introduction to various consumers. Derivatives of bis (dicarbolyde) d-metals have been widely used for liquid extraction and separation of stable and radioactive nuclides. In addition, they are obtained with promising components of ion-selective electrodes, as well as agents for interfacial catalysis.

The Thesis is devoted to the research of structure and physical properties of radical-cation salts on the basis of tetrathiafulvalene derivatives with bis (dicarbolyde) anions, which are synthesized by electrochemical method of radical-cation generation.

There is a number of works devoted to the study of RCS with diamagnetic dicarbolyde anion Cobalt and its derivatives, in which their structure and conductive properties are analyzed and studied. At the same time, studies with paramagnetic bis (dicarbolydes) of iron have not been successful in electrosynthesis. Therefore, one of the tasks was to improve the conditions of electrochemical synthesis of the leading

radical-cation salts of tetrathiafulvalene derivatives in order to obtain the corresponding single-crystal samples.

As a result, we were able for the first time to obtain new single crystals with halogen-substituted bis (dicarbolyide) of Ferrum (III $D_n[8,8'-X_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ (where $D = BEDT-TTF$ - bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, $EOTT$ - 4,5-ethylenedithio-4',5' - (2-oxatrimethylenedithio) -tetrathiafulvalene, $BPDT-TTF$ - bis (propylenedithio) -tetrathiafulvalene, $X = Cl, Br, I$; $n = 1,2$). Like their structural counterparts, these compounds consist of conductive radical-cation layers having a characteristic β -type packaging and anionic layers. A structural feature of these RCS is the presence in the conductive layer of dimers of the donor molecule, in which there are shortened intermolecular S \cdots S contacts. There are also numerous shortened intermolecular S \cdots S contacts, both in stacks of dimers of the type "face-to-face" and between them - of the type "side-by-side". The study of the electrical conductivity of RCS showed that in a number of salts ($BEDT-TTF$) $_x[8,8'-Hal_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ the conductivity of the radical-cation salt decreases with increasing halogen size. 5, 2 and $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively), which is associated with the "loosening" of the structure. Although shortened intermolecular contacts in the anion – radical-cation (I \cdots S) system were found in iodine-derived RCS with bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene, this did not increase its electrical conductivity.

The analysis of the obtained RCS in the series $(D)_2[8,8'-Cl_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ (where $D = BEDT-TTF, EOTT, BPDT-TTF$) showed that with the increase of the radical the conformation of the donor molecule changes from almost planar to the conformation of the "chair". Thus, the packing in the middle of the dimers is compacted, as a result of which the distance between the dimers themselves increases and the structure becomes fluffier. Specific resistance studies confirm this effect, and in a number of RCS with $BEDT-TTF, EOTT, BPDT-TTF$ - the electrical conductivity decreases (σ_{RT} 0.5, 0.2 and $0.05 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively).

The use of a more planar donor, dibenzotetrathiafulvalene (*DB-TTF*), has resulted in new *DB-TTF* RCS with Ferrum (III) and Chromium (III) bis(dicarbolides). A characteristic feature of the crystal structures of related compounds is the method of overlapping radical-cations in the stack - the long axes of neighboring molecules are rotated relative to each other by $\approx 30^\circ$. Electrophysical measurements of these salts have shown that these compounds are semiconductors, and the conductivity of the salt $(DB-TTF)_2[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ is approximately 500 times higher than that of its *BEDT-TTF* counterpart. This is due to the fact that in the structure $(DB-TTF)_2[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$, stacks of radical-cations are regular, while $(BEDT-TTF)_2[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ is characterized by dimeric stacks of radical-cations. This, once again, emphasizes the important role of the donor molecule, *DB-TTF*, in the formation of the conductive layer of the radical-cation salt.

Intensive studies of Bechgaard and Fabre salts have shown a wide range of their properties from dielectric to superconducting, in which metal-dielectric transitions occur at low temperatures. Therefore, we synthesized bovine tetramethyltetrahalocogenofulvalenes with metal-carborane anions. As a result of electrophysical measurements it was found that salts of tetramethyltetrathiafulvalene with $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ ($M = Fe, Cr$) are dielectric, the conductivity of crystals at room temperature is less than $10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The low value of electrical conductivity is consistent with stoichiometry and non-layered salt structure, as well as the angle of inclination of the radical-cation in the stack, which achieves a slight degree of overlap of neighboring cation radicals and, accordingly, the orbitals of S atoms of neighboring radical-cations.

In the dissertation work for the first time: (1) the conditions of electrochemical production of leading single crystals of radical-cation salts with tetrathiafulvalene derivatives are optimized. (2) RCS with paramagnetic anions of halogen-substituted iron dicarbolides was synthesized by the method of anodic oxidation of π -electron donors, which allowed study of the effect of the magnetic component on the correlation "structure - conductive properties". (3) The influence of the substituent in the anion on the conformation of the dicarbolide ligand and the packing of radical-cations in the

conductive layer has been studied. (4) It was found that bulk radicals in the structure of primary tetrathiafulvalene cause "loosening" of the conductive layer, which, in turn, leads to low conductivity. (5) Electrophysical and magnetic properties were determined for the synthesized single crystals, correlations "structure - conductive properties" were studied.

The practical significance of the results obtained. Conditions for electrochemical synthesis of RCS single crystals have been improved; for the first time, new leading radical-cation salts of tetrathiafulvalene derivatives with metallic carbonic anions having magnetic properties have been obtained.

Key words: radical-cation salts, derivatives of tetrathiafulvalene, crystal structure, electroconductivity, magnetic properties, metallacarborane, molecular conductors.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях держав, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:

- (1) Kazheva, O. N.; Kravchenko, A. V.; Aleksandrov, G. G.; Kosenko, I. D.; Lobanova, I. A.; Bregadze, V. I.; Chudak, D. M.; Buravov, L. I.; Protasova, S. G.; Starodub, V. A.; Dyachenko, O. A. Synthesis, Structure, and Properties of a New Bifunctional Radical Cation Salt with Ferracarborane Anion: (BEDT-TTF)₂[8,8-Cl₂-3,3-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, 65 (9), 2195–2201. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1567-9>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем удосконалено методику синтезу катіон-радикальної солі, та взято участь у обговоренні результатів та оформленні статті спільно із співавторами.*
- (2) Kazheva, O. N.; Kravchenko, A. V.; Kosenko, I. D.; Alexandrov, G. G.; Chudak, D. M.; Starodub, V. A.; Lobanova, I. A.; Bregadze, V. I.; Buravov, L. I.; Protasova, S. G.; Dyachenko, O. A. First Hybrid Radical-Cation Salts with Halogen Substituted Iron Bis(Dicarbollide) Anions – Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 849–850, 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.010>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем здійснено оптимізацію умов синтезу катіон-радикальних солей, здійснено синтез кінцевих сполук, досліджено провідні та магнітні властивості координаційних сполук, взято участь у написанні та підготовці статті до друку.*
- (3) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Komissarova, E. A.; Kosenko, I. D.; Kravchenko, A. V.; Shilova, I. A.; Shklyayeva, E. V.; Abashev, G. G.; Sivaev, I. B.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. First Molecular Conductors of BPDT-TTF with Metallocarborane Anions: (BPDT-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] and (BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] – Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 867, 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.050>. (видання входить до

- міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем синтезовано катіон-радикальні солі, досліджено будову провідного шару кінцевих сполук, взято участь у обговоренні результатів та оформленні статті спільно із співавторами.*
- (4) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Kravchenko, A. V.; Kosenko, I. D.; Sivaev, I. B.; Abashev, G. G.; Shklyayeva, E. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. First Radical Cation Salts Based on Dibenzotetrathiafulvalene (DBTTF) with Metallacarborane Anions: Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 930. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121592>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем здійснено синтез кінцевих сполук, взято участь у підготовці статті до друку.*
- (5) Stogniy, M. Y.; Filippov, O. A.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Kazheva, O. N.; Shilov, G. V.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A.; Chudak, D. M.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A. Synthesis and Study of: C-Substituted Methylthio Derivatives of Cobalt Bis(Dicarbollide). *RSC Adv.* **2020**, 10 (5), 2887–2896. <https://doi.org/10.1039/c9ra08551c>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем здійснено синтез та дослідження кристалічної будови катіон-радикальних солей, зроблено огляд наукової літератури, взято участь у обговоренні результатів та підготовці статті до друку.*
- (6) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Kosenko, I. D.; Abashev, G. G.; Shklyayeva, E. V.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A.; Bregadze, V. I.; Sivaev, I. B. First EOTT and BPDT-TTF Based Molecular Conductors with $[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ Anion – Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2021**, 949. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121956>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем модернізовано*

методики електросинтезу катіон-радикальних солей, здійснено синтез кінцевих сполук, взято участь у підготовці статті до друку.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

- (7) Chudak, D.; Kravchenko, A. Synthesis, Structure and Properties of the Halogen Substituted Bis(Dicarbolidates) of Irons. In *11 International conference "Electronic processes in organic and inorganic materials"*; Ivano-Frankivsk, 2018; p 155. Здобувачем, здійснено синтез катіон-радикальних солей методом електросинтезу, підготовлено повідомлення і тези доповіді.
- (8) Кажева, О.; Шляпкина, Ю.; Чудак, Д. Структура Новых Катион-Радикальных Солей (КРС) ВРДТ с Анионами Метал-Локарборанов. In *XX Українська конференція з неорганічної хімії*; Днепр, 2018; p 87. Здобувачем, здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення і тези доповіді.
- (9) Кравченко, А.; Чудак, Д.; Стародуб, В. Электросинтез Проводящих Катион-Радикальных Солей (КРС) Производных Фульвалена Со Сложными Металлоанионами. In *XX Українська конференція з неорганічної хімії*; Днепр, 2018; p 81. Здобувачем, здійснено синтез сполук.
- (10) Шляпкина, Ю.; Чудак, Д.; Кравченко, А. Новые Проводящие Катион-Радикальные Соли (КРС) Дибензтетратиафульва-Лена (DBTTF) с Дикарболлид-Анионами. In *XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Ка-разінські Читання -2019»*; Харків, 2019; p 42. Здобувачем, здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення і тези доповіді.
- (11) Шляпкина, Ю.; Чудак, Д.; Кравченко, А. Нові Провідні Катіон-Радикальні Солі (КРС) На Основі Похідних Тетратіафуль-Валену з Біс(Дикарболідами) Перехідних Металів. In *XX International Conference for Students and PhD Students "Modern Chemistry Problem"*; Kiev, 2019; p 87. Здобувачем, здійснено синтез катіон-радикальних солей методом електросинтезу, підготовлено

тези доповіді.

- (12) Чудак, Д.; Шляпкіна, Ю. Катіон-Радикальні Солі ЕОТТ Та ВРДТ з Парамагнітними Аніонами Дихлор-Дикарболідів Феруму. In *XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання -2021»*; Харків, 2021; р 22. Здобувачем, здійснено синтез катіон-радикальних солей методом електросинтезу, підготовлено повідомлення і тези доповіді.
- (13) Шляпкіна, Ю.; Чудак, Д. Синтез, Структура Та Провідні Властивості Нових Катіон-Радикальних Солей (КРС) Тетраметилтетрахалькогенофульваленів. In *XVIII наукова конференція «Львівські Хімічні Читання -2021»*; Львів, 2021; р 354. Здобувачем, здійснено планування експерименту, синтез методом анодного окиснення катіон-радикальних солей, аналіз отриманих кристалографічних даних, підготовлено повідомлення і тези доповіді.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ОРГАНІЧНИХ ПРОВІДНИКІВ ТА СИНТЕТИЧНИХ МЕТАЛІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ)	23
1.1 Типи провідності	23
1.1.1 Зонна теорія	24
1.1.2. Ізолятор	24
1.1.3 Напівпровідник	24
1.1.4 Надпровідник.....	25
1.1.5. Метал.....	26
1.2 Квазіодновимірні органічні провідники та надпровідники TTF та його похідних.	30
1.2.1 Катіон-радикальні солі на основі TTF	30
1.2.2 Солі на основі TMTXF, X = S, Se	31
1.3 Квазідвовимірні катіон-радикальні солі ET	34
1.3.1 Способи перекривання донорних молекул в стопках і типи пакування донорів в провідних солях ET та його похідних.....	36
1.4 Модифікації молекули біс(етилендитіо)тетратіафульвалену.....	37
1.4.1 Структурні особливості DB-TTF.....	37
1.4.2 Сполуки на основі BPDT-TTF	39
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	41
РОЗДІЛ 2. ОГЛЯД МЕТАЛОКАРБОРАНОВИХ АНІОНІВ	42
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	45
РОЗДІЛ 3. КАТІОН-РАДИКАЛЬНІ СОЛІ ПОХІДНИХ ТЕТРАТІАФУЛЬВАЛЕНУ З ПАРАМАГНІТНИМ АНІОНОМ ДІКАРБОЛІДУ ФЕРУМУ	46
3.1 Аналіз кристалічних структур катіон-радикальних солей з галоген заміщеним бісдикарболідом феруму.....	49

3.2 Провідні властивості КРС	67
3.3. Магнітні властивості.....	72
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	77
РОЗДІЛ 4. КАТІОН-РАДИКАЛЬНІ СОЛІ ПОХІДНИХ ТЕТРАТІАФУЛЬВАЛЕНУ З ДИКАРБОЛІД АНІОНАМИ ХРОМУ ТА КОБАЛЬТУ	78
4.1 Кристалічна структура солей	78
4.2 Провідні властивості.....	92
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	95
РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	96
5.1 Розчинники та вихідні речовини	96
5.1.1 Підготовка розчинників	96
5.1.2 Вихідні компоненти.....	97
5.2 Методи отримання монокристалів катіон-радикальних солей	99
5.2.1. Проведення синтезу монокристалів.....	102
5.2.2 Синтез катіон-радикальних солей з біс(дикарболід) аніонами.....	105
5.2 Прилади та обладнання	108
5.2.1 Рентгеноструктурний аналіз	108
5.2.2 Дослідження електропровідних властивостей.....	109
5.2.3 Дослідження магнітних властивостей	111
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	112
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	115
ДОДАТОК А. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	136
ДОДАТОК Б. ДЕЯКІ ДОВЖИНИ ЗАВ'ЯЗКІВ (Å) ТА ВЕЛИЧИНИ ВАЛЕНТНИХ КУТІВ КАТІОН-РАДИКАЛЬНИХ СОЛЕЙ.....	140

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

TTF	– тетратіафульвален;
TMTTF	–тетраметилтетратіафульвален;
TMTSF	–тетраметилтетраселенофульвален;
BEDT-TTF	–біс(етилендітіон)тетратіафульвален;
DB-TTF	–дібензотетратіафульвален;
BPDT-TTF	–біс(пропілендітіон)тетратіафульвален;
EOTT	–4,5-етилендитіо-4',5'-(2-оксатриметилендитіо)-тетратіофульвален
TCNQ	–7,7,8,8-тетраціанохінодіметан;
КПЗ	–комплекс с перенесенням заряду;
KPC	–катіон-радикальна сіль;
TXE	–1,1,2-трихлоретан;
T_c	–температура переходу в надпровідний стан;
$T_{M \rightarrow I}$	–температура переходу метал→діелектрик;
E_a	– енергія активації;

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Синтез та всебічні дослідження низькорозмірних молекулярних кристалів традиційно цікаві. Це пов'язано з комплексом їх унікальних властивостей. З точки зору нових функціональних матеріалів, вони знаходяться поза конкуренцією. Особливо привабливими є провідні іон – радикальні солі (ІРС). Тому асортимент синтетичних металів (СМ) та напівпровідників розширюється.

Перспективними донорами для синтезу КРС та комплексів з перенесенням заряду (КПЗ) є ТТФ і його похідні. Вони утворюють різноманітні типи шаруватих структур, які містять стопки катіон - радикалів та аніоні шари. Висока провідність КРС на основі фульваленів виникає у випадку скорочених S...S контактів у порівнянні з сумою Ван-дер-Ваальсовських радіусів. Крім того, це підвищує стабільність квазідвовимірного стану в КРС.

Характер аніонів в значній мірі визначає структуру та властивості КРС. Найуніверсальними в наш час вважаються аніонні комплекси металів, які дають змогу в широких межах змінювати структуру, властивості і розміри. Це коло реалізованих і перспективних напрямків дизайну та технологій постійно збільшується.

Останнім часом розширюється застосування карборанів. Серед аніонів різноманітної природи особливу цікавість викликають металокарборанові сендвічеві комплекси з лігандом $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ та його похідними. Металокарборанові комплексні аніони характеризуються особливою електронною будовою та геометрією. Вони більш стабільні, ніж відповідні металоценові аналоги, яким вони ізоелектронні. Ці аніони є акцепторами електронів і можуть утворювати з фульваленами солі, які володіють провідністю як по аніонній, так і по катіонній підсистемах. Крім того, в таких солях в результаті перенесення заряду, ступінь окиснення металу в аніоні знижується, що призводить до змішаної валентності і виникненню провідності в аніонній підсистемі. Металокарборанові комплексні аніони здатні

до зворотних одноелектронних окисно-відновних реакцій із збереженням структури, що є необхідною умовою високої провідності. Зміна катіон-радикалу в цих сполуках дозволяє варіювати структуру кристалів та їх фізико – хімічні властивості.

Таким чином, катіон-радикальні солі з бісдикарболід-аніонами одні з перспективних сполук для встановлення залежності «будова – провідні властивості», а також «будова – магнітні властивості».

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота є складовою частиною наукових досліджень лабораторії синтетичних металів та напівпровідників кафедри прикладної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна і виконувалась в межах наступних НДР: «Координаційні сполуки та графенові нанокластери як компоненти новітніх багатofункціональних матеріалів для вітчизняної електроніки і екологічної безпеки», 2021-2023 рр.

Мета і завдання дослідження. Мета дослідження: розробити умови синтезу та дослідити структури нових молекулярних сполук класу КРС, що мають провідні та магнітні властивості, а також дослідити кореляції «будова – провідні властивості». Для досягнення поставленої мети ставились наступні **задачі**:

- розробити умови синтезу для отримання нових провідних катіон-радикальних солей на основі органічних електронодонорних сполук похідних тетратіафульвалену (ТТФ);
- за допомогою розроблених умов синтезу одержати КРС фульваленів з дикарболідами d-металів та їх похідними;
- проаналізувати структури отриманих солей, та дослідити вплив будови бісдикарболідного аніону на пакування провідного шару катіон-радикалів;
- Визначити залежність провідних та магнітних характеристик від температури, та дослідити кореляції «будова – провідні властивості» у нових КРС;

Об'єкт дослідження – катіон-радикальні солі із бісдикарболідами d-металів, їх монокристалічні та полікристалічні зразки.

Предмет дослідження: вплив умов синтезу на будову КРС та її кристалічну структуру; вплив будови солей та їх кристалічної структури на фізичні властивості; взаємодія катіон-радикалів в провідному шарі

Методи дослідження: електрохімічний метод створення катіон-радикалу, в гальваностатичному режимі, рентгеноструктурні дослідження (РСД), електрофізичні та магнітні дослідження.

Наукова новизна отриманих результатів визначається тим що, в дисертації всі результати отримані **вперше**:

- Розроблені умови отримання монокристалічних зразків КРС;
- Методом електрокристалізації синтезована серія з 13, раніше не описаних, катіон-радикальних солей похідних тетратіафульвалену із металокарборановими аніонами, та їх похідними, які мають як провідні, так і магнітні властивості;
- Для отриманих сполук досліджено кристалічну будову солей, досліджено температурну залежність електропровідності та магнітної сприйнятливості;
- Продемонстровано залежність електропровідності катіон-радикальних солей від будови їх π електроно-донорного шару.
- Встановлені основні закономірності між структурними особливостями КРС та провідними властивостями.

Практичне значення одержаних результатів: удосконалено умови електрохімічного синтезу монокристалів КРС; вперше одержано нові провідні катіон-радикальні солі похідних тетратіафульвалену із металокарборановими аніонами, які володіють магнітні властивості.

Особистий внесок здобувача: Систематизація літературних даних за темою дисертації, відпрацьована методика синтезу провідних КРС, отримані та дослідженні 13 нових катіон-радикальних солей з біс(дикарболідними) лігандами, проаналізовано результати досліджень вперше отриманих сполук на основі похідних тетратіафульвалену, проведено порівняння структури, провідних та магнітних властивостей КРС з раніше дослідженими сполуками з біс(дикарболід) аніонами.

Апробація матеріалів дисертації: За темою дисертації опубліковано 13 наукових робіт, у тому числі 6 статей у зарубіжних виданнях які індексуються у наукометричних базах Scopus та Web of Science, 7 тез доповідей у збірках матеріалів міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг дисертації: Дисертація викладена на 157 сторінках і складається з вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних джерел (142) та 2 додатків, містить 52 рисунків та 19 таблиць

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ОРГАНІЧНИХ ПРОВІДНИКІВ ТА СИНТЕТИЧНИХ МЕТАЛІВ (огляд літературних даних)

Взаємозв'язки між структурою молекули, матеріалу чи кристала та властивостями, які вони проявляють, пройшли широкі дослідження біологами, хіміками, фізиками та всіма міждисциплінарними дослідниками. Розуміння того, як пристрої та процеси працюють у молекулярному масштабі, надає важливу інформацію про повсякденні явища та феномени. У той час, як деякі властивості мають добре встановлені теорії і є «зрозумілими», явище надпровідності, що спостерігається в таких різноманітних структурах, як кераміка^{1,2}, метали (Hg при 4 K) і низькотемпературні одновимірні надпровідники (κ -ET₂I₃ при 3,6 K)³, викликає багато питань. Щоб відповісти на ці питання, були розроблені різні теорії, які можуть пояснити різні типи надпровідності. Таким чином, ця галузь поділяється на підкатегорії відповідно до представлених структурних аспектів, при цьому дослідники постійно спостерігають за новими особливостями та адаптують теорії для їхнього врахування.

1.1 Типи провідності

Електропровідні матеріали можуть бути широко описані як такі, що належать до однієї з чотирьох категорій: ізолятори, напівпровідники, метали та надпровідники. Ці угруповання визначаються за енергією їх провідної та валентної зони, а також різницею між цими двома зонами, які згідно з зонною теорією та показано на схемі 1.1.

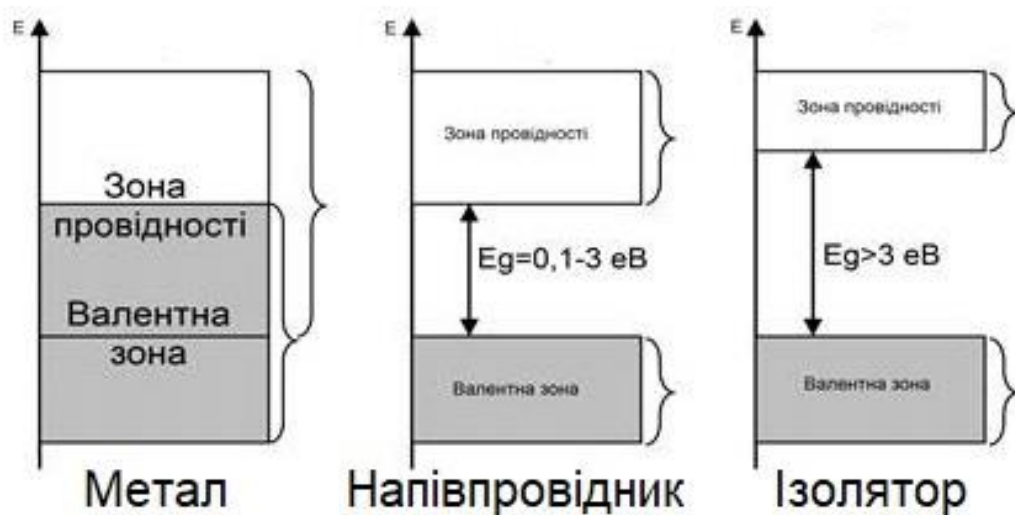


Схема 1.1 Схема можливого взаємного розміщення зон.

1.1.1 Зонна теорія

В ізольованому атомі, X^0 , енергетичні рівні не відчувають жодного зовнішнього впливу, і тому квантовані так, що мають специфічну енергію $E(X)$.

Коли інший хімічно та енергетично ідентичний атом, X^1 з енергією $E(X)$, наближається до X^0 , енергетичні рівні, пов'язані з кожним атомом, збуджуються під впливом його сусіда. В результаті кожен енергетичний рівень розбивається на n рівнів (в даному випадку $n = 2$), де n – кількість присутніх атомів, тобто:

$$E(X) \rightarrow E(X)^{*1} + E(X)^{*2} \quad (1.1)$$

У гратчастій структурі n має порядок 10^{23} , і дискретно розташовані енергетичні рівні можна розглядати як зону. Нижчі енергетичні зони заповнені електронами, зв'язаними з наявними атомами. Таким чином, електрони провідності займають вищі енергетичні зони, які називаються валентними. Неповне заповнення валентних зон залишає пусті енергетичні стани, які доступні електронам провідності, щоб зайняти їх при збудженні. Найнижча зона, яка містить вакантні енергетичні стани, називається зоною провідності, а різниця в енергії між валентною зоною та зоною провідності – забороненою зоною (E_g)

1.1.2. Ізолятор

Електроізоляційний матеріал – це матеріал, в якому струм обмежений, і, таким чином, матеріал проявляє високий опір. Це пояснюється великим енергетичним поділом між провідною та валентною зонами матеріалу. Валентні електрони з їх певною тепловою енергією не можуть просуватися в зону провідності, в результаті чого зона провідності, по суті, порожня, а матеріал має низьку провідність.

1.1.3 Напівпровідник

Напівпровідникові матеріали демонструють підвищений опір при зниженні температури. При більш високих температурах електрони валентної зони мають достатню теплову енергію для просування з валентної зони у вакантну зону провідності. Зі зниженням температури стає менше електронів з достатньою тепловою енергією, щоб подолати енергетичний проміжок і зайняти збуджений

стан. В результаті провідність зменшується, валентна зона стає все більш повною, і матеріал переходить в ізоляційний стан. Графік залежності опору напівпровідника від температури збільшується експоненціально зі зниженням температури. Застосування рівняння Арреніуса дозволяє визначити енергію активації (E_a) матеріалу з графіка натурального логарифма опору від $1000/T$. Нахил прямої дорівнює енергії активації, поділений на константу Больцмана (E_a/k). Енергія активації зазвичай вказується в електрон-вольтах (eV або eV).

1.1.4 Надпровідник

Надпровідним є матеріал, який при температурі нижче критичної (T_c) проводить струм без опору, або з незначним опором. Вище цієї критичної температури матеріал може проявляти металеву поведінку. Виникнення такого стану речовини пояснюють за допомогою теорії Бардіна-Купера-Шріффера (B.C.S.).

Теорія приділяє велику увагу спостереженню Мейснера в 1933 році ⁴ про те, що матеріал у своєму надпровідному стані демонструє ідеальну діамagnetну поведінку. Міркування ґрунтуються на тих же принципах, що були запропоновані Лондоном, в яких хвильові функції не змінюються суттєво під впливом зовнішнього магнітного поля через ефект когерентності в надпровідному стані. Також включено припущення Фріліха про те, що основна причина надпровідності може бути пов'язана з електрон-фононними взаємодіями, а сама властивість може бути описана як рух окремого об'єкта через структуру решітки.

Бардін та інші припускають, що рухливі електрони, присутні в надпровідному стані при низьких температурах існують парами. Ці пари Купера можна розглядати як єдине ціле, що складається з двох електронів, які мають однаковий, але протилежний спіні. Утворення куперівської пари відбувається, коли окремий електрон взаємодіє з решітчастою структурою кристала, викликаючи незначну деформацію решітки. Деформована решітка згодом взаємодіє з іншим електроном, викликаючи тяжіння між двома електронами, яке є більшим, ніж кулонівське відштовхування між ними. Куперівські пари не піддаються принципу заборони Паулі, і тому багато хто з них можуть існувати в однаковому квантовому

стані з однаковою енергією. Коли речовина переходить з основного стану в надпровідний, пари Купера діють як одне тіло, що рухається разом без опору, поки при T_c не буде достатньо теплової енергії для подолання енергетичної щілини (E_g) і спарені електрони розпадуться.

1.1.5. Метал

Металеві або подібні до металу матеріали – це матеріали, які мають електропровідні властивості справжнього металу, але не обов'язково містять будь-які металеві елементи. Провідність цього типу матеріалу зменшується з підвищенням температури, через збільшення теплової енергії атомів у кристалічній ґратці. При нагріванні матеріалу коливання решітки (фонони) деформують кристалічну структуру, викликаючи розсіювання мігруючих електронів на недосконалій структурі. Крім фононної взаємодії, незначні домішки також можуть змінювати провідність.

Поняття синтетичний метал об'єднує у собі синтетичні матеріали з металічними властивостями. Їх структурними частинами, на відміну від звичайних металів, є не атоми, а іони складного складу, іон-радикали, а також полімери. Важливо підкреслити, кажучи про метал фізики та хіміки мають на увазі не одне й те саме. Для фізиків метал – це будь який матеріал, котрий має наступні властивості:

- 1) Температурний коефіцієнт електричного опору – позитивний, у діелектриків і напівпровідників він від'ємний – супротив зростає при підвищенні температури;
- 2) Коефіцієнт питомої теплопровідності дуже високий, на декілька порядків більше, ніж у діелектриків;
- 3) Великий коефіцієнт відбиття світла – навіть тонкий шар металу непрозорий.

На відміну від фізики, хімія поділяє елементи на метали і не метали. І з точки зору хіміка, метал – це елемент, котрий має явно відновні властивості,

легко віддає електрони утворюючи катіони, а неметали відповідно мають окиснювальні властивості, та утворюють аніони. Але розвиток хімії XX сторіччя призвів до того, що неможливо строго розподілити метали та неметали.⁵ Так, наприклад, можливо електрохімічним методом генерувати аніони Ag^- ⁶ та аніони Hg^- ⁷ в присутності аміаку.

Здатність бути металом дуже поширена серед неорганічних сполук, в той час як для органічних явище доволі рідке. Тільки в графіті в площині ароматичних кілець існує металічна провідність. Також існує електропровідність ароматичних і кон'югованих систем, ці явища називають колективізацією π -електронів в межах однієї молекули.^{8,9}

Синтез органічних сполук, що володіють електропровідністю металевого типу і названих «органічними металами», став великою подією другої половини минулого століття. Для успішного вирішення завдання синтезу таких органічних металів сформульовано ряд вимог, які необхідно реалізувати:

1) компоненти сполук, за якими відбувається перенесення електронів, повинні мати плоску форму і розташовуватися на максимально близьких відстанях один від одного, щоб виконувати принцип максимально щільної упаковки і забезпечити перехід валентних електронів з однієї молекули на іншу;

2) в системі необхідно генерувати вільні електрони.

Ідея синтезувати електропровідні сполуки з використанням органічних радикалів виявилася невдалою, а основною перешкодою стала тенденція утворення пар валентних електронів, оскільки часткове заповнення валентних орбіталей робить енергетично вигідним утворення хімічних зв'язків. Неспарені електрони локалізуються, в основному, на окремих молекулах і на основі стабільних вільних радикалів виходять парамагнітні ізолятори^{10,11}.

Синтез органічних провідників на основі полімерів з кон'югованими зв'язками спочатку привів до отримання органічних напівпровідників^{9,12,13}. Надалі, при суворому контролі за процесом полімеризації і чистотою експерименту, вдалося отримати полімерні матеріали та, зокрема, поліацетилен, з високою

провідністю $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, потім вдалось отримати зразки кристалічного поліацетилену з металевою провідністю до $1,5\text{-}105 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ^{14,15}.

Органічні молекули, які мають великий плоский каркас, складений з атомів вуглецю і водню, з додаванням таких атомів як азот, сірка і селен, можуть відповідати висунутим вимогам. Такі органічні плоскі π -молекули здатні утворювати однорідні структури у вигляді стопок. При цьому найбільша провідність реалізується уздовж стопок молекул. Передбачалося, що в сполуках на основі таких молекул можна реалізувати умови, необхідні для виникнення і стабілізації металевого стану.

Важливі події у розвитку органічних провідників на основі КПЗ та іон-радикальних солей наведено в Таблиці 1.1 ¹⁶.

Таблиця 1.1

**Основні події в розвитку органічних провідників та
синтетичних металів**

Рік	Подія
1973	Синтезований перший органічний метал TTF-TCNQ, $\sigma_{RT} = 500 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $T_{M \rightarrow I} = 53 \text{ К}$.
1980	Солі $(\text{TMTSF})_2\text{X}$: вперше винайдено органічний надпровідник при 0,9 К та 12 кбар для $\text{X} = \text{PF}_6^-$, та при 1,4 К та при атмосферному тиску для $\text{X} = \text{ClO}_4^-$
1982	$(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4 (\text{TXE})_{0,5}$: металева провідність в діапазоні температур $294 \div 1,4 \text{ К}$ в системі на основі сірки.
1983	$(\text{BEDT-TTF})_2\text{ReO}_4$: перший сірковмісний органічний надпровідник, $T_c = 1.4 \text{ К}$ при тиску 4 кбар.
1984	$\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$, $T_c = 1.4 \text{ К}$ при атмосферному тиску.
1986	$\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$, T_c піднята до 8 К при анізотропному тиску.

Продовження таблиці 1.1

1986	TTF[Ni(dmit) ₂] ₂ перша надпровідна система на основі КПЗ з π -аніонною молекулою, $T_c = 1.6$ К при тиску 7 кбар.
1987	Cu(2,5-DMDCNQI) ₂ надзвичайно висока провідність для іон-радикально солі, металева поведінка в діапазоні $293 \div 13$ К, з $\sigma = 5 \cdot 10^5$ Ом ⁻¹ см ⁻¹ при 35 К.
1987	Me ₄ N[Ni(dmit) ₂] ₂ надпровідність в системі π -аніонної молекули з замкнутою катіонною оболонкою, $T_c = 50$ К при тиску 7 кбар.
1988	Синтезовано TTeF-TCNQ, $\sigma_{RT \text{ ca}} = 2000$ Ом ⁻¹ см ⁻¹
1988	(MDT-TTF) ₂ AuI ₂ сульфуровмісний надпровідник з несиметричним донором, $T_c = 35$ К при атмосферному тиску.
1988	κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu(SCN) ₂ – надпровідник при атмосферному тиску при 104 К.
1990	(BEDO-TTF) ₂ I ₃ – перший органічний метал з оксигеновмісним донором, $\sigma_{RT} = 100 \div 280$ Ом ⁻¹ см ⁻¹
1990	(BEDO-TTF) ₂ Cu(N(CN) ₂) надпровідник з оксигеновмісним донором, $T_c = 10$ К при атмосферному тиску.
1990	κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu(N(CN) ₂ X, X = Cl, Br – на даний момент найвищі органічні надпровідники, $T_c = 116$ К при атмосферному тиску для X = Br, $T_c = 125$ К при 3 кбар для X = Cl.

Протягом наступних 20 років інтерес був спрямований до нових магнітних та оптичних властивостей функціоналізованих похідних ТТФ, а також до застосування похідних ТТФ як універсальних будівельних блоків у катіонних сенсорах, рідких кристалах, нелінійних оптичних матеріалах, супрамолекулярних перемикачах та пристроях, та окисно-відновних полімерах.

1.2 Квазіодновимірні органічні провідники та надпровідники TTF та його похідних.

Найбільшу провідність вздовж напрямку стопок забезпечує пакування молекул в стопки, де відстань між компонентами стопок менше ніж сума Ван-дер-Ваальсових радіусів та значно менше відстані безпосередньо між стопками. Такий тип пакування в сполуках називається квазіодновимірні і рух електронів в таких сполуках здійснюється вздовж стопок.

Загалом, наявність анізотропії в електропровідності матеріалу не є достатньою умовою, щоб його можна було назвати одновимірним (1D) провідником. Як відомо з теорії, металевий стан в системах з квазіодновимірною структурою не стійкий, це пов'язано зі специфічними властивостями одновимірних систем:

- оскільки структура з однаковими відстанями між площинами сусідніх молекул в стопці (стабільна за кімнатної температури) енергетично не вигідна при зниженні температури, то в одновимірному металі відбувається перебудовування кристалічної решітки. Зміна ж міжмолекулярних відстаней та розподіл щільності валентних електронів може при зниженні температури зменшити повну енергію системи. Періодичні зміни розподілу в просторі електронного, іонного та сумарних зарядів, в наслідок зсуву іонів відносно їх рівноважних положень в кристалічній ґратці мають назву хвилі зарядової щільності(ХЗЩ). Поява ХЗЩ та зміщення решітки призводить до розщеплення валентної енергетичної зони на дві: нижню, повністю заповнену, і пусту верхню. Таким чином відбувається Пайєрлсовський перехід – перехід металу в напівпровідникову або діелектричну фазу під впливом хвилі зарядової щільності.

- також відбувається Мотт-Хаббардовський перехід – при зниженні температури кулонівська взаємодія електронів дестабілізує металічний стан і це призводить до переходу з металічного стану в діелектричний.^{17,18}

1.2.1 Катіон-радикальні солі на основі TTF

Активні дослідження квазіодновимірності почалися після синтезу двох молекул: електроно-акцепторної TCNQ¹⁹⁻²¹ та електроно-донорної TTF. Дослідження

електричних властивостей TTF почалося з одержання комплексу з перенесенням заряду 1: 1, отриманого шляхом часткового хімічного окиснення TTF за допомогою TCNQ. Сіль є металом у широкому діапазоні температур і має перехід напівпровідник-метал при 66 К.²²

TTF має багато унікальних властивостей, що робить його ідеальним та універсальним будівельним матеріалом для нових матеріалів. Він має геометрію, схожу на човен і являє собою 14- π -електронну систему в основному стані. TTF можна послідовно і зворотно окиснювати до катіон-радикалу та дикатіону (схема 1.2) при відносно низьких потенціалах ($E^1_{1/2} = +0.34$ V та $E^2_{1/2} = +0.78$ V, електрод порівняння Ag/AgCl у ацетонітрілі).²³

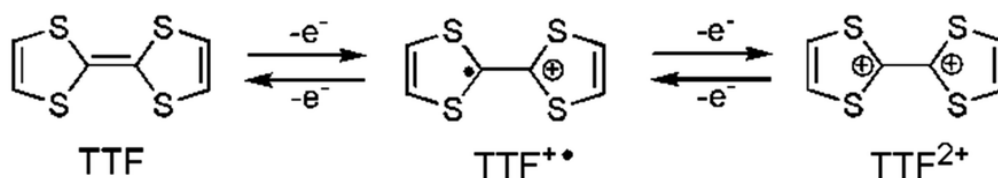


Схема 1.2 Тетратіафульвален в нейтральній, катіон-радикальній і дикатіонній формі.

1.2.2 Солі на основі TMTXF, X = S, Se

Для стабілізації провідних властивостей проводили модифікування π -молекули: шляхом збільшення розмірності електронної структури сполук за рахунок заміщення атомів S більшими за розміром атомами Se і Te і введення додаткових халькогенових атомів в молекулу TTF.

Так, поряд з іншими, було синтезовано селеновмістний аналог TTF - донор TMTSeF (тетраметилтетраселенофульвален), що має чотири атома Se в каркасі молекули. Про перший комплекс з перенесенням заряду селеновмісного донору з TCNQ повідомив Бечгаард в 1974 році, ця сіль мала провідність за кімнатної температури близько $800 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.²⁴ Це сталося за шість років до того, як було повідомлено про перший органічний надпровідник. TMTSF електрохімічно окислювали у присутності аніону гексафторфосфату, отримуючи подовжені кристали $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.²⁵

Опір вимірювали як функцію температури майже до абсолютного нуля. При атмосферному тиску матеріал показав одновимірну провідність, що перевищує $10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, яка виникає внаслідок перекриття орбіталей у стопках молекул-донорів²⁶ та різкого переходу метал-ізолятор при $T_{M \rightarrow I} = 15 \text{ К}$. Однак під прикладеним гідростатичним тиском 12 кбар перехід був зруйнований, а надпровідний стан спостерігався при 0,9 К. Подальші докази надпровідного стану були надані шляхом застосування зовнішнього магнітного поля, перпендикулярного до стопок донорів, в результаті чого був помічений зсув кривих питомого опору. Систематичне дослідження 13 різних аніонних компонентів (PF_6^- , AsF_6^- , TaF_6^- , NbF_6^- , ClO_4^- , ReO_4^- , BF_4^- , BrO_4^- , IO_4^- , NO_3^- , FSO_3^- , CF_3SO_3^- , TeF_5^-) дозволило виявити та видалити властивості акцепторних видів, щоб зосередитися на самому донорі електронів. Ці солі загальної форми D_2A , де D - донор електронів TMTSF, а A – аніон(акцептор електронів), стали відомі як солі Бечгаарда. При кімнатній температурі вони мають кристалічну структуру, в якій молекули центросиметрично споріднені. У ході дослідження були висвітлені деякі ключові концепції: ефекти структурних розладів, перехід метал-ізолятор, та його руйнування при накладанні тиску та стеричні вимоги до видів аніонів у солях.

Вимога щодо застосування тиску, щоб викликати надпровідний стан у системі, визначила, що для досягнення нульового опору матеріалу потрібна більш щільна упаковка. Таким чином, Бечгаард використовував менш стерично вимогливі тетраедричні аніони.²⁷ Солі перхлоратних, тетрафторборатних та перренатних аніонів були синтезовані з TMTSF, і вперше була продемонстрована надпровідність при атмосферному тиску. При охолодженні з металевого стану сіль з ClO_4^- зазнала надпровідного переходу між 1,3-1,5 К. У двох інших системах перехід в ізолятор відбувся при $T_{M \rightarrow I} = 41 \text{ К}$ (BF_4^-) і $T_{M \rightarrow I} = 182 \text{ К}$ (ReO_4^-).

У солі TMTSF, що утворюється коли A являє собою ReO_4^- , металева фаза, що спостерігається при охолодженні від кімнатної температури до приблизно 180 К, руйнується переходом до впорядкованої структури, що призводить до електрон-

фононної нестабільності, і сполука стає ізолятором. Перехід можна пригнітити застосуванням підвищеного тиску.

При помірному тиску (1,2 ГПа) було виявлено, що солі, які містять симетричні (і кристалографічно впорядковані) октаедричні аніони, виявляють надпровідну фазу з $T_c=1,5$ К. Так само, як і сіль з PF_6^- , при тиску навколишнього середовища всі вони виявляли перехід метал-ізолятор, з $T_{M \rightarrow I} < 20$ К.

За кімнатної температури у кристалічній структурі солі з BF_4^- донори існують у плоскій конформації у вигляді стопок.²⁸ Короткі відстані між атомами Se та між сусідніми стопками дають солі двовимірну (2D) структуру, а матеріал проявляє металеву поведінку від кімнатної температури до тих пір, поки не відбудеться перехід в ізолятор при $T_{M \rightarrow I} = 40$ К. Структури солей PF_6^- , ClO_4^- , BrO_4^- і FSO_3^- ізоморфні, але фізичні властивості в кожному випадку різні.

Подібними дослідженнями сполуки, яка є ізоструктурною щодо TMTSF з точки зору її хімічних та кристалографічних властивостей, є тетраметилтетрагіафулвален (TMTTF). Паркін виявив, що він теж утворює структури D_2A , однак виявляє різні електричні властивості при атмосферному тиску.²⁹ Солі Фабре – це катіон-радикальні солі складу $(TMTTF)_2X$, де $X=PF_6^-$, AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , ReO_4^- , BF_4^- , BrO_4^- , Br^- , NO_3^- ^{30–3536}.

У 2003 р був відкритий ще один надпровідник в сімействі KPC $(TMTTF)_2X$: при тиску 33-37 кбар перехід в надпровідний стан відбувається в кристалах катіон-радикальної солі $(TMTTF)_2BF_4$ при температурі 1,38 К³². У 2008 р надпровідний стан виявлено також в кристалах $(TMTTF)_2SbF_6$ ³⁷.

В таблиці 1.2 наведені данні які характеризують деякі надпровідники, що належать до катіон-радикальних солей $(TMTXF)_2Y$, $X=S$ або Se , Y - різноманітні аніони³⁸.

Таблиця 1.2

Фізичні властивості деяких КРС(TMTXF)₂Y

(TMTSF)	Симетрія аніону	σ_{RT} , Ом ⁻¹ см ⁻¹	T_{max} , К	P_c , ГПа	T_c , К
PF_6^-	Октаедр.	540	12–15	0,65	1,1
AsF_6^-	Октаедр.	430	12–15	0,95	1,1
SbF_6^-	Октаедр.	500	12–17	1,05	0,38
NbF_6^-	Октаедр.	120	12	1,2	1,12
TaF_6^-	Октаедр.	300	15	1,1	1.35
ClO_4^-	Тетраедр.	700	–	0	1,4
ReO_4^-	Тетраедр.	300	182	0,95	1,2
FSO_3^-	Псевдо-тетраедр.	1000	88	0,5	3
(TMTTF) ₂					
PF_6^-	Октаедр.	20	245	5,2–5,4	1,4–1,8
SbF_6^-	Октаедр.	8	150	5,4–9	2,8
BF_4^-	Тетраедр.	50	190	3,35–3,76	1,38
Br^-	Сферич.	260	100	2.6	0.8

1.3 Квазідвовимірні катіон-радикальні солі ЕТ

Синтез нового похідного тетратіафульвалену – донорної молекули біс(етилендитіо)тетратіафульвалену³⁹, також відомої як BEDT-TTF або ЕТ, поклав початок вивченню квазідвовимірних органічних провідних систем.

Молекула ET утворена приєднанням до молекули TTF двох шестичленних кілець, що містять по два атоми S. У нейтральному стані молекули ET в кристалі пакуються в стопки з укороченими відстанями $S \cdots S$ між молекулами в стопці 3.69 \AA і між стопками $3.482\text{--}3.692 \text{ \AA}$ ⁴⁰, що близько до значення Ван-дер-Ваальсового радіусу сірки 1.84 \AA .^{41,42} Нейтральна молекула досить плоска, але відхилення від планарності кінцевих етиленових груп $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ призводять до різних конформацій, порушуючи планарність молекули. Тому, при упаковці типу «face-to-face» в кристалі катіон-радикалів ET, перекриття всередині стопок зменшується, в той час як взаємодія між стопками стає більш суттєвою. Ця особливість молекулярної структури ET призводить до появи квазідвовимірної електронної взаємодії в солях на її основі. Квазідвовимірна електронна структура провідного шару стабілізує металевий стан і робить можливою реалізацію переходу метал-надпровідник.

Перший комплекс з перенесенням заряду ET з TCNQ, яка має стехіометрію 1:1, показав провідність за кімнатною температурою в два з половиною рази більше, ніж у комплексі TTF – $50 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ та $20 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ відповідно.

Перші квазідвовимірні провідники на основі ET були отримані з тетраедричними неорганічними аніонами: сполука $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4(\text{TXE})_{0.5}$, де TXE - розчинник 1,1,2 -трихлоретан, є металом до $1,4 \text{ K}$ ^{43,44}, а $(\text{ET})_2\text{ReO}_4$ - перший надпровідник на основі ET під тиском ($T_c \approx 2 \text{ K}$ при $P \approx 4 \text{ кбар}$)⁴⁵.

За останні два десятиліття на основі ET синтезовано велику кількість органічних провідників, у тому числі органічних металів, стабільних до гелієвих температур[34], [36], [39]–[68]. Саме на основі ET отримано всі органічні надпровідники з найвищими температурами переходу в надпровідний стан: $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ з $T_{sc} = 10,4 \text{ K}$ [69, 70], $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu [N(CN)}_2\text{]Br}$ з $T_c = 11,6 \text{ K}$ [71] і $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ з $T_c = 12,8 \text{ K}$ при $P \approx 0,3 \text{ кбар}$ ⁴⁷.

З моменту свого відкриття ЕТ стала домінуючою структурою, що використовується для отримання катіон-радикальних солей. Це можна пояснити трьома ключовими факторами:

- 1) ЕТ утворює солі з великим набором акцепторів електронів/аніонів через збільшення π -делокалізованої структури;
- 2) можна спостерігати різні стехіометрії утворених солей для кожного конкретного акцептора електронів /аніону;
- 3) Солі, які утворюються з одного виду компонентів, можуть мати ряд кристалічних структур (фаз).

1.3.1 Способи перекривання донорних молекул в стопках і типи пакування донорів в провідних солях ЕТ та його похідних.

В солях ЕТ співвідношення донора електронів до аніону сильно змінюється, як і кристалографічні просторові групи, в яких вони представлені. В своїх роботах Морі систематизував відомі на основі ЕТ кристалічні структури і продемонстрував, що різноманітні типи кристалічних структур створюються двома основними будівельними блоками: «кільце над зв'язком» (ring-over-bond overlap mode) – тип RB та «кільце над атомом» (ring-over-atom overlap mode) -тип RA(рис. 1.1)^{73–75}:

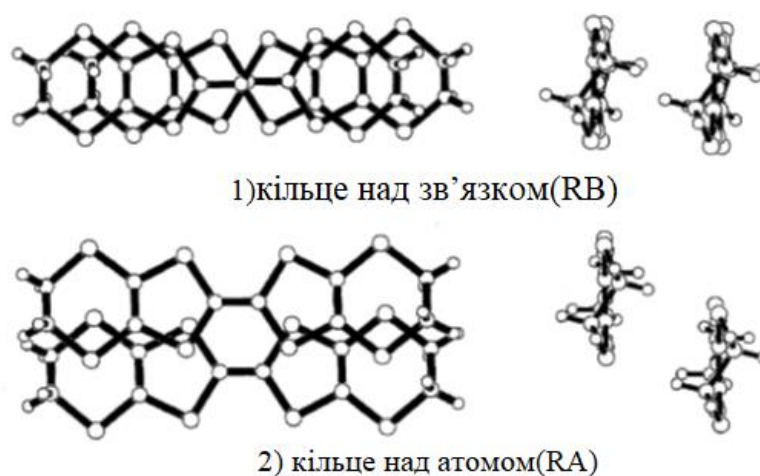


Рис. 1.1 Типи перекривання молекул: 1) кільце над зв'язком та 2) кільце над атомом

КРС можуть кристалізуватися в різних кристалографічних типах, генеалогія котрих представлена на схемі 1.3:

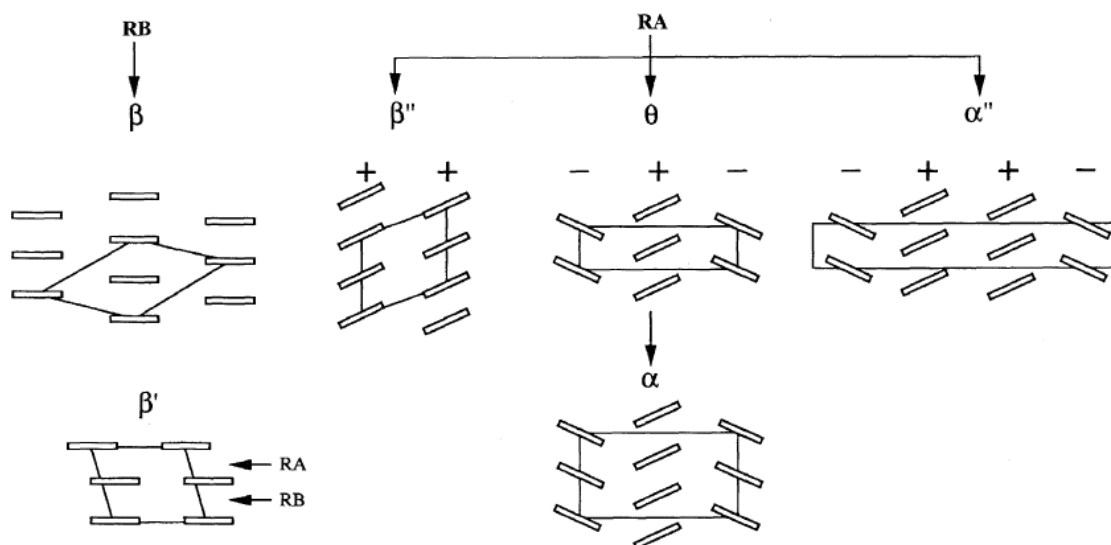


Схема 1.3 Генеалогія фаз β , β' , β'' , θ , α та α'' представлена в вигляді проєкцій вздовж довшої вісі молекули.

Пов'язані з фазою, яка утворюється в одному циклі електрокристалізації, властивості мають дуже різний характер електропровідності: солі варіюються від ізолятора до надпровідника. Різні поліморфи відокремлюються ретельним спостереженням за габітусом кристала.

1.4 Модифікації молекули біс(етилєндитіо)тетратіафульвалєну

1.4.1 Структурні особливості DB-TTF

Незважаючи на те, що дибензотетратіафулвалєн (DB-TTF), структура якого представлена на рис.1.2, вперше був синтезований ще в 1926 р.^{76,77}, приблизно за 40 років до синтезу TTF, КПЗ та катіон-радикальні солі наразі обмежені кількома десятками⁷⁸⁻⁸⁶ в той час як відомі тисячі солей та комплексів біс(етилєндитіо)тетратіафулвалєну (BEDT-TTF).

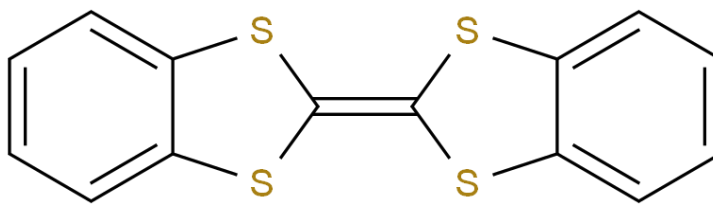


Рис.1.2 Структура дібензотетратіафульвалену (DB-TTF)

Введення в молекулу TTF двох бензольних кілець збільшує протяжність її π -системи, при цьому донорна здатність дібензотетратіафульвалена знижується в порівнянні з не заміщеним тетратіафульваленом [89]. У нейтральному стані молекула DB-TTF пакується в регулярні стопки з міжплощинною відстанню між молекулами DB-TTF, рівною 3,544 Å. Слід зазначити, що електроно-донорність DB-TTF, а також його окиснювально-відновний потенціал, можна налаштувати, запровадивши різні донорно-акцепторні групи в ароматичні кільця.

В таблиці 1.3 наведені деякі іон-радикальні солі дібензотетратіафульвалену та величини провідності. Найцікавішим є ряд ізоструктурних сполук DB-TTF з октаедричними двухзарядовими іонами, загальна формула яких $(\text{DB-TTF})_8(\text{MeCl}_6)_3$, де Me = Te, Sn, Pt, Re. Характерним для структури цих сполук є наявність ізольованих катіонних та аніонних стопок, які розташовуються вздовж вісі кристалу за якою відбувається провідність ⁸⁷.

Таблиця 1.3

Характеристики катіон-радикальних солей дібензотетратіафульвалену з неорганічними аніонами ⁸⁷.

Сіль	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	T _{M→I} , K
(DB-TTF)Cl _{0,7-1}	10 ⁻² – 10 ⁻³	-
(DB-TTF)Br _{0,8-1}	10 ⁻³ – 10 ⁻⁴	-
(DB-TTF)I ₃	10 ⁻³	-
(DB-TTF) ₂ I ₃	10 ⁻²	-
(DB-TTF)(BF ₄) _{0,8}	10 ⁻²	-
(DB-TTF) _{2,5} FeCl ₄	40	-
(DB-TTF) _{2,67} SnCl ₆	300 – 500	115
(DB-TTF) _{2,73} PtCl ₆	300 – 500	115

Продовження таблиці 1.3

(DB-TTF) _{2,53} ReCl ₆	0,5 – 1,0	-
(DB-TTF) ₈ (TeCl ₆) ₃	0,5 – 1,0	-
(DB-TTF) ₃ SnBr ₆	40	-
(DB-TTF) ₃ PtBr ₆	40	-
(DB-TTF) ₃ ReBr ₆	10 ⁻²	-
(DB-TTF)CuCl ₃	10 ⁻⁷	-
(DB-TTF)(TaF ₆) _{0,61}	20	140
(DB-TTF)(AsF ₆) _{0,67}	3	-
(DB-TTF)(SbF ₆) _{0,72}	0,5	-

Тому не згасає інтерес до синтезу та вивчення комплексів з переносом заряду та катіон-радикальних солей на основі DB-TTF та його похідних.

1.4.2 Сполуки на основі B PDT-TTF

Серед поширених симетричних похідних фульвалену, іон-радикальні солі біс(1,3-пропілендітіо)тетрагіафульвалену (B PDT-TTF) представлені дуже малою групою. Перша КРС (B PDT-TTF)₃(PF₆)₂⁸⁸ містила в своїй структурі одновимірні колони катіон-радикалів, що були розташовані «face-to-face» для формування провідних стопок. Серія молекулярних провідників з лінійними тригалогенідними аніонами (B PDT-TTF)₂ICl₂⁸⁹, (B PDT-TTF)₂I₃⁹⁰, (B PDT-TTF)₂IBr₂⁹¹ є напівпровідниками, де відсутні скорочені взаємодії S...S між їх стеками, пов'язано це з наявністю в молекулі B PDT більш об'ємних пропіленових груп, у порівнянні з ET.

Галогенідні комплекси перехідних металів (B PDT-TTF)₃[InI₄]₂⁹², (B PDT-TTF)[HgBr₃]⁹², (B PDT-TTF)₄[Hg₂Br₆][HgBr₃]⁹³, (B PDT-TTF)₂[AuBr₂], (B PDT-TTF)₂[Mo₆Cl₁₄]⁹⁴ мають у своєму складі молекулу донору в двох різних ступенях окиснення (B PDT-TTF⁺ і B PDT-TTF^{+0,5}), сіль (B PDT-TTF)₃[InI₄]₂ містить димеризований шар – (B PDT-TTF)₂⁺. Також були синтезовані солі з кластерним аніоном поліоксаметалату (B PDT-TTF)₂[W₆O₁₉]⁹⁵ та квадратний комплексний аніон нікелю (B PDT-TTF)[Ni(dmit)₂]₂⁹⁶.

Повідомлялося про синтез надмолекулярних сполук (BPDT-TTF)X (X = Cl, Br) в яких шари BPDT^{•+} та Cl або Br чергуються вздовж провідної осі з нейтральними молекулами донору⁹⁷.

Як показав аналіз літературних даних, провідність солей BPDT-TTF коливається в широкому діапазоні від напівпровідникових до металевих.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Протягом останніх років успішно розвивається отримання і вивчення нових синтетичних металів, надпровідників та напівпровідників. Синтетичні метали високоанізотропні та за певних умов поведуть себе подібно до «справжніх» металів. В той же час вони володіють рядом незвичайних електричних, магнітних та електронних властивостей. Можливе використання органічних металів як провідників, надпровідників, електродів в хімічних джерелах струму, для запису і перетворення інформації, в нелінійній оптиці. Важливим завданням є створення органічних металів, здатних конкурувати зі звичайними металами в технології. Одним з перспективних класів молекулярних провідників є катіон-радикальні солі.
2. Катіон-радикали в солях мають відповідати ряду структурних вимог: молекули донору повинні бути плоскими в нейтральному та іонному стані; можливе невелике відхилення від площини кільця для максимально щільного пакування молекул в кристалі. Взаємодія компонентів в провідній органічній стопці здійснюється за рахунок перекривання молекулярних π -орбіталей та описується сумарними хвильовими функціями неспарених електронів, делокалізованих вздовж усієї молекули.
3. Провідні катіон-радикальні солі пакуються в регулярні стопки, відстані між молекулами в стопці, переважно однакові та мінімальні для забезпечення безактиваційного руху електронів вздовж стопки.
4. Електронна структура розглянутих сполук також повинна володіти рядом особливостей: необхідна присутність неспарених електронів в системі; потрібне неповне перенесення зарядів, цьому критерію відповідають помірно сильні донори та помірно сильні акцептори з мінімальною різницею в їх окислювально-відновних потенціалах; необхідна мінімальна енергія кулонівського відштовхування для дестабілізації переходу в стан ізолятора.

РОЗДІЛ 2. ОГЛЯД МЕТАЛОКАРБОРАНОВИХ АНІОНІВ

Синтез поліедричних гідридів бору (боранів, карборанів і металокарборанів) в 60-х роках минулого сторіччя є одною з найважливіших подій у розвитку хімії, що послужило зближенню органічної і неорганічної хімії, котрі розвивалися в значній мірі окремо одна від одної, і внесла величезний внесок у формування сучасної елементоорганічної хімії⁹⁸. Вивчення властивостей поліедричних гідридів бору істотно розширило наявні уявлення про будову молекул і природу хімічних зв'язків і призвело до введення поняття тривимірної ароматичності, яке в даний час успішно використовується для опису будови не тільки поліедричних гідридів бору, а й фулеренів і кластерів перехідних металів⁹⁹. Крім великого теоретичного інтересу, пов'язаного з незвичайною будовою поліедричних гідридів бору, ряд їх похідних володіє різними практично важливими властивостями, що відкриває можливості їх використання в самих різних областях: від синтезу нових лікарських препаратів до переробки радіоактивних відходів.

Разом з цим, останні 20 років характеризуються інтенсивним розвитком хімії металокарборанів та, у першій черзі, біс(дикарболіду) кобальту¹⁰⁰, різні похідні якого вже показали хороші перспективи для використання у медицині (у якості інгібіторів протеазів імунодефіциту людини)¹⁰¹, в каталізі у якості слабокоординуючих аніонів для стабілізаторів нестабільних катіонних комплексів¹⁰², в переробці радіоактивних відходів як екстрагенти¹⁰¹, в створенні нових матеріалів^{103–105}. Впровадження біс(дикарболіда) кобальту в різні біологічно активні сполуки з метою створення нових боровмісних медичних препаратів викликає неабиякий інтерес, так МК застосовується в лікуванні онкологічних захворювань, зокрема препарати для боронейтронозахоплюючої терапії (БНЗТ)¹⁰⁶.

У дікарболлідному аніоні кожен з трьох атомів бору і двох атомів карбону на "відкритій" поверхні грані спрямовують свою орбіталь (умовно sp^3 -гібридну) до вершини(рис. 2.1), де в клозо-системі був атом бору¹⁰⁷.

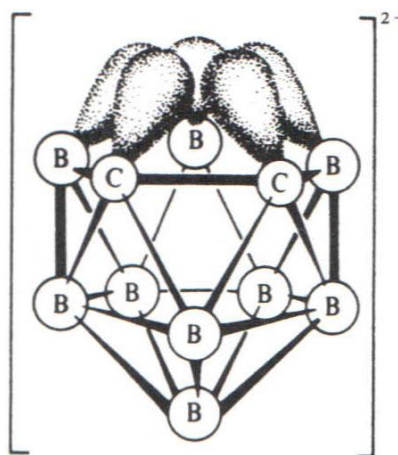


Рис. 2.1 Умовне зображення електронних орбіталей

На цих орбіталях міститься в сумі шість електронів, тому вони виявляють разючу подібність з р-орбіталей в π -системі аніону $C_5H_5^-$, а іони $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ і $C_5H_5^-$ є ізоелектронними. Отже, перший з них повинен, подібно циклопентадієнілу, виступати як π -ліганд в з'єднаннях, аналогічних металоценам. Це відкриття значно розширило область хімії бору, дозволило синтезувати карборанові аналоги ферроцену, а незабаром і цілий ряд подібних їм комплексів з іншими перехідними металами¹⁰⁸.

На рис. 2.2 представлена будова бісдикарболід аніону загальної формули $[3,3' - M(C_2B_9(X,Y)_nH_{11-n})_2]^-$, де M – перехідний метал, що має ступінь окиснення +3 з електронною конфігурацією d^3 , d^5 або d^7 , $X(Y)$ – різноманітні замісники. Особливістю таких аніонів є нелімітована можливість зміни їх будови та природних властивостей: зміна співвідношення числа атомів карбону до числа атомів бору, розміщення C в аніоні, зміна іону метала і його заряду. Вони здатні до зворотних редокс- процесів, що дозволяє використовувати їх як компоненти парамагнітних синтетичних металів. Електронним аналогом іону $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ є монокарболід- іон $[CB_{10}H_{11}]^{-3}$. Незважаючи на великий об'єм металокарборанових іонів, вони не заважають утворенню провідних стопок фульваленів в більшості КПЗ. Це дає перспективи для утворення різноманіття шаруватих структур.

Значний інтерес пригортають до себе галоген- похідні МК, які вже знаходять практичне застосування. Для цього запровадження в значній мірі була сприятлива розробка ефективних методів їхнього синтезу. Було також розроблено методи спрямованого введення замісників у потрібне положення.

Навіть незаміщені аніони МК утворюють цисоїдну, трансоїдну та гош- конформації, які володіють різним дипольним моментом і дають різні типи пакування в кристалах КРС

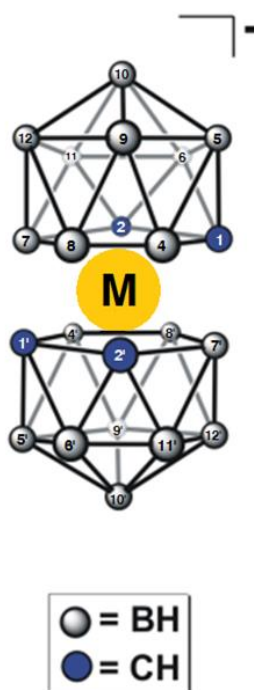


Рис. 2.2 Структурне положення та нумерація атомів карбону та бору в дикарбо-лід аніоні.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Проведений літературний огляд синтезу, будови та властивостей карборанів та металокарборанів показав, що ці сполуки є перспективними аніонами для синтезу катіон-радикальних солей завдяки ряду їх особливостей: вони характеризуються зворотніми окиснювально-відновними потенціалами; їх геометрія та конформація не змінюються, що важливо для провідних катіон-радикальних солей.
2. Заміна центрального іону металу та заміщення атомів Гідрогену в аніоні МК дають майже необмежені можливості для подальшої модифікації сполуки. Таким чином, можуть бути отримані аніони різних об'ємів, з'єднань, конформацій та зарядів, що є важливою стратегією для молекулярного дизайну при створенні нових катіон-радикальних солей.

РОЗДІЛ 3.

КАТІОН-РАДИКАЛЬНІ СОЛІ ПОХІДНИХ ТЕТРАТІАФУЛЬВАЛЕНУ З ПАРАМАГНІТНИМ АНІОНОМ ДІКАРБОЛІДУ ФЕРУМУ

За останні 15 років було синтезовано та досліджено кілька десятків нових КРС на основі аніонів металакарборану та тетратіафулвалену або їх найвідоміших похідних (TTF, TMTTF, BEDT-TTF, BMDT-TTF та інші)^{109–115}.

Сіль складу 1:1 з незаміщеним біс(дикарболідом) кобальту (BEDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] була отримана електрохімічним окисненням BEDT-TTF в присутності Na[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]. В структурі цієї солі катіонний та аніонні шари чергуються вздовж осі *b* (рис. 3.1).

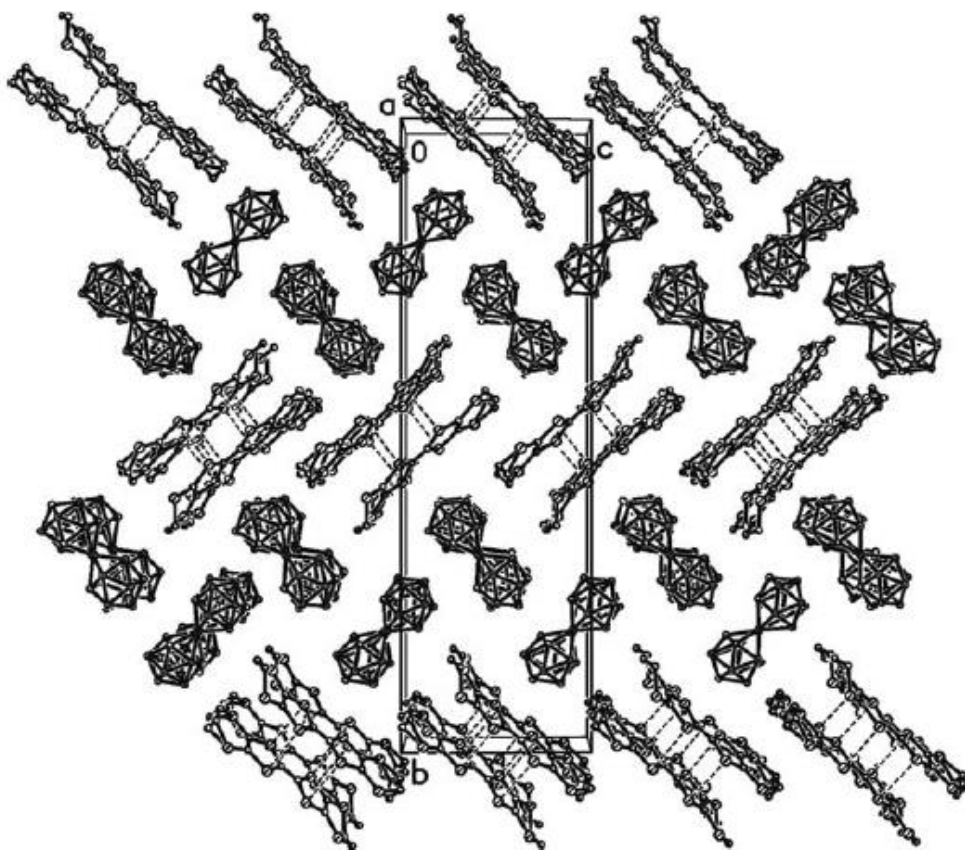


Рис. 3.1 Кристалічна упаковка (BEDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]

Дикарболідні ліганди в біс(дикарболіді) кобальту приймають *цисоїдну* конформацію. Катіон-радикали утворюють димери (BEDT-TTF^{•+})₂ з короткими

міжплощинними $S \cdots S$ контактами $3,40 \div 3,45$ Å. Комплекс $(BEDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ є напівпровідником з $\sigma_{RT} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ та енергією активації $0,18 \text{ eV}$ ¹¹⁶.

Введення атомів галогенів у біс(дикарболід)ні аніони може призводити до виникнення слабких взаємодій між катіонними та аніонними підґратками в катіон-радикальних солях на основі BEDT-TTF. В структурах $(BEDT-TTF)[8,8'(7)-Cl_2(Cl_{0,09})-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{9,91})(1',2'-C_2B_9H_{10})]^{114}$, $(BEDT-TTF)[8,8'-Br_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^{117,118}$ катіон-радикали BEDT-TTF та аніони біс(дикарболід)ів, що знаходяться в *трансоїдній* конформації, чергуються, утворюючи змішані стопки, зв'язані міжмолекулярними контактами $S \cdots X$ ($X = Cl, Br$), які можуть виступати в ролі каналів обмінних взаємодій або перенесення електронів. Всі ці солі є напівпровідниками, електропровідність яких за кімнатної температури становить 2 і $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для $(BEDT-TTF)[8,8'(7)-Cl_2(Cl_{0,09})-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{9,91})(1',2'-C_2B_9H_{10})]$ та $(BEDT-TTF)[8,8'-Br_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$, відповідно, з максимальною енергією активації $E_a = 0,08-0,09 \text{ eV}$, що пояснюється більш щільною упаковкою в катіон-радикальних солях з меншим радіусом атому галогену.

Варто відмітити, що ситуація змінюється у випадку змішаної солі $(BEDT-TTF)[8,8'-Br_{0,75}Cl_{1,25}-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$. В цій КРС тільки аніон $[8-Br-8'-Cl-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ приймає *трансоїдну* конформацію, стабілізовану двома парами внутрішньомолекулярних водневих $B-Br \cdots H-C_{carb}$ та $B-Cl \cdots H-C_{carb}$ зв'язків, у той час як аніон $[8,8'-Cl_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ приймає *гош*-конформацію, яка стабілізована двома внутрішньомолекулярними $B-Cl \cdots H-C_{carb}$ зв'язками. В результаті електропровідність солі за кімнатної температури зменшується до $1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а максимальна енергія активації збільшується до $0,26 \text{ eV}$.

Введення в ближній до атома металу пояс дикарболлідного ліганду ще менших замісників, які через геометричні причини не здатні утворювати внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, як правило, не істотно впливають на структуру

та електропровідність катіон-радикальних солей. Так, наприклад, сіл гідроксі-похідного біс(дикарболід)у кобальту (BEDT-TTF)[8-ОН-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] ізоструктурна солі з незаміщеним аніоном, і також є напівпровідником з $\sigma_{RT} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ та енергією активації 0,25 eV ¹¹⁹.

Відсутність шаруватої структури з чергуванням пар BEDT-TTF катіон-радикалів і металокарборанових аніонів було виявлено також в КРС з 8-йод-8'-феніл похідним біс(дикарболід)ом кобальту (BEDT-TTF)[8-I-8'-Ph-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂], яка є напівпровідником з $\sigma_{RT} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Введення галогенів в положення 9 та 12 біс(дикарболід)у кобальту в (BEDT-TTF)[9,9'(12')-I₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] призводить до утворення укорочених міжмолекулярних контактів S...I 3,67 Å між аніонною та катіонною підсистемами, тим не менш, незважаючи на чергування катіон-радикальних та аніонних шарів вздовж осі b, катіонний шар утворений димерами BEDT-TTF, які не зв'язані один з одним, і не утворюють провідний шар (рис. 3.2).

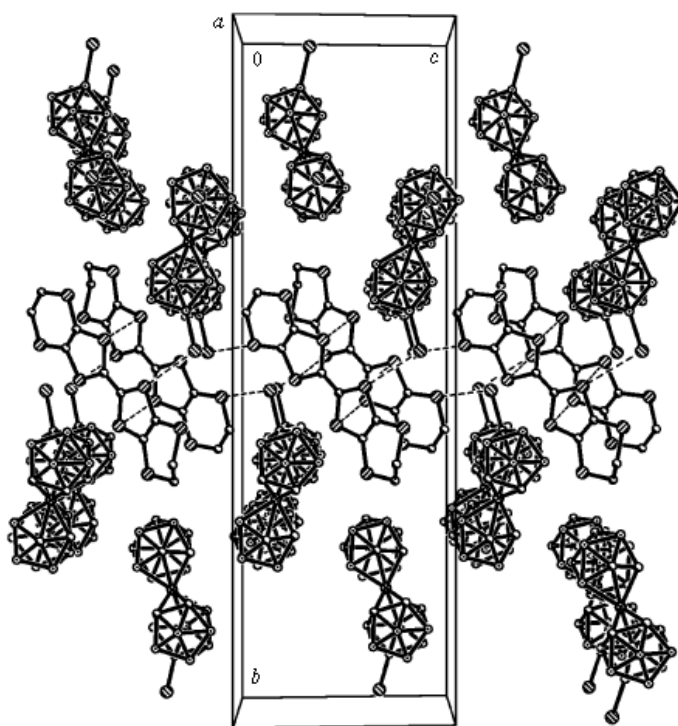


Рис. 3.2 Кристалічна структура КРС (BEDT-TTF)[9,9'(12')-I₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]

В цій роботі були вперше синтезовані катіон-радикальні солі з дикарболід іонами Феруму, як заміщеними так і первинним, а також з біс(дикарболідами) Хрому та Кобальту з наступними донорними молекулами – BEDT-TTF, BPDT-TTF, EOTT, DB-TTF, TMTTM та TMTSF.

3.1 Аналіз кристалічних структур катіон-радикальних солей з галоген заміщеним бісдикарболідом феруму

Будова $(\text{ET})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**1**) ізоструктурна раніше досліджених солі Кобальту $(\text{ET})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**2**)¹²⁰. Кристалічну будову утворено катіон-радикалами ЕТ в загальних позиціях, та аніонами $[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ в окремому центросиметричному положенні. Кристал складається з шарів катіон-радикалів та аніонів, що чергуються вздовж осі *c* (рис. 3.3)¹²¹.

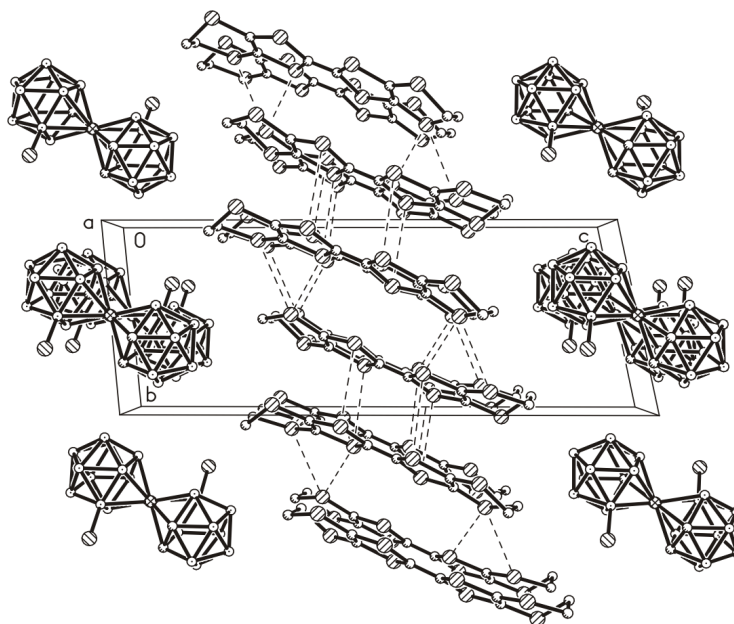


Рис. 3.3 Фрагмент кристалічної будови $(\text{ET})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**1**).

В провідному шарі молекули BEDT-TTF не регулярні і містять димери донорів зі скороченими міжмолекулярними контактами $\text{S}\cdots\text{S}$ $3,622(2) \div 3,636(2)$ Å в середині димерів, в той час як в солі **2** $(3,592(2) \div 3,607(2)$ Å (сума Ван-дер-Ваальсових радіусів складає 3,60 Å) (рис.3.4). Такий тип дещо відмінний від класичного β -типу пакування^{73–75}.

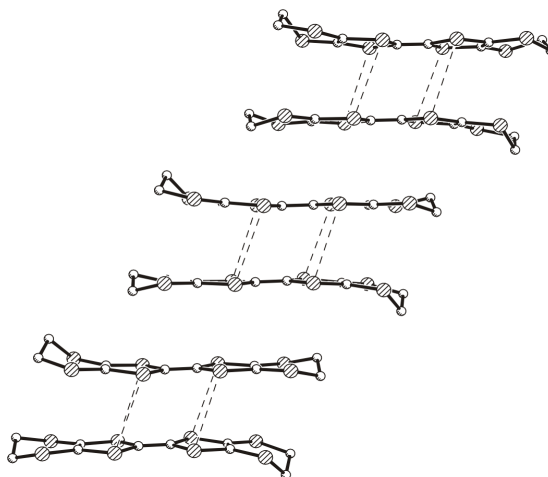


Рис. 3.4 Стопка катіон - радикалів ЕТ в $(\text{ET})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**1**).

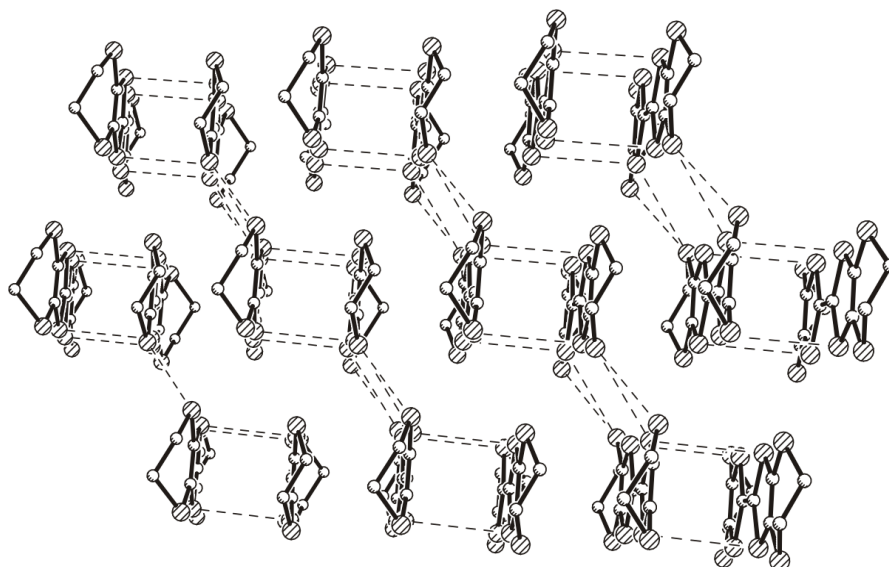


Рис. 3.5 Пакування катіон - радикалів ЕТ в стопках КРС (**1**).

Міжплощинні відстані у димерах КРС **1** дорівнюють 3,60 Å (3,54 Å в ізоструктурному аналогу Кобальту (**2**)), а відстані між димерами складають 3,75 Å (3,63 Å в (**2**)), двогранний кут, утворений площинами, дорівнює 0°. В провідному шарі знайдено скорочені взаємодії типу «side-by-side» в діапазоні 3,543(2) ÷ 3,562(2) Å, які перевищують аналогічні значення у солі **2** (3,497(2) ÷ 3,512(2) Å) (рис 3.5). Як і в **2**, в будові КРС **1** відсутні скорочені міжмолекулярні контакти типу «катіон - радикал - аніон» (таблиця 3.1) .

Таблиця 3.1

Порівняльні характеристики провідного шару в КРС
(BEDT-TTF)₂[8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (1) та (BEDT-TTF)₂[8,8'-Cl₂-3,3'-
Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (2)

Параметр	КРС 1	КРС 2
Міжмолекулярні S...S контакти всередині димерів, (Å)	3,622(2) ÷ 3,636(2)	3,592(2) ÷ 3,607(2)
S...S взаємодія типу «side-by-side», (Å)	3,543(2) ÷ 3,562(2)	3,497(2) ÷ 3,512(2)
Відстані між площинами катіон-радикалів в середині димерів, (Å)	3,60	3,54
Міжплощинні відстані між димерами у стопках катіон-радикалів, (Å)	3,75	3,63
Конформація катіон-радикалу	«напівкрісло»	«напівкрісло»
Міжмолекулярні контакти типу «катіон-радикал - аніон»	відсутні	відсутні
σ _{RT} кристалів (Ом ⁻¹ ·см ⁻¹)	5	1,5

Тим самим обмінна магнітна взаємодія між двома магнітними підсистемами – неорганічної (спін іона Fe⁺³) та катіон - радикальною надто мала. В той же час, димери володіють спіном 1/2, тим самим залишається можливість тетрамеризації катіон - радикальних стопок, яка призводить до діамagnetизму органічної магнітної підсистеми¹²².

Молекули донора ET в структурі КРС **1** мають конформацію конформацію «напівкрісла». З площини катіон - радикалу атом S максимально виходить на 0,16 Å (атом S(6)), максимальний вихід Карбонових атомів по різні сторони площини катіону складає 1,12 Å (атом C(11)). Від площини C₂B₃ до атому Fe відстань, в КРС **1**, складає 1,53 Å. Карборанові ліганди розташовані один відносно одного на 180°, утворюючи трансoidну конформацію аніону. Площини C₂B₃ лігандів

паралельні з умов симетрії. Відстані Fe-C та Fe-B в аніоні **1** складають відповідно $2,075(2) \div 2,076(2) \text{ \AA}$ і $2,132(2) \div 2,163(2) \text{ \AA}$, відстань Cl-B(8) складає $1,837(2) \text{ \AA}$ ¹²¹, .

Таблиця 3.2

Основні кристалографічні характеристики КРС **1**

Формула	(ET) ₂ [8,8'-Cl ₂ -3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	1158,82
Сингонія	Триклінна
Просторова група	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	6,771(1)
<i>b</i> (Å)	8,796(2)
<i>c</i> (Å)	21,072(4)
α (°)	81,568(3)
β (°)	88,503(3)
γ (°)	67,870(3)
<i>V</i> (Å ³)	1149.4(4)
<i>D</i> _{розра.} (г/см ³)	1,67 г·см ⁻³

Перший молекулярний провідник (ET)₂[8,8'-Br₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**3**) ізо-структурний раніше дослідженим солям **1**¹²¹ та **2**¹²⁰. Кристалічна будова сполуки (**3**) утворена аніоном [8,8'-Br₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻, який розташований у спеціальній центросиметричній позиції та катіон-радикалом ЕТ в загальній позиції (рис. 3.6)¹²².

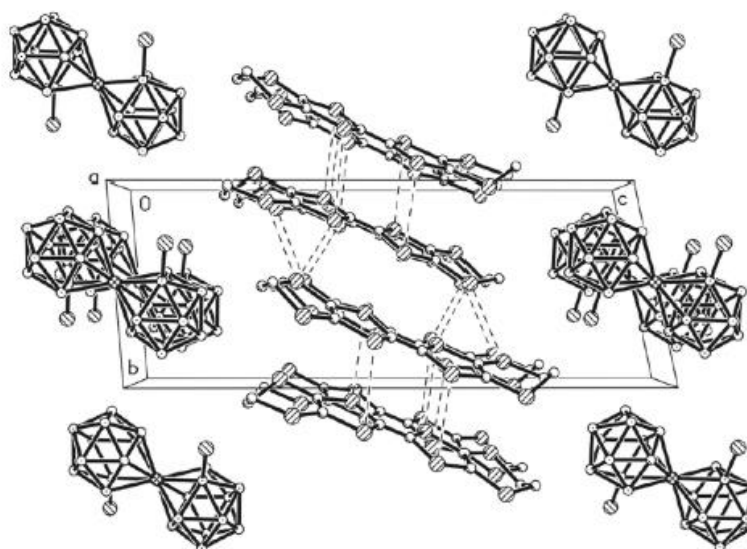


Рис. 3.6 Фрагмент кристалічної будови $(\text{ET})_2[8,8'\text{-Br}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**3**).

Сіль має шарувату структуру, в якій чергуються вздовж осі *c* катіонні та аніонні шари. Катіон-радикали ЕТ провідного шару пакуються за β -типом пакування, але на відміну від класичного типу β -пакування, в КРС **3** шари нерегулярні та містять димери катіон-радикалів, в середині яких присутні скорочені міжмолекулярні $\text{S}\cdots\text{S}$ контакти ($3,562 \div 3,601 \text{ \AA}$) (рис. 3.7).

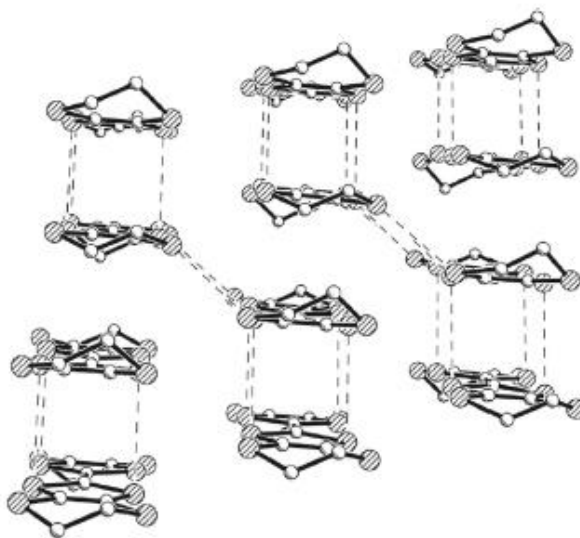


Рис. 3.7 Пакування катіон-радикалів ЕТ в $(\text{ET})_2[8,8'\text{-Br}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$.

Відстань між катіон-радикалами всередині димерів складає $3,62 \text{ \AA}$, тоді як між димерами – $3,78 \text{ \AA}$ (усередненні площини проведені через S-атоми катіон-радикалів). Скорочені міжмолекулярні $\text{S}\cdots\text{S}$ контакти типу «face-to-face» усередині димерів у стопках знаходяться у діапазоні $3,645 \div 3,656 \text{ \AA}$. Скорочених міжмолекулярних контактів «катіон-радикал – аніон» в структурі **3** не знайдено.

Катіон-радикали ЕТ в КРС мають конформацію «напів-крісла». Максимальні відхилення атому S від усередненої площини, складає $0,17 \text{ \AA}$ (атом S(6)); атомів Карбону – $1,07 \text{ \AA}$ (атом C(11)).

В аніоні $[8,8'\text{-Br}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ відстані від атому Феруму до площини C_2B_3 складають $1,54 \text{ \AA}$. Поверхні C_2B_3 дикарболідного ліганду паралельні за умовами симетрії. Трансоїдна конформація цього аніону характеризується

відстанями Fe–C та Fe–B, що складають, відповідно, 2,085(5) ÷ 2,087(4) та 2,134(5) ÷ 2,187(5) Å. Відстань Br–B(8) складає 1,993(5) Å.

Таблиця 3.3

Основні кристалографічні характеристики КРС 3

Формула	(ET) ₂ [8,8'-Br ₂ -3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	1247,74
Сингонія	Триклінна
Просторова група	<i>P</i> 1
<i>a</i> (Å)	6,8412(5)
<i>b</i> (Å)	8,9053(6)
<i>c</i> (Å)	21,161(1)
α (°)	82,579(1)
β (°)	91,012(1)
γ (°)	67,038(1)
<i>V</i> (Å ³)	1173,84(14)
<i>D</i> _{розрах.} (г/см ³)	1,76

Будова нової катіон-радикальної солі (ET)[8,8'-I₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**4**) ізоструктурна раніше досліджених КРС з дибромо-бісдикарболідом Кобальту (ET)[8,8'-Br₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] ¹¹⁸. Кристалічна будова сполуки (**4**) утворена катіон-радикалом ET та аніоном [8,8'-I₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻, в загальних позиціях комірки (рис. 3.8) ¹²².

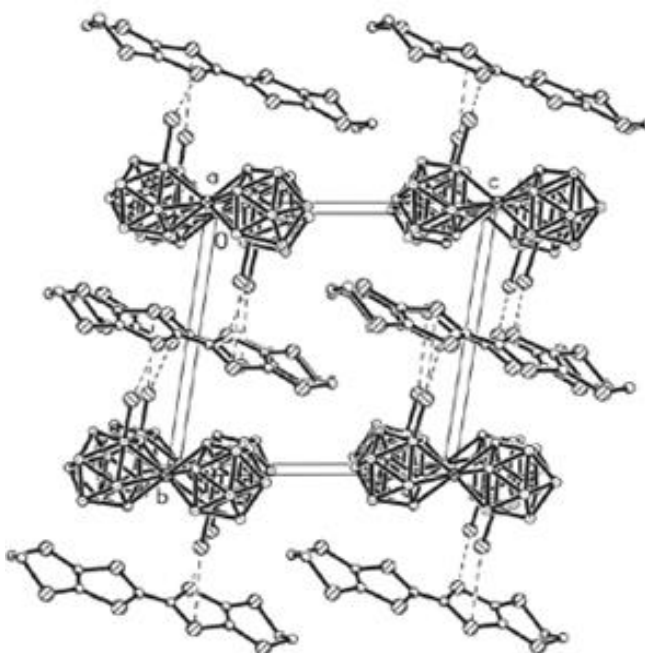


Рис. 3.8 Фрагмент кристалічної будови $(\text{ET})[\text{8,8'-I}_2\text{-3,3'-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**4**).

Слід відзначити, що КРС (**4**) не є ізоструктурною до аналогу катіон-радикальної солі з заміщеними атомами йоду в карборані Кобальту - $(\text{ET})_2[\text{8,8'-I}_2\text{-3,3'-Co(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ ¹¹¹ та значно відрізняється за складом і будовою.

КРС (**4**) характеризується відсутністю шарів та утворенням змішаних стопок з альтернуванням аніонів та катіон-радикалів (рис. 2.4) ¹²³. В структурі **4** у фрагментах «аніон – катіон-радикал» присутні скорочені міжмолекулярні взаємодії $\text{I}\cdots\text{S}(3)$ та $\text{I}\cdots\text{S}(4)$ в діапазоні $3,749(8) \div 3,840(6)$ Å. Катіон-радикали ЕТ утворюють конформацію типу «напів-крісла». Максимальні вихід атомів Сульфуру від усередненої площини складає 0,08 Å, а відхилення атомів Карбону – 0,65 Å.

Відстані від площини C_2B_3 до атомів Феруму складає 1,52 Å, що аналогічно до цієї ж відстані в КРС **1** та **3**. В аніоні дикарболідні ліганди $[\text{8,8'-I}_2\text{-3,3'-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ повернуті один відносно одного на 180° та утворюють трансoidну конформацію. Поверхні C_2B_3 дикарболідного ліганду паралельні за умовами симетрії. Відстані Fe–C та Fe–B складають відповідно $2,044(4) \div 2,079(4)$ та $2,107(5) \div 2,154(5)$ Å. Відстань I–B(8) складає 2,212(5) Å.

Таблиця 3.4

Основні кристалографічні характеристики КРС **4**

Формула	$(\text{ET})[\text{8,8'-I}_2\text{-3,3'-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$
M_r	957,07
Сингонія	Триклінна
Просторова група	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	6,932(2)
<i>b</i> (Å)	10,972(2)
<i>c</i> (Å)	11,069(3)
α (°)	98,228(3)
β (°)	91,819(4)
γ (°)	94,546(3)
$V(\text{Å}^3)$	829,8(3)
$D_{\text{розрах.}}(\text{г/см}^3)$	1,91

Структура нової КРС $(\text{EOTT})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**5**) складається з двох катіон-радикалів ЕОТТ (А і В) та аніону $[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$, які розташовані в загальних позиціях (рис. 3.7). Кристалічна будова солі **5** складається з шарів донору та аніону, що чергуються вздовж осі *c* (рис. 3.9) ¹²⁴.

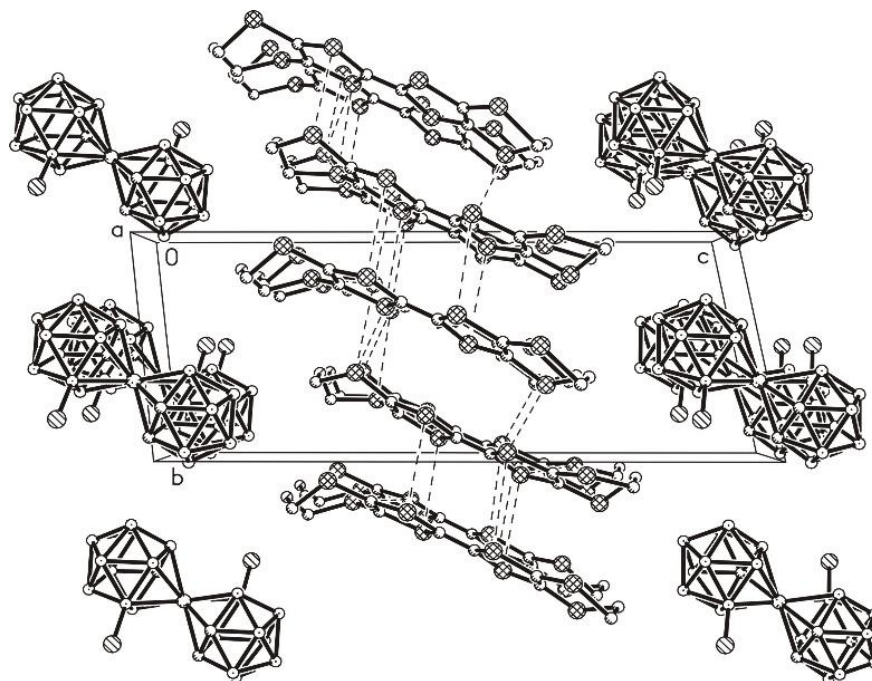


Рис. 3.9 Кристалічна будова КРС $(\text{EOTT})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**5**).

Для солей складу $(\text{EOTT})_2\text{Y}$ з лінійними аніонами характерні β -типи пакування, ці КРС – квазідвовимірні, мають чисельні скорочені міжмолекулярні контакти типу $\text{S}\cdots\text{S}$. Катіон-радикальні солі 4,5-етилендитіо-4',5'-(2-оксатриметилендитіо)-тетратіофульвалену з тетраедричними аніонами мають α -тип пакування та димеризовані катіон-радикали КРС, також характерний поліморфізм α та β типів пакування¹²⁵. Провідні катіон-радикали ЕОТТ в солі **5** утворюють класичний β -тип пакування⁶⁶. В КРС (**5**) стопки практично регулярні і містять донори А та В, які мають скорочені взаємодії $\text{S}\cdots\text{S}$ довжиною $3,511(3) \div 3,632(3)$ Å типу «face-to-face» (рис. 3.10).

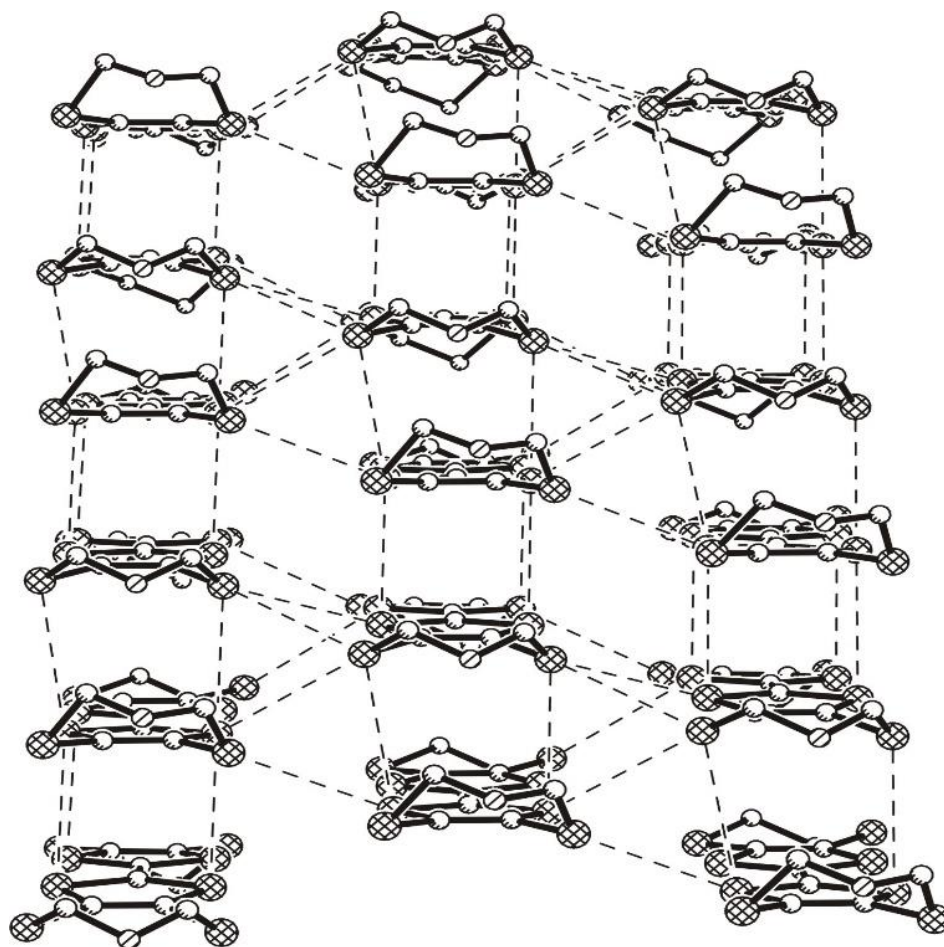


Рис. 3.10 Пакування катіон радикалів в $(\text{EOTT})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$.

В стопці КРС (**5**) відстані між площинами донорів складають $3,55 \div 3,57 \text{ \AA}$ (усередненні площини проведені між атомами Сульфуру катіон-радикалу), двогранні кути, утворені ними, дорівнюють від 0 до $1,4^\circ$. В провідному шарі знайдені укорочені міжмолекулярні контакти $\text{S}\cdots\text{S}$ типу «side-by-side» в діапазоні $3,404(3) \div 3,635(3) \text{ \AA}$. Взаємодії типу «катіон-радикал – аніон» в кристалічній будові солі (**5**) відсутні.

Цікавою особливістю є різний ступінь планарності донору ЕОТТ в провідному шарі (рис. 3.11).

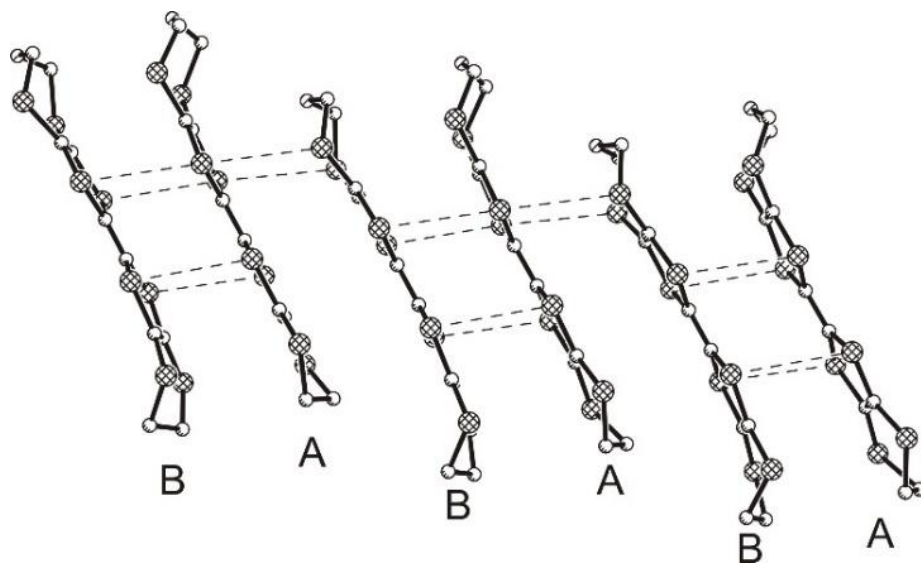


Рис. 3.11 Стопки катіон-радикалів в $(\text{EOTT})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**5**).

Конформація молекули донора А – «напівкрісло». Максимальний вихід атому Сульфуру з площини молекули, яка проведена через атоми халькогену, складає $0,15 \text{ \AA}$ (атом S(8)). Максимальний вихід атомів С по різні сторони площини катіон-радикалу складає $1,42 \text{ \AA}$ (атом C(3)). Вихід атому O(1) з цієї площини дорівнює $0,99 \text{ \AA}$. Конформація молекули донора А – «крісло». Максимальний вихід атому Сульфуру з площини молекули складає $0,22 \text{ \AA}$ (атом S(10)). Максимальний вихід атомів Карбону по різні боки площини катіон-радикалу складає $1,32 \text{ \AA}$ (атом C(22)). Вихід атому O(1) з площини дорівнює $0,05 \text{ \AA}$.

В кожній молекулі донору ЕОТТ КРС (**5**) є різниця довжин зв'язку С–О. Довжини зв'язків складають O(1)–C(3) – $1,36(1) \text{ \AA}$, O(1)–C(4) – $1,28(1) \text{ \AA}$, O(2)–C(13) – $1,37(1) \text{ \AA}$, O(2)–C(14) – $1,26(1) \text{ \AA}$. Тобто, фактично один з двох зв'язків С–О частково набуває характер подвійного зв'язку С=О. У всіх раніше відомих сполуках ЕОТТ всі довжини зв'язків С–О в катіон-радикалі знаходилися в діапазоні $1,36 \div 1,42 \text{ \AA}$ і відрізнялися незначно.

Відстань від площини C_2B_3 до атому Fe в (**5**) складає $1,53 \text{ \AA}$. Дикарболідні ліганди розвернуті відносно один одного на 180° та утворюють трансoidну конформацію аніону. Площини C_2B_3 лігандів складають між собою двогранний кут, рівний 179° . Відстані Fe–C та Fe–B в аніоні (**5**) складають відповідно $2,059(6) \div 2,096(7) \text{ \AA}$ і $2,116(7) \div 2,161(8) \text{ \AA}$. Значення відстаней Cl(1)–B(8) і Cl(2)–B(8') є

1,829(8) ÷ 1,839(8) Å, що відповідає аналогічному параметру в КРС (ЕТ)₂[8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]¹²¹.

Таблиця 3.5

Основні кристалографічні характеристики КРС 5

Формула	(ЕОТТ) ₂ [8,8'-Cl ₂ -3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	1190,82
Сингонія	Триклінна
Просторова група	<i>P1</i>
<i>a</i> (Å)	6,7893(7)
<i>b</i> (Å)	8,7500(9)
<i>c</i> (Å)	20,920(2)
α (°)	81,608(2)
β (°)	89,171(2)
γ (°)	69,243(1)
<i>V</i> (Å ³)	1148,7(2)

Кристалічна структура (BPDT-TTF)₂[8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**6**) утворена катіон-радикалом BPDT-TTF, який розташований у загальному положенні і половина аніону [8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻, що знаходиться в центросиметричному положенні. КРС має шарувату структуру з катіонними та аніонними шарами, що чергуються вздовж осі *c* (рис. 3.12)¹²⁴.

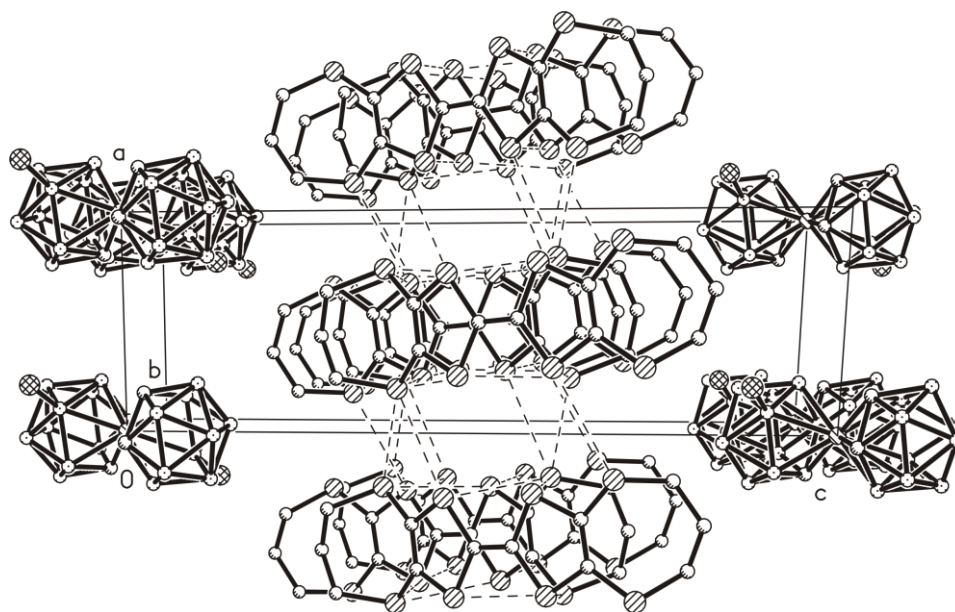


Рис. 3.12 Фрагмент кристалічної структури (BPDT-TTF)₂[8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**6**).

У стопці можна виділити димери BPDT-TTF, які зміщені відносно один одного приблизно на третину довжини катіон-радикалу BPDT-TTF. Відповідно, існує два різні типи перекриття катіон-радикалів у стопці (рис. 3.13 та 3.14). Відстань між площинами катіон-радикалів BPDT-TTF у димері становить 3,63 Å, а відстань між площинами катіон-радикалів від сусідніх димерів – 3,24 Å (площини проходять через усі атоми S). У димерах є укорочені міжмолекулярні контакти S...S ($3.514(1) \div 3.539(1)$ Å) типу «face-to-face» між катіон-радикалами BPDT-TTF, тоді як подібні контакти між димерами дещо довші (3.590(1) Å). Крім того, між проміжними катіонами BPDT-TTF у провідному шарі були знайдені укорочені міжмолекулярні контакти S...S типу «side-by-side» ($3.480(1) \div 3.524(1)$ Å).

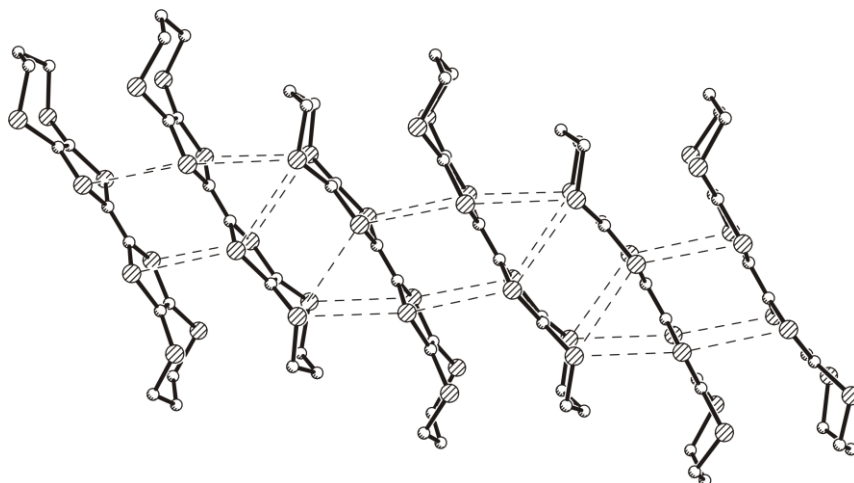


Рис. 3.13 Укорочені міжмолекулярні контакти в провідному шарі КРС (6).

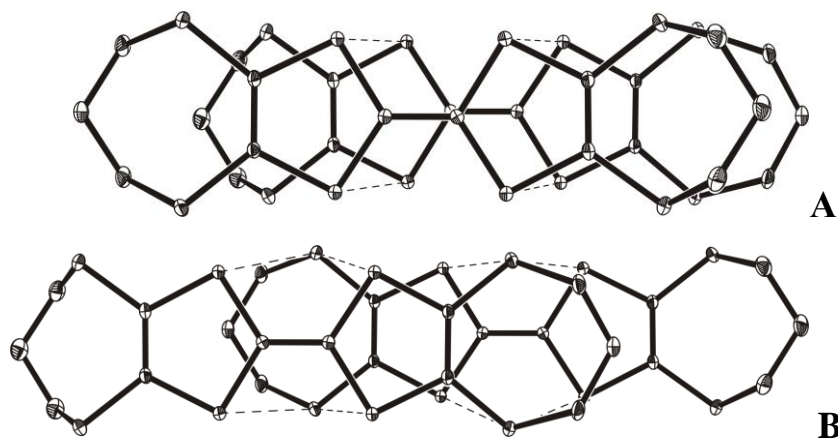


Рис. 3.14 Перекриття площин катіон-радикалів BPDT-TTF у димері (A) та між димерами (B) в структурі $(\text{BPDT-TTF})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2](6)$.

Донор ВРДТ-ТТФ характеризується значною непланарністю та конформацією – «крісло»; максимальне відхилення атома сірки від його усередненої площини, проведеної через усі атоми сірки, становить 0,33 Å, відхилення кінцевих атомів вуглецю від цієї площини перевищують аналогічні значення для раніше вивчених КРС ВРДТ-ТТФ з незаміщеними аніонами біс(дикарболіду) кобальту та хрому¹²⁶.

Геометрія аніону $[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ в $(\text{ВРДТ-ТТФ})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**6**) близька до такої, що зустрічається в структурах (**5**) та (**1**)¹²¹.

Таблиця 3.6

Основні кристалографічні характеристики КРС **6**

Формула	$(\text{ВРДТ-ТТФ})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$
M_r	1214.92
Сингонія	Триклінна
Просторова група	$P1$
a (Å)	6.8464(14)
b (Å)	9.1233(18)
c (Å)	21.267(4)
α (°)	81.87(3)
β (°)	86.54(3)
γ (°)	72.56(3)
$V(\text{Å}^3)$	1254.4(5)
$D_{\text{розрах.}}(\text{г/см}^3)$	I

Кристалічна будова синтезованої КРС $(\text{ДВ-ТТФ})[3,3'\text{-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**7**) утворена двома катіон-радикалами ДВ-ТТФ (А і В) (Рис. 3.15) розташованими у спеціальних центросиметричних положеннях і аніоном $[3,3'\text{-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ у загальному положенні (рис. 3.16)¹²⁷.

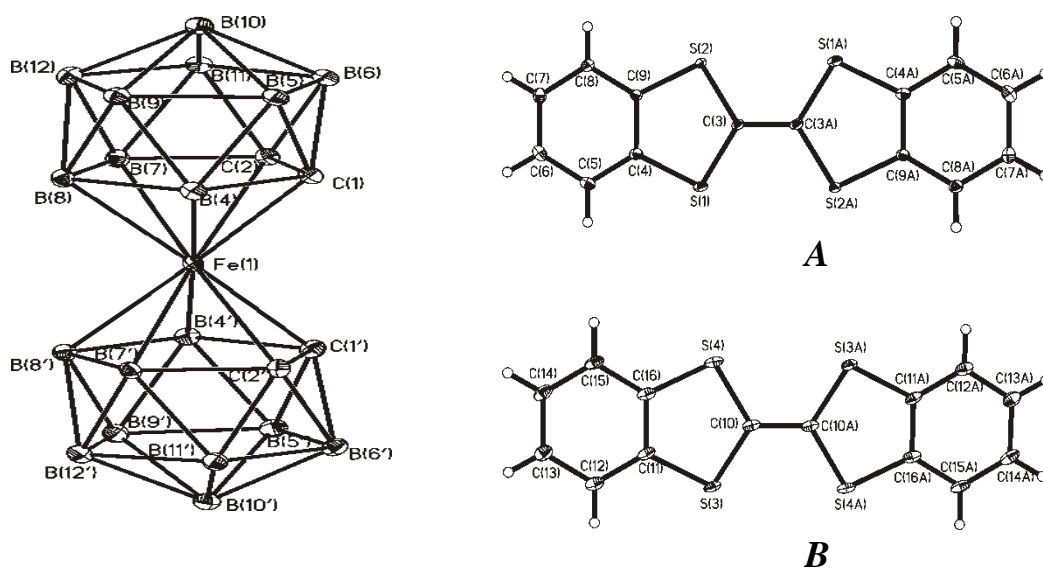


Рис. 3.15 Катіон-радикали DB-TTF (**A** і **B**) та аніон в (**7**)

Проведене дослідження показало, що сполука (**7**) має структуру, в якій стеки, утворені донорами DB-TTF, чергуються в шаховому порядку з подвійними стопками аніонів (рис. 3.14)¹²⁸. Стопки катіон-радикалів DB-TTF регулярні - міжплощинні відстані між донорами в стопці складають 3.41-3.42 Å (площини проведені через Карбону та Сульфур катіон-радикала), двогранні кути, утворені площинами, складають від 178.7 до 180°. У стеках катіон-радикалів DB-TTF виявлені незначно укорочені міжмолекулярні контакти S(1)⋯S(3) 3.5142(6) Å і S(2)⋯S(4) 3.6301(7) Å.

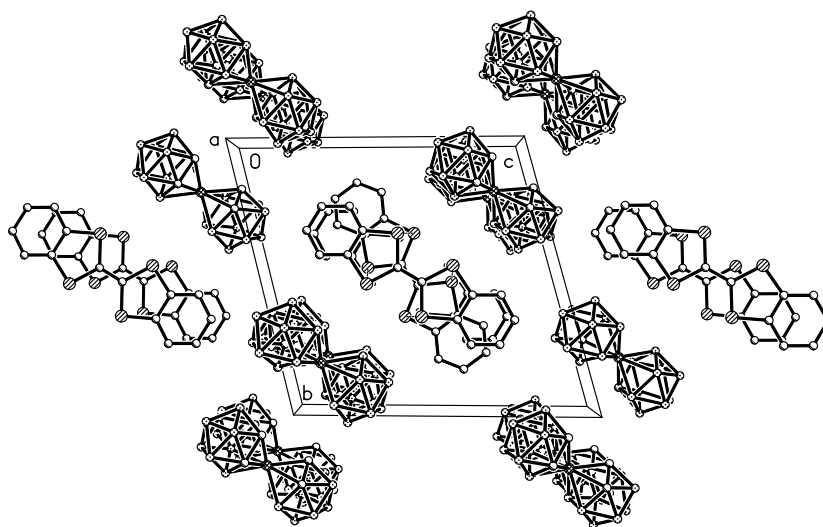


Рис. 3.16 Фрагмент кристалічної структури (**7**)

Катіон-радикали DB-TTF в структурі (7) практично планарні: максимальні виходи атомів з площини молекули, проведеної через всі неводневі атоми, становить 0.07 Å (атом S(2)) для катіон-радикала А, максимальний вихід із площини катіон-радикала В складає 0.02 Å (атом C(10A)). Цікавою особливістю обох солей є спосіб перекривання катіон-радикалів в стопці – довгі вісі сусідніх молекул повернені відносно один одного на $\sim 30^\circ$ (рис. 3.17) ¹²⁹.

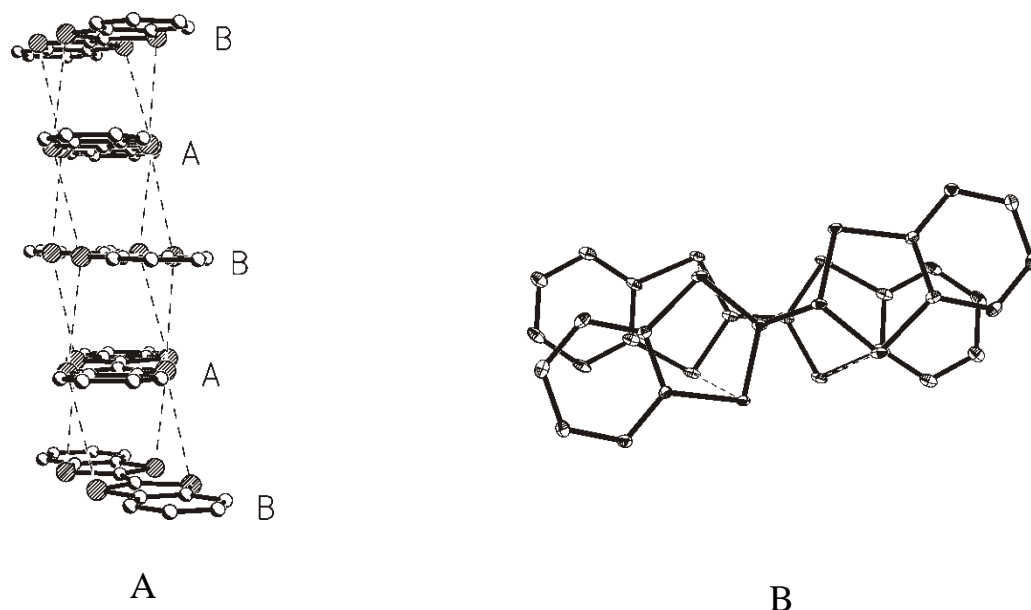


Рис. 3.17 Стопка катіон-радикалів (А) та спосіб перекривання катіон-радикалів (В) DB-TTF в (7)

Аналогічна структура виявилася характерною для деяких інших солей DB-TTF ¹³⁰. Аналіз літературних даних показав, що також для кристалічної архітектури солей DB-TTF властива звивиста або ялинкова упаковка катіон-радикалів або утворення змішаних стопок (останні переважно характерні для сполук, що містять плоскі аніони).

Відстань від площини C_2B_3 до атому Fe в (7) складає 1,53 Å, ліганди дикарболідів розвернуті один відносно іншого на 36° і утворюють цисоїдну конформацію. Площини C_2B_3 лігандів утворюють між собою двогранний кут $179,1^\circ$. Відстань Fe–C і Fe–B в аніоні (7) відповідно дорівнює $2.080(2) \div 2.110(2)$ Å і $2.117(2) \div 2.151(2)$ Å, що відповідає значенням в карборанах.

Таблиця 3.7

Основні кристалографічні характеристики КРС 7

Формула	(DB-TTF)[3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	625.09
Сингонія	Триклінна
Просторова група	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	6.9507(3)
<i>b</i> (Å)	14.3572(9)
<i>c</i> (Å)	14.8920(7)
α (°)	74.825(5)
β (°)	84.741(4)
γ (°)	80.502(5)
<i>V</i> (Å ³)	1412.8(1)
<i>D</i> _{розрах.} (г/см ³)	2

В літературі описані дві солі з тетраметилтетратіафульваленовим (ТМТТФ) катіон-радикалом та похідними біс(дикарболд)у кобальту (ТМТТФ)[8-НО-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] та (ТМТТФ)[8,8'-Cl₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]¹¹⁹. У солі складу 1:1 ТМТТФ^{•+} катіон-радикали ізольовані один від одного аніонами кобальтікарборану, що перешкоджають утворенню провідних донорних стопок. У солі складу 1:2 ТМТТФ²⁺ катіони ізольовані один від одного ще ефективніше. Аніони 8,8'-дихлор біс(дикарболлід)у кобальту в солі (ТМТТФ)[8,8'-Cl₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]₂ приймають гош-конформацію, причому атоми хлору двох різних аніонів беруть участь у міжмолекулярних Cl...S взаємодіях з ТМТТФ²⁺ катіонами (рис. 3.18). Обидві солі є ізоляторами.

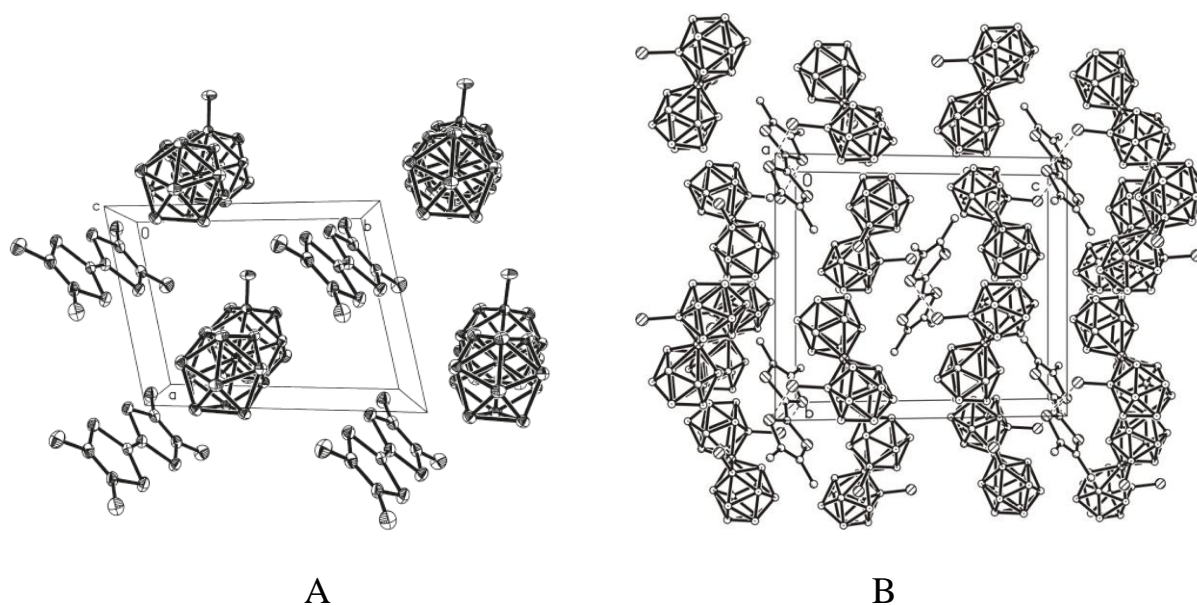


Рис. 3.18. Фрагмент кристалічної структури КРС (TMTTF)[8-HO-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (A) та (TMTTF)[8,8'-Cl₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]₂ (B).

Кристалічна структура (TMTTF)[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] (**8**) формується з чверті катіон-радикалу TMTTF в спеціальному положенні, розміщеному на площині *m* і з четверті аніону [3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]⁻ у спеціальному положенні елементарної комірки *2/m* (рис. 3.19) ¹³¹.

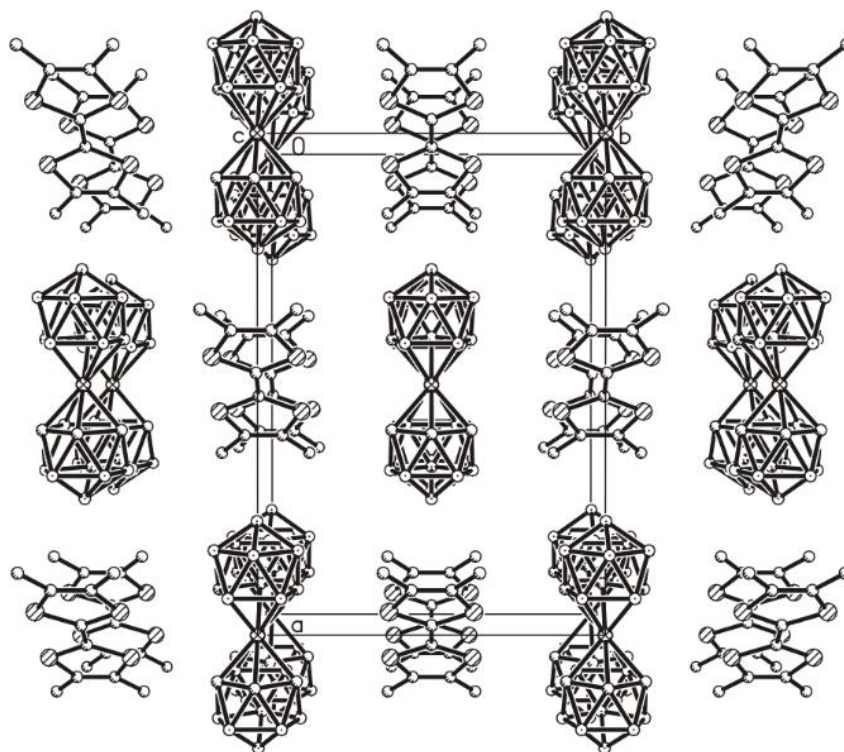


Рис. 3.19 Фрагмент кристалічної структури КРС **8**

Проведене дослідження показало, що кристал (TMTTF)[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] характеризується структурою, де катіони TMTTF та аніони утворюють стопки, що розташовані в шаховому порядку. Відстані між усередненими площинами донорів TMTTF у димерах становлять 3,38 Å, а двогранний кут між площини дорівнює 0 ° за умовами симетрії (рис. 3.20).

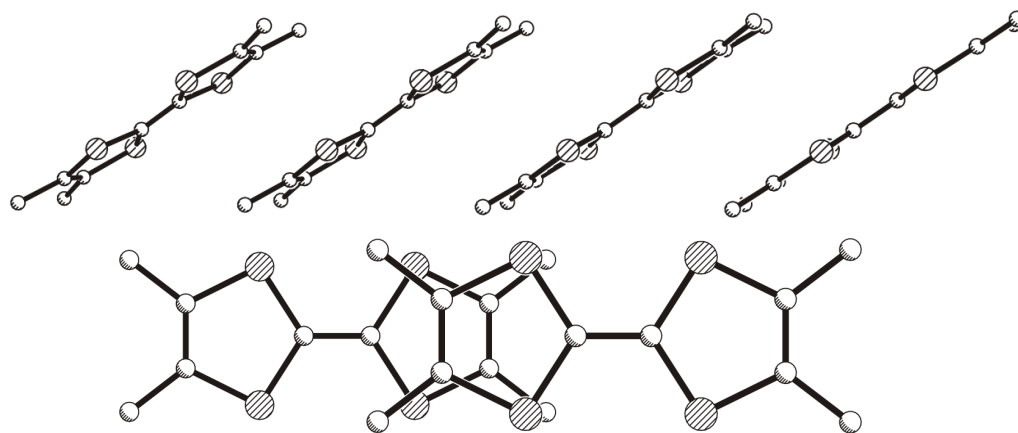


Рис. 3.20 Стопка та перекривання катіон-радикалів в солі **8**

Відстані Fe–C та Fe–B в аніоні складають відповідно 2.0790(9) ÷ 2.1001(8) та 2.1001(8) ÷ 2.1494(8) Å, значення довжин зв'язків перекриваються, що пов'язано з розупорядкуванням атомів C та B. Відстань від площини C₂B₃ до атома Fe складає 1,53 Å, що відповідає аналогічним значенням у відомих солях біс (дикарбо-ліда) феруму ¹³², ¹³³. Карборанові ліганди повернуті один відносно одного на 180°, утворюючи трансoidну конформацію аніона. Площини C₂B₃ лігандів паралельні за умовами симетрії.

Таблиця 3.8

Основні кристалографічні характеристики КРС **8**

Формула	(TMTTF)[3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	581.08
Сингонія	Моноклінна
Просторова група	C _{2/m}
a (Å)	17.3487(8)
b (Å)	12.0235(6)
c (Å)	6.6791(3)

Продовження таблиці 3.8

$\alpha (^{\circ})$	90
$\beta (^{\circ})$	90.7840(6)
$\gamma (^{\circ})$	90
$V(\text{\AA}^3)$	1393.08(11)
$D_{\text{розр.}}(\text{г/см}^{-3})$	2

3.2 Провідні властивості КРС

В результаті електрофізичних вимірів встановлено, що КРС **1** є напівпровідником (рис. 3.21).

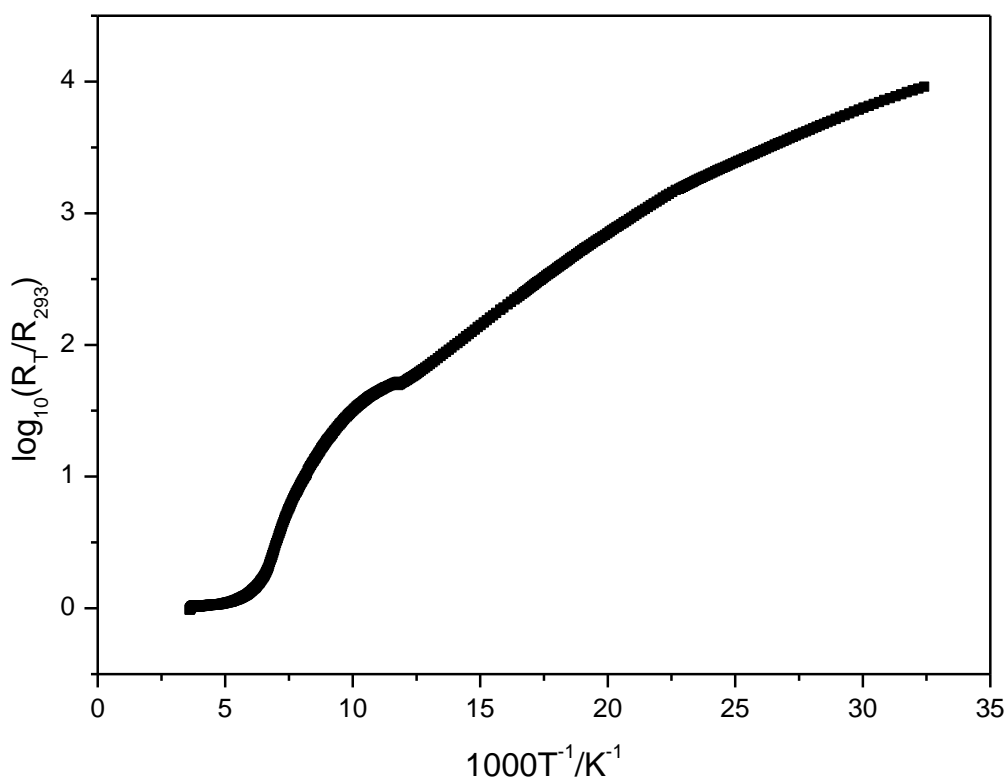


Рис. 3.21 Температурна залежність опору монокристалів КРС (**1**).

Для монокристалів КРС **1** $\sigma_{\text{RT}} = 5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Це можна порівняти з електропровідністю аналогічної солі біс(1,2-дикарболіду) Кобальту **2** ($\sigma_{\text{RT}} = 1,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ на полікристалічному зразку)¹²⁰. Опір монокристалів **1** зростає майже двократно в інтервалі температур 273 ÷ 150 К. При подальшому охолодженні опір швидко зростає з енергією активації (E_a) близько 0,12 еВ в інтервалі температур

150 ÷ 130 K, а потім E_a поступово зменшується до 0,012 eВ в інтервалі температур 30 ÷ 40 K¹²¹.

Як видно з рис. 3.21, залежність $\lg(R_T/R_{293}) - T^{-1}$ нелінійна і складається з трьох ділянок. Високотемпературний - до ≈ 150 K, проміжний - від 150 до ≈ 90 K, з найвищою енергією активації провідності 0,12 eВ і низькотемпературний, з енергією активації 0,012 eВ. Цій третій ділянці відповідає область зростання ефективного магнітного моменту. Ймовірно, зменшення діелектричної щільності впливає на щільну в спектрі магнітних збуджень катіон - радикальної стопки, що призводить до зростання магнітного моменту. Незначне, але все ж збільшення електропровідності кристалів КРС **1** у порівнянні з **2**, очевидно, пов'язано з заміною металу в аніоні: атому Кобальту на більший за розміром атом Феруму, а також, зі зменшенням щільності солі **1**, більш «пухким» стає і провідний шар¹²².

Встановлено, що КРС **3** та **4** є напівпровідниками. σ_{RT} КРС $(ET)_2[8,8'-Br_2-3,3'-Fe(1,2-C_2V_9H_{10})_2]$ **3** складає $2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, що порівняно до $(ET)_2[8,8'-Cl_2-3,3'-Fe(1,2-C_2V_9H_{10})_2]$ ¹²¹ та $(ET)_2[8,8'-Cl_2-3,3'-Co(1,2-C_2V_9H_{10})_2]$ ($\sigma_{RT} = 5$ і $1,5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, відповідно). Провідність монокристалів сполуки **3** зменшується майже вдвічі при охолодженні в діапазоні температур 273 ÷ 150 K. При подальшому охолодженні до 160 ÷ 130 K енергія активації (E_a) досягає значення 0,06 eВ та поступово зменшується до 0,013 в інтервалі 80 ÷ 20K (рис. 3.22)¹²².

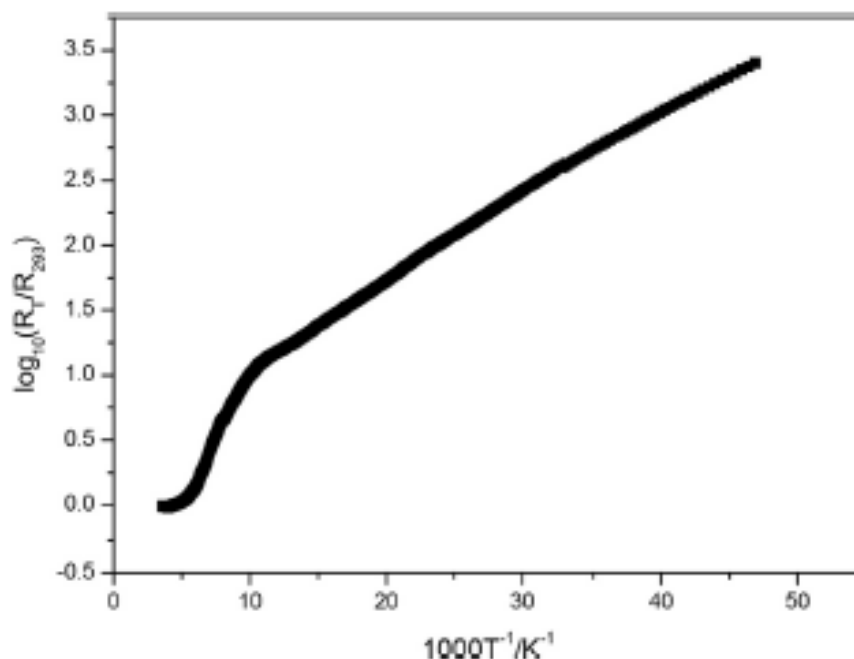


Рис. 3.22 Температурна залежність опору $(ET)_2[8,8'\text{-Br}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$.

σ_{RT} монокристалів КРС $(ET)[8,8'\text{-I}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ **4** сягає $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, що на три порядки нижче ізоструктурної КРС $(ET)[8,8'\text{-Br}_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ ($\sigma_{RT} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$)¹¹⁸. Цей результат можна пояснити розпушуючою дією на пакування провідного шару більшого за розмірами атому І у порівнянні з атомом Br. Це співпадає з раніше одержаними даними¹¹³.

Температурна залежність питомої провідності монокристалів КРС **5** виміряна стандартною операцією за чотирьох контактною схемою на постійному струмі. Зразок підклеювався провідною графітовою пастою до чотирьох платинових контактів діаметром 15 $\mu\text{м}$. Блок охолоджували Гелієм в температурному інтервалі від 293 К до 72 К зі швидкістю охолодження $50 \div 60 \text{ К}$ за годину.

В результаті електрофізичних досліджень встановлено, що КРС **5** є напівпровідником. Для монокристалів $\sigma_{RT} \approx 0.2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ¹³⁴. E_a в інтервалі температур $296 \div 100 \text{ К}$ складає близько 0.09 еВ і при подальшому охолодженні трохи знижується (рис. 3.23).

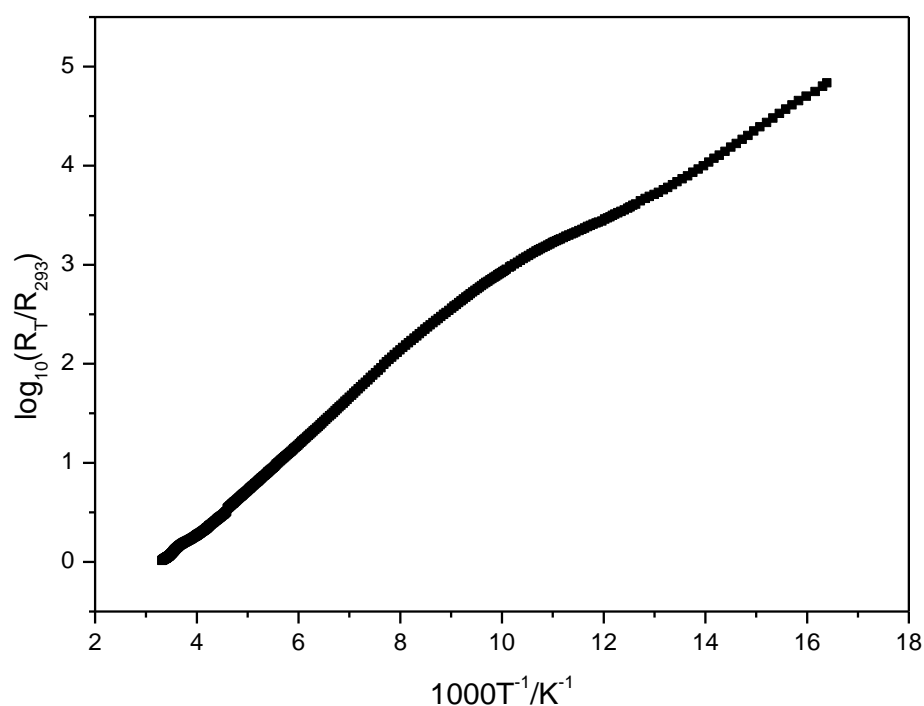


Рис. 3.23 Температурна залежність провідності монокристалів КРС (**5**).

У порівнянні з КРС ЕТ з аналогічним аніоном, провідність **5** на порядок знижується. Ймовірно, це обумовлено розпушенням пакування стопок катіон-радикалів у зв'язку з присутністю в молекулі донору більш об'ємної групи $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ¹²⁴.

КРС $(\text{EOTT})_2[\text{MeF}_6]$ з октаедричними аніонами є також напівпровідниками і мають близьке значення σ_{RT} ($0,29 \div 0,74 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Менша провідність монокристалів **5** у порівнянні з ізоструктурними КРС ЕОТТ з лінійними аніонами обумовлена впливом об'ємного дикарболідного аніону на пакування та формування провідного катіон-радикального шару.

Електропровідність солі **6** набагато більша ніж відповідні КРС ВРДТ-ТТФ з незаміщеними аніонами бісдикарболіду хрому та кобальту ($\sigma_{300} \approx 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$)¹²⁶, що пояснюється стехіометрією солі 2:1 та присутність міжмолекулярних контактів $\text{S} \cdots \text{S}$ в катіон-радикальному шарі¹²⁴.

Температурну залежність електричного опору полікристалу $(\text{DB-TTF})[\text{3,3'-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ вимірювали за допомогою двохконтактного зондового дс-

методу у напрямку максимального подовження зразка. Розрахунок опору зразка проводили за виміряним струмом. Для того аби усунути шум та розкид даних, температурну залежність струму попередньо апроксимували поліномом шостого ступеня від температури з кроком 2 К.

В результаті електрофізичних вимірів встановлено, що сіль **7** є напівпровідником. Електропровідність кристалів при кімнатній температурі $\sigma_{293} \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ і енергія активації близько 0.22 еВ (рис. 3.24).

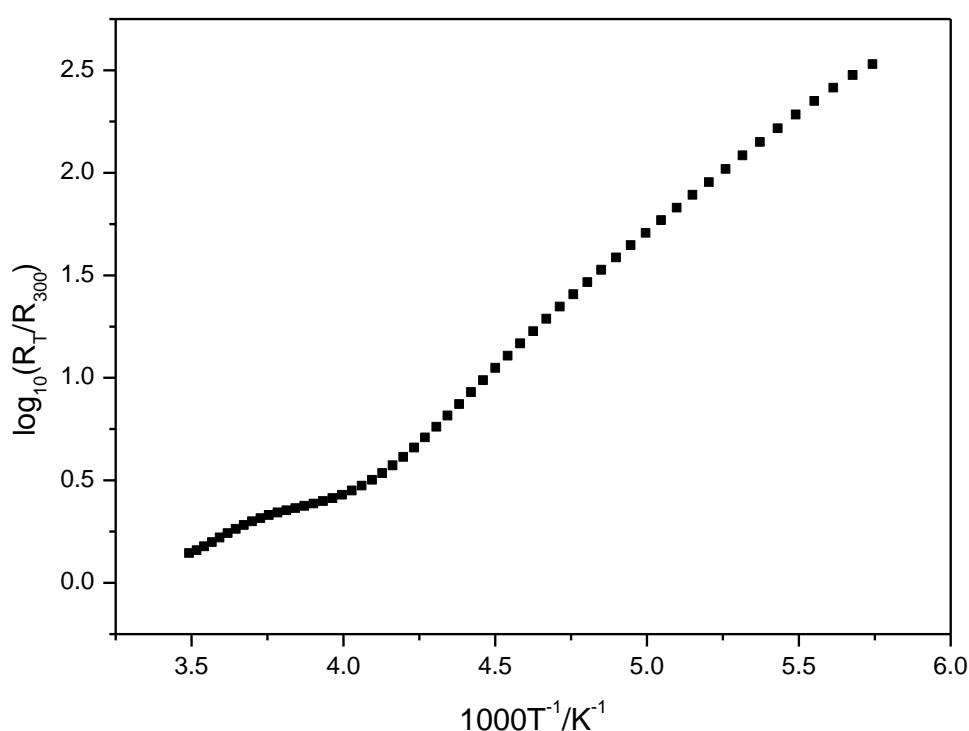


Рис. 3.24 Температурна залежність опору **7**

У порівнянні з аналогом на основі ET $(\text{ET})_2[3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, електропровідність **7** знижується (для $(\text{ET})_2[3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ $\sigma_{293} \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$)¹³⁵ що, очевидно, пов'язано зі стехіометрією з'єднання 1 : 1¹²⁷.

Згідно з вимірами електропровідності сполуки **8** – вона є ізолятором з провідністю $\approx 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Таке низьке значення результату досліджень узгоджується із стехіометрією простої солі та нешаруватою структурою, а також з кутом нахилу катіон-радикала в стопці, при якому досягається незначний ступінь

перекривання сусідніх катіон-радикалів і, відповідно, орбіталей атомів Сульфуру сусідніх катіон-радикалів¹³¹.

3.3. Магнітні властивості

Вимірювання магнітної сприйнятливості довели, що КРС **1** є парамагнетиком з властивостями, подібними раніше вивченої КРС $(\text{ET})_2[3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ ¹³⁵. Залежність зворотної величини молярної магнітної сприйнятливості $(\chi_M)^{-1}$ від температури – нелінійна (рис. 3.25), що означає відхилення від закону Кюрі - Вейсса.

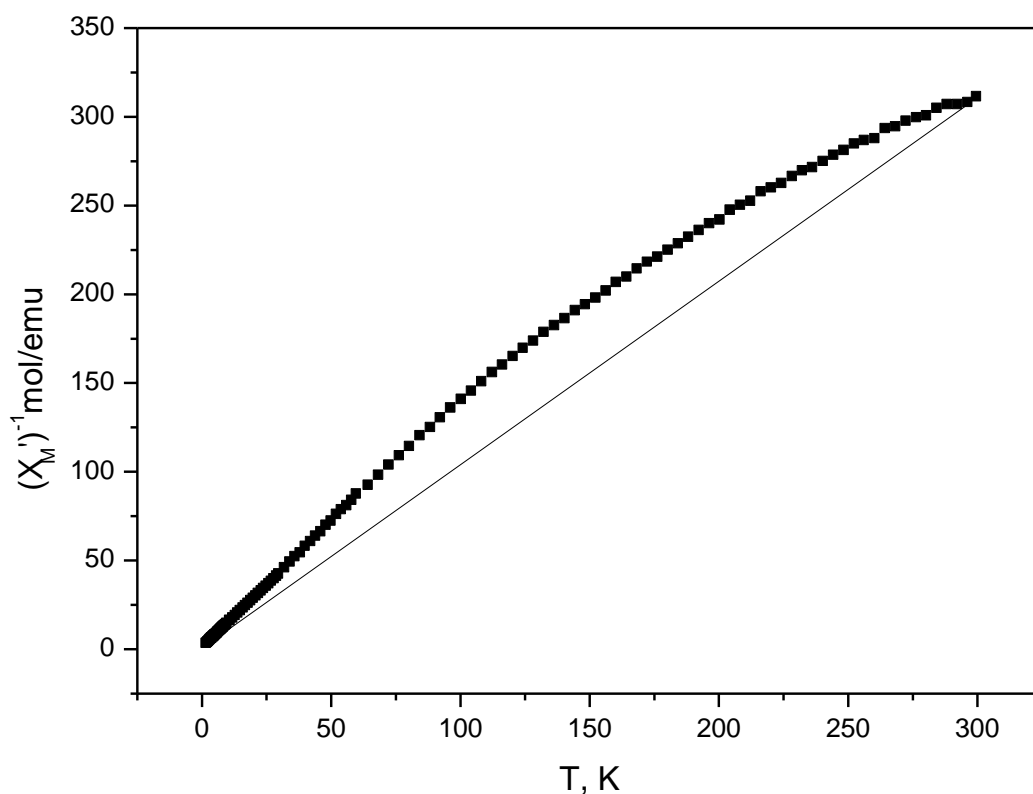


Рис. 3.25 Температурна залежність зворотної величини молярної магнітної сприйнятливості КРС $(\text{ET})_2[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**1**).

Значення ефективного магнітного моменту при кімнатній температурі дорівнює 2,79 μ_B . Це відповідає двом неспареним електронам: одному від аніону (один неспарений електрон від іона Fe^{3+} в сильному полі лігандів) і одному від

димеру $(\text{ET})_2^{\bullet+}$. Магнітний момент зменшується при охолодженні до температури ≈ 60 К, досягаючи значення $2,36 \mu_B$, що відповідає 1,56 неспареним електронам (рис. 3.26). Беручи до уваги можливість тетрамерізації катіон - радикальних стопок і практичну ізолюваність аніонів, тобто відсутність обмінної магнітної взаємодії між іонами Fe^{3+} , можна вважати, що в результаті об'єднання димерів $(\text{ET})_2^{\bullet+}$ кількість спінів в органічній магнітній підсистемі зменшується при 60 К вдвічі ¹²¹.

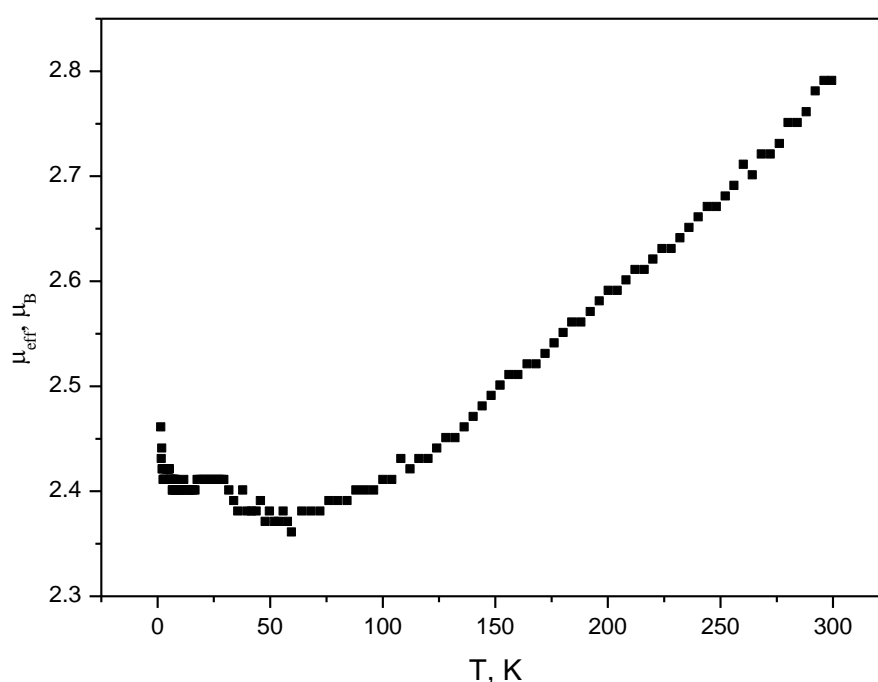


Рис. 3.26 Температурна залежність ефективного магнітного моменту в (1).

Магнітні виміри довели парамагнітний характер КРС **3** з параметрами, близькими до КРС $(\text{ET})_2[3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ ¹³⁵. Температурна залежність зворотної магнітної сприйнятливості нелінійна та описується квадратичною залежністю з високою кореляцією (рис. 3.27).

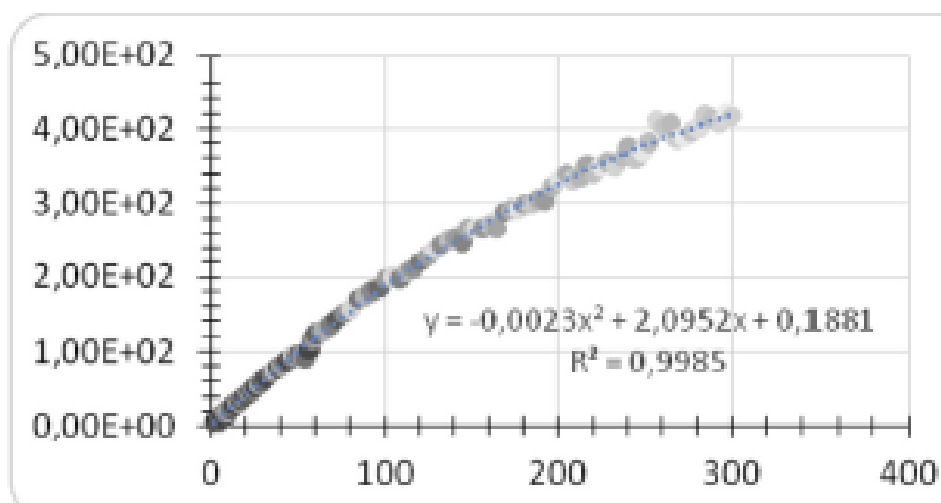


Рис. 3.27 Температурна залежність зворотної магнітної сприйнятливості КРС $(\text{ET})_2[8,8'\text{-Br}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ **3**.

Ефективний магнітний момент практично лінійно знижувався від $2,41\mu_B$ при кімнатній температурі до $1,98\mu_B$ при $2,25\text{ K}$ (рис. 3.28). Це відповідає зменшенню спінів на одиницю формульної будови в цьому температурному інтервалі від 1,6 до 1,22. Враховуючи димеризацію стопок ЕТ в будові КРС, цей результат можна пояснити суттєвими антиферомагнітними взаємодіями катіон-радикалів, які при низьких температурах призводять до практично повної відсутності магнітного вкладу ET^+ .

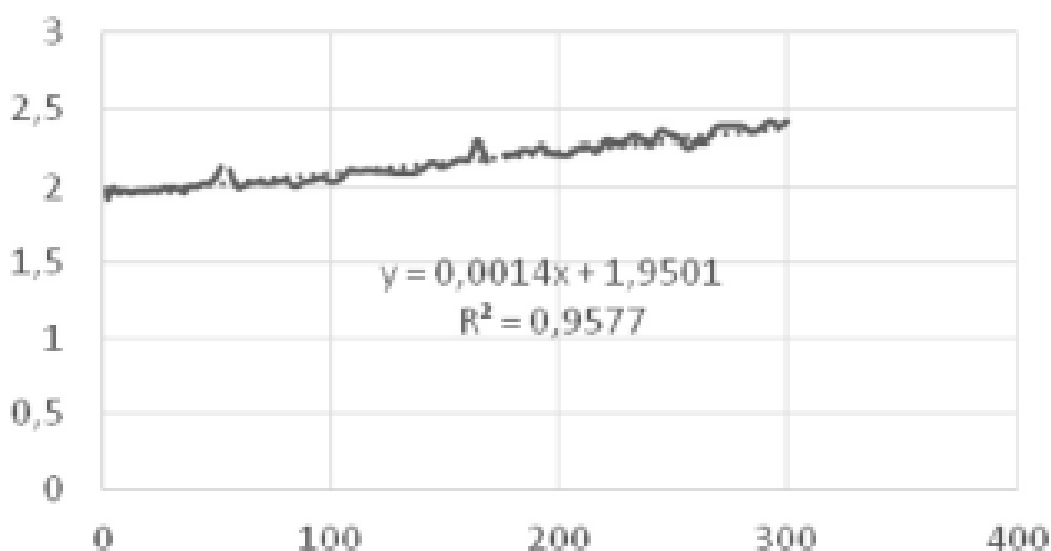


Рис. 3.28 Температурна залежність ефективного магнітного моменту КРС $(\text{ET})_2[8,8'\text{-Br}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**3**).

Таким чином, магнітна сприйнятливість при гелієвих температурах визначалася вкладом парамагнітних аніонів (3d-електрони Феруму). Це узгоджується з фактом відсутності взаємодії між аніонами та катіон-радикалами, підтвердженим РСА. Спіни аніонів практично ізольовані. В той же час, димери володіли спіном $\frac{1}{2}$ з можливістю тетрамеризації катіон-радикальних стопок, що призводило до діамagnetизму органічної магнітної підсистеми¹²².

Магнітні виміри свідчать про парамагнітний характер КРС **4**. Температурна залежність зворотної магнітної сприйнятливості нелінійна та описується квадратичною залежністю з високою кореляцією (рис. 3.29).

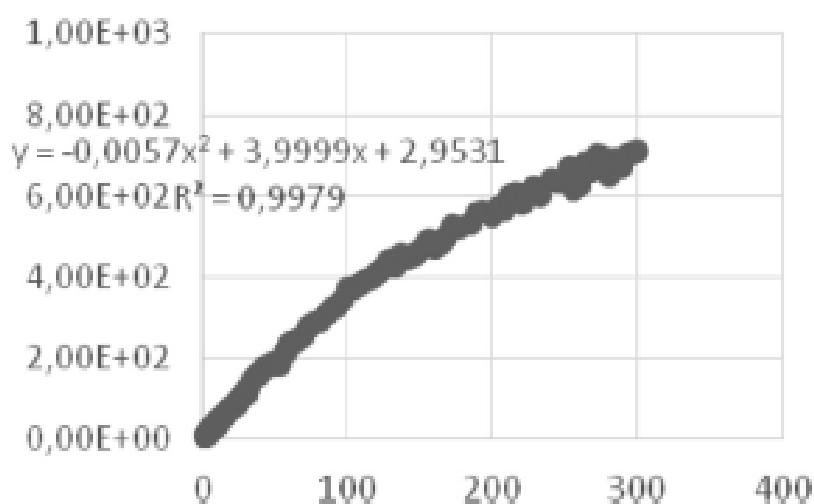


Рис. 3.29 Температурна залежність зворотної магнітної сприйнятливості КРС (ET)[8,8'-I₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**4**).

Антиферромагнітна спінова взаємодія є причиною зниження ефективного магнітного моменту з $1,84\mu_B$ при кімнатній температурі до $1,29\mu_B$ при 2 К (рис. 3.30).

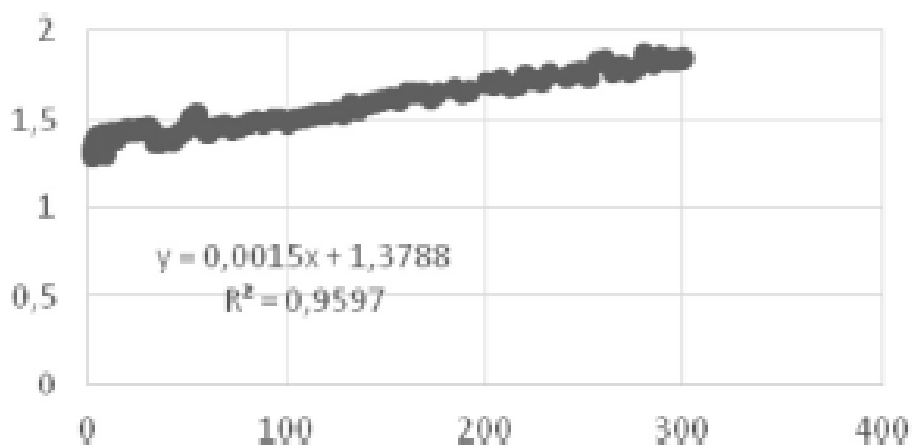


Рис. 3.30 Температурна залежність ефективного магнітного моменту КРС (ET)[8,8'-I₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**4**).

Це узгоджується із зменшенням кількості спінів у формульній структурній одиниці з 1,09 при 300 К до 0,63 при 2 К. Таким чином, при кімнатній температурі взаємодії катіон-радикальної та аніонної магнітних підсистем практично не відбувається. Слід відзначити добре узгодження результатів РСА, резистивних та магнітних вимірів.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Вперше синтезовані методом електросинтезу катіон-радикальні солі біс(етилендитіо)тетратіафульвалену з галоген-похідними біс(дикарболіду) Феруму (III) є надпровідниками. В цих солях аніони приймають трансoidну конформацію, яка стабілізована внутрішньомолекулярними водневими зв'язками $\text{W-H} \cdots \text{N-C}$ між дикарболідними лігандами. Катіон-радикали біс(етилендитіо)тетратіафульвалену в провідному шарі мають β -тип пакування. Електропровідність в ряду $(\text{BEDT-TTF})[\text{8,8'-I}_2\text{-3,3'-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**1**), $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{8,8'-Br}_2\text{-3,3'-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**3**), $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{8,8'-Cl}_2\text{-3,3'-Fe(1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**4**) збільшується, що пов'язано із зменшенням розміру атому галогену в аніоні, який призводить до більш щільного пакування кристалу з систематичним скороченням відстаней між молекулами донору в димерах, а також між самими димерами. Цікавим структурною особливістю солі з дийод-заміщеним біс(дикарболід)ом Феруму(III) є наявність міжмолекулярних $\text{WI} \cdots \text{S}$ взаємодій типу «катіон-радикал» – аніон.
2. Дослідження магнітних властивостей показало, що солі **1**, **3** та **4** проявляють парамагнітні властивості. В катіон-радикальних солях існує сильна антиферомагнітна взаємодія між $\text{BEDT-TTF}^{+\cdot}$, яка при низьких температурах призводить до повної відсутності магнітного внеску катіон-радикалів. Таким чином, при гелієвих температурах магнітна сприйнятливність визначається внеском парамгнітних аніонів(3d-електрони Феруму).
3. Розмір та конформація молекули донору впливає на формування стехіометрії солі

Основні положення розділу викладені у публікаціях автора (121-124), (126-129).

РОЗДІЛ 4. КАТІОН-РАДИКАЛЬНІ СОЛІ ПОХІДНИХ ТЕТРАТІАФУ- ЛЬВАЛЕНУ З ДИКАРБОЛІД АНІОНАМИ ХРОМУ ТА КОБАЛЬТУ

4.1 Кристалічна структура солей

Проведене дослідження показало, що кристалічна структура сполуки $(\text{DB-TTF})_2[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**10**) утворена двома катіон-радикалами DB-TTF (A і B) (рис. 4.1) і аніоном $[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ у спеціальних центросиметричних положеннях:

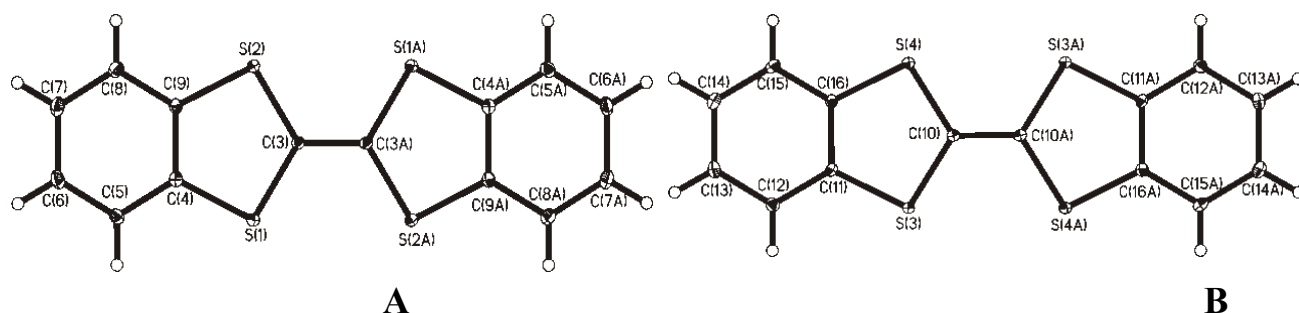


Рис. 4.1 Катіон-радикали DB-TTF (**A** і **B**) і аніон в (**10**) (атоми H в аніоні опущені для легкості розуміння).

У кристалічній структурі стопки катіон-радикалів в шаховому порядку чергуються зі стопками, утвореними аніонами (рис. 4.2)¹²⁹.

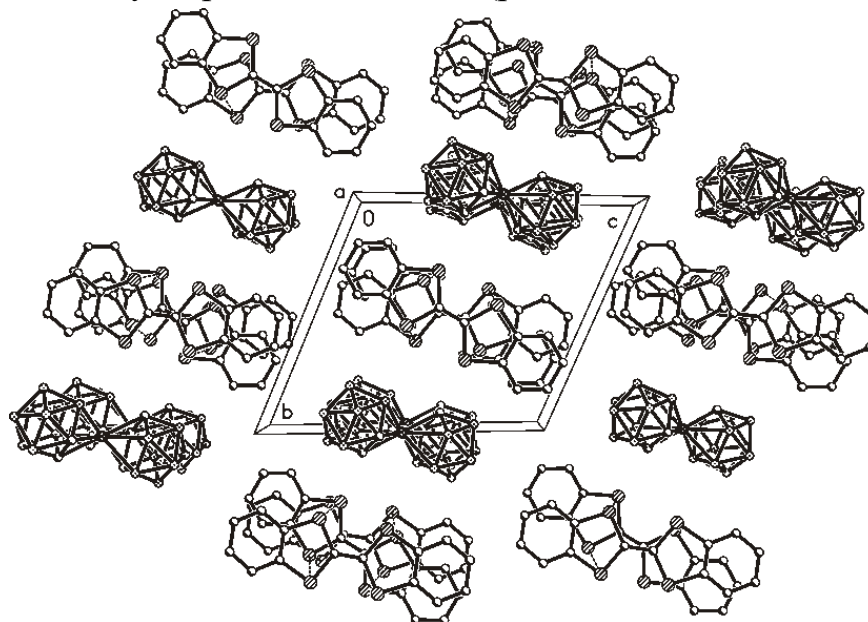


Рис. 4.2 Фрагмент кристалічної структури $(\text{DB-TTF})_2[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$

У стопках між катіон-радикалами виявлені близькі до суми Ван-дер-Ваальсових радіусів міжмолекулярні взаємодії S...S в діапазоні $3.584(1) \div 3.656(1)$ Å (сума Ван-дер-Ваальсових радіусів S...S дорівнює 3.60 Å). Стопки регулярні, відстані між усередненими площинами катіон-радикалів рівні $3.44 \div 3.45$ Å (площини проведені через всі неводневі атоми). Двогранні кути, утворені площинами катіон-радикалів, складають від 179.1 до 180° . Особливістю структури є спосіб перекривання молекул дібензотетратіафульвалену в стопці – довгі осі сусідніх молекул повернені відносно один одного приблизно на 30° (рис. 4.3.A). Конформація катіон-радикалів DB-TTF близька до планарної, максимальний вихід атомів з площини катіон-радикалів становить 0.05 Å (атом S(2)) і 0.08 (атом S(3)), для катіон-радикалів A і B, відповідно(рис. 4.3.B).

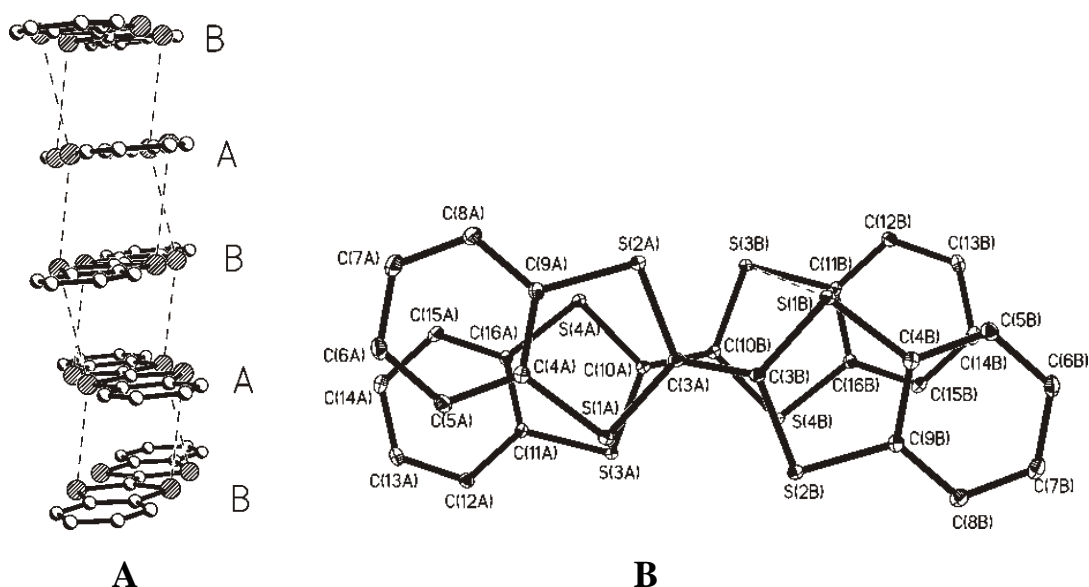


Рис. 4.3 Стопка катіон-радикалів (A) та спосіб перекривання катіон-радикалів (B) DB-TTF в (10)

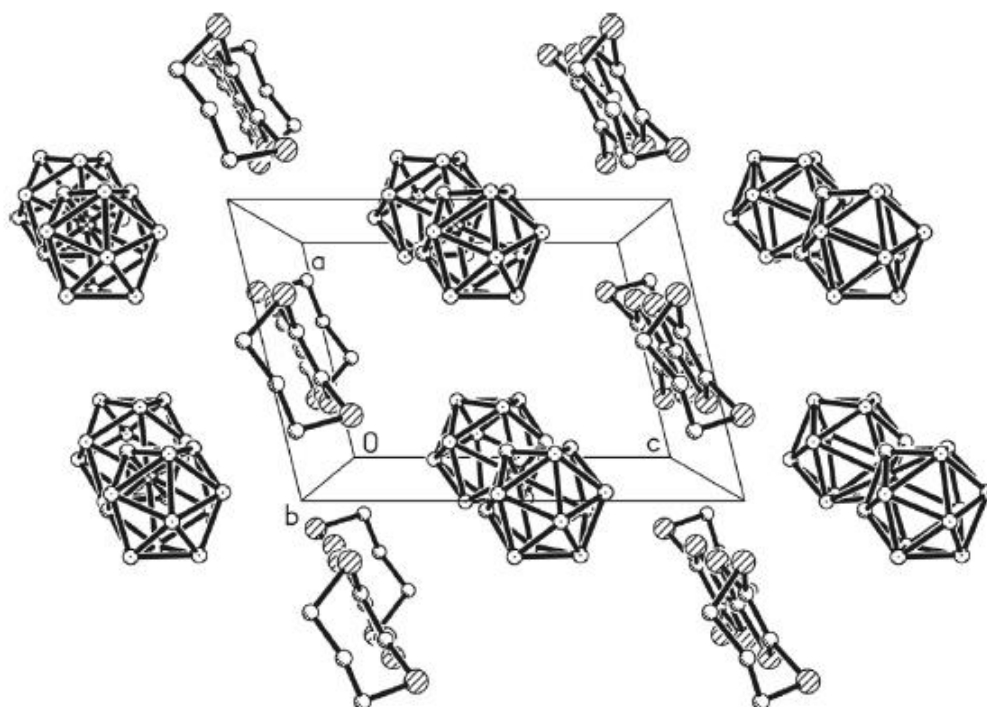
В аніоні відстань від площини C_2B_3 до атома Cr в **10** складає 1.69 Å, карборанові ліганди розвернуті один відносно одного на 180° і утворюють трансoidну конформацію аніона. Площини C_2B_3 лігандів утворюють між собою двогранний кут, рівний за умовами симетрії 0° . Значення довжин зв'язків Cr–C і Cr–B в аніоні A становлять відповідно $2.180(1) \div 2.185(1)$ Å і $2.237(2) \div 2.281(2)$ Å.

Таблиця 4.1

Основні кристалографічні характеристики КРС 10

Формула	(DB-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	925.68
Сингонія	Триклінна
Просторова група	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	7.0471(3)
<i>b</i> (Å)	12.2734(8)
<i>c</i> (Å)	13.7964(9)
α (°)	109.653(6)
β (°)	101.017(5)
γ (°)	102.437(5)
<i>V</i> (Å ³)	1051.3(1)
<i>D</i> _{розрах.} (г/см ⁻³)	1

Кристалічна будова КРС **11** утворена молекулою BPDТ-TTF⁺ та аніоном [3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]⁻, які розташовані в спеціальних центросиметричних позиціях (рис. 4.4).

Рис. 4.4 Фрагмент кристалічної будови КРС (BPDТ-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂].

В структурі солі **11** катіон - радикали донора BPDT-TTF та аніони чергуються по діагоналі *ac* (рис. 4.4). В КРС Між відсутні взаємодії міжмолекулярні взаємодії типу «катіон-радикала – аніон».

Таблиця 4.2

Основні кристалографічні характеристики КРС 11

Формула	(BPDT-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	729,49
Сингонія	Моноклінна
Просторова група	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	6,898(1)
<i>b</i> (Å)	24,968(5)
<i>c</i> (Å)	9,8632(1)
α (°)	90
β (°)	103,80(3)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1649,7(6)
<i>D</i> _{розрах.} (г/см ³)	1,47

Катіон-радикал BPDT-TTF⁺ в будові непланарний і приймає конформацію крісла, яка характерна для солей з катіон - радикалом BPDT-TTF⁺. Максимальне відхилення атому Сульфуру від середньої площини, яка проведена через усі атоми Сульфуру, складає 0,09 Å (атоми S(3) та S(3 A)). Зміщення кінцевих атомів Карбону C(3), C(4) та C(5) з цієї площини, дорівнюють 1,40, 1,30 і 1,45 Å відповідно (рис. 4.5.a).

Відстані Cr–C та Cr–B в аніоні [3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]⁻ складають, відповідно, 2,292(2) ÷ 2,216(2) та 2,215(2) ÷ 2,258(2) Å. Практична еквівалентність відстаней Cr–C(2) (2,216(2) Å) і Cr–B(4) (2,215(2) Å), а також C(1)–C(2) (1,644 (3) Å) та C(1)–B(4) (1,640 Å) вказують на неупорядкованість одного атому Карбону по позиціях C(2) і B(4) з приблизно рівною заповненістю. Відстані від атому Хрому до площин C₂B₃ дорівнюють 1,69 Å, що характерно для відомих солей аніону біс(дикарболіда) Хрому. Ліганди дикарболіду в аніоні взаємно повернуті на 180° та утворюють трансoidну конформацію. Поверхні лігандів C₂B₃ паралельні за умовами кристалографічної симетрії.

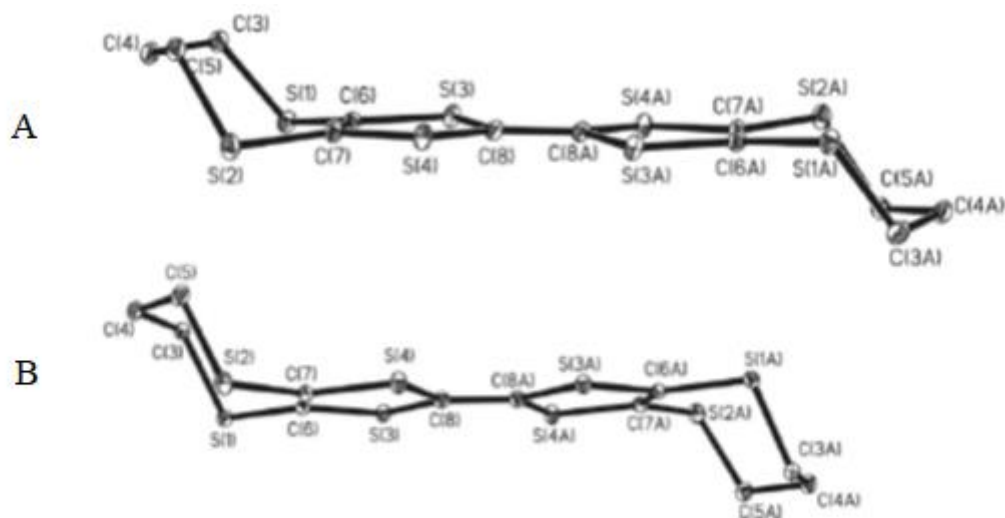


Рис. 4.5 Конформації катіон – радикалу BPDT-TTF в KPC (BPDT-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] (**11**) (A) та (BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] (**12**) (B).

Кристалічна будова KPC (BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] (**12**) утворена катіон - радикалом BPDT-TTF⁺ та аніоном [3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]⁻, які розташовані в спеціальних центросиметричних позиціях (рис. 4.6).

Сполуки **11** та **12** не є ізоструктурними, хоча їх кристалічні пакування подібні¹³⁶. В будові **12** катіон-радикали і аніони чергуються вздовж діагоналі *ab* (рис. 4.6). Між катіон-радикалами та аніонами відсутні скорочені міжмолекулярні взаємодії. Будова **12** відрізняється від відомої будови KPC простого складу (ET)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂], де катіон-радикали ET⁺ та аніони [3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]⁻ утворюють шари, які чергуються вздовж осі *b* [13]. Ця відміна, ймовірно, пов'язана із структурними та геометричними особливостями катіон-радикалу BPDT-TTF⁺.

Таблиця 4.3

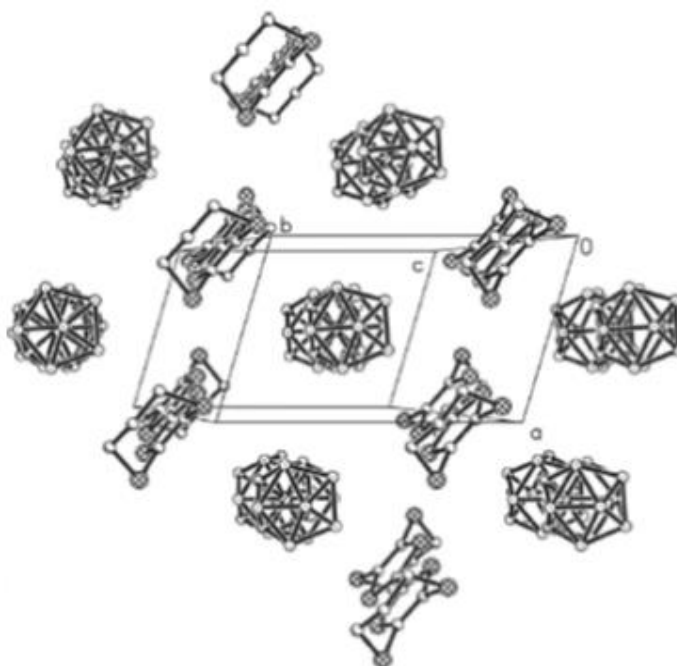
Основні кристалографічні характеристики KPC **12**

Формула	(BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	736,42
Сингонія	Триклінна
Просторова група	<i>P</i> 1
<i>a</i> (Å)	6,562(1)

Продовження таблиці 4.3

b (Å)	10,204(2)
c (Å)	13,178(3)
α (°)	71,56(3)
β (°)	83,72(3)
γ (°)	73,69(3)
V (Å ³)	803,2(3)
$D_{\text{розрах.}}$ (г/см ⁻³)	1,52

Катіон-радикал BPDТ-TTF в кристалічній структурі **12** характеризується непланарністю, і приймає конформацію крісла. Максимальний вихід атому Сульфуру з середньої площини, яка проведена через атоми Сульфуру, складає всього 0,03 Å (атоми S(4) та S(4A)), але зміщення кінцевих атомів Карбону C(3), C(4) і C(5) з цієї площини набагато більші, ніж в будові **11**, та дорівнюють, відповідно, 1,59, 1,65 і 1,61 Å.

Рис. 4.6 Фрагмент будови КРС (BPDТ-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] (**12**).

Відстані Co–C і Co–B в аніоні [3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]⁻ складають 2,058(2) ÷ 2,064(2) та 2,070(2) ÷ 2,086(2) Å, відповідно. Майже еквівалентні довжини зв'язків Co–C (1) (2.058(2) Å), Co–C(2) (2,064(2) Å), Co–B(4) (2.072(2) Å) та Co–B(7)

(2,070(2) Å) передбачають можливу неупорядкованість атомів Бору і Карбону в положеннях C(1), C(2), B (4) та B (7) з приблизно рівним розміщенням. Відстань від атому Кобальту до площин C_2B_3 дорівнює 1,47 Å. Поверхні лігандів C_2B_3 паралельні за умовами кристалографічної симетрії. Слід відзначити, що ця орієнтація відрізняється від будови $(ET)[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$, де аніони $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ приймають цисоїдну конформацію.

Кристалічна структура сполуки $TMTTF[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ (**13**) утворена катіон-радикалом TMTTF і аніоном $[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$, розташованими в загальних позиціях (рис. 4.7)¹³¹.

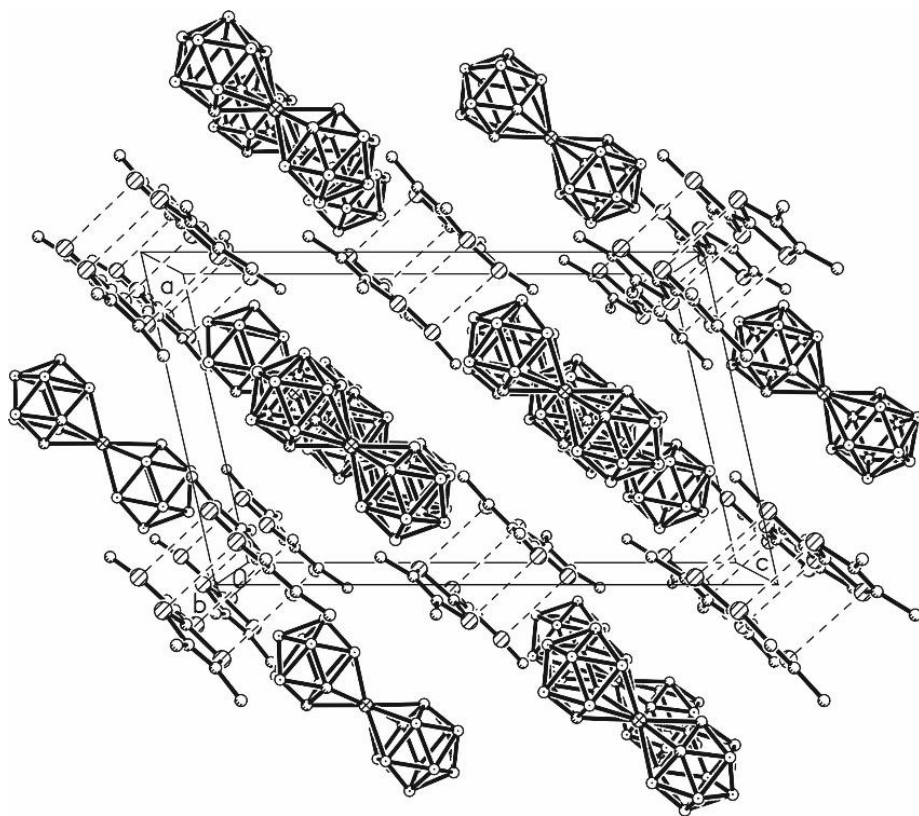


Рис. 4.7 Фрагмент кристалічної будови $(TMTTF)[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ (**13**)

Проведене дослідження показало, що сіль **13** має псевдо-шарувату структуру, в якій аніонні шари чергуються уздовж осі *a* з шарами, утвореними димерами катіон-радикалів (рис. 4.7). Утворення димерів цілком відповідає стехіометрії КРС – в цьому випадку, внаслідок нестабільності Пайерлса, повинен здійснюватися фазовий перехід з подвоєнням періоду стопок. Відстані між усередненими

площинами донорів TMTTF в димерах, проведеними через атоми S гетероциклів, рівні 3.38 Å, двогранний кут між цими площинами за умовами симетрії дорівнює 0°. У димерах між донорами TMTTF виявлені укорочені міжмолекулярні взаємодії S...S типу «face-to-face» в діапазоні 3.426(1) Å ÷ 3.432(1) Å.

Катіон-радикал TMTTF^{•+} характеризується непланарністю і конформацією «ванни»: виходи термінальних вуглецевих атомів C(9), C(10), C(11) і C(12) з його усередненої площини, проведеної через атоми сірки, рівні 0.30 ÷ 0.36 Å.

Відстані Cr–C і Cr–B в аніоні становлять відповідно 2.173(2) ÷ 2.180(2) і 2.232(2) ÷ 2.279(2) Å.

Відстань від площини C₂B₃ до атома Cr становить 1.68 Å, карборанові ліганди розвернуті один відносно одного на 180°, утворюючи трансoidну конформацію аніону. Площини C₂B₃ лігандів утворюють між собою двогранний кут, рівний 178.7°.

Таблиця 4.4

Основні кристалографічні характеристики КРС 13

Формула	(TMTTF)[3,3'-Cr(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	577,23
Сингонія	Моноклінна
Просторова група	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	11,726(2)
<i>b</i> (Å)	12,753(2)
<i>c</i> (Å)	19,387(3)
α (°)	90
β (°)	102,701(2)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	2828,3(6)
<i>D</i> _{розрах.} (г/см ⁻³)	1,36

Кристали (TMTSF)₂[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**14**) ізоструктурні раніше дослідженим кристалам (TMTSF)₂[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] і (TMTSF)₂[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₁)₂], що містять Кобальт(III) і Ферум(III) в бісдикарболідному аніоні ¹¹⁶. Кристалічна структура **14** утворена катіоном TMTSF в загальному положенні і

аніоном $[3,3' \text{-Cr} (1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ в окремому центросиметричному положенні. Проведене дослідження показало, що в кристалі сіль має структуру (рис. 4.8), в якій катіон-радикали TMTSF $^{+\bullet}$ і аніони утворюють стопки, розташовані в шаховому порядку. Відстань між усередненими площинами донорів TMTSF, проведеними через атоми Se і C гетероциклов, рівні 3.70 і 3.73 Å, двогранний кут між цими площинами за умовами симетрії дорівнює 0° (рис. 4.9).

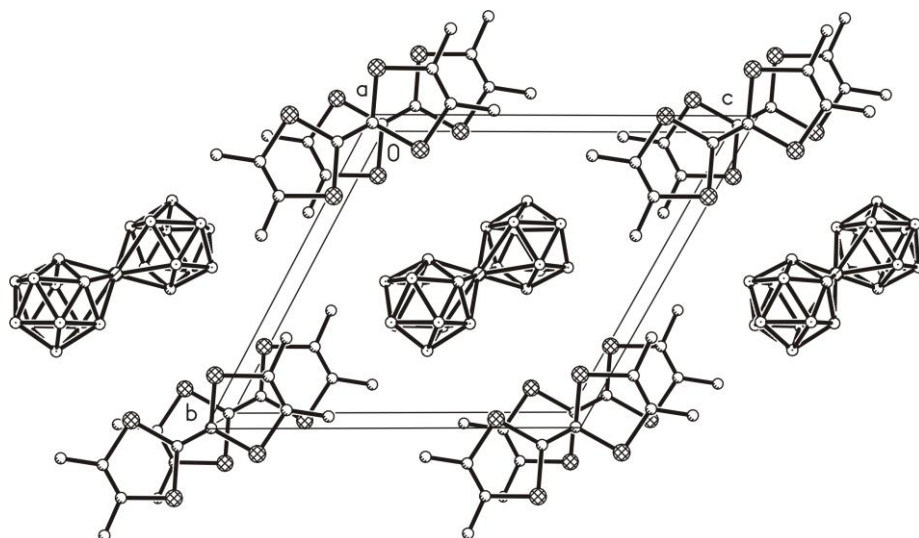


Рис. 4.8 Фрагмент кристаллической структуры $(\text{TMTSF})_2[3,3' \text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$.



Рис. 4.9 Стопка катіон-радикалів в КРС $(\text{TMTSF})_2[3,3' \text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ (**14**)

Відстані Cr–C і Cr–B в аніоні становлять відповідно 2.175(7) ÷ 2.176(7) і 2.226(8) ÷ 2.277(8) Å. Відстань від площини C₂B₃ до атома Cr становить 1.68 Å,

карборанові ліганди утворюють трансoidну конформацію аніона. Площини C_2B_3 лігандів паралельні за умовами симетрії.

Таблиця 4.5

Основні кристалографічні характеристики КРС 14

Формула	(TMTSF)[3,3'-Cr(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	1212,87
Сингонія	Триклінна
Просторова група	<i>P1</i>
<i>a</i> (Å)	7,451(4)
<i>b</i> (Å)	12,342(6)
<i>c</i> (Å)	12,961(7)
α (°)	117,743(7)
β (°)	92,344(8)
γ (°)	100,325(8)
<i>V</i> (Å ³)	1027,1(9)
<i>D</i> _{розрах.} (г/см ⁻³)	1,96

Початкова спроба отримати КРС BEDT-TTF з аніоном [8,8'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ була невдалою через легкість окиснення атомів сірки, що зв'язані з дикарболідом через атом бору¹³⁸, що, ймовірно, можна пояснити сильним електродонорним ефектом. З іншого боку, у випадку коли група MeS, приєднана до атома вуглецю, електроно-акцепторна природа кобальто-карборанового каркаса повинна призвести до підвищення окисної стабільності замісника. Нам вдалось синтезувати монокристали катіон-радикальної солі (BEDT-TTF)[1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**15**). Вихідний аніон у своєму складі має два *rac*- та *meso*-ізомери у співвідношенні 1:1, які хроматографічно нероздільні (рис. 4.9).

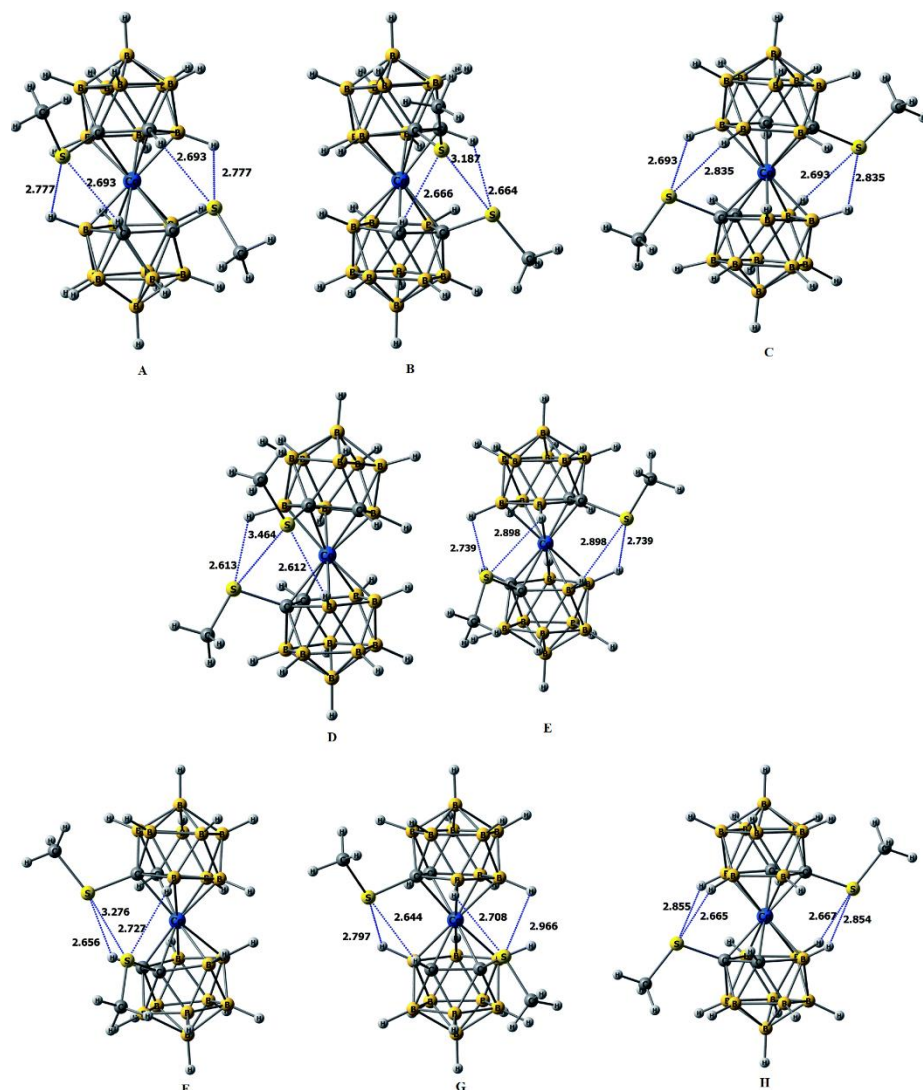


Рис. 4.9 Структури ротамерів rac -[1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (А – цисоїдна конформація 1, В - цисоїдна конформація 2, С – гош-конформація 1, D - гош-конформація 2, Е – трансоїдна конформація) та $meso$ -[1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (F – цисоїдна конформація, G – гош-конформація, H - трансоїдна конформація)

Суттєвим є той факт, що електрокристалізація призводить до селективного виділення лише одного *rac*-ізомеру. Кристалічну структуру КРС **15** формують катіон-радикал BEDT-TTF, що розташований в загальному положенні, та енантіомерні аніони, [1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (А) та [2,2'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (В), в особливих положеннях на подвійній осі елементарної комірки (рис. 4.10).

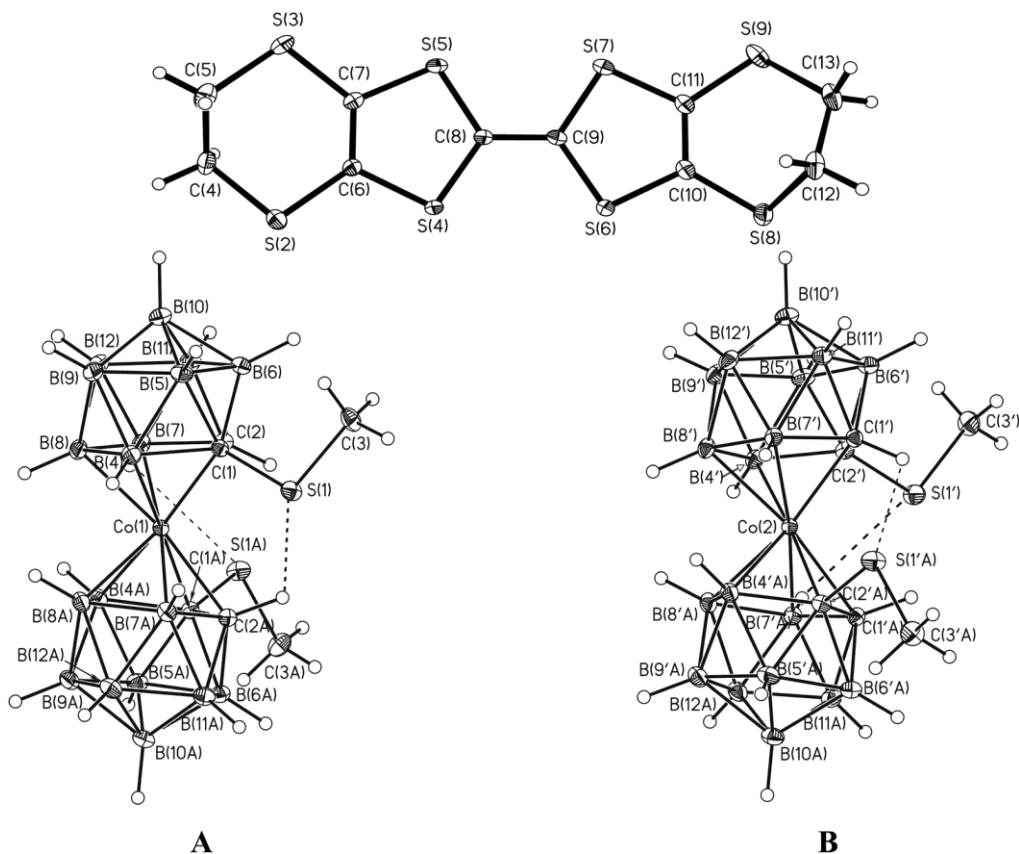


Рис. 4.10 Компоненти катіон-радикальної солі **15**: катіон-радикал BEDT-TTF, аніони — 1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (A) та [2,2'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (B). Пунктирні лінії показують внутрішньомолекулярні контакти CH...S та BH...S.

Дикарболідні ліганди в аніонах взаємно повернуті на 33,2° і 35,1° для A і B відповідно, утворюючи цисоїдну конформацію. Вона стабілізується укороченими внутрішньомолекулярними контактами: водневими C(2)H...S(1) (2,561 Å та 2,603 Å для A і B) та B(7)H...S(1) халькогеновими зв'язками. Слід зазначити, що аніони біс(дикарболіду) Кобальту характеризуються досить спотвореною геометрією: площини C₂B₃ в ліганді утворюють двогранний кут 170,8° для аніону A і 170,5° для аніону B.

Утворення халькогенових зв'язків зазвичай пояснюється з точки зору позитивного електростатичного потенціалу, наявного на крайній частині поверхні халькогену, так званий «σ-дірка». Ця «σ-дірка» може активно взаємодіяти з негативними ділянками тієї ж молекули або інших молекул¹³⁹. Акцепторами халькогенового зв'язку зазвичай є атоми, що мають неподілену електронну пару,

π - системи або галогенідні аніони. Наскільки нам відомо, існує лише кілька прикладів утворення халькогенових зв'язків з гідридами бору як акцепторами і всі вони були знайдені в метилтіо-похідних біс(дикарболідів) перехідних металів 79, 140.

У кристалічній структурі пари енантіомерів А і В чергуються з димерами катіон-радикалів BEDT-TTF.

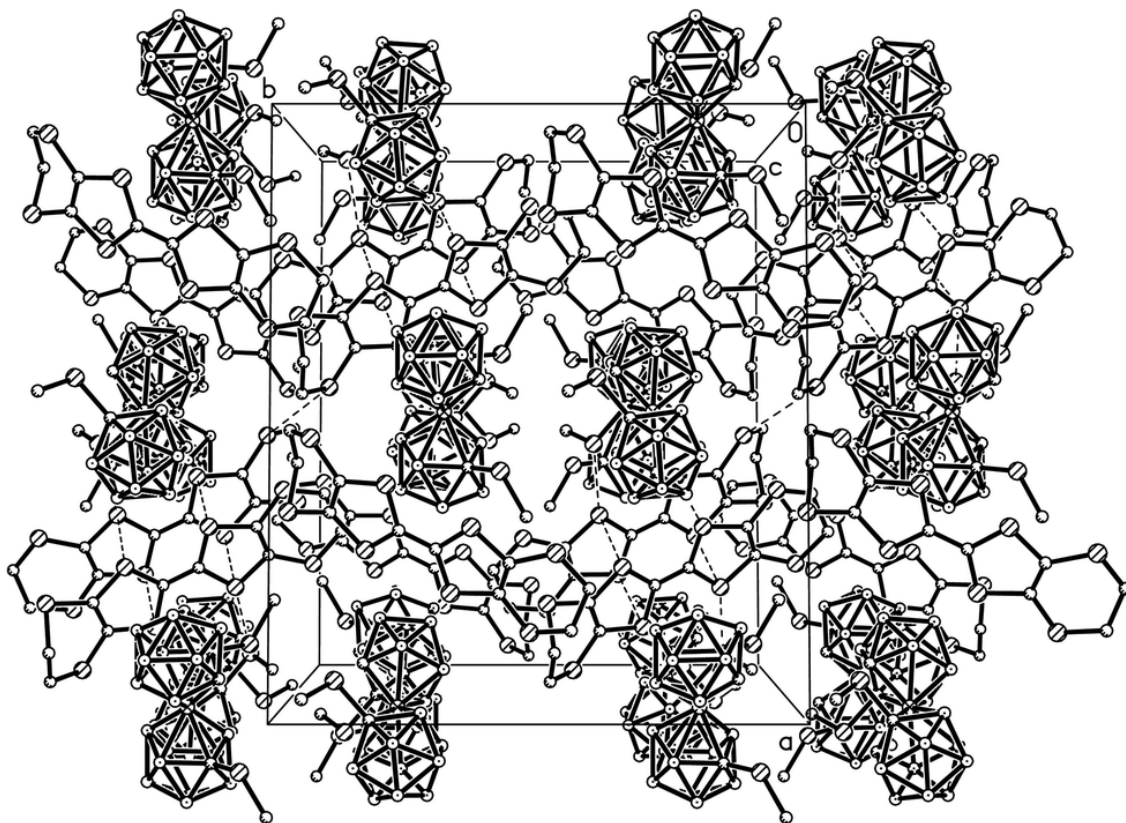


Рис. 4.11 Кристалічна упаковка в структурі (BEDT-TTF)[1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (атоми водню опущені для наглядності)

У димерах катіон-радикали зв'язані укороченими S \cdots S міжмолекулярними контактами в діапазоні 3,378 ÷ 3,380 Å. Між димерами були виявлені дещо укорочені міжмолекулярні контакти S \cdots S типу «side-by-side» довжиною 3,628 Å, утворюючи таким чином псевдосферу «архітектуру» (рис. 4.11)

Між катіонним та аніонним шарами також виявлені міжмолекулярні контакти S(1) \cdots S(5) довжиною 3,633(1) Å (що незначно перевищують суму радіусів Ван-дер-Ваальса). У димері (рис. 4.12), утвореному донорами BEDT-TTF, відстані між усередненими донорними площинами, проведеними через усі атоми

сірки, становлять 3,55 Å; двогранний кут, утворений донорними площинами в димері, дорівнює 0° за умовами симетрії. Молекули BEDT-TTF не є планарними і мають конформацію напівкрісло з максимальним відхиленням атомів сірки від площини молекули 0,14 Å (атоми S(4) і S(5)) і максимальне відхилення атомів вуглецю від цієї площини 1,54 Å (атом C(12)).

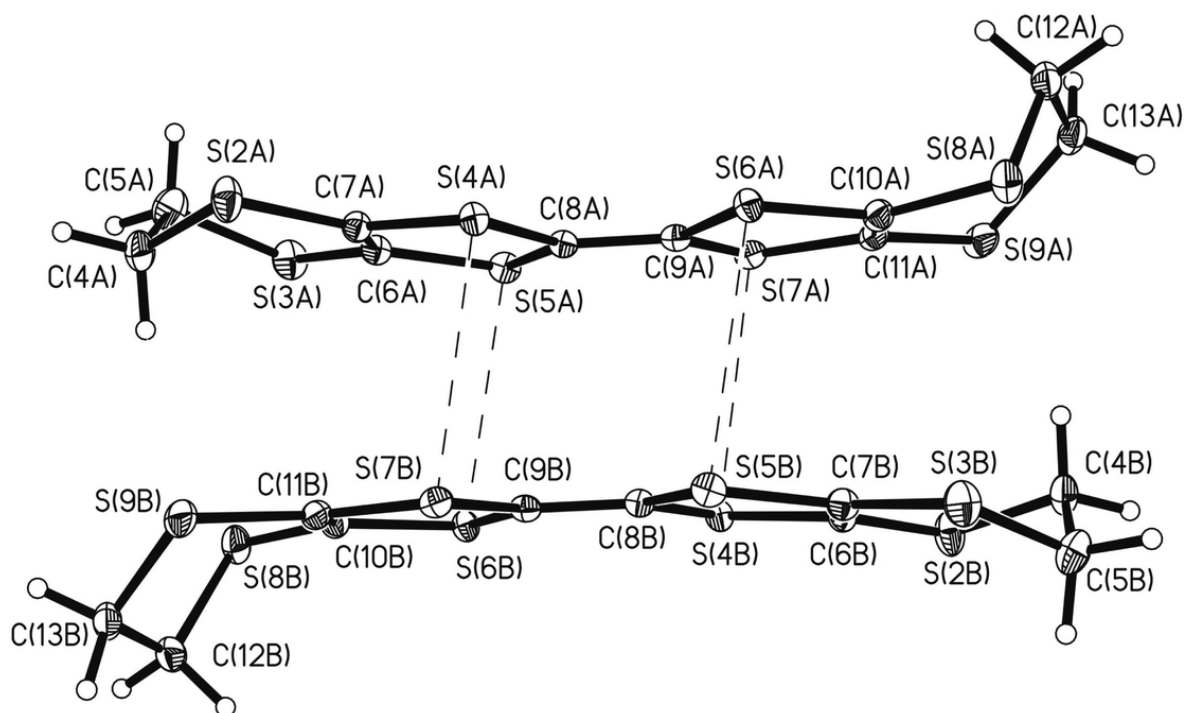


Рис. 4.12 Димер, утворений катіонами-радикалом BEDT-TTF в структурі (BEDT-TTF)[1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. Пунктирні лінії показують міжмолекулярні S...S контакти.

Таблиця 4.6

Основні кристалографічні характеристики КРС 15

Формула	(BEDT-TTF)[1,1'-(MeS) ₂ -3,3'-Co(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]
M _r	800,54
Сингонія	Моноклінна
Просторова група	C2/c
a (Å)	20,4048(6)
b (Å)	17,4839(6)
c (Å)	18,8696(6)
α (°)	90
β (°)	93,682(2)
γ (°)	90
V(Å ³)	830(3)

4.2 Провідні властивості

В результаті електрофізичних вимірів проведених на зразку **10** (рис. 4.13) встановлено, що сіль є напівпровідником, електропровідність кристалів **10** при кімнатній температурі $\sigma_{293} = 1.5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ з енергією активації близько 0.04 еВ. У порівнянні з аналогом на основі ЕТ $(\text{ET})_2[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ ($\sigma_{293} \sim 7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), електропровідність **10** підвищується. На відміну від регулярних стопок катіон-радикалів в **10**, з'єднання $(\text{ET})_2[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ характеризується димерними стопками катіон-радикалів, що, мабуть, і вплинуло на зниження електропровідності солі $(\text{ET})_2[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$, незважаючи на її класичну шарувату структуру - чергування катіонних і аніонних шарів.

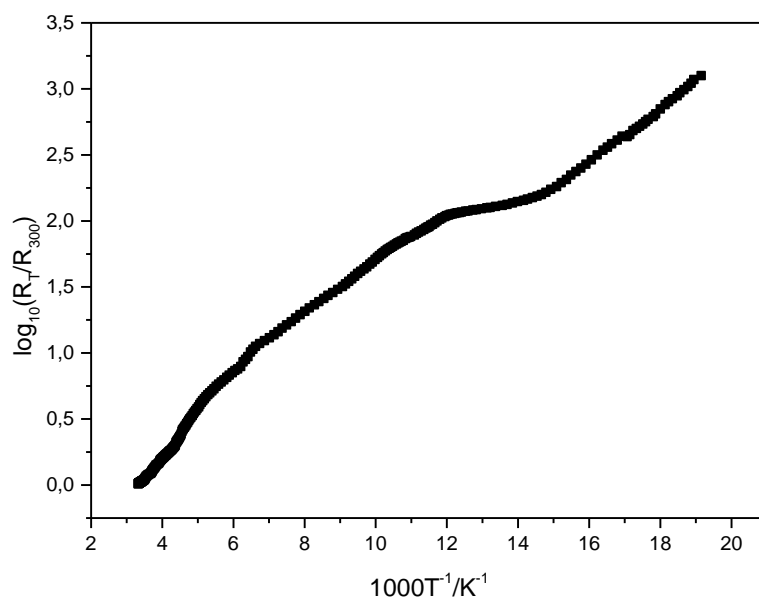


Рис. 4.13 Температурна залежність опору монокристалу **10**.

Електрофізичні дослідження довели, що КРС **11** і **12** є напівпровідниками. Питома провідність монокристалів КРС $(\text{BPDT-TTF})[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ (**11**) при кімнатній температурі (σ_{RT}) складає $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, КРС $(\text{BPDT-TTF})[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ (**12**) - $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Низька електропровідність узгоджується

зі стехіометрією простих солей (1:1), що призводить до відсутності класичного провідного шару КРС, на відміну від складних солей із стехіометрією 2:1.

Меншу питому провідність КРС **11** у порівнянні із сполукою **12** можна пояснити за рахунок наявності в складі її аніону парамагнітного Cr^{3+} , на відміну від діамагнітного Co^{3+} .

Суттєво більша питома провідність неізоstrukturної до сполук **11** і **12** КРС простого складу $(\text{ET})[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ ($\sigma_{\text{RT}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) ¹¹⁶ обумовлена наявністю в її будові взаємодій між катіон – радикальною та аніонною підгратками.

Цікаво відзначити, що близький до BPDT-TTF за складом та геометрією донор BMDT-TTF, не утворює з аніонами біс(дикарболідів) металів КРС простого складу. Стехіометрія, будова та провідність КРС BPDT-TTF значно відрізняється як від солей BPDT-TTF, так і ET ¹⁴².

В результаті проведених електрофізичних вимірів встановлено, що сполука **13** є ізолятором, електропровідність кристалів при кімнатній температурі σ_{293} не перевищує $10^{-11} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Низьке значення електропровідності, мабуть, пов'язано з відсутністю провідних шарів і димерізацією стопок катіон-радикалів.

Дослідження провідних характеристик КРС **14** показало, що сіль є напівпровідником з енергією активації $E_a \cong 0.04 \text{ eV}$ в інтервалі $41 \div 300 \text{ K}$ (рис. 4.11). Провідність кристалів при кімнатній температурі становить $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. При цьому ізоstrukturний ферумвмістний аналог $(\text{TMTSF})_2[3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ характеризувався електропровідністю кристалів при кімнатній температурі $0.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а аналог з кобальтокарборановим аніоном - $15 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [13, 14].

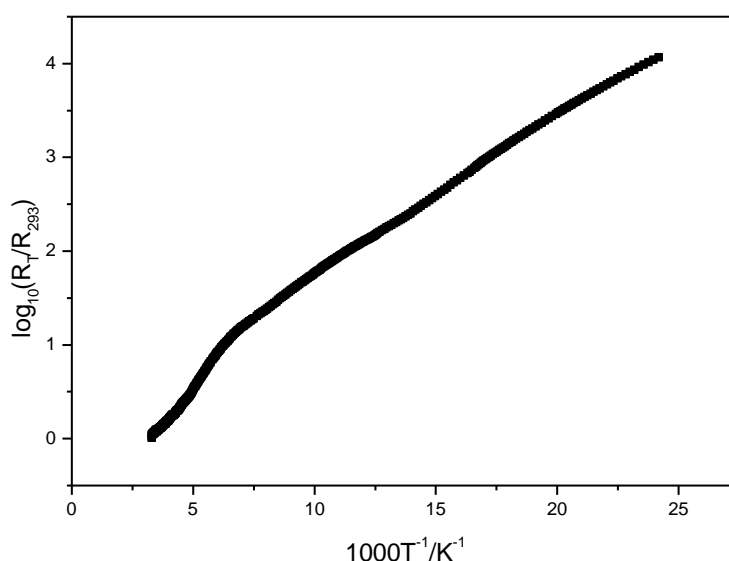


Рис. 4.14 Температурна залежність опору $(TMTSF)_2[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{10})_2]$ (**14**)

Дослідження питомого електричного опору КРС (BEDT-TTF)[1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]) за двохконтактним методом, показали, що ця сіль є напівпровідником (рис. 4.15)¹⁴³. Електропровідність при кімнатній температурі $\sigma_{293} \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ з енергією активації $E_a \cong 0.43 \text{ eV}$. Низька електропровідність пояснюється, як стехіометрією простої солі, так і нерівномірністю шарів BEDT-TTF і сильною димеризацією катіон-радикалів у стопці.

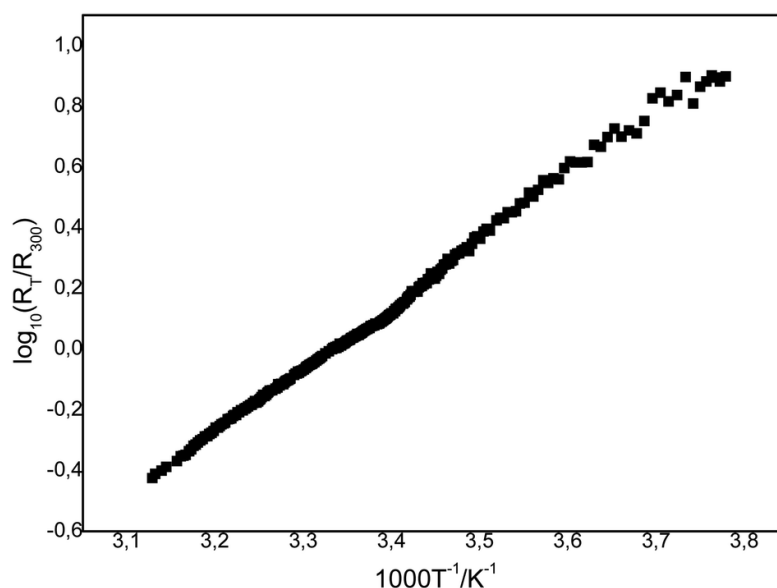


Рис. 4.15 Температурна залежність опору катіон-радикальної солі КРС (BEDT-TTF)[1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂])

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Електропровідні характеристики катіон-радикальних солей тетраметилтетраселенофульвалену з бісдикарболідами металів, де металами виступали Co, Cr та Fe зменшуються в ряду $(TMTSF)_2[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{11})_2] < (TMTSF)_2[3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2] < (TMTSF)_2[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$, що очевидно, пов'язано з розміром центрального атому металу.
2. Введення *MeS*-груп у ті ж самі положення, що і атоми галогену погіршує електропровідність катіон-радикальної солі і сприяє реалізації *цисоїдної*-конформації аніону, за рахунок утворення скорочених внутрішньомолекулярних контактів.
3. Електрофізичні параметри катіон-радикальних солей із різним стехіометричним співвідношенням «катіон-радикал» – аніон (1:1 або 2:1) демонструють тенденцію щодо зменшення провідності в солях із стехіометрією простої солі, що пояснюється відсутністю регулярних катіон-радикальних стопок.
4. Фактори, які визначають стехіометрію катіон-радикальної солі похідних фульвалену, на сучасний момент не є розробленими та очевидними, тому необхідні додаткові експериментальні дослідження, спрямовані на синтез катіон-радикальних солей з обраними донорами та перспективних аніонів з потрібною стехіометрією.

Основні положення розділу викладені у публікаціях автора (126-129), (131), (136), (141-142).

РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

5.1 Розчинники та вихідні речовини

5.1.1 Підготовка розчинників

Дихлометан (ДХМ) ($T_{\text{кип}} = 39.6^{\circ}\text{C}$) протягом 48 годин сушили над цеолітами КА (розмір пор 3 \AA), потім дистилювали відбираючи фракцію, яка кипить при $T_{\text{кип}} = 40^{\circ}\text{C}$. Розчинник обов'язково зберігається у темному доверху заповненому посуді при низькій температурі.

1,1,2-Трихлоретан (ТХЕ) ($T_{\text{кип}} = 113.8^{\circ}\text{C}$) промивали H_2SO_4 з подальшим промиванням H_2O , проводили осушування над прожареним CaCl_2 з наступною заміною на прожарений K_2CO_3 . Перед проведенням перегонки протягом однієї години проводили осушення над P_4O_{10} . Переганяли 1,1,2-трихлоретан над молекулярними ситами (розмір пор 3 \AA). Розчинник обов'язково зберігається у темному доверху заповненому посуді при низькій температурі.

Ацетонітрил ($T_{\text{кип}} = 81.3 - 82.1^{\circ}\text{C}$) витримували при нагріванні (протягом 2 годин) з KMnO_4 (2 г на 1 л) та дистилювали з відбором середньої фракції. Для усунення домішки акрилонітрилу, протягом п'яти годин розчинник кип'ятили з 10% розчином KOH (на 1 л ацетонітрилу – 10 мл розчину лугу) та відганяли, відбираючи фракцію з $T_{\text{кип}} 76 - 82^{\circ}\text{C}$. Отриманий дистилят кип'ятили протягом 3 годин над активованим оксидом алюмінію із зворотним холодильником і після цього дистилювали (фракція в діапазоні температур кипіння $79 - 82^{\circ}\text{C}$). Після цього розчинник багатократно осушували (кип'ятили над P_4O_{10}) з наступною відгонкою. Фінальний етап очищення CH_3CN проводили ректифікаційною перегонкою (кількість теоретичних тарілок колонки – 80). Відбиралась фракція з $T_{\text{кип}}=81.5^{\circ}\text{C}$. Чистоту розчинника досліджували вимірами питомої електропровідності – не перевищувала $3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Бідистильована вода ($T_{\text{кип}} = 81.3 - 82.1^{\circ}\text{C}$) отримана перегонкою дистильованої води на приладі, що повністю виготовлений з кварцевого скла. Вода

зберігалась у кварцовому посуді. Електропровідність використовуваної води не перевищувала $5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Гексан ($T_{\text{кип}} = 68.5 - 69.1^\circ\text{C}$) перед дистиляцією висушували протягом 48 годин над металевим натрієм і потім перегоняли збираючи фракцію з $T_{\text{кип}} = 68,8^\circ\text{C}$.

Хлороформ ($T_{\text{кип}} = 61.2^\circ\text{C}$) висушували протягом тижня над безводним CaCl_2 та дистилювали з відбором середньої фракції. Після цього розчинник сушили над безводним карбонатом калію та переганяли, відбираючи фракцію з $T_{\text{кип}} = 61,3^\circ\text{C}$. Розчинник обов'язково зберігається у темному доверху заповненому посуді при низькій температурі.

5.1.2 Вихідні компоненти

Похідні тетратіафульвалену: використовувались комерційні сполуки BEDT-TTF («Acros», вміст основної речовини 98%), DB-TTF, TMTTF та TMTSF (Sigma- Aldrich, вміст основної речовини 97%). Сполуки додатково очищували перекристалізацією з дихлорметану, потім з хлороформу. Після цього кристалічні сполуки промивали гексаном та висушували до постійної маси в вакуум-ексикаторі.

ЕОТТ синтезували за схемою 5.1.

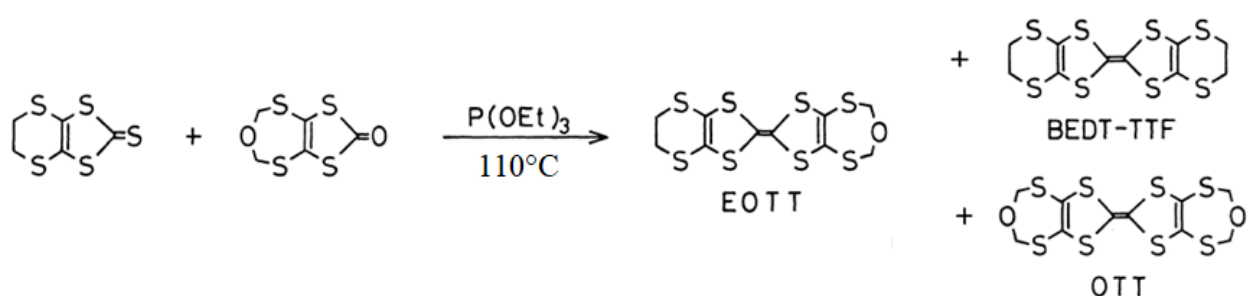


Схема 5.1 Схема синтезу 4,5-етилендитіо-4',5'-(2-оксатриметилендитіо)-тетратіофульвалену

Еквімолярна кількість 4,5-етилендитіо-1,3-дитіол-2-тіону та 4,5-(2-оксатриметилендитіо)-1,3-дитіол-2-ону вносили у 30 мл триетилфосфіту та перемішували при нагріванні до 110°C в атмосфері аргону на протязі двох годин.

Отриманий осад фільтрували, промивали метанолом та висушували у вакуум-ексикаторі при зниженому тиску. Продукт, що містить домішки, розділяли препаративною хроматографією. В якості сорбенту виступав силікагель, а розчинник для елюювання – карбондисульфід. Одержаний жовто-оранжевий осад перекристалізували в бензолі. Кристали ЕОТТ промивали гексаном висушували до постійної маси в ексикаторі.

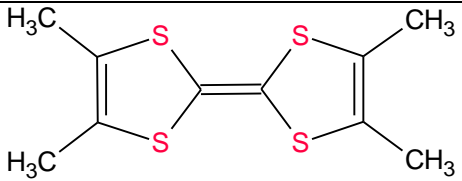
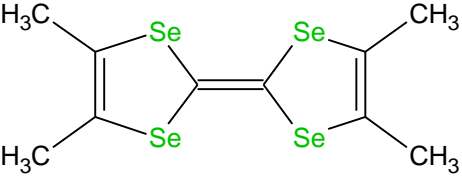
В таблиці 5.1 наведені структури використовуваних похідних тетратіафульвалену.

Таблиця 5.1

Структури донорів катіон-радикалів та їх назви

Назва донору та його скорочення	Структурна формула
біс(етилендітін)тетратіафульвален BEDT-TTF або ET	
біс(пропілендітін)тетратіафульвален BPDT-TTF	
4,5-етилендітіо-4',5'-(2-оксатриметилендітіо)-тетратіафульвален ЕОТТ	
дібензотетратіафульвален DB-TTF	

Продовження таблиці 5.1

тетраметилтетратіафульвален TMTTF	
тетраметилтетраселенофульвален TMTSF	

Солі біс(дикарболідів) перехідних металів: сполуки синтезовано і очищено в ІНЕОС ім. А.Н. Несмеянова РАН. Чистоту та склад солей досліджували рентгеноструктурним аналізом (РСА), елементним аналізом та використанням ^{11}B -, ^1H -ЯМР- спектроскопії.

5.2 Методи отримання монокристалів катіон-радикальних солей

Властивості і склад одержуваних в процесі електрохімічного синтезу катіон-радикальних солей залежить від методу синтезу, складу і концентрації фонового електроліту, розчинника, температури проведення синтезу і густини струму. При проведенні синтезу необхідний підбір умов, оскільки в різних синтезах та або інша умова, або їх поєднання, може вплинути на властивості одержуваної сполуки.

З 1970-х років техніка електрокристалізації використовувалася для приготування високовпорядкованих монокристалів молекулярних провідників. Перші експерименти гальваностатичного окиснення перилену перхлоратом тетрабутиламонію давали чорні монокристали, які були провідними та охарактеризовані рентгенівською кристалографією¹⁴⁴.

Значна віха була досягнута за допомогою цієї техніки на початку 1980-х років, коли Бечгаард синтезував перхлоратну та гексафторфосфатну солі TMTSF і

виявив, що вони мають надпровідні властивості при тиску навколишнього середовища та під тиском 12 кбар відповідно^{26,27}.

Основні методи синтезу катіон- радикальних солей:

- Метод хімічного окиснення донора відповідним окисником;
- Метод електрохімічного окиснення донора(електрокристалізація)^{98,145}

Метод електрокристалізації вимагає фрагмента, здатного втратити електрон (донор електронів), утворити катіон-радикал, а також наявності аніонних частин, які захоплюють катіон-радикал у вигляді солі. Змінюючи використовуваний розчинник, концентрацію реагентів, температуру та струм, що застосовується, можна досягти утворення монокристалів або на аноді, або на скляній стінці комірки¹⁴⁶.



Використовуючи постійний малий струм, кількість електронів, взятих з донора електронів, контролюється, а отже, і кількість утворених катіон-радикалів. Це, в свою чергу, впливає на швидкість зростання кристалів, при цьому повільне зростання зазвичай забезпечує кращу впорядкованість (менш дефектні) кристали¹⁴⁷. Розчинність кристалів, утворених в результаті електрокристалізації, визначається використанням розчинником, концентраціями реагентів та температурою в електрокристалізаційні комірки.

Ця техніка все ще залишається видом мистецтва, незважаючи на великі дослідження. Бо коли два електросинтези готуються і проводяться однаково, один може утворити кристалічний матеріал, а інший - аморфну тверду речовину або взагалі нічого. Складність ситуації погіршується, оскільки протягом одного циклу електрокристалізації може утворитися багато різних продуктів, що відрізняються своїм складом або позицією молекули в кристалічній структурі. Незважаючи на недоліки техніки, вона залишається найціннішим інструментом для

дослідження залежності «структура – властивості» і залишиться такою протягом багатьох років.

Ця методика передбачає розміщення якоїсь кількості (зазвичай порядку 10 мг) електронодонорної молекули в одному коліні електрохімічної комірки (рис. 5.1), відокремленому від іншого за допомогою пористої скляної фрити (яка служить для контролю руху матеріалу в активне коліно комірки). Окремо готують розчин молярного надлишку необхідної аніонної тетраалкіламонійної солі з використанням свіжевисушеного та свіжеперегнанного розчинника.



Рис. 5.1 Електрохімічна комірка з двома платиновими електродами.

Використовуваний розчинник слід вибирати, у якому донор електронів має обмежену розчинність (на цьому етапі слід бути обережним, оскільки можуть утворюватися солі, що утворюються при абстрагуванні іонів з молекул

розчинника, наприклад, хлоридні солі з дихлорметану). Розчин наливають у плече комірки, що не містить донора електронів, і дають йому повільно протікати крізь скляну фриту. Коли сторони врівноважуються, систему можна помістити в інертну атмосферу, якщо електроди з платиновим кінцем вводяться в обидва коліна комірки.

Постійний струм подається від джерела струму і зазвичай має розмір 0,1 мкА. Електрохімічну комірку залишають у темряві, на вібростійкій підставці, при постійній температурі, і періодично перевіряють зростання кристалів. Якщо через розумний період часу (до декількох місяців), здається, що немає зростання кристалів, то струм збільшується і знову чекають. Виділення кристалів з анода передбачає обережне видалення анода та перенесення кристалів на фільтрувальний папір, після чого їх промивають ацетоном і висушують перед дослідженням.

5.2.1. Проведення синтезу монокристалів

Провідні низькорозмірні КРС володіють значною анізотропією. Тому для вивчення їх властивостей потрібні монокристали. Загальні способи одержання монокристалів мають як недоліки, так і переваги. Ці методи, як правило, оперують значними кількостями вхідних продуктів та пов'язані із складним апаратурним оформленням. Приймаючи до уваги мету дослідження, для одержання монокристалів провідних КРС був використаний метод електросинтезу, який має ряд переваг.

Метод застосовується для роботи із малими кількостями речовин. В результаті електрохімічних процесів на електроді ростуть кристали з максимальною електропровідністю. В процесі можуть приймати участь як заряджені (іони), так і не заряджені частинки. Метод дозволяє варіювати як електрохімічні параметри (силу струму і потенціал), так і розчинник, температуру, концентрації продуктів реакції. Це самий простий та коректний спосіб генерування катіон - радикалів. При проведенні електросинтезу необхідно дотримуватися ряду умов.

1. Явище міграції подавлене наявністю в середовищі високої концентрації інертного електроліту, іони якого стабільні у вибраному інтервалі потенціалів.
2. Стаціонарні умови конвекції, при яких рух розчину відносно строго визначений.
3. Зміна потенціалу з часом повинна бути досить повільною.

Існують два класичних режими проведення електросинтезу: потенціостатичний (при постійному потенціалі) та гальваностатичний (при постійній силі струму). Високу селективність дає використання трьохелектродної схеми потенціостатичного режиму. Але апаратура для контролю над потенціалом досить складна. Крім того, при заміні розчинника виникають традиційні проблеми електрохімії неводних розчинів - вибір єдиного відтворюваного електроду порівняння. Слід відзначити що, зміна сили току в процесі електролізу не забезпечує постійної швидкості росту кристалів, що небажано для отримання якісних монокристалів. На відміну від потенціостатичного, гальваностатичний режим володіє рядом переваг. Наявність двохелектродної схеми обумовлює простоту обладнання та меншу тривалість електролізу. Постійність сили струму дає стабільність швидкості росту кристалів, що сприяє отриманню якісних однофазних кристалів з максимальною електропровідністю. При цьому легко можливі зміни розчинника, температури, концентрації компонентів. В процесі синтезу важливий лише періодичний контроль потенціалу системи у визначених межах, які забезпечують електрохімічну стабільність заданого катіон-радикалу, фону, розчинника та матеріалу електродів.

Електросинтез КРС солей здійснювали у гальваностатичному режимі на аноді у двохелектродній комірці. Основний елемент комірки - електроди з платиного дроту діаметром 1 мм та довжиною 10 мм. Перед початком роботи електроди витримують 1 добу в розчині $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ з концентрацією реагентів 2 моль/дм³. Після цього промивають бідистилатом та електрохімічно поляризують у розчині H_2SO_4 з концентрацією 2 моль/дм³ на протязі 15 хвилин при силі постійного струму 20 mA та потенціалі 3В. Процес електрохімічної поляризації повторюють тричі, змінюючи полярність зовнішнього джерела струму кожні 15

хвилин. Перед початком електросинтезу електроди промивають бідистилатом та висушують протягом 2 годин в сушильній шафі при температурі 333 К. Чиста, суха комірка продувається під тиском Аргону, потім, при постійному пропусканні інертного газу, заливається розчинник та розчиняються реагенти за допомогою магнітної мішалки. Розчинення речовин для електросинтезу КРС, проводять у неробочому катодному коліні, яке відокремлено від робочого анодного пористою скляною діафрагмою. Після розчинення реагентів, регулюючи подачу Аргону, вирівнюють концентрації та об'єми розчинів у обох колінах комірки, фіксують електроди та починають електросинтез.

Так як продукти реакції можуть бути світлочутливими та час перебігу процесу великий, комірки витримують у темряві в повітряному термостаті при температурі 298 К. За допомогою електронного стабілізованого джерела струму, на комірку подають постійний струм силою $5 \cdot 10^{-7}$ А. Кожен день дискретно збільшують силу струму на $5 \cdot 10^{-8}$ А, доводячи її до кінця синтезу до $1,5 \cdot 10^{-6}$ А. Тривалість одного синтезу складає 4 - 5 тижнів. Одночасно можна було проводити процес на двадцяти комірках, котрі з'єднувалися з автоматизованим комп'ютерним комплексом контролю електросинтезу, який постійно автоматично підтримував та контролював електрофізичні параметри процесу(рис. 5.2)



Рис. 5.2 Автоматизований пристрій для контролю електросинтезу.

5.2.2 Синтез катіон-радикальних солей з біс(дикарболід) аніонами

Катіон-радикальні солі вирощували анодним окисненням відповідного донору електронів у присутності електроліту в інертній атмосфері у двохелектродній Н-подібній комірці з платиновими електродами в гальваностатичних умовах. Період зростання кристалів становив 3-7 тижнів. Вирощені на аноді кристали збирали і промивали дихлорметаном та ацетоном.

(BEDT-TTF)₂[8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂](1): В суміші розчинників 1,1,2-трихлоретан - ацетонітрил (5:1) сумарним об'ємом 25 мл розчинили (Me₄N)[8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (8×10^{-3} М) і BEDT-TTF (2×10^{-3} М) і прилили в Н-подібну комірку. Кристалізація проводилась в інертному середовищі, силу струму змінювали дискретно на 0.1 мкА в день, починаючи з 0.5 до 2.5 мкА. Протягом 3 тижнів на аноді вирости чорні пластинчаті кристали, які промивали дихлорметаном. Вихід 6 мг.

(BEDT-TTF)₂[8,8'-Br₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂](3): В Н-подібну комірку прилили 25 мл суміші розчинників 1,1,2-трихлоретан - ацетонітрил (5:1) і розчинили в ній (Me₄N)[8,8'-Br₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (8×10^{-3} М), ($1,5 \times 10^{-3}$ М) 18-краун-6 і BEDT-TTF (2×10^{-3} М). Електрокристалізація проводилась в атмосфері аргону, силу струму змінювали дискретно на 0.05 мкА в день, починаючи з 0.1 до 1.0 мкА. Протягом 3,5 тижнів на аноді вирости чорні голчаті кристали, які промивали дихлорметаном. Вихід 7 мг.

(BEDT-TTF)[8,8'-I₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂](4): В Н-подібну комірку прилили 25 мл суміші розчинників 1,1,2-трихлоретан - ацетонітрил (5:1) і розчинили в ній (Me₄N)[8,8'-I₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (8×10^{-3} М), ($1,5 \times 10^{-3}$ М) 18-краун-6 і BEDT-TTF (2×10^{-3} М). Електрокристалізація проводилась в атмосфері аргону, силу струму змінювали дискретно на 0.1 мкА в день, починаючи з 0.1 до 1.0 мкА. Протягом 5 тижнів на аноді вирости чорні голчаті кристали, які промивали дихлорметаном. Вихід 6 мг.

(EOTT)₂[8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂](**5**): Розчин вихідних речовин (Me₄N)[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] ($8,5 \times 10^{-3}$ М) та EOTT ($1,8 \times 10^{-3}$ М) у суміші розчинників 1,1,2-трихлоретан - ацетонітрил (10 : 1) поміщали у Н-подібну комірку. Синтез проводили в інертній атмосфері аргону, силу струму дискретно змінювали на 0,05 мкА на добу, починаючи з 0.15 до 2.25 мкА. Приблизно після двох тижнів після досягнення сили струму 2,25 мкА, на аноді вирости чорні голчаті кристали, які промивали дихлорметаном та ацетоном. Вихід 9 мг.

(BPDT-TTF)₂[8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**6**): В суміш розчинників 1,1,2-трихлоретан – ацетонітрил (10 : 1) поміщали сіль (Me₄N)[8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] ($7,5 \times 10^{-3}$ М) в якості фонового електроліту та донор BPDT (2×10^{-3} М), сумарний об'єм що додавався в Н-подібну комірку – 25 мл. Електросинтез проводили в інертній атмосфері, сила струму дискретно змінювалась на 0.1 мкА в день з 0.1 до 1.35 мкА. Приблизно після 4 тижнів на аноді виростили чорні блискучі кристали, які збирали та промивали дихлорметаном. Вихід 10 мг.

(DB-TTF)[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂](**7**): В Н-подібну комірку прилили 25 мл суміші розчинників 1,1,2-трихлоретан - ацетонітрил (5:1) і розчинили в ній (Me₄N)[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (8×10^{-3} М), і DB-TTF (2×10^{-3} М). Електрокристалізація проводилась в атмосфері аргону, силу струму змінювали дискретно на 0.1 мкА в день, починаючи з 0.1 до 1.0 мкА. Протягом 5 тижнів на аноді виростили чорні пластинчаті кристали, які промивали дихлорметаном. Вихід 11 мг.

(TMTTF)[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂](**8**): В Н-подібну комірку прилили 25 мл суміші розчинників 1,1,2-трихлоретан - ацетонітрил (5:1) і розчинили в ній (Me₄N)[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (8×10^{-3} М), і TMTTF (2×10^{-3} М). Електрокристалізація проводилась в атмосфері аргону, силу струму змінювали дискретно на 0.1 мкА в день, починаючи з 0.3 до 1.7 мкА. Протягом 4 тижнів на аноді виростили чорні голчаті кристали, які промивали дихлорметаном та ацетоном. Вихід 14 мг.

(DB-TTF)₂[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₀)₂](**10**): В Н-подібну комірку прилили 25 мл суміші розчинників 1,1,2-трихлоретан - ацетонітрил (12:1) і розчинили в ній

(Me₄N)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (2×10^{-3} М), і DB-TTF (1×10^{-2} М). Електрокристалізація проводилась в атмосфері аргону, силу струму змінювали дискретно на 0.1 мкА в день, починаючи з 0.15 до 1.2 мкА. Протягом 3 тижнів на аноді вирости чорні пластинчаті кристали, які промивали дихлорметаном. Вихід 9 мг.

Монокристали КРС (BPDT-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] (**11**) одержані анодним окисненням в системі: ТХЕ – ацетонітрил (12:1) – BPDT-TTF ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) - [(CH₃)₄N][3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³). КРС (BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] (**12**), відповідно, ТХЕ – ацетонітрил (12:1) – BPDT-TTF ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) - [(CH₃)₄N][3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³).

(TMTTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**13**) і (TMTSF)₂[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**14**) синтезували в суміші розчинників 1,1,2-трихлоретан - ацетонітрил (12: 1) в присутності TMTTF ($2 \cdot 10^{-3}$ М) і TMTSF ($1,5 \cdot 10^{-3}$ М), відповідно, в присутності (Me₄N)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. Тривалість синтезу становила 4 тижні, відповідно, при початковій силі струму 0.3 мкА. Застосовуваний струм змінювався дискретно на 0.05 мкА в день від 0,3 мкА до 1,7мкА.

(BEDT-TTF)[1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂](**15**) електрокристалізували анодним окисненням BPDT-TTF ($2 \cdot 10^{-3}$ М) в присутності (Me₄N)[1,1'(2')-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] ($8 \cdot 10^{-3}$ М) як фонового електроліту, в суміші розчинників 1,1,2-трихлоретан - ацетонітрил (12: 1) в інертній атмосфері аргону. Силу струму дискретно змінювали на 0.05 мкА в день від 0.20 мкА до 1.5 мкА.

В таблиці 5.2 наведені всі отримані сполуки і їх провідні характеристики.

Таблиця 5.2

Склад катіон-радикальних солей та їх електропровідні характеристики

Формула катіон-радикально солі	Провідні властивості
(BEDT-TTF) ₂ [8,8'-Cl ₂ -3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]	$\sigma_{RT} = 5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $E_a = 0,12 \text{ еВ}$
(BEDT-TTF) ₂ [8,8'-Br ₂ -3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]	$\sigma_{RT} = 2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $E_a = 0,06 \text{ еВ}$

Продовження таблиці 5.2

(BEDT-TTF)[8,8'-I ₂ -3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]	$\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
(EOTT) ₂ [8,8'-Cl ₂ -3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]	$\sigma_{RT} = 0,2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $E_a = 0,09 \text{ eV}$
(BPDT-TTF) ₂ [8,8'-Cl ₂ -3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]	$\sigma_{RT} = 0,05 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $E_a = 0,1 \text{ eV}$
(DB-TTF)[3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂]	$\sigma_{RT} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $E_a = 0,22 \text{ eV}$
(TMTTF)[3,3'-Fe(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂]	ізолятор
(DB-TTF) ₂ [3,3'-Cr(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂]	$\sigma_{RT} = 1,5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $E_a = 0,04 \text{ eV}$
(BPDT-TTF) ₂ [3,3'-Cr(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂]	$\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
(TMTF)[3,3'-Cr(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂]	ізолятор
(TMTSF) ₂ [3,3'-Cr(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂]	$\sigma_{RT} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
(BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₁) ₂]	$\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
(BEDT-TTF)[1,1'-(MeS) ₂ -3,3'-Co(1,2-C ₂ B ₉ H ₁₀) ₂]	$\sigma_{RT} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $E_a = 0,43 \text{ eV}$

5.2 Прилади та обладнання

5.2.1 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі «Bruker APEX-II CCD», Мо-К α -випромінювання (φ , ω -сканування), графітовий монохроматор. Кристалічна структура вирішена прямими методами і наступними Фурє-аналізом в програмі SHELXS-97. Структура уточнена методом найменших квадратів в програмі SHELXL-97 в анізотропному наближенні для всіх неводневих атомів. Інтенсивності відображень коригували на поглинання, використовуючи програму SADABS20. Координати атомів водню визначено з геометричних

умов. У додатку Б наведені довжини зав'язків та двогранні кути отриманих катіон-радикальних солей.

5.2.2 Дослідження електропровідних властивостей

Для виміру електричного опору зазвичай використовують наступні методи:

- Двохконтактний метод, який використовується тільки у разі, коли опір контактів R_{k1} і R_{k2} набагато менше опору зразка R , а сам зразок майже ізотропний;
- Чотирьохконтактний метод, на відміну від двохконтактного, нівелює помилку, пов'язану з опором контактів, а також дає можливість врахувати термо-ЕРС. У напівпровідниках електрична напруга між двома точками кристала складається з прикладеної напруги і термо едс(їх алгебраїчної суми). Чотирьохконтактний метод має очевидну перевагу над двохконтактним, оскільки дає можливість виміру фактичної напруги між двома точками кристала. Крім того, синтетичні метали мають помітну анізотропію. У певному напрямі вони можуть бути металами, а в перпендикулярному - діелектриками! Звичайні метали мають металеві властивості в усіх трьох напрямках, а ось синтетичний метал може мати металеві властивості в одному(чи двох напрямках), а в перпендикулярному напрямі бути діелектриком!
- Метод Ван дер Пауа використовується для дослідження органічних монокристалів у формі тонких пластинок. На їх краях підключають чотири невеликі контакти, роблять вимір опорів $R_{AB, CD}$ і $R_{BC, DA}$ і вимірюють товщину зразка.
- Метод Монтгомері використовується для дослідження продовгуватих монокристалів у формі паралелепіпедів. Послідовність вимірів нагадує метод Ван дер Пауа.
- Виміри на спресованих пігулках використовують тільки у тому випадку, коли неможливо використати досить великі монокристали цієї речовини. Усереднена анізотропія матеріалу призводить до того, що такі виміри дають лише оцінні значення

• Метод Буравова - Щеголева дає можливість виміру діелектричної постійної і мікрохвильової електропровідності подовжених органічних кристалів, які мають розміри менші, ніж довжина хвилі мікрохвильового поля у вакуумі, а також глибина проникнення цього поля. Цей метод має очевидні переваги перед усіма попередніми: виміряні значення не залежать від якості і природи контактів, а також якості самих досліджуваних кристалів. Електропровідність, виміряну цим методом, називають електропровідністю на змінному струмі. Її позначають як ас-провідність (від англійського слова alternating current). Навпаки, електропровідність, виміряну в усіх попередніх методах, називають електропровідністю на постійному струмі - dc-провідністю (від англійського direct current).

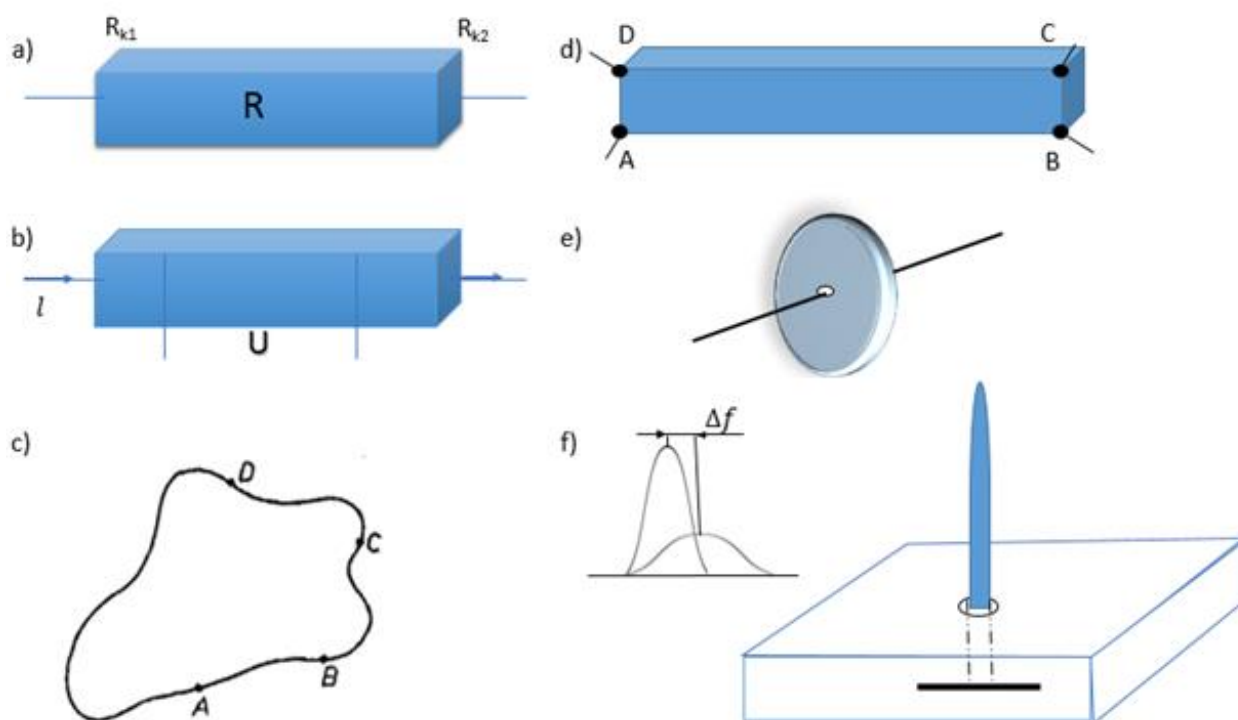


Рис. 5.3 Дослідження електропровідності низькорозмірних органічних систем з використанням методів: а) двоконтактного; б) чотириконтактного; в) Ван дер Пауа; д) Монтгомері; е) на спресованих таблетках; ф) збурення резонансної площини – Буравова-Щеголева.

Синтезовані нами катіон-радикальні солі попередньо були приклеєні до кристалічного зразка чотирма тонкими платиновими дротами діаметром 15 мкм за

допомогою провідної графітової пасти. Кристал був встановлений всередині трубки зі світлої стінки з нержавіючої сталі (діаметр ~ 11 мм), і трубка повільно вставлялася в транспортний гелієвий дьюар з поступовим охолодженням зразка від 293 K до 72 K зі швидкістю охолодження 50-60 K/год.

5.2.3 Дослідження магнітних властивостей

Температурна залежність магнітної сприйнятливості в статичному магнітному полі були отримані за допомогою магнітометру MPMS 5XL. Вимірювання магнітної сприйнятливості проводили при температурах від 2 до 300 K. Діамагнітний внесок у сприйнятливість оцінювали за допомогою констант Паскаля¹⁴⁸ і віднімали від загальної сприйнятливості.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В результаті проведених комплексних досліджень досягнуто основну мету роботи – використовуючи електрохімічний метод синтезу монокристалів отримано провідні катіон-радикальні солі похідних тетратіафульвалену з дикарболідами d-металів, що мають магнітні властивості.

1. Молярне співвідношення «донор : аніон» – 4:1 у суміші розчинників 1,1,2-трихлоретан - ацетонітрил (12:1) є оптимальними умовами електрохімічного окиснення похідних тетратіафульвалену із металокарборановими аніонами, що дає в результаті монокристалічні зразки провідних катіон-радикальних солей, до складу яких входять парамагнітні аніони. Важливим моментом є відповідність окисно-відновних потенціалів двох складових солі, а також стабілізація утвореного катіон-радикалу в розчині.
2. Конформація бісдикарболідного аніону впливає на формування аніонної підґратки, а, як наслідок, і на пакування донорних молекул. Введення замісника до сусіднього з атомом металу поясу дикарболідного ліганду в наслідок взаємодії між лігандами стабілізує *трансоїдну*-конформацію аніону, яка сприяє формуванню шаруватої структури катіон-радикальної солі.
3. Катіон-радикальні солі з галоген-заміщеним бісдикарболідом Феруму (III) у положенні 8,8' знижують свою провідність із збільшенням розміру галогену в ряду $Cl > Br > I$. Це пов'язано із стисканням аніонної підґратки кристалу і відповідним ущільненням катіонного шару та скороченням міжмолекулярних взаємодій, що впливають на провідність. Електропровідність катіон-радикальної солі з дихлор-заміщеним бісдикарболідом Феруму(III) більша за відповідну сіль Кобальту (III), хоча міжмолекулярні взаємодії в провідному шарі другої солі коротші. Найбільш

вірогідним фактором такої аномалії є зміна атому металу в аніоні, при цьому вирішальним фактором є не розміри атомів металів, які незначно відрізняються, а природа металу, і, відповідно, вклад в електропровідність магнітної складової (іон Кобальту (III) – діамагнітний, іон Феруму(III) – парамагнітний).

4. Вплив центрального атому в аніоні на провідність більш суттєвий ніж вважалось: порівнюючи електропровідні характеристики катіон-радикальних солей тетраметилтетраселенофульвалену з бісдикарболідами металів, де металами виступали Co, Cr та Fe спостерігається тенденція підвищення провідності в ряду $(TMTSF)_2[3,3'-Cr(1,2-C_2B_9H_{11})_2] < (TMTSF)_2[3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2] < (TMTSF)_2[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$, очевидно, пов'язана із збільшенням розміру катіонів ($Cr^{3+} > Fe^{3+} > Co^{3+}$), що призводить до зменшення відповідного розміру аніону металокарборану і, у свою чергу, стиснення елементарної комірки та більш щільне пакування катіон-радикалів.
5. На відміну від заміщення бісдикарболід аніону атомами галогенів у положеннях 8 та 8', введення *MeS*-груп у ті ж самі положення погіршує електропровідність катіон-радикальної солі і сприяє реалізації *цисоїдної*-конформації аніону. Нереалізованість *трансоїдної*-конформації в метилтіо-похідному бісдикарболід аніону пояснюється утворенням водневих $CH\cdots S$ та халькогенових $BH\cdots S$ внутрішньомолекулярних контактів.
6. Спостерігається зменшення електропровідності в катіон-радикальних солях в яких молекули донорів містять у своїй структурі об'ємні радикали ($-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$). Це пояснюється непланарною конформацією катіон-радикалу, що має «розпушуючий» ефект кристалічної структури (для солей з 4,5-етилендитіо-4',5'-(2-оксатриметилендитіо)-тетратіофульваленом) або формуванням солей із стехіометрією **1 : 1** (для солей з біс(пропілендитіон)тетратіофульваленом). Використання

планарного донору *дібензотетрагіафульвалену* призводить до утворення регулярних стопок катіон-радикалів в кристалічній структурі, за рахунок чого збільшується провідність катіон-радикальної солі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- (1) Zandbergen, H. W.; Groen, W. A.; Mijlhoff, F. C.; van Tendeloo, G.; Amelinckx, S. Models for the Modulation in $A_2B_2CanCu_{1+n}O_{6+2n}$, A, B=Bi, Sr OR Tl, Ba and N=0, 1, 2. *Phys. C Supercond.* **1988**, *156* (3), 325–354. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(88\)90756-3](https://doi.org/10.1016/0921-4534(88)90756-3).
- (2) Tarascon, J. M.; McKinnon, W. R.; Barboux, P.; Hwang, D. M.; Bagley, B. G.; Greene, L. H.; Hull, G. W.; LePage, Y.; Stoffel, N.; Giroud, M. Preparation, Structure, and Properties of the Superconducting Compound Series $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{6-z}$. *Phys. Rev. B* **1988**, *38* (13), 8885–8892. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.8885>.
- (3) Kobayashi, A.; Kato, R.; Kobayashi, H.; Moriyama, S.; Nishio, Y.; Kajita, K.; Sasaki, W. Crystal and Electronic Structures of a New Molecular Superconductor, $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$. *Chem. Lett.* **1987**, *16* (3), 459–462. <https://doi.org/10.1246/cl.1987.459>.
- (4) Meissner, W.; Ochsenfeld, R. Ein Neuer Effekt Bei Eintritt Der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften* **1933**, *21* (44), 787–788. <https://doi.org/10.1007/BF01504252>.
- (5) Стародуб, В.; Стародуб, Т.; Кажева, О.; Брегадзе, В. *Материалы Современной Электроники и Спинтроники*; ФИЗМАТЛИТ: Москва, 2018.
- (6) Tran, N. E.; Lagowski, J. J. Metal Ammonia Solutions: Solutions Containing Argentide Ions. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (5), 1067–1068. <https://doi.org/10.1021/ic000333x>.
- (7) Kuznetsov, A. E.; Corbett, J. D.; Wang, L.-S.; Boldyrev, A. I. Aromatic Mercury Clusters in Ancient Amalgams. *Angew. Chemie* **2001**, *113* (18), 3473–3476. [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20010917\)113:18<3473::AID-ANGE3473>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20010917)113:18<3473::AID-ANGE3473>3.0.CO;2-M).

- (8) Гороновский, И. Т.; Назаренко, Ю. П.; Некряч, Е. Ф. *Краткий Справочник По Химии*; Наукова думка, 1987.
- (9) Гутман, Ф.; Лайонс, Л. *Органические Полупроводники*; Мир: Москва, 1970.
- (10) Perlstein, J. H. “Organic Metals”—The Intermolecular Migration of Aromaticity. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1977**, *16* (8), 519–534. <https://doi.org/10.1002/anie.197705191>.
- (11) Saito, G.; Ferraris, J. P. Requirements for an “Organic Metal.” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53* (8), 2141–2145. <https://doi.org/10.1246/bcsj.53.2141>.
- (12) AKAMATU, H.; INOKUCHI, H.; MATSUNAGA, Y. Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex. *Nature* **1954**, *173* (4395), 168–169. <https://doi.org/10.1038/173168a0>.
- (13) Goodings, E. P. Conductivity and Superconductivity in Polymers. *Chem. Soc. Rev.* **1976**, *5*, 95. <https://doi.org/10.1039/cs9760500095>.
- (14) Kanazawa, K. K.; Diaz, A. F.; Geiss, R. H.; Gill, W. D.; Kwak, J. F.; Logan, J. A.; Rabolt, J. F.; Street, G. B. ‘Organic Metals’: Polypyrrole, a Stable Synthetic ‘Metallic’ Polymer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, No. 19, 854–855. <https://doi.org/10.1039/C39790000854>.
- (15) Basescu, N.; Liu, Z.-X.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Naarmann, H.; Theophilou, N. High Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Nature* **1987**, *327* (6121), 403–405. <https://doi.org/10.1038/327403a0>.
- (16) Bryce, M. R. Recent Progress on Conducting Organic Charge-Transfer Salts. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20* (3), 355. <https://doi.org/10.1039/cs9912000355>.
- (17) Larsson, S. Electronic and Vibrational Structure of One-Dimensional Conductors and Superconductors. *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 69–77. <https://doi.org/10.1039/B506642P>.
- (18) Kagoshima, S.; Nagasawa, H.; Sambongi, T. What Are One-Dimensional

- Conductors?; 1988; pp 1–3. https://doi.org/10.1007/978-3-642-83179-9_1.
- (19) Acker, D. S.; Hertler, W. R. Substituted Quinodimethans. I. Preparation and Chemistry of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (17), 3370–3374. <https://doi.org/10.1021/ja00876a028>.
- (20) Melby, L. R.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Benson, R. E.; Mochel, W. E. Substituted Quinodimethans. II. Anion-Radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (17), 3374–3387. <https://doi.org/10.1021/ja00876a029>.
- (21) Hertler, W. R.; Hartzler, H. D.; Acker, D. S.; Benson, R. E. Substituted Quinodimethans. III. Displacement Reactions of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (17), 3387–3393. <https://doi.org/10.1021/ja00876a030>.
- (22) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Perlstein, J. H. Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (3), 948–949. <https://doi.org/10.1021/ja00784a066>.
- (23) Bryce, M. R. Functionalised Tetrathiafulvalenes: New Applications as Versatile π -electron Systems in Materials Chemistry. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (3), 589–598. <https://doi.org/10.1039/a908385e>.
- (24) Bechgaard, K.; Cowan, D. O.; Bloch, A. N. Synthesis of the Organic Conductor Tetramethyltetraselenofulvalenium 7,7,8,8-Tetracyano-p-Quinodimethanide (TMTSF–TCNQ)[4,4',5,5'-Tetramethyl-2,2' -Bis-1,3-Diselenolium 3,6-Bis-(Dicyanomethylene)Cyclohexadienide]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, No. 22, 937–938. <https://doi.org/10.1039/C39740000937>.
- (25) Jérôme, D.; Mazaud, A.; Ribault, M.; Bechgaard, K. Superconductivity in a Synthetic Organic Conductor (TMTSF)₂PF₆. *J. Phys. Lettres* **1980**, *41* (4), 95–98. <https://doi.org/10.1051/jphyslet:0198000410409500>.
- (26) Bechgaard, K.; Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Pedersen, H. J.; Thorup, N. The Properties of Five Highly Conducting Salts: (TMTSF)₂X, X = PF₆[−], AsF₆[−], SbF₆[−],

- BF_4^- and NO_3^- , Derived from Tetramethyltetraselenafulvalene (TMTSF). *Solid State Commun.* **1980**, 33 (11), 1119–1125. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)91088-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)91088-1).
- (27) Bechgaard, K.; Carneiro, K.; Rasmussen, F. B.; Olsen, M.; Rindorf, G.; Jacobsen, C. S.; Pedersen, H. J.; Scott, J. C. Superconductivity in an Organic Solid. Synthesis, Structure, and Conductivity of Bis(Tetramethyltetraselenafulvalenium) Perchlorate, $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (9), 2440–2442. <https://doi.org/10.1021/ja00399a065>.
- (28) Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Saito, G.; Inokuchi, H. THE CRYSTAL STRUCTURE OF DI(2,3,6,7-TETRAMETHYL-1,4,5,8-TETRASELENAFULVALENium)TETRAFLUOROBORATE, $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$. *Chem. Lett.* **1982**, 11 (3), 245–248. <https://doi.org/10.1246/cl.1982.245>.
- (29) Parkin, S. S. P.; Creuzet, F.; Ribault, M.; Jérôme, D.; Bechgaard, K.; Fabre, J. M. Superconductivity in the Organic Charge Transfer Salts: $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ and $(\text{TMTTF})_2\text{X}$. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 79 (1), 605–615. <https://doi.org/10.1080/00268948208071003>.
- (30) Adachi, T.; Ojima, E.; Kato, K.; Kobayashi, H.; Miyazaki, T.; Tokumoto, M.; Kobayashi, A. Superconducting Transition of $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ above 50 Kbar [TMTTF = Tetramethyltetrathiafulvalene]. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (13), 3238–3239. <https://doi.org/10.1021/ja0001254>.
- (31) Rösslhuber, R.; Rose, E.; Ivek, T.; Pustogow, A.; Breier, T.; Geiger, M.; Schrem, K.; Untereiner, G.; Dressel, M. Structural and Electronic Properties of $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ Salts with Tetrahedral Anions. *Crystals* **2018**, 8 (3), 121. <https://doi.org/10.3390/cryst8030121>.
- (32) Auban-Senzier, P.; Pasquier, C.; Jérôme, D.; Carcel, C.; Fabre, J. M. From Mott Insulator to Superconductivity in $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$: High Pressure Transport Measurements. *Synth. Met.* **2003**, 133–134, 11–14. <https://doi.org/10.1016/S0379->

6779(02)00420-4.

- (33) Monceau, P.; Nad, F. Y.; Brazovskii, S. Ferroelectric Mott-Hubbard Phase of Organic (TMTTF)₂X Conductors. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86* (18), 4080–4083. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.4080>.
- (34) Chow, D. S.; Zamborszky, F.; Alavi, B.; Tantillo, D. J.; Baur, A.; Merlic, C. A.; Brown, S. E. Charge Ordering in the TMTTF Family of Molecular Conductors. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85* (8), 1698–1701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1698>.
- (35) Nad, F.; Monceau, P.; Carcel, C.; Fabre, J. M. Charge and Anion Ordering Phase Transitions in (TMTTF)₂X Salt Conductors. *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13* (29), L717–L722. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/29/104>.
- (36) Pouget, J.-P. Structural Aspects of the Bechgaard and Fabre Salts: An Update. *Crystals* **2012**, *2* (2), 466–520. <https://doi.org/10.3390/cryst2020466>.
- (37) Itoi, M.; Araki, C.; Hedo, M.; Uwatoko, Y.; Nakamura, T. Anomalous Wide Superconducting Phase of One-Dimensional Organic Conductor (TMTTF)₂SbF₆. *J. Phys. Soc. Japan* **2008**, *77* (2), 023701. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.77.023701>.
- (38) Saito, G.; Yoshida, Y. Organic Superconductors. *Chem. Rec.* **2011**, *11* (3), 124–145. <https://doi.org/10.1002/tcr.201000039>.
- (39) Mizuno, M.; Garito, A. F.; Cava, M. P. ‘Organic Metals’: Alkylthio Substitution Effects in Tetrathiafulvalene–Tetracyanoquinodimethane Charge-Transfer Complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, No. 1, 18–19. <https://doi.org/10.1039/C39780000018>.
- (40) Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y.; Saito, G.; Inokuchi, H. The Crystal and Molecular Structures of Bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59* (1), 301–302. <https://doi.org/10.1246/bcsj.59.301>.
- (41) Zefirov, Y. V.; Zorky, P. M. New Applications of van Der Waals Radii in Chemistry.

- Russ. Chem. Rev.* **1995**, *64* (5), 415–428.
<https://doi.org/10.1070/RC1995v064n05ABEH000157>.
- (42) Zefirov, Y. V.; Zorkii, P. M. Van Der Waals Radii and Their Application in Chemistry. *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58* (5), 421–440.
<https://doi.org/10.1070/RC1989v058n05ABEH003451>.
- (43) Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y.; Saito, G.; Enoki, T.; Inokuchi, H. Crystal Structure of a New Type of Two-Dimensional Organic Metal, $(C_{10}H_8S_8)_2ClO_4(C_2H_3Cl_3)_{0.5}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (2), 297–298.
<https://doi.org/10.1021/ja00340a028>.
- (44) Saito, G.; Enoki, T.; Toriumi, K.; Inokuchi, H. Two-Dimensionality and Suppression of Metal-Semiconductor Transition in a New Organic Metal with Alkylthio Substituted TTF and Perchlorate. *Solid State Commun.* **1982**, *42* (8), 557–560. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)90607-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90607-X).
- (45) Parkin, S. S. P.; Engler, E. M.; Schumaker, R. R.; Lagier, R.; Lee, V. Y.; Scott, J. C.; Greene, R. L. Superconductivity in a New Family of Organic Conductors. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50* (4), 270–273. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.270>.
- (46) Shimizu, Y.; Kurosaki, Y.; Miyagawa, K.; Kanoda, K.; Maesato, M.; Saito, G. NMR Study of the Spin-Liquid State and Mott Transition in the Spin-Frustrated Organic System, κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$. *Synth. Met.* **2005**, *152* (1–3), 393–396.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.118>.
- (47) Williams, J. M.; Kini, A. M.; Wang, H. H.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Montgomery, L. K.; Pyrka, G. J.; Watkins, D. M.; Kommers, J. M.; Boryschuk, S. J.; Crouch, A. V. S.; Kwok, W. K.; Schirber, J. E.; Overmyer, D. L.; Jung, D.; Whangbo, M. H. From Semiconductor-Semiconductor Transition (42 K) to the Highest-T $_c$ Organic Superconductor, κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl (T $_c$ = 12.5 K). *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (18), 3272–3274. <https://doi.org/10.1021/ic00343a003>.
- (48) Beno, M. A.; Firestone, M. A.; Leung, P. C. W.; Sowa, L. M.; Wang, H. H.;

- Williams, J. M.; Whangbo, M. H. Crystal and Band Electronic Structures of a New Class of 2:1 Organic Conducting Salts α' -(BEDT-TTF)₂X, X⁻ = Ag(CN)₂⁻, Au(CN)₂⁻ and AuBr₂⁻. *Solid State Commun.* **1986**, 57 (9), 735–739. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90849-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90849-5).
- (49) Leung, P. C. W.; Emge, T. J.; Beno, M. A.; Wang, H. H.; Williams, J. M.; Petricek, V.; Coppens, P. Novel Structural Modulation in the Ambient-Pressure Sulfur-Based Organic Superconductor β -(BEDT-TTF)₂I₃: Origin and Effects on Its Electrical Conductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (22), 6184–6191. <https://doi.org/10.1021/ja00308a007>.
- (50) Emge, T. J.; Wang, H. H.; Leung, P. C. W.; Rust, P. R.; Cook, J. D.; Jackson, P. L.; Carlson, K. D.; Williams, J. M.; Whangbo, M. H.; Venturini, E. L.; Schirber, J. E.; Azevedo, L. J.; Ferraro, J. R. New Cation-Anion Interaction Motifs, Electronic Band Structure, and Electrical Behavior in β -(ET)₂X Salts (X = ICl₂⁻ and BrICl⁻). *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (4), 695–702. <https://doi.org/10.1021/ja00264a020>.
- (51) Leung, P. C. W.; Beno, M. A.; Blackman, G. S.; Coughlin, B. R.; Miderski, C. A.; Joss, W.; Crabtree, G. W.; Williams, J. M. Structure of Semiconducting 3,4;3',4'-Bis(Ethylenedithio)-2,2',5,5'-Tetrathiafulvalene–Hexafluoroarsenate (2:1), (BEDT-TTF)₂AsF₆, (C₁₀H₈S₈)₂AsF₆. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1984**, 40 (8), 1331–1334. <https://doi.org/10.1107/s0108270184007861>.
- (52) Wang, H. H.; Beno, M. A.; Geiser, U.; Firestone, M. A.; Webb, K. S.; Nuiiez, L.; Crabtree, G. W.; Carlson, K. D.; Williams, J. M.; Azevedo, L. J.; Kwak, J. F.; Schirber, J. E. Ambient-Pressure Superconductivity at the Highest Temperature (5 K) Observed in an Organic System: β -(BEDT-TTF)₂AuI₂. *Inorg. Chem.* **1985**, 24 (16), 2465–2466. <https://doi.org/10.1021/ic00210a001>.
- (53) Lyubovskaya, R. N.; Aldoshina, M. Z.; Goldenberg, L. M.; Zhilyaeva, E. I. Controlled Synthesis of Organic Superconductors and Conductors of the (BEDT-TTF)₄Hg₃ Δ X₈ Composition (X = Cl, Br, I). *Synth. Met.* **1991**, 42 (1–2), 2143–2146. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)92037-I](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)92037-I).

- (54) Williams, J. M.; Beno, M. A.; Wang, H. H.; Reed, P. E.; Azevedo, L. J.; Schirber, J. E. Synthetic Metals Based on Bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalene (BEDT-TTF): Synthesis, Structure (T = 298 and 125 K) and NMR of (BEDT-TTF)₂X, X = ReO₄⁻ and BrO₄⁻. *Inorg. Chem.* **1984**, 23 (13), 1790–1792. <https://doi.org/10.1021/ic00181a001>.
- (55) Schultz, A. J.; Wang, H. H.; Williams, J. M.; Filhol, A. Effect of Structural Disorder on Organic Superconductors: A Neutron Diffraction Study of “High-T_c”B⁺-(BEDT-TTF)₂I₃ at 4.5 K and 1.5 Kbar. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (24), 7853–7855. <https://doi.org/10.1021/ja00284a071>.
- (56) Williams, J. M.; Emge, T. J.; Wang, H. H.; Beno, M. A.; Copps, P. T.; Hall, L. N.; Carlson, K. D.; Crabtree, G. W. Synthetic Metals Based on Bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalene (BEDT-TTF): Synthesis, Structure, and Ambient-Pressure Superconductivity in (BEDT-TTF)₂I₃. *Inorg. Chem.* **1984**, 23 (17), 2558–2560. <https://doi.org/10.1021/ic00185a002>.
- (57) Buravov, L. I.; Kartsovnik, M. V.; Kaminskii, V. F.; Kononovich, P. A.; Kostuchenko, E. E.; Laukhin, V. N.; Makova, M. K.; Pesotskii, S. I.; Schegolev, I. F.; Topnikov, V. N.; Yagubskii, E. B. Superconducting Transitions in β-(Bedt-TTF)₂I₃. *Synth. Met.* **1985**, 11 (4–5), 207–212. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(85\)90017-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(85)90017-7).
- (58) Lyubovskii, R. B.; Lyubovskaya, R. N.; Dyachenko, O. A. Physical Properties of Some ET-Based Organic Metals and Superconductors with Mercury Containing Anions. *J. Phys. I* **1996**, 6 (12), 1609–1630. <https://doi.org/10.1051/jp1:1996178>.
- (59) Mori, H.; Tanaka, S.; Mori, T.; Maruyama, Y.; Inokuchi, H.; Saito, G. Structural and Physical Properties of (BEDT-TTF) 3Li_{0.5} Hg (SCN)₄ (H₂O)₂ and A⁺-(BEDT-TTF)₂ CsHg (SCN)₄. *Solid State Commun.* **1991**, 78 (1), 49–54. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(91\)90807-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(91)90807-8).
- (60) Mori, H.; Tanaka, S.; Mori, T.; Maruyama, Y. Crystal Structures and Electrical

- Resistivities of Three-Component Organic Conductors: (BEDT-TTF) 2 MM'(SCN) 4 [M = K, Rb, Cs; M' = Co, Zn, Cd] . *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68 (4), 1136–1144. <https://doi.org/10.1246/bcsj.68.1136>.
- (61) Douglas Carlson, K.; Geiser, U.; Kini, A. M.; Wang, H. H.; Montgomery, L. K.; Kwok, W. K.; Beno, M. A.; Williams, J. M.; Cariss, C. S.; Crabtree, G. W.; Whangbo, M. H.; Evain, M. Synthesis, ESR Studies, Band Electronic Structure, and Superconductivity in the (BEDT-TTF)2M(NCS)2 System (M = Cu, Ag, Au). *Inorg. Chem.* **1988**, 27 (6), 965–967. <https://doi.org/10.1021/ic00279a001>.
- (62) Kato, R.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Moriyama, S.; Nishio, Y.; Kajita, K.; Sasaki, W. A New Ambient-Pressure Superconductor, κ -(BEDT-TTF) 2 I 3 . *Chem. Lett.* **1987**, 16 (3), 507–510. <https://doi.org/10.1246/cl.1987.507>.
- (63) Taniguchi, H.; Miyashita, M.; Uchiyama, K.; Satoh, K.; Môri, N.; Okamoto, H.; Miyagawa, K.; Kanoda, K.; Hedo, M.; Uwatoko, Y. Superconductivity at 14.2 K in Layered Organics under Extreme Pressure. *J. Phys. Soc. Japan* **2003**, 72 (3), 468–471. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.72.468>.
- (64) Gärtner, S.; Gogu, E.; Heinen, I.; Keller, H. J.; Klutz, T.; Schweitzer, D. Superconductivity at 10 K and Ambient Pressure in the Organic Metal (BEDT - TTF)2Cu(SCN)2. *Solid State Commun.* **1988**, 65 (12), 1531–1534. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)90645-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90645-X).
- (65) Kini, A. M.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Carlson, K. D.; Williams, J. M.; Kwok, W. K.; Vandervoort, K. G.; Thompson, J. E.; Stupka, D. L.; Jung, D.; Whangbo, M. H. A New Ambient-Pressure Organic Superconductor, κ -(ET)2Cu[N(CN)2]Br, with the Highest Transition Temperature Yet Observed (Inductive Onset T_c = 11.6 K, Resistive Onset = 12.5 K). *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (14), 2555–2557. <https://doi.org/10.1021/ic00339a004>.
- (66) Saito, G.; Yoshida, Y. Development of Conductive Organic Molecular Assemblies: Organic Metals, Superconductors, and Exotic Functional Materials. *Bull. Chem. Soc.*

- Jpn.* **2007**, *80* (1), 1–137. <https://doi.org/10.1246/bcsj.80.1>.
- (67) Emge, T. J.; Wang, H. H.; Beno, M. A.; Leung, P. C. W.; Firestone, M. A.; Jenkins, H. C.; Cook, J. D.; Carlson, K. D.; Williams, J. M.; Venturini, E. L.; Azevedo, L. J.; Schirber, J. E. A Test of Superconductivity vs. Molecular Disorder in (BEDT-TTF)₂X Synthetic Metals: Synthesis, Structure (298, 120 K), and Microwave/ESR Conductivity of (BEDT-TTF)₂I₂Br. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (12), 1736–1738. <https://doi.org/10.1021/ic00206a004>.
- (68) Zverev, V. N.; Manakov, A. I.; Khasanov, S. S.; Shibaeva, R. P.; Kushch, N. D.; Kazakova, A. V.; Buravov, L. I.; Yagubskii, E. B.; Canadell, E. Transport Properties and Structural Features of the Ambient-Pressure Superconductor K' - ((BEDT-TTF)₂ Cu [N (CN)₂] Cl. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74* (10), 104504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.104504>.
- (69) Varma, K. S.; Bury, A.; Harris, N. J.; Underhill, A. E. Improved Synthesis of Bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalene (BEDT-TTF): π -Donor for Synthetic Metals. *Synth.* **1987**, *1987* (9), 837–838. <https://doi.org/10.1055/s-1987-28095>.
- (70) Kozlov, M. E.; Pokhodnia, K. I.; Yurchenko, A. A. Electron Molecular Vibration Coupling in Vibrational Spectra of BEDT-TTF Based Radical Cation Salts. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1989**, *45* (4), 437–444. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(89\)80039-X](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80039-X).
- (71) Kozlov, M. E.; Pokhodnia, K. I.; Yurchenko, A. A. The Assignment of Fundamental Vibrations of BEDT-TTF and BEDT-TTF-D₈. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1987**, *43* (3), 323–329. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(87\)80112-5](https://doi.org/10.1016/0584-8539(87)80112-5).
- (72) Hiraki, K.; Takahashi, T.; Kondo, R.; Kagoshima, S.; Hasegawa, T.; Mochida, T.; Iwasa, Y. Electronic States of Novel Donor/Acceptor Type of Organic Superconductor, (BETS)₂(Cl₂TCNQ). *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, *62* (1–2), 401–403. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00175-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00175-X).
- (73) Mori, T. Structural Genealogy of BEDT-TTF-Based Organic Conductors I. Parallel

- Molecules: β and β'' Phases. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71 (11), 2509–2526. <https://doi.org/10.1246/bcsj.71.2509>.
- (74) Mori, T.; Mori, H.; Tanaka, S. Structural Genealogy of BEDT-TTF-Based Organic Conductors II. Inclined Molecules: θ , α , and κ Phases. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72 (2), 179–197. <https://doi.org/10.1246/bcsj.72.179>.
- (75) Mori, T. Structural Genealogy of BEDT-TTF-Based Organic Conductors III. Twisted Molecules: δ and α' Phases. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72 (9), 2011–2027. <https://doi.org/10.1246/bcsj.72.2011>.
- (76) Hurtley, W. R. H.; Smiles, S. CCXLI.—Ortho-Dithiolbenzene. *J. Chem. Soc.* **1926**, 129, 1821–1828. <https://doi.org/10.1039/JR9262901821>.
- (77) Hurtley, W. R. H.; Smiles, S. CCXCIX.—2 : 2'-Bis-1 : 3-Benzodithiolene. *J. Chem. Soc.* **1926**, 129, 2263–2270. <https://doi.org/10.1039/JR9262902263>.
- (78) Anufriev, S. A.; Suponitsky, K. Y.; Filippov, O. A.; Sivaev, I. B. Synthesis and Structure of Methylsulfanyl Derivatives of Nickel Bis(Dicarbollide). *Molecules* **2019**, 24 (24), 4449. <https://doi.org/10.3390/molecules24244449>.
- (79) Anufriev, S. A.; Erokhina, S. A.; Suponitsky, K. Y.; Godovikov, I. A.; Filippov, O. A.; Fabrizi de Biani, F.; Corsini, M.; Chizhov, A. O.; Sivaev, I. B. Methylsulfanyl-Stabilized Rotamers of Cobalt Bis(Dicarbollide). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017 (38–39), 4444–4451. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700575>.
- (80) Watson, W. H.; Kashyap, R. P. Structures of Two Dibenzotetrathiafulvalene (DBTTF) Salts: (DBTTF)Cu(NCS)₂ and a Redetermination of (DBTTF)I₃. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1990**, 46 (12), 2312–2316. <https://doi.org/10.1107/S0108270190004553>.
- (81) Chen, Y.; Liu, J.; Liu, Q.; Lin, Y. X. Y.; Jia, H. Synthesis, Properties and Crystal Structure of Thecharge-Transfer Salt (DBTTF) 6HSi Mo₁₂O₄₀H₂O. *Polyhedron* **1998**, 18 (3–4), 481–485. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00320-9](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00320-9).

- (82) Kato, R.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW MOLECULAR CONDUCTOR (DBTTF)[Ni(Dmit) 2]. *Chem. Lett.* **1985**, *14* (1), 131–134. <https://doi.org/10.1246/cl.1985.131>.
- (83) Honda, M.; Katayama, C.; Tanaka, J.; Tanaka, M. Structure of the 2/1 Complex Dibenzotetrathiafulvalenium Hexabromodicuprate(II), $2C_{14}H_8S_4^+.Cu_2Br_6^{2-}$. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41* (5), 688–690. <https://doi.org/10.1107/S0108270185005121>.
- (84) Honda, M.; Katayama, C.; Tanaka, J.; Tanaka, M. Structure of the 2/1 Complex Dibenzotetrathiafulvalenium Hexachlorocuprate(II), $2C_{14}H_8S_4^+.Cu_2Cl_6^{2-}$. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41* (2), 197–199. <https://doi.org/10.1107/S0108270185003304>.
- (85) Emge, T. J.; Bryden, W. A.; Wiygul, F. M.; Cowan, D. O.; Kistenmacher, T. J.; Bloch, A. N. Structure of an Organic Charge-transfer Salt Derived from Dibenzotetrathiafulvalene and Tetrafluorotetracyanoquinodimethane (DBTTF–TCNQF₄). Observation of a High-temperature Phase Transition. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77* (6), 3188–3197. <https://doi.org/10.1063/1.444193>.
- (86) Kistenmacher, T. J.; Emge, T. J.; Wiygul, F. M.; Bryden, W. A.; Chappell, J. S.; Stokes, J. P.; Chiang, L.-Y.; Cowan, D. O.; Bloch, A. N. DBTTF-TCNQ: A Fractionally-Charged Organic Salt with a Mixed-Stack Crystalline Motif. *Solid State Commun.* **1981**, *39* (3), 415–417. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90630-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90630-X).
- (87) Lyubovskaya, R. N. Organic Metals and Superconductors Based on Tetrathiofulvalene Derivatives. *Russ. Chem. Rev.* **1983**, *52* (8), 736–750. <https://doi.org/10.1070/RC1983v052n08ABEH002879>.
- (88) Kato, R.; Mori, T.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y.; Kobayashi, H. CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF (BPDT-TTF) 3 (PF 6) 2. *Chem. Lett.* **1984**, *13* (5), 781–784. <https://doi.org/10.1246/cl.1984.781>.
- (89) Williams, J. M.; Emge, T. J.; Firestone, M. A.; Wang, H. H.; Beno, M. A.; Geiser,

- U.; Nunez, L.; Carlson, K. D.; Nigrey, P. J.; Whangbo, M.-H. The Synthesis, Crystal Structure, Electrical Conductivity and Band Electronic Structure of (BPDT-TTF) 2 LCl 2. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *148* (1), 233–248. <https://doi.org/10.1080/00268948708071791>.
- (90) Kobayashi, H.; Takahashi, M.; Kato, R.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. THE CRYSTAL STRUCTURE AND ELECTRICAL RESISTIVITY OF (BPDT-TTF) 2 I 3. *Chem. Lett.* **1984**, *13* (8), 1331–1334. <https://doi.org/10.1246/cl.1984.1331>.
- (91) Nigrey, P. J.; Morosin, B.; Venturini, E. L.; Azevedo, L. J.; Schirber, J. E.; Perschke, S. E.; Williams, J. M. Synthesis, Structure, and Properties of (BPDT-TTF)₂IBr₂. *Phys. B+C* **1986**, *143* (1–3), 290–292. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(86\)90120-8](https://doi.org/10.1016/0378-4363(86)90120-8).
- (92) Geiser, U.; Wang, H. H.; Schlueter, J.; Chen, M. Y.; Kini, A. M.; Kao, I. H. C.; Williams, J. M.; Whangbo, M. H.; Evain, M. Synthesis, Crystal Structure, Electrical Properties, and Band Electronic Structure of Bis(1,3-Propanediyldithio)Tetrathiafulvalenium Tetraiodoindate(III), (BPDT-TTF)₃(InI₄)₂. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (23), 4284–4289. <https://doi.org/10.1021/ic00296a041>.
- (93) Crystal Structure of Tetrakis[3,4;3',4'-Bis(Propylenedithio)-2,2',5,5'-Tetra Thiafulvalenium] Nonabromotrimercurate, (C₁₂ H₁₂ S₈)₄ (Hg₂ Br₆)HgBr₃. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1997**, *212* (2), 167–168. <https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.2.167>.
- (94) Dautel, O. J.; Fourmigué, M.; Canadell, E. Activation of C–H···Halogen (Cl, Br, and I) Hydrogen Bonds at the Organic/Inorganic Interface in Fluorinated Tetrathiafulvalenes Salts. *Chem. - A Eur. J.* **2001**, *7* (12), 2635–2643. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010618\)7:12<2635::AID-CHEM26350>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010618)7:12<2635::AID-CHEM26350>3.0.CO;2-7).
- (95) Reinheimer, E. W.; Fourmigué, M.; Dunbar, K. R. Hydrogen Bonding and Sulfur–

- Sulfur Interactions in the Crystal Structure of the Radical-Cation Salt (BPDT-TTF)₂[W₆O₁₉]. *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39* (10), 723–729. <https://doi.org/10.1007/s10870-009-9521-4>.
- (96) Kobayashi, A.; Kato, R.; Kobayashi, H.; Mori, T.; Inokuchi, H. A New Mechanism of the Structural Phase Transition Accompanied by the Change of the Electronic Structure of α -(BPDT-TTF)[Ni(Dmit)₂]₂. *Phys. B+C* **1986**, *143* (1–3), 562–564. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(86\)90197-X](https://doi.org/10.1016/0378-4363(86)90197-X).
- (97) Lieffrig, J.; Yamamoto, H. M.; Kusamoto, T.; Cui, H.; Jeannin, O.; Fourmigué, M.; Kato, R. Halogen-Bonded, Eight-Fold PtS-Type Interpenetrated Supramolecular Network. A Study toward Redundant and Cross-Bar Supramolecular Nanowire Crystal. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (10), 4267–4271. <https://doi.org/10.1021/cg200843w>.
- (98) McCleverty, J. A. 2 Highlights in Inorganic Chemistry over the Last 100 Years. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A Inorg. Chem.* **2004**, *100*, 3–13. <https://doi.org/10.1039/B407607A>.
- (99) King, R. B. Three-Dimensional Aromaticity in Polyhedral Boranes and Related Molecules. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (5), 1119–1152. <https://doi.org/10.1021/cr000442t>.
- (100) Dash, B. P.; Satapathy, R.; Swain, B. R.; Mahanta, C. S.; Jena, B. B.; Hosmane, N. S. Cobalt Bis(Dicarbollide) Anion and Its Derivatives. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *849–850*, 170–194. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.04.006>.
- (101) *Boron Science*; Hosmane, N. S., Ed.; CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/b11199>.
- (102) Grieco, P. A.; DuBay, W. J.; Todd, L. J. Lithium Cobalt-Bis-Dicarbollide Catalyzed Substitution Reactions of Allylic Acetates. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (48), 8707–8710. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(96\)02021-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(96)02021-7).
- (103) Gallardo-Gonzalez, J.; Saini, A.; Baraket, A.; Boudjaoui, S.; Alcácer, A.;

- Strekas, A.; Teixidor, F.; Zine, N.; Bausells, J.; Errachid, A. A Highly Selective Potentiometric Amphetamine Microsensor Based on All-Solid-State Membrane Using a New Ion-Pair Complex, [3,3'-Co(1,2-Closo-C₂B₉H₁₁)₂]- [C₉H₁₃NH]⁺. *Sensors Actuators B Chem.* **2018**, *266*, 823–829. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.001>.
- (104) Rokitskaya, T. I.; Kosenko, I. D.; Sivaev, I. B.; Antonenko, Y. N.; Bregadze, V. I. Fast Flip–Flop of Halogenated Cobalt Bis(Dicarbollide) Anion in a Lipid Bilayer Membrane. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (36), 25122–25128. <https://doi.org/10.1039/C7CP04207H>.
- (105) Fuentes, I.; Andrio, A.; Teixidor, F.; Viñas, C.; Compañ, V. Enhanced Conductivity of Sodium versus Lithium Salts Measured by Impedance Spectroscopy. Sodium Cobaltacarboranes as Electrolytes of Choice. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (23), 15177–15186. <https://doi.org/10.1039/C7CP02526B>.
- (106) Sivaev, I. B.; Bregadze, V. V. Polyhedral Boranes for Medical Applications: Current Status and Perspectives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (11), 1433–1450. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900003>.
- (107) Moore, E. B.; Lohr, L. L.; Lipscomb, W. N. Molecular Orbitals in Some Boron Compounds. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35* (4), 1329–1334. <https://doi.org/10.1063/1.1732046>.
- (108) Hawthorne, M. F. Chemistry of the Polyhedral Species Derived from Transition Metals and Carboranes. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1* (9), 281–288. <https://doi.org/10.1021/ar50009a004>.
- (109) Kazheva, O. N.; Chekhlov, A. N.; Alexandrov, G. G.; Buravov, L. I.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. Synthesis, Structure and Electrical Conductivity of Fulvalenium Salts of Cobalt Bis(Dicarbollide) Anion. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691* (20), 4225–4233. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.06.027>.

- (110) Chetcuti, P. A.; Hofherr, W.; Liegard, A.; Rihs, G.; Rist, G.; Keller, H.; Zech, D. Nickel(IV) Bis-(3)-1,2-Dicarbollide as an Acceptor Molecule in the Synthesis of Electrically Conducting Charge Transfer Complexes. *Organometallics* **1995**, *14* (2), 666–675. <https://doi.org/10.1021/om00002a014>.
- (111) Kazheva, O. N.; Alexandrov, G. G.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Lobanova, I. A.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Titov, L. V.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A. Molecular Conductors with 8,8'-Diiodo Cobalt Bis(Dicarbollide) Anion. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694* (15), 2336–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.03.035>.
- (112) Yan, Y.-K.; Mingos, D. M. P.; Williams, D. J.; Kurmoo, M. Synthesis, Structures and Physical Properties of Bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalenium Salts of Paramagnetic Metallacarborane Anions. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1995**, No. 19, 3221. <https://doi.org/10.1039/dt9950003221>.
- (113) Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A.; Kazheva, O. N.; Kravchenko, A. V.; Sivaev, I. B.; Starodub, V. A. Tetrathiafulvalene-Based Radical Cation Salts with Transition Metal Bis(Dicarbollide) Anions. *CrystEngComm* **2015**, *17* (26), 4754–4767. <https://doi.org/10.1039/C5CE00835B>.
- (114) Kazheva, O. N.; Aleksandrov, G. G.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Lobanova, I. A.; Kosenko, I. D.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A. New Fulvalenium Salts of Cobalt Bis(Dicarbollide): Crystal Structures and Electrical Conductivities. *Crystals* **2012**, *2* (1), 43–55. <https://doi.org/10.3390/cryst2010043>.
- (115) Čižmár, E.; Šoltésová, D.; Kazheva, O. N.; Alexandrov, G. G.; Kravchenko, A. V.; Chekulaeva, L. A.; Kosenko, I. D.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Fedorchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A.; Feher, A. Large Magnetic Anisotropy of Chromium(III) Ions in a Bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalenium Salt of Chromium Bis(Dicarbollide), (ET)₂[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]. *Transit. Met. Chem.* **2018**, *43* (7), 647–655. <https://doi.org/10.1007/s11243-018-0253-1>.

- (116) Kazheva, O. N.; Chekhlov, A. N.; Alexandrov, G. G.; Buravov, L. I.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. Synthesis, Structure and Electrical Conductivity of Fulvalenium Salts of Cobalt Bis(Dicarbollide) Anion. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691* (20), 4225–4233. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.06.027>.
- (117) Kazheva, O.; Alexandrov, G.; Kravchenko, A.; Starodub, V.; Lobanova, I.; Sivaev, I.; Bregadze, V.; Titov, L.; Dyachenko, O. New Electroconducting Radical Cation Salts Based on BEDT-TTF with 8,8'-Dibromo Cobalt Bis(Dicarbollide) Anion. *Adv. Sci. Technol.* **2008**, *54*, 331–336. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.54.331>.
- (118) Kazheva, O.; Alexandrov, G.; Kravchenko, A.; Starodub, V.; Lobanova, I.; Sivaev, I.; Bregadze, V.; Buravov, L.; Dyachenko, O. First Molecular Conductors with 8,8'-Dibromo Cobalt Bis(Dicarbollide) Anion. *Solid State Sci.* **2008**, *10* (12), 1734–1739. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.03.016>.
- (119) Kazheva, O. N.; Alexandrov, G. G.; Kravchenko, A. V.; Kosenko, I. D.; Lobanova, I. A.; Sivaev, I. B.; Filippov, O. A.; Shubina, E. S.; Bregadze, V. I.; Starodub, V. A.; Titov, L. V.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A. Molecular Conductors with a 8-Hydroxy Cobalt Bis(Dicarbollide) Anion. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (2), 444–450. <https://doi.org/10.1021/ic101168b>.
- (120) Kazheva, O. N.; Kravchenko, A. V.; Aleksandrov, G. G.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Kosenko, I. D.; Lobanova, I. A.; Buravov, L. I.; Starodub, V. A.; D'yachenko, O. A. Syntheses, Structures, and Electroconductivity of Bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) and Bis(Methylenedithio)Tetrathiafulvalene (BMDT-TTF) Salts with Cobalt 8,8'-Dichloro-3,3'-Bis(1,2-Dicarbollide). *Russ. Chem. Bull.* **2014**, *63* (6), 1322–1329. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0598-3>.
- (121) Kazheva, O. N.; Kravchenko, A. V.; Aleksandrov, G. G.; Kosenko, I. D.; Lobanova, I. A.; Bregadze, V. I.; Chudak, D. M.; Buravov, L. I.; Protasova, S. G.;

- Starodub, V. A.; Dyachenko, O. A. Synthesis, Structure, and Properties of a New Bifunctional Radical Cation Salt with Ferracarborane Anion: (BEDT-TTF)₂[8,8-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, 65 (9), 2195–2201. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1567-9>.
- (122) Chudak, D.; Kravchenko, A. Synthesis, Structure and Properties of the Halogen Substituted Bis(Dicarbollides) of Irons. In *11 International conference "Electronic processes in organic and inorganic materials"*; Ivano-Frankivsk, 2018; p 155.
- (123) Kazheva, O. N.; Kravchenko, A. V.; Kosenko, I. D.; Alexandrov, G. G.; Chudak, D. M.; Starodub, V. A.; Lobanova, I. A.; Bregadze, V. I.; Buravov, L. I.; Protasova, S. G.; Dyachenko, O. A. First Hybrid Radical-Cation Salts with Halogen Substituted Iron Bis(Dicarbollide) Anions – Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 849–850, 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.010>.
- (124) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Kosenko, I. D.; Abashev, G. G.; Shklyayeva, E. V.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A.; Bregadze, V. I.; Sivaev, I. B. First EOTT and BPDT-TTF Based Molecular Conductors with [8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂][–] Anion – Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2021**, 949. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121956>.
- (125) Tateno, A.; Udagawa, T.; Naito, T.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Nogami, T. Crystal Structures and Electrical Properties of the Radical Salts of the Unsymmetrical Donor EOTT [4,5-Ethylenedithio-4',5'-(2-Oxatrimethylenedithio)Tetrathiafulvalene]. *J. Mater. Chem.* **1994**, 4 (10), 1559–1569. <https://doi.org/10.1039/JM9940401559>.
- (126) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Komissarova, E. A.; Kosenko, I. D.; Kravchenko, A. V.; Shilova, I. A.; Shklyayeva, E. V.; Abashev, G. G.; Sivaev, I. B.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. First Molecular Conductors of BPDT-TTF with Metallocarborane Anions: (BPDT-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] and (BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] –

- Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 867, 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.050>.
- (127) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Kravchenko, A. V.; Kosenko, I. D.; Sivaev, I. B.; Abashev, G. G.; Shklyayeva, E. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. First Radical Cation Salts Based on Dibenzotetrathiafulvalene (DBTTF) with Metallacarborane Anions: Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 930. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121592>.
- (128) Шляпкіна, Ю.; Чудак, Д.; Кравченко, А. Нові Провідні Катіон-Радикальні Солі (КРС) На Основі Похідних Тетратіафульва-Лену з Біс(Дикарболідами) Перехідних Металів. In *XX International Conference for Students and PhD Students “Modern Chemistry Problem”*; 2019; p 87.
- (129) Шляпкина, Ю.; Чудак, Д.; Кравченко, А. Новые Проводящие Катион-Радикальные Соли (КРС) Дибензтетратіафульвалена (DBTTF) с Дикарболлід-Анионами. In *XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Кара-зінські Читання -2019»*; 2019; p 42.
- (130) Kushch, P. P.; Konovalikhin, S. V.; Shilov, G. V.; Atovmyan, L. O.; Khannanova, T. A.; Lyubovskaya, R. N. Synthesis, Crystal Structure, and Conducting Properties of a New Molecular Conductor (DBTTF)₁₁(TeCl₆)₄. *Russ. Chem. Bull.* **2000**, 49 (2), 372–374. <https://doi.org/10.1007/BF02494691>.
- (131) Шляпкіна, Ю.; Чудак, Д. Синтез, Структура Та Провідні Властивості Нових Катіон-Радикальних Солей (КРС) Тетраметилтетрахалькогенофульваленів. In *XVIII наукова конференція «Львівські Хімічні Читання -2021»*; 2021; p 354.
- (132) Kazheva, O. N.; Alexandrov, G. G.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Sivaev, I. B.; Lobanova, I. A.; Bregadze, V. I.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A. New Fulvalenium Salts of Bis(Dicarbollide) Cobalt and Iron: Synthesis, Crystal Structure

- and Electrical Conductivity. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692 (22), 5033–5043. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.07.034>.
- (133) Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I. Chemistry of Nickel and Iron Bis(Dicarbollides). A Review. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614–615, 27–36. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00610-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00610-0).
- (134) Чудак, Д.; Шляпкіна, Ю. Катион-Радикальні Солі ЕОТТ Та ВРДТ з Парамагнітними Аніонами Дихлор-Дикарболідів Феруму. In *XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання -2021»*; 2021; p 22.
- (135) Kazheva, O. N.; Alexandrov, G. G.; Kravchenko, A. V.; Sivaev, I. B.; Kosenko, I. D.; Lobanova, I. A.; Kajňáková, M.; Buravov, L. I.; Bregadze, V. I.; Feher, A.; Starodub, V. A.; Dyachenko, O. A. Synthesis, Structure, Electrical and Magnetic Properties of (BEDT-TTF)₂[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 15, 106–108. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.10.002>.
- (136) Кажева, О.; Шляпкина, Ю.; Чудак, Д. “Структура Новых Катион-Радикальных Солей (КРС) ВРДТ с Анионами Металло-Карборанов.” In *XX Українська конференція з неорганічної хімії*; Днепр, 2018; p 87.
- (137) Kazheva, O. N.; Alexandrov, G. G.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Sivaev, I. B.; Lobanova, I. A.; Bregadze, V. I.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A. New Fulvalenium Salts of Bis(Dicarbollide) Cobalt and Iron: Synthesis, Crystal Structure and Electrical Conductivity. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692 (22), 5033–5043. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.07.034>.
- (138) Anufriev, S. A.; Erokhina, S. A.; Suponitsky, K. Y.; Godovikov, I. A.; Filippov, O. A.; Fabrizi de Biani, F.; Corsini, M.; Chizhov, A. O.; Sivaev, I. B. Methylsulfanyl-Stabilized Rotamers of Cobalt Bis(Dicarbollide). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017 (38–39), 4444–4451. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700575>.
- (139) Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A.

- J. L. Chalcogen Bonding in Synthesis, Catalysis and Design of Materials. *Dalt. Trans.* **2017**, 46 (31), 10121–10138. <https://doi.org/10.1039/C7DT01685A>.
- (140) Anufriev, S. A.; Erokhina, S. A.; Suponitsky, K. Y.; Anisimov, A. A.; Laskova, J. N.; Godovikov, I. A.; Fabrizi de Biani, F.; Corsini, M.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I. Synthesis and Structure of Bis(Methylsulfanyl) Derivatives of Iron Bis(Dicarbollide). *J. Organomet. Chem.* **2018**, 865, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.04.019>.
- (141) Кравченко, А.; Чудак, Д.; Стародуб, В. Электросинтез Проводящих Катион-Радикальных Солей (КРС) Производных Фульвалена Со Сложными Металлоанионами. In *XX Українська конференція з неорганічної хімії*; 2018; p 81.
- (142) Stogniy, M. Y.; Filippov, O. A.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Kazheva, O. N.; Shilov, G. V.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A.; Chudak, D. M.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A. Synthesis and Study of: C-Substituted Methylthio Derivatives of Cobalt Bis(Dicarbollide). *RSC Adv.* **2020**, 10 (5), 2887–2896. <https://doi.org/10.1039/c9ra08551c>.

ДОДАТОК А. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації у періодичних наукових виданнях держав, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus або Web of Science:

- (1) Kazheva, O. N.; Kravchenko, A. V.; Aleksandrov, G. G.; Kosenko, I. D.; Lobanova, I. A.; Bregadze, V. I.; Chudak, D. M.; Buravov, L. I.; Protasova, S. G.; Starodub, V. A.; Dyachenko, O. A. Synthesis, Structure, and Properties of a New Bifunctional Radical Cation Salt with Ferracarborane Anion: (BEDT-TTF)₂[8,8-Cl₂-3,3-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, 65 (9), 2195–2201. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1567-9>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем удосконалено методику синтезу катіон-радикальної солі, та взято участь у обговоренні результатів та оформленні статті спільно із співавторами.*

- (2) Kazheva, O. N.; Kravchenko, A. V.; Kosenko, I. D.; Alexandrov, G. G.; Chudak, D. M.; Starodub, V. A.; Lobanova, I. A.; Bregadze, V. I.; Buravov, L. I.; Protasova, S. G.; Dyachenko, O. A. First Hybrid Radical-Cation Salts with Halogen Substituted Iron Bis(Dicarbollide) Anions – Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 849–850, 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.03.010>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем здійснено оптимізацію умов синтезу катіон-радикальних солей, здійснено синтез кінцевих сполук, досліджено провідні та магнітні властивості координаційних сполук, взято участь у написанні та підготовці статті до друку.*

- (3) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Komissarova, E. A.; Kosenko, I. D.; Kravchenko, A. V.; Shilova, I. A.; Shklyayeva, E. V.; Abashev, G. G.; Sivaev, I. B.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. First Molecular Conductors of BPDT-TTF with Metallacarborane Anions: (BPDT-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] and (BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] – Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 867, 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.050>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем синтезовано катіон-радикальні*

солі, досліджено будову провідного шару кінцевих сполук, взято участь у обговоренні результатів та оформленні статті спільно із співавторами.

- (4) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Kravchenko, A. V.; Kosenko, I. D.; Sivaev, I. B.; Abashev, G. G.; Shklyayeva, E. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. First Radical Cation Salts Based on Dibenzotetrathiafulvalene (DBTTF) with Metallacarborane Anions: Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 930. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121592>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем здійснено синтез кінцевих сполук, взято участь у підготовці статті до друку.*

- (5) Stogniy, M. Y.; Filippov, O. A.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Kazheva, O. N.; Shilov, G. V.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A.; Chudak, D. M.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A. Synthesis and Study of: C-Substituted Methylthio Derivatives of Cobalt Bis(Dicarbollide). *RSC Adv.* **2020**, 10 (5), 2887–2896. <https://doi.org/10.1039/c9ra08551c>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем здійснено синтез та дослідження кристалічної будови катіон-радикальних солей, зроблено огляд наукової літератури, взято участь у обговоренні результатів та підготовці статті до друку.*

- (6) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Kosenko, I. D.; Abashev, G. G.; Shklyayeva, E. V.; Kravchenko, A. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Dyachenko, O. A.; Bregadze, V. I.; Sivaev, I. B. First EOTT and BPDT-TTF Based Molecular Conductors with $[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ Anion – Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2021**, 949. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121956>. (видання входить до міжнародних баз Scopus та Web of Science). *Здобувачем модернізовано методики електросинтезу катіон-радикальних солей, здійснено синтез кінцевих сполук, взято участь у підготовці статті до друку.*

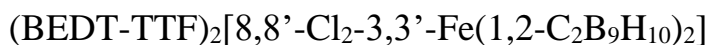
Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

- (7) Chudak, D.; Kravchenko, A. Synthesis, Structure and Properties of the Halogen Substituted Bis(Dicarbolides) of Irons. In *11 International conference "Electronic processes in organic and inorganic materials"*; Ivano-Frankivsk, 2018; p 155. *Здобувачем, здійснено синтез катіон-радикальних солей методом електросинтезу, підготовлено повідомлення і тези доповіді.*
- (8) Кажева, О.; Шляпкина, Ю.; Чудак, Д. Структура Новых Катион-Радикальных Солей (КРС) ВРДТ с Анионами Метал-Локарборанов. In *XX Українська конференція з неорганічної хімії*; Днепр, 2018; p 87. *Здобувачем, здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення і тези доповіді.*
- (9) Кравченко, А.; Чудак, Д.; Стародуб, В. Электросинтез Проводящих Катион-Радикальных Солей (КРС) Производных Фульвалена Со Сложными Металлоанионами. In *XX Українська конференція з неорганічної хімії*; Днепр, 2018; p 81. *Здобувачем, здійснено синтез сполук.*
- (10) Шляпкина, Ю.; Чудак, Д.; Кравченко, А. Новые Проводящие Катион-Радикальные Соли (КРС) Дибензтетратиафульва-Лена (DBTTF) с Дикарболлид-Анионами. In *XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання -2019»*; Харків, 2019; p 42. *Здобувачем, здійснено синтез сполук та підготовлено повідомлення і тези доповіді.*
- (11) Шляпкина, Ю.; Чудак, Д.; Кравченко, А. Нові Провідні Катіон-Радикальні Солі (КРС) На Основі Похідних Тетратіафуль-Валену з Біс(Дикарболідами) Перехідних Металів. In *XX International Conference for Students and PhD Students "Modern Chemistry Problem"*; Kiev, 2019; p 87. *Здобувачем, здійснено синтез катіон-радикальних солей методом електросинтезу, підготовлено тези доповіді.*
- (12) Чудак, Д.; Шляпкина, Ю. Катіон-Радикальні Солі ЕОТТ Та ВРДТ з Парамагнітними Аніонами Дихлор-Дикарболідів Феруму. In *XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання -*

2021»; Харків, 2021; р 22. Здобувачем, здійснено синтез катіон-радикальних солей методом електросинтезу, підготовлено повідомлення і тези доповіді.

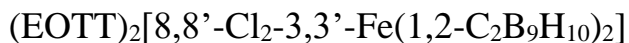
- (13) Шляпкіна, Ю.; Чудак, Д. Синтез, Структура Та Провідні Властивості Нових Катіон-Радикальних Солей (КРС) Тетраметилтетрахалькогенофульваленів. In XVIII наукова конференція «Львівські Хімічні Читання -2021»; Львів, 2021; р 354. Здобувачем, здійснено планування експерименту, синтез методом анодного окиснення катіон-радикальних солей, аналіз отриманих кристалографічних даних, підготовлено повідомлення і тези доповіді.

ДОДАТОК Б. Деякі довжини зав'язків (Å) та величини валентних кутів катіон-радикальних солей.



Параметр	Значення	Параметр	Значення
Зв'язок	d/Å	Зв'язок	d/Å
Fe(1)—C(2)	2.075(2)	C(9)—C(10)	1.344(3)
Fe(1)—C(1)	2.076(2)	C(11)—C(12)	1.504(4)
Fe(1)—B(4)	2.132(2)	B(4)—B(5)	1.785(3)
Fe(1)—B(7)	2.140(2)	B(4)—B(8)	1.787(3)
Fe(1)—B(8)	2.163(2)	B(4)—B(9)	1.798(3)
Cl(1)—B(8)	1.837(2)	B(5)—B(9)	1.764(4)
S(1)—C(5)	1.743(2)	B(5)—B(10)	1.768(4)
S(1)—C(3)	1.793(3)	B(5)—B(6)	1.768(4)
S(2)—C(6)	1.743(2)	B(6)—B(10)	1.763(4)
S(2)—C(4)	1.785(3)	B(6)—B(11)	1.776(4)
S(3)—C(7)	1.735(2)	B(7)—B(8)	1.790(3)
S(3)—C(5)	1.746(2)	B(7)—B(12)	1.793(3)
S(4)—C(7)	1.738(2)	B(7)—B(11)	1.795(3)
S(4)—C(6)	1.742(2)	B(8)—B(9)	1.790(3)
S(5)—C(8)	1.736(2)	B(8)—B(12)	1.802(4)
S(5)—C(9)	1.752(2)	B(9)—B(12)	1.770(4)
S(6)—C(8)	1.742(2)	B(9)—B(10)	1.776(4)
S(6)—C(10)	1.756(2)	B(10)—B(11)	1.775(4)
S(7)—C(9)	1.750(2)	B(10)—B(12)	1.779(4)
S(7)—C(11)	1.808(2)	B(11)—B(12)	1.767(4)
S(8)—C(10)	1.742(2)	Кут	w/град
S(8)—C(12)	1.811(3)	C(5)—S(1)—C(3)	101.06(12)
C(1)—C(2)	1.613(3)	C(6)—S(2)—C(4)	101.34(12)
C(1)—B(4)	1.698(3)	C(7)—S(3)—C(5)	95.22(10)
C(1)—B(5)	1.700(3)	C(7)—S(4)—C(6)	95.55(10)
C(1)—B(6)	1.712(3)	C(8)—S(5)—C(9)	95.02(10)
C(2)—B(11)	1.707(3)	C(9)—S(7)—C(11)	98.04(11)
C(2)—B(7)	1.710(3)	C(10)—S(8)—C(12)	103.54(12)
C(2)—B(6)	1.715(3)	C(4)—C(3)—S(1)	117.9(2)
C(3)—C(4)	1.462(4)	C(3)—C(4)—S(2)	116.6(2)
C(5)—C(6)	1.348(3)	C(6)—C(5)—S(1)	128.06(17)
C(7)—C(8)	1.365(3)	C(8)—S(6)—C(10)	95.11(10)

Кут	ω/град
C(6)—C(5)—S(3)	117.30(16)
S(1)—C(5)—S(3)	114.64(13)
C(5)—C(6)—S(4)	116.71(16)
C(5)—C(6)—S(2)	129.33(16)
S(4)—C(6)—S(2)	113.91(12)
C(8)—C(7)—S(3)	123.49(17)
C(8)—C(7)—S(4)	121.37(17)
S(3)—C(7)—S(4)	115.14(12)
C(7)—C(8)—S(5)	123.23(17)
C(7)—C(8)—S(6)	121.16(17)
S(5)—C(8)—S(6)	115.54(11)
C(10)—C(9)—S(7)	125.96(16)
C(10)—C(9)—S(5)	117.51(16)
S(7)—C(9)—S(5)	116.42(13)
C(9)—C(10)—S(8)	129.58(16)
C(9)—C(10)—S(6)	116.69(16)
S(8)—C(10)—S(6)	113.72(12)
C(12)—C(11)—S(7)	113.44(18)
C(11)—C(12)—S(8)	115.28(17)



Параметр	Значення	Параметр	Значення
Зв'язок	d/Å	Зв'язок	d/Å
Fe(1)-C(1)	2.059(6)	C(2')-B(6')	1.71(1)
Fe(1)-C(1')	2.096(7)	C(5)-C(6)	1.352(9)
Fe(1)-C(2)	2.068(7)	C(7)-C(8)	1.386(8)
Fe(1)-C(2')	2.083(7)	C(9)-C(10)	1.34(1)
Fe(1)-B(7')	2.116(7)	C(11)-C(12)	1.46(1)
Fe(1)-B(4')	2.122(7)	C(15)-C(16)	1.368(9)
Fe(1)-B(4)	2.134(7)	C(17)-C(18)	1.356(9)
Fe(1)-B(8')	2.139(7)	C(19)-C(20)	1.362(9)
Fe(1)-B(7)	2.153(8)	C(21)-C(22)	1.54(1)
Fe(1)-B(8)	2.161(8)	B(4)-B(8)	1.76(1)
Cl(1)-B(8)	1.839(8)	B(4)-B(5)	1.76(1)
Cl(2)-B(8')	1.829(8)	B(4)-B(9)	1.77(1)
S(1)-C(5)	1.739(7)	B(5)-B(6)	1.74(1)
S(1)-C(3)	1.814(7)	B(5)-B(10)	1.74(1)
S(2)-C(4)	1.663(8)	B(5)-B(9)	1.76(1)
S(2)-C(6)	1.731(7)	B(6)-B(10)	1.73(1)
S(3)-C(7)	1.736(7)	B(6)-B(11)	1.78(1)

S(3)-C(5)	1.770(6)	B(7)-B(8)	1.79(1)
S(4)-C(7)	1.734(7)	B(7)-B(12)	1.78(1)
S(4)-C(6)	1.742(7)	B(7)-B(11)	1.79(1)
S(5)-C(8)	1.750(7)	B(8)-B(9)	1.77(1)
S(5)-C(9)	1.752(7)	B(8)-B(12)	1.80(1)
S(6)-C(8)	1.713(7)	B(9)-B(10)	1.74(1)
S(6)-C(10)	1.721(7)	B(9)-B(12)	1.74(1)
S(7)-C(9)	1.758(7)	B(10)-B(12)	1.75(1)
S(7)-C(11)	1.93(12)	B(10)-B(11)	1.78(1)
S(8)-C(10)	1.752(8)	B(11)-B(12)	1.77(1)
S(8)-C(12)	1.785(7)	B(4')-B(5')	1.79(1)
S(9)-C(15)	1.728(6)	B(4')-B(9')	1.80(1)
S(9)-C(13)	1.771(9)	B(4')-B(8')	1.81(1)
S(10)-C(14)	1.684(7)	B(5')-B(9')	1.76(1)
S(10)-C(16)	1.725(7)	B(5')-B(10')	1.79(1)
S(11)-C(15)	1.744(7)	B(5')-B(6')	1.80(1)
S(11)-C(17)	1.760(6)	B(6')-B(11')	1.76(1)
S(12)-C(17)	1.732(7)	B(6')-B(10')	1.78(1)
S(12)-C(16)	1.731(7)	B(7')-B(11')	1.78(1)
S(13)-C(18)	1.748(7)	B(7')-B(8')	1.78(1)
S(13)-C(19)	1.748(6)	B(7')-B(12')	1.79(1)
S(14)-C(18)	1.728(7)	B(8')-B(12')	1.79(1)
S(14)-C(20)	1.737(7)	B(8')-B(9')	1.80(1)
S(15)-C(19)	1.740(7)	B(9')-B(12')	1.79(1)
S(15)-C(21)	1.811(6)	B(9')-B(10')	1.80(1)
S(16)-C(20)	1.735(6)	B(10')-B(11')	1.77(1)
S(16)-C(22)	1.825(8)	B(10')-B(12')	1.81(1)
O(1)-C(4)	1.28(1)	B(11')-B(12')	1.76(1)
O(1)-C(3)	1.36(1)	Кут	ω/град
O(2)-C(14)	1.26(1)	C(5)-S(1)-C(3)	100.6(4)
O(2)-C(13)	1.37(1)	C(4)-S(2)-C(6)	109.7(4)
C(1)-C(2)	1.593(9)	C(7)-S(3)-C(5)	95.2(3)
C(1)-B(5)	1.69(1)	C(7)-S(4)-C(6)	95.5(3)
C(1)-B(4)	1.69(1)	C(8)-S(5)-C(9)	93.9(3)
C(1)-B(6)	1.71(1)	C(8)-S(6)-C(10)	95.4(3)
C(2)-B(11)	1.69(1)	C(9)-S(7)-C(11)	102.4(3)
C(2)-B(6)	1.71(1)	C(10)-S(8)-C(12)	102.9(3)
C(2)-B(7)	1.71(1)	C(15)-S(9)-C(13)	104.2(4)
C(1')-C(2')	1.640(9)	C(14)-S(10)-C(16)	106.8(4)
C(1')-B(5')	1.68(1)	C(15)-S(11)-C(17)	96.0(3)
C(1')-B(4')	1.69(1)	C(17)-S(12)-C(16)	96.2(3)
C(1')-B(6')	1.71(1)	C(18)-S(13)-C(19)	94.7(3)

C(2')-B(7')	1.70(1)	C(18)-S(14)-C(20)	95.3(3)
C(2')-B(11')	1.70(1)	C(19)-S(15)-C(21)	103.6(3)
Кут	w/град	C(20)-S(16)-C(22)	97.1(4)
C(4)-O(1)-C(3)	112.0(7)	C(11)-C(12)-S(8)	115.3(6)
C(14)-O(2)-C(13)	112.5(9)	O(2)-C(13)-S(9)	117.5(7)
O(1)-C(3)-S(1)	115.5(5)	O(2)-C(14)-S(10)	112.9(7)
O(1)-C(4)-S(2)	119.2(7)	C(16)-C(15)-S(9)	130.2(5)
C(6)-C(5)-S(1)	127.6(5)	C(16)-C(15)-S(11)	115.8(5)
C(6)-C(5)-S(3)	116.1(5)	S(9)-C(15)-S(11)	113.9(3)
S(1)-C(5)-S(3)	116.3(4)	C(15)-C(16)-S(10)	129.7(6)
C(5)-C(6)-S(2)	126.8(5)	C(15)-C(16)-S(12)	117.7(5)
C(5)-C(6)-S(4)	117.5(5)	S(10)-C(16)-S(12)	111.7(4)
S(2)-C(6)-S(4)	115.3(4)	C(18)-C(17)-S(12)	124.8(5)
C(8)-C(7)-S(4)	120.6(5)	C(18)-C(17)-S(11)	121.0(5)
C(8)-C(7)-S(3)	123.7(5)	S(12)-C(17)-S(11)	114.2(4)
S(4)-C(7)-S(3)	115.6(4)	C(17)-C(18)-S(14)	122.7(5)
C(7)-C(8)-S(6)	122.1(5)	C(17)-C(18)-S(13)	121.5(5)
C(7)-C(8)-S(5)	121.9(5)	S(14)-C(18)-S(13)	115.8(4)
S(6)-C(8)-S(5)	116.0(4)	C(20)-C(19)-S(15)	129.4(5)
C(10)-C(9)-S(5)	117.0(5)	C(20)-C(19)-S(13)	116.9(5)
C(10)-C(9)-S(7)	127.9(6)	S(15)-C(19)-S(13)	113.6(4)
S(5)-C(9)-S(7)	114.9(4)	C(19)-C(20)-S(16)	125.7(5)
C(9)-C(10)-S(6)	117.7(6)	C(19)-C(20)-S(14)	117.1(4)
C(9)-C(10)-S(8)	128.1(5)	S(16)-C(20)-S(14)	117.2(4)
S(6)-C(10)-S(8)	114.2(4)	C(22)-C(21)-S(15)	116.7(5)
C(12)-C(11)-S(7)	113.0(6)		

(BPDT-TTF)₂[8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]

Параметр	Значення	Параметр	Значення
Зв'язок	d/Å	Зв'язок	d/Å
Fe(1)-C(1)	2.079(2)	B(6)-B(11)	1.775(3)
Fe(1)-C(2)	2.085(2)	B(7)-B(11)	1.787(3)
Fe(1)-B(4)	2.127(2)	B(7)-B(8)	1.788(3)
Fe(1)-B(7)	2.139(2)	B(7)-B(12)	1.795(3)
Fe(1)-B(8)	2.149(2)	B(8)-B(9)	1.789(3)
Cl(1)-B(8)	1.842(2)	B(8)-B(12)	1.799(3)
S(1)-C(6)	1.745(2)	B(9)-B(12)	1.774(3)
S(1)-C(3)	1.815(2)	B(9)-B(10)	1.780(3)
S(2)-C(7)	1.745(2)	B(10)-B(12)	1.783(3)
S(2)-C(5)	1.820(2)	B(10)-B(11)	1.782(3)
S(3)-C(8)	1.741(2)	B(11)-B(12)	1.768(3)

S(3)-C(6)	1.746(2)	Кут	w/град
S(4)-C(8)	1.739(2)	C(6)-S(1)-C(3)	105.18(9)
S(4)-C(7)	1.752(2)	C(7)-S(2)-C(5)	105.67(9)
S(5)-C(9)	1.737(2)	C(8)-S(3)-C(6)	95.22(9)
S(5)-C(10)	1.754(2)	C(8)-S(4)-C(7)	95.43(9)
S(6)-C(9)	1.740(2)	C(9)-S(5)-C(10)	95.33(9)
S(6)-C(11)	1.751(2)	C(9)-S(6)-C(11)	95.31(9)
S(7)-C(10)	1.753(2)	C(10)-S(7)-C(12)	102.5(1)
S(7)-C(12)	1.821(2)	C(11)-S(8)-C(14)	103.6(1)
S(8)-C(11)	1.748(2)	C(4)-C(3)-S(1)	116.3(1)
S(8)-C(14)	1.812(2)	C(3)-C(4)-C(5)	114.5(2)
C(1)-C(2)	1.613(3)	C(4)-C(5)-S(2)	116.7(1)
C(1)-B(4)	1.702(3)	C(7)-C(6)-S(1)	128.6(1)
C(1)-B(5)	1.701(3)	C(7)-C(6)-S(3)	117.1(1)
C(1)-B(6)	1.719(3)	S(1)-C(6)-S(3)	113.9(1)
C(2)-B(11)	1.696(3)	C(6)-C(7)-S(2)	128.4(1)
C(2)-B(7)	1.703(3)	C(6)-C(7)-S(4)	116.2(1)
C(2)-B(6)	1.717(3)	S(2)-C(7)-S(4)	114.9(1)
C(3)-C(4)	1.516(3)	C(9)-C(8)-S(3)	123.5(1)
C(4)-C(5)	1.519(3)	C(9)-C(8)-S(4)	121.7(1)
C(6)-C(7)	1.357(2)	S(3)-C(8)-S(4)	114.6(1)
C(8)-C(9)	1.378(2)	C(8)-C(9)-S(5)	122.8(1)
C(10)-C(11)	1.350(3)	C(8)-C(9)-S(6)	121.6(1)
C(12)-C(13)	1.517(3)	S(5)-C(9)-S(6)	115.4(1)
C(13)-C(14)	1.521(3)	C(11)-C(10)-S(7)	126.2(1)
B(4)-B(8)	1.788(3)	C(11)-C(10)-S(5)	116.9(1)
B(4)-B(5)	1.794(3)	S(7)-C(10)-S(5)	116.8(1)
B(4)-B(9)	1.794(3)	C(10)-C(11)-S(8)	127.6(1)
B(5)-B(6)	1.768(3)	C(10)-C(11)-S(6)	117.0(1)
B(5)-B(9)	1.774(3)	S(8)-C(11)-S(6)	115.1(1)
B(5)-B(10)	1.773(3)	C(13)-C(12)-S(7)	116.6(1)
B(6)-B(10)	1.764(3)	C(12)-C(13)-C(14)	115.5(2)
		C(13)-C(14)-S(8)	116.1(1)

(DB-TTF)[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]

Параметр	Значення	Параметр	Значення
Зв'язок	d/Å	Зв'язок	d/Å
Fe(1)-C(1)	2.080(2)	B(10')-B(12')	1.786(3)
Fe(1)-C(1')	2.091(2)	B(11')-B(12')	1.773(3)
Fe(1)-C(2)	2.102(15)	S(1)-C(3)	1.721(2)
Fe(1)-C(2')	2.109(2)	S(1)-C(4)	1.746(2)

Fe(1)-B(4)	2.117(2)	S(2)-C(3)	1.720(2)
Fe(1)-B(4')	2.121(2)	S(2)-C(9)	1.738(2)
Fe(1)-B(7')	2.126(2)	C(3)-C(3)#1	1.404(3)
Fe(1)-B(8')	2.138(2)	C(4)-C(5)	1.397(2)
Fe(1)-B(7)	2.138(2)	C(4)-C(9)	1.402(2)
Fe(1)-B(8)	2.151(2)	C(5)-C(6)	1.388(3)
C(1)-C(2)	1.615(2)	C(6)-C(7)	1.395(3)
C(1)-B(4)	1.702(2)	C(7)-C(8)	1.386(3)
C(1)-B(5)	1.714(3)	C(8)-C(9)	1.400(2)
C(1)-B(6)	1.715(2)	S(3)-C(10)	1.719(2)
C(2)-B(7)	1.686(2)	S(3)-C(11)	1.739(2)
C(2)-B(11)	1.700(2)	S(4)-C(10)	1.730(2)
C(2)-B(6)	1.722(2)	S(4)-C(16)	1.745(2)
C(1')-C(2')	1.612(2)	C(10)-C(10)#2	1.400(4)
C(1')-B(5')	1.713(3)	C(11)-C(12)	1.401(3)
C(1')-B(4')	1.719(2)	C(11)-C(16)	1.405(2)
C(1')-B(6')	1.725(2)	C(12)-C(13)	1.381(3)
C(2')-B(7')	1.678(2)	C(13)-C(14)	1.402(3)
C(2')-B(11')	1.697(2)	C(14)-C(15)	1.379(3)
C(2')-B(6')	1.729(3)	C(15)-C(16)	1.402(3)
B(4)-B(9)	1.780(3)	Кут	w/град
B(4)-B(5)	1.794(3)	C(3)-S(1)-C(4)	95.45(8)
B(4)-B(8)	1.804(3)	C(3)-S(2)-C(9)	95.73(8)
B(5)-B(6)	1.771(3)	C(3)#1-C(3)-S(2)	121.48(17)
B(5)-B(10)	1.779(3)	C(3)#1-C(3)-S(1)	121.75(16)
B(5)-B(9)	1.779(3)	S(2)-C(3)-S(1)	116.74(10)
B(6)-B(10)	1.767(3)	C(5)-C(4)-C(9)	120.78(16)
B(6)-B(11)	1.770(3)	C(5)-C(4)-S(1)	123.23(13)
B(7)-B(12)	1.787(3)	C(9)-C(4)-S(1)	115.99(13)
B(7)-B(11)	1.793(3)	C(6)-C(5)-C(4)	118.12(16)
B(7)-B(8)	1.799(3)	C(5)-C(6)-C(7)	121.11(17)
B(8)-B(12)	1.793(3)	C(8)-C(7)-C(6)	121.23(16)
B(8)-B(9)	1.807(3)	C(7)-C(8)-C(9)	118.06(16)
B(9)-B(12)	1.778(3)	C(8)-C(9)-C(4)	120.68(16)
B(9)-B(10)	1.795(3)	C(8)-C(9)-S(2)	123.31(13)
B(10)-B(11)	1.779(3)	C(4)-C(9)-S(2)	116.01(13)
B(10)-B(12)	1.790(3)	C(10)-S(3)-C(11)	95.50(9)
B(11)-B(12)	1.779(3)	C(10)-S(4)-C(16)	95.18(9)
B(4')-B(9')	1.786(3)	C(10)#2-C(10)-S(3)	121.56(17)
B(4')-B(5')	1.789(3)	C(10)#2-C(10)-S(4)	121.39(18)
B(4')-B(8')	1.805(3)	S(3)-C(10)-S(4)	117.00(11)
B(5')-B(6')	1.767(3)	C(12)-C(11)-C(16)	120.64(17)

B(5')-B(9')	1.774(3)	C(12)-C(11)-S(3)	123.05(13)
B(5')-B(10')	1.782(3)	C(16)-C(11)-S(3)	116.30(15)
B(6')-B(10')	1.769(3)	C(13)-C(12)-C(11)	118.25(17)
B(6')-B(11')	1.774(3)	C(12)-C(13)-C(14)	121.2(2)
B(7')-B(12')	1.771(3)	C(15)-C(14)-C(13)	121.09(18)
B(7')-B(8')	1.775(2)	C(14)-C(15)-C(16)	118.43(17)
B(7')-B(11')	1.775(3)	C(15)-C(16)-C(11)	120.43(18)
B(8')-B(12')	1.793(3)	C(15)-C(16)-S(4)	123.55(14)
B(8')-B(9')	1.804(3)	C(11)-C(16)-S(4)	116.03(14)
B(9')-B(12')	1.783(3)		
B(9')-B(10')	1.793(3)		
B(10')-B(11')	1.781(3)		

(TMTTF)[3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]

Параметр	Значення	Параметр	Значення
Зв'язок	d/Å	Кут	w/град
Fe(1)-C(1)	2.0790(9)	C(2)#1-Fe(1)-B(8)#2	97.05(3)
Fe(1)-C(1)#1	2.0790(9)	C(2)#2-Fe(1)-B(8)#2	48.42(3)
Fe(1)-C(2)#1	2.1000(8)	C(2)#3-Fe(1)-B(8)#2	131.58(3)
Fe(1)-C(2)#2	2.1000(8)	C(2)-Fe(1)-B(8)#2	82.95(3)
Fe(1)-C(2)#3	2.1000(8)	B(8)-Fe(1)-B(8)#2	49.24(5)
Fe(1)-C(2)	2.1001(8)	C(1)-Fe(1)-B(8)#1	98.54(3)
Fe(1)-B(8)	2.1494(8)	C(1)#1-Fe(1)-B(8)#1	81.46(3)
Fe(1)-B(8)#2	2.1494(8)	C(2)#1-Fe(1)-B(8)#1	48.42(3)
Fe(1)-B(8)#1	2.1494(8)	C(2)#2-Fe(1)-B(8)#1	97.05(3)
Fe(1)-B(8)#3	2.1494(8)	C(2)#3-Fe(1)-B(8)#1	82.95(3)
S(1)-C(3)	1.7140(6)	C(2)-Fe(1)-B(8)#1	131.58(3)
S(1)-C(4)	1.7363(8)	B(8)-Fe(1)-B(8)#1	180.0
C(1)-C(2)	1.6505(9)	B(8)#2-Fe(1)-B(8)#1	130.76(5)
C(1)-C(2)#2	1.6506(9)	C(1)-Fe(1)-B(8)#3	98.54(3)
C(1)-B(5)	1.7140(12)	C(1)#1-Fe(1)-B(8)#3	81.46(3)
C(1)-B(5)#2	1.7140(12)	C(2)#1-Fe(1)-B(8)#3	82.95(3)
C(2)-B(8)	1.7434(11)	C(2)#2-Fe(1)-B(8)#3	131.58(3)
C(2)-B(9)	1.7453(12)	C(2)#3-Fe(1)-B(8)#3	48.42(3)
C(2)-B(5)	1.7494(12)	C(2)-Fe(1)-B(8)#3	97.05(3)
B(9)-B(12)	1.7728(12)	B(8)-Fe(1)-B(8)#3	130.76(5)
B(9)-B(5)	1.7734(12)	B(8)#2-Fe(1)-B(8)#3	180.00(5)
B(9)-B(10)	1.7835(12)	B(8)#1-Fe(1)-B(8)#3	49.24(5)
B(9)-B(8)	1.7941(12)	C(3)-S(1)-C(4)	96.66(4)
B(10)-B(5)#2	1.7704(14)	C(2)-C(1)-C(2)#2	111.34(8)
B(10)-B(5)	1.7704(14)	C(2)-C(1)-B(5)	62.62(5)

B(10)-B(12)	1.7867(17)	C(2)#2-C(1)-B(5)	113.34(7)
B(5)-B(5)#2	1.7765(19)	C(2)-C(1)-B(5)#2	113.33(7)
B(8)-B(12)	1.7906(13)	C(2)#2-C(1)-B(5)#2	62.63(5)
B(8)-B(8)#2	1.7910(17)	B(5)-C(1)-B(5)#2	62.43(7)
C(3)-C(3)#4	1.397(2)	C(2)-C(1)-Fe(1)	67.41(4)
C(4)-C(4)#5	1.3514(17)	C(2)#2-C(1)-Fe(1)	67.41(4)
C(4)-C(5)	1.4992(12)	B(5)-C(1)-Fe(1)	125.90(5)
Кур	w/град	B(5)#2-C(1)-Fe(1)	125.90(5)
C(1)-Fe(1)- C(1)#1	180.0	C(1)-C(2)-B(8)	108.77(6)
C(1)-Fe(1)-C(2)#1	133.48(2)	C(1)-C(2)-B(9)	108.04(6)
C(1)#1-Fe(1)- C(2)#1	46.52(2)	B(8)-C(2)-B(9)	61.90(5)
C(1)-Fe(1)-C(2)#2	46.52(2)	C(1)-C(2)-B(5)	60.46(5)
C(1)#1-Fe(1)- C(2)#2	133.48(2)	B(8)-C(2)-B(5)	112.01(6)
C(2)#1-Fe(1)- C(2)#2	99.06(4)	B(9)-C(2)-B(5)	60.99(5)
C(1)-Fe(1)-C(2)#3	133.48(2)	C(1)-C(2)-Fe(1)	66.07(4)
C(1)#1-Fe(1)- C(2)#3	46.52(2)	B(8)-C(2)-Fe(1)	67.27(4)
C(2)#1-Fe(1)- C(2)#3	80.94(4)	B(9)-C(2)-Fe(1)	123.12(5)
C(2)#2-Fe(1)- C(2)#3	180.00(4)	B(5)-C(2)-Fe(1)	122.68(5)
C(1)-Fe(1)-C(2)	46.52(2)	C(2)-B(9)-B(12)	105.74(6)
C(1)#1-Fe(1)-C(2)	133.48(2)	C(2)-B(9)-B(5)	59.62(5)
C(2)#1-Fe(1)- C(2)	180.0	B(12)-B(9)-B(5)	107.91(6)
C(2)#2-Fe(1)-C(2)	80.94(4)	C(2)-B(9)-B(10)	106.17(6)
C(2)#3-Fe(1)-C(2)	99.06(4)	B(12)-B(9)-B(10)	60.32(6)
C(1)-Fe(1)-B(8)	81.46(3)	B(5)-B(9)-B(10)	59.70(6)
C(1)#1-Fe(1)-B(8)	98.54(3)	C(2)-B(9)-B(8)	59.00(5)
C(2)#1-Fe(1)-B(8)	131.57(3)	B(12)-B(9)-B(8)	60.26(5)
C(2)#2-Fe(1)-B(8)	82.95(3)	B(5)-B(9)-B(8)	108.52(6)
C(2)#3-Fe(1)-B(8)	97.05(3)	B(10)-B(9)-B(8)	108.84(6)
C(2)-Fe(1)-B(8)	48.43(3)	B(5)#2-B(10)-B(5)	60.23(7)
C(1)-Fe(1)-B(8)#2	81.46(3)	B(5)#2-B(10)- B(9)#2	59.87(5)
C(1)#1-Fe(1)- B(8)#2	98.54(3)	B(5)-B(10)-B(9)#2	107.81(7)
B(5)#2-B(10)-B(9)	107.81(7)	B(8)#2-B(8)-B(9)	107.53(4)
B(5)-B(10)-B(9)	59.87(5)	C(2)-B(8)-Fe(1)	64.31(4)

B(9)#2-B(10)-B(9)	107.25(8)	B(12)-B(8)-Fe(1)	118.33(5)
B(5)#2-B(10)-B(12)	107.43(7)	B(8)#2-B(8)-Fe(1)	65.38(2)
B(5)-B(10)-B(12)	107.43(7)	B(9)-B(8)-Fe(1)	118.02(5)
B(9)#2-B(10)-B(12)	59.54(5)	B(9)#2-B(12)-B(9)	108.19(8)
B(9)-B(10)-B(12)	59.54(5)	B(9)#2-B(12)-B(10)	60.14(5)
C(1)-B(5)-C(2)	56.91(4)	B(9)-B(12)-B(10)	60.14(5)
C(1)-B(5)-B(10)	104.59(6)	B(9)#2-B(12)-B(8)#2	60.46(5)
C(2)-B(5)-B(10)	106.57(6)	B(9)-B(12)-B(8)#2	108.49(7)
C(1)-B(5)-B(9)	104.02(6)	B(10)-B(12)-B(8)#2	108.85(7)
C(2)-B(5)-B(9)	59.39(5)	B(9)#2-B(12)-B(8)	108.49(7)
B(10)-B(5)-B(9)	60.43(5)	B(9)-B(12)-B(8)	60.46(5)
C(1)-B(5)-B(5)#2	58.79(4)	B(10)-B(12)-B(8)	108.85(7)
C(2)-B(5)-B(5)#2	105.75(4)	B(8)#2-B(12)-B(8)	60.01(7)
B(10)-B(5)-B(5)#2	59.89(4)	C(3)#4-C(3)-S(1)	122.81(3)
B(9)-B(5)-B(5)#2	107.99(4)	C(3)#4-C(3)-S(1)#5	122.81(3)
C(2)-B(8)-B(12)	105.06(6)	S(1)-C(3)-S(1)#5	114.37(7)
C(2)-B(8)-B(8)#2	105.56(4)	C(4)#5-C(4)-C(5)	127.31(6)
B(12)-B(8)-B(8)#2	59.99(3)	C(4)#5-C(4)-S(1)	116.14(3)
C(2)-B(8)-B(9)	59.11(5)		
B(12)-B(8)-B(9)	59.28(5)		

(DB-TTF)₂[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]

Параметр	Значення	Параметр	Значення
Зв'язок	d/Å	Зв'язок	d/Å
Cr(1)-C(2)	2.180(1)	B(6)-B(10)	1.768(3)
Cr(1)-C(1)	2.184(1)	B(6)-B(11)	1.771(2)
Cr(1)-B(7)	2.237(2)	B(7)-B(11)	1.776(2)
Cr(1)-B(4)	2.245(2)	B(7)-B(8)	1.780(2)
Cr(1)-B(8)	2.281(2)	B(7)-B(12)	1.784(2)
S(1)-C(3)	1.736(1)	B(8)-B(12)	1.784(2)
S(1)-C(4)	1.745(2)	B(8)-B(9)	1.789(2)
S(2)-C(3)	1.732(1)	B(9)-B(12)	1.781(2)
S(2)-C(9)	1.746(2)	B(9)-B(10)	1.795(2)
S(3)-C(10)	1.741(1)	B(10)-B(11)	1.780(3)
S(3)-C(11)	1.754(2)	B(10)-B(12)	1.795(2)
S(4)-C(10)	1.742(1)	B(11)-B(12)	1.779(2)
S(4)-C(16)	1.750(1)	Кут	ω/град

C(1)-C(2)	1.598(2)	C(3)#1-C(3)-S(2)	121.91(15)
C(1)-B(4)	1.683(2)	C(3)#1-C(3)-S(1)	121.64(15)
C(1)-B(5)	1.704(2)	S(2)-C(3)-S(1)	116.44(8)
C(1)-B(6)	1.723(2)	C(5)-C(4)-C(9)	120.50(15)
C(2)-B(7)	1.682(2)	C(5)-C(4)-S(1)	122.87(12)
C(2)-B(11)	1.708(2)	C(9)-C(4)-S(1)	116.63(12)
C(2)-B(6)	1.716(2)	C(6)-C(5)-C(4)	118.75(15)
C(3)-C(3)#1	1.377(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.71(16)
C(4)-C(5)	1.394(2)	C(8)-C(7)-C(6)	120.97(16)
C(4)-C(9)	1.401(2)	C(7)-C(8)-C(9)	118.68(15)
C(5)-C(6)	1.385(2)	C(8)-C(9)-C(4)	120.39(15)
C(6)-C(7)	1.397(2)	C(8)-C(9)-S(2)	123.62(12)
C(7)-C(8)	1.382(2)	C(4)-C(9)-S(2)	115.95(12)
C(8)-C(9)	1.397(2)	C(10)#2-C(10)-S(3)	122.16(16)
C(10)-C(10)#2	1.365(3)	C(10)#2-C(10)-S(4)	121.78(15)
C(11)-C(12)	1.394(2)	S(3)-C(10)-S(4)	116.06(8)
C(11)-C(16)	1.398(2)	C(12)-C(11)-C(16)	120.44(14)
C(12)-C(13)	1.385(2)	C(12)-C(11)-S(3)	123.11(12)
C(13)-C(14)	1.393(2)	C(16)-C(11)-S(3)	116.42(11)
C(14)-C(15)	1.390(2)	C(13)-C(12)-C(11)	118.48(14)
C(15)-C(16)	1.391(2)	C(12)-C(13)-C(14)	121.34(15)
B(4)-B(9)	1.777(3)	C(15)-C(14)-C(13)	120.23(15)
B(4)-B(5)	1.778(2)	C(14)-C(15)-C(16)	118.83(15)
B(4)-B(8)	1.783(2)	C(15)-C(16)-C(11)	120.67(14)
B(5)-B(6)	1.775(2)	C(15)-C(16)-S(4)	123.01(12)
B(5)-B(9)	1.777(2)		
B(5)-B(10)	1.778(3)		

(TMTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]

Параметр	Значення	Параметр	Значення
Зв'язок	d/Å	Зв'язок	d/Å
Cr(1)-C(1')	2.1731(15)	B(7)-B(12)	1.770(2)
Cr(1)-C(2)	2.1755(15)	B(7)-B(11)	1.771(3)
Cr(1)-C(1)	2.1785(15)	B(7)-B(8)	1.782(3)
Cr(1)-C(2')	2.1801(16)	B(8)-B(12)	1.787(2)
Cr(1)-B(4')	2.2319(17)	B(8)-B(9)	1.789(2)
Cr(1)-B(4)	2.2381(16)	B(9)-B(12)	1.779(3)
Cr(1)-B(7)	2.2433(17)	B(9)-B(10)	1.783(3)
Cr(1)-B(7')	2.2434(16)	B(10)-B(11)	1.777(3)
Cr(1)-B(8')	2.2765(16)	B(10)-B(12)	1.789(3)
Cr(1)-B(8)	2.2794(16)	B(11)-B(12)	1.775(3)

S(1)-C(5)	1.7180(15)	C(1')-C(2')	1.595(2)
S(1)-C(3)	1.7424(16)	C(1')-B(4')	1.678(2)
S(2)-C(5)	1.7168(16)	C(1')-B(5')	1.703(2)
S(2)-C(4)	1.7419(16)	C(1')-B(6')	1.715(3)
S(3)-C(6)	1.7151(16)	C(2')-B(7')	1.682(2)
S(3)-C(7)	1.7327(15)	C(2')-B(11')	1.696(2)
S(4)-C(6)	1.7095(15)	C(2')-B(6')	1.717(2)
S(4)-C(8)	1.7306(16)	B(4')-B(9')	1.767(2)
C(3)-C(4)	1.350(2)	B(4')-B(5')	1.773(3)
C(3)-C(9)	1.499(2)	B(4')-B(8')	1.776(3)
C(4)-C(10)	1.496(2)	B(5')-B(9')	1.775(3)
C(5)-C(6)	1.394(2)	B(5')-B(10')	1.776(3)
C(7)-C(8)	1.357(2)	B(5')-B(6')	1.776(3)
C(7)-C(11)	1.498(2)	B(6')-B(10')	1.757(3)
C(8)-C(12)	1.499(2)	B(6')-B(11')	1.778(3)
C(1)-C(2)	1.603(2)	B(7')-B(12')	1.771(2)
C(1)-B(4)	1.680(2)	B(7')-B(11')	1.776(3)
C(1)-B(5)	1.708(2)	B(7')-B(8')	1.780(2)
C(1)-B(6)	1.718(2)	B(8')-B(12')	1.785(2)
C(2)-B(7)	1.683(2)	B(8')-B(9')	1.785(3)
C(2)-B(11)	1.702(2)	B(9')-B(12')	1.780(3)
C(2)-B(6)	1.714(2)	B(9')-B(10')	1.790(3)
B(4)-B(9)	1.778(2)	B(10')-B(11')	1.774(3)
B(4)-B(5)	1.778(2)	B(10')-B(12')	1.786(3)
B(4)-B(8)	1.782(2)	B(11')-B(12')	1.767(3)
B(5)-B(9)	1.766(2)	Кут	w/град
B(5)-B(10)	1.767(2)	B(4')-Cr(1)-B(8')	46.40(7)
B(5)-B(6)	1.772(3)	B(4)-Cr(1)-B(8')	136.87(6)
B(6)-B(10)	1.759(3)	B(7)-Cr(1)-B(8')	129.83(6)
B(6)-B(11)	1.773(3)	B(7')-Cr(1)-B(8')	46.38(6)
Кут	w/град	C(1')-Cr(1)-B(8)	102.74(6)
C(1')-Cr(1)-C(2)	138.93(6)	C(2)-Cr(1)-B(8)	76.28(6)
C(1')-Cr(1)-C(1)	177.58(6)	C(1)-Cr(1)-B(8)	76.36(6)
C(2)-Cr(1)-C(1)	43.21(6)	C(2')-Cr(1)-B(8)	105.97(6)
C(1')-Cr(1)-C(2')	42.98(6)	B(4')-Cr(1)-B(8)	130.33(6)
C(2)-Cr(1)-C(2')	176.98(6)	B(4)-Cr(1)-B(8)	46.44(6)
C(1)-Cr(1)-C(2')	134.95(6)	B(7)-Cr(1)-B(8)	46.40(6)
C(1')-Cr(1)-B(4')	44.74(6)	B(7')-Cr(1)-B(8)	137.43(6)
C(2)-Cr(1)-B(4')	104.50(6)	B(8')-Cr(1)-B(8)	175.93(6)
C(1)-Cr(1)-B(4')	137.47(6)	C(5)-S(1)-C(3)	96.01(7)
C(2')-Cr(1)-B(4')	75.67(6)	C(5)-S(2)-C(4)	96.33(7)
C(1')-Cr(1)-B(4)	133.15(6)	C(6)-S(3)-C(7)	96.36(7)

C(2)-Cr(1)-B(4)	75.87(6)	C(6)-S(4)-C(8)	96.35(7)
C(1)-Cr(1)-B(4)	44.70(6)	C(4)-C(3)-C(9)	127.00(15)
C(2')-Cr(1)-B(4)	104.14(6)	C(4)-C(3)-S(1)	116.60(12)
B(4')-Cr(1)-B(4)	176.70(6)	C(9)-C(3)-S(1)	116.40(12)
C(1')-Cr(1)-B(7)	105.06(6)	C(3)-C(4)-C(10)	127.31(15)
C(2)-Cr(1)-B(7)	44.74(6)	C(3)-C(4)-S(2)	116.04(12)
C(1)-Cr(1)-B(7)	76.00(6)	C(10)-C(4)-S(2)	116.65(12)
C(2')-Cr(1)-B(7)	138.28(6)	C(6)-C(5)-S(2)	122.80(12)
B(4')-Cr(1)-B(7)	99.09(6)	C(6)-C(5)-S(1)	122.23(12)
B(4)-Cr(1)-B(7)	78.82(6)	S(2)-C(5)-S(1)	114.86(9)
C(1')-Cr(1)-B(7')	75.86(6)	C(5)-C(6)-S(4)	122.85(12)
C(2)-Cr(1)-B(7')	132.32(6)	C(5)-C(6)-S(3)	122.36(12)
C(1)-Cr(1)-B(7')	103.23(6)	S(4)-C(6)-S(3)	114.79(9)
C(2')-Cr(1)-B(7')	44.67(6)	C(8)-C(7)-C(11)	126.42(14)
B(4')-Cr(1)-B(7')	78.77(6)	C(8)-C(7)-S(3)	115.97(12)
B(4)-Cr(1)-B(7')	103.46(6)	C(11)-C(7)-S(3)	117.44(11)
B(7)-Cr(1)-B(7')	176.00(6)	B(8)-B(4)-Cr(1)	68.00(7)
C(2)-C(1)-Cr(1)	68.29(7)	C(2)-B(6)-B(5)	103.40(12)
B(4)-C(1)-Cr(1)	69.53(8)	C(1)-B(6)-B(5)	58.56(10)
B(5)-C(1)-Cr(1)	128.71(10)	B(10)-B(6)-B(5)	60.07(10)
B(6)-C(1)-Cr(1)	127.94(10)	C(2)-B(6)-B(11)	58.39(10)
C(1)-C(2)-B(7)	111.89(12)	C(1)-B(6)-B(11)	103.52(12)
C(1)-C(2)-B(11)	112.11(12)	B(10)-B(6)-B(11)	60.42(10)
B(7)-C(2)-B(11)	63.09(10)	B(5)-B(6)-B(11)	107.99(13)
C(1)-C(2)-B(6)	62.28(10)	C(2)-B(7)-B(12)	104.79(12)
B(7)-C(2)-B(6)	115.13(12)	C(2)-B(7)-B(11)	58.98(10)
B(11)-C(2)-B(6)	62.53(10)	B(12)-B(7)-B(11)	60.18(10)
C(1)-C(2)-Cr(1)	68.50(7)	C(2)-B(7)-B(8)	105.15(11)
B(7)-C(2)-Cr(1)	69.77(8)	B(12)-B(7)-B(8)	60.39(10)
B(11)-C(2)-Cr(1)	128.97(11)	B(11)-B(7)-B(8)	109.03(12)
B(6)-C(2)-Cr(1)	128.35(10)	C(2)-B(7)-Cr(1)	65.49(7)
C(1)-B(4)-B(9)	104.63(12)	B(12)-B(7)-Cr(1)	122.37(11)
C(1)-B(4)-B(5)	59.10(9)	B(11)-B(7)-Cr(1)	121.21(10)
B(9)-B(4)-B(5)	59.54(10)	B(8)-B(7)-Cr(1)	67.86(8)
C(1)-B(4)-B(8)	105.51(12)	B(7)-B(8)-B(4)	105.95(11)
B(9)-B(4)-B(8)	60.34(9)	C(2)-B(11)-B(12)	103.78(12)
B(5)-B(4)-B(8)	108.57(12)	B(7)-B(11)-B(12)	59.89(10)
C(1)-B(4)-Cr(1)	65.77(7)	B(6)-B(11)-B(12)	107.99(13)
B(9)-B(4)-Cr(1)	122.35(10)	C(2)-B(11)-B(10)	103.99(12)
B(5)-B(4)-Cr(1)	121.39(10)	B(7)-B(11)-B(10)	108.05(13)
B(7)-B(8)-B(12)	59.48(10)	B(6)-B(11)-B(10)	59.38(10)
B(4)-B(8)-B(12)	106.93(12)	B(12)-B(11)-B(10)	60.47(10)

B(7)-B(8)-B(9)	106.62(12)	B(7)-B(12)-B(11)	59.93(10)
B(4)-B(8)-B(9)	59.74(9)	B(7)-B(12)-B(9)	107.56(12)
B(12)-B(8)-B(9)	59.68(10)	B(11)-B(12)-B(9)	107.78(12)
B(7)-B(8)-Cr(1)	65.73(7)	B(7)-B(12)-B(8)	60.13(10)
B(4)-B(8)-Cr(1)	65.56(7)	B(11)-B(12)-B(8)	108.62(12)
B(7)-B(11)-B(6)	108.01(12)	C(2')-B(7')-B(11')	58.68(10)
B(11')-C(2')-B(6')	62.79(11)	B(12')-B(7')-B(11')	59.77(10)
C(1')-C(2')-Cr(1)	68.28(8)	C(2')-B(7')-B(8')	105.02(12)
B(7')-C(2')-Cr(1)	69.66(8)	B(12')-B(7')-B(8')	60.35(10)
B(11')-C(2')-Cr(1)	129.09(10)	B(11')-B(7')-B(8')	108.70(12)
B(6')-C(2')-Cr(1)	128.24(11)	C(2')-B(7')-Cr(1)	65.67(7)
C(1')-B(4')-B(9')	104.89(13)	B(12')-B(7')-Cr(1)	122.06(10)
C(1')-B(4')-B(5')	59.07(10)	B(11')-B(7')-Cr(1)	121.03(10)
B(9')-B(4')-B(5')	60.18(11)	B(8')-B(7')-Cr(1)	67.79(8)
C(1')-B(4')-B(8')	105.45(12)	B(4')-B(8')-B(7')	105.97(12)
B(9')-B(4')-B(8')	60.50(10)	B(4')-B(8')-B(12')	106.58(12)
B(5')-B(4')-B(8')	109.30(13)	B(7')-B(8')-B(12')	59.58(10)
C(1')-B(4')-Cr(1)	65.77(7)	B(4')-B(8')-B(9')	59.49(10)
B(9')-B(4')-Cr(1)	122.80(11)	B(7')-B(8')-B(9')	107.02(12)
B(5')-B(4')-Cr(1)	121.70(11)	B(12')-B(8')-B(9')	59.80(10)
B(8')-B(4')-Cr(1)	68.13(8)	B(4')-B(8')-Cr(1)	65.48(7)
C(1')-B(5')-B(4')	57.68(10)	B(7')-B(8')-Cr(1)	65.83(7)
C(1')-B(5')-B(9')	103.50(12)	B(12')-B(8')-Cr(1)	119.65(10)
B(4')-B(5')-B(9')	59.75(11)	B(9')-B(8')-Cr(1)	119.55(11)
C(1')-B(5')-B(10')	103.69(13)	B(4')-B(9')-B(5')	60.06(11)
B(4')-B(5')-B(10')	107.79(13)	B(4')-B(9')-B(12')	107.21(12)
B(9')-B(5')-B(10')	60.55(11)	B(5')-B(9')-B(12')	107.82(13)
C(1')-B(5')-B(6')	59.03(10)	B(4')-B(9')-B(8')	60.01(10)
B(4')-B(5')-B(6')	107.77(13)	B(5')-B(9')-B(8')	108.81(12)
B(9')-B(5')-B(6')	108.01(13)	B(12')-B(9')-B(8')	60.10(10)
B(10')-B(5')-B(6')	59.30(11)	B(4')-B(9')-B(10')	107.41(13)
C(1')-B(6')-C(2')	55.38(9)	B(5')-B(9')-B(10')	59.75(11)
C(1')-B(6')-B(10')	103.98(13)	B(12')-B(9')-B(10')	60.03(11)
C(2')-B(6')-B(10')	103.80(13)	C(2')-B(11')-B(7')	57.90(9)
C(1')-B(6')-B(5')	58.36(10)	B(12')-B(11')-B(7')	59.99(10)
C(2')-B(6')-B(5')	103.11(13)	B(10')-B(11')-B(7')	108.27(13)
B(10')-B(6')-B(5')	60.35(11)	C(2')-B(11')-B(6')	59.17(10)
C(1')-B(6')-B(11')	102.87(12)	B(12')-B(11')-B(6')	108.04(13)
B(8')-B(9')-B(10')	108.58(12)	B(10')-B(11')-B(6')	59.30(11)
B(6')-B(10')-B(11')	60.46(11)	B(7')-B(11')-B(6')	108.21(12)
B(6')-B(10')-B(5')	60.35(11)	B(11')-B(12')-B(7')	60.24(10)
B(11')-B(10')-B(5')	108.12(12)	B(11')-B(12')-B(9')	108.17(13)

B(6')-B(10')-B(12')	108.14(12)	B(7')-B(12')-B(9')	107.66(12)
B(11')-B(10')-B(12')	59.53(10)	B(11')-B(12')-B(8')	108.87(12)
B(5')-B(10')-B(12')	107.51(13)	B(7')-B(12')-B(8')	60.08(9)
B(6')-B(10')-B(9')	108.16(13)	B(9')-B(12')-B(8')	60.10(10)
B(11')-B(10')-B(9')	107.41(13)	B(11')-B(12')-B(10')	59.91(11)
B(5')-B(10')-B(9')	59.70(11)	B(7')-B(12')-B(10')	107.95(12)
B(12')-B(10')-B(9')	59.70(11)	B(9')-B(12')-B(10')	60.28(11)
C(2')-B(11')-B(12')	103.70(12)	B(8')-B(12')-B(10')	108.78(13)
C(2')-B(11')-B(10')	103.93(13)		
B(12')-B(11')-B(10')	60.56(11)		

(TMTSF)₂[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]

Параметр	Значення	Параметр	Значення
Зв'язок	d/Å	Зв'язок	d/Å
Cr(1)-C(1)#	1 2.175(7)	B(4)-B(8)	1.764(12)
Cr(1)-C(1)	2.175(7)	B(4)-B(9)	1.777(11)
Cr(1)-C(2)	2.176(7)	B(4)-B(5)	1.789(12)
Cr(1)-C(2)#	1 2.176(7)	B(5)-B(6)	1.783(12)
Cr(1)-B(4)#	1 2.226(8)	B(5)-B(10)	1.769(11)
Cr(1)-B(4)	2.226(8)	B(5)-B(9)	1.771(11)
Cr(1)-B(7)	2.244(8)	B(6)-B(10)	1.762(12)
Cr(1)-B(7)#	1 2.244(8)	B(6)-B(11)	1.784(12)
Cr(1)-B(8)	2.277(8)	B(7)-B(11)	1.781(12)
Cr(1)-B(8)#	1 2.277(8)	B(7)-B(8)	1.793(11)
Se(1)-C(7)	1.877(7)	B(7)-B(12)	1.792(11)
Se(1)-C(4)	1.900(7)	B(8)-B(12)	1.783(12)
Se(2)-C(7)	1.867(7)	B(8)-B(9)	1.798(12)
Se(2)-C(5)	1.891(7)	B(9)-B(12)	1.771(12)
Se(3)-C(8)	1.882(7)	B(9)-B(10)	1.780(12)
Se(3)-C(10)	1.899(7)	B(10)-B(11)	1.763(13)
Se(4)-C(11)	1.884(7)	B(10)-B(12)	1.779(11)
Se(4)-C(8)	1.879(7)	B(11)-B(12)	1.774(11)
C(2)-C(1)	1.619(10)	Кут	ω/град
C(2)-B(7)	1.698(10)	B(5)-C(1)-B(6)	62.5(5)
C(2)-B(11)	1.699(11)	C(2)-C(1)-Cr(1)	68.2(4)
C(2)-B(6)	1.730(11)	B(4)-C(1)-Cr(1)	69.2(4)
C(1)-B(4)	1.676(11)	B(5)-C(1)-Cr(1)	129.0(5)
C(1)-B(5)	1.718(11)	B(6)-C(1)-Cr(1)	128.1(5)
C(1)-B(6)	1.722(11)	C(5)-C(4)-C(3)	127.3(7)
C(3)-C(4)	1.513(10)	C(5)-C(4)-Se(1)	118.6(5)
C(4)-C(5)	1.344(9)	C(3)-C(4)-Se(1)	114.2(5)

C(5)-C(6)	1.490(10)	C(4)-C(5)-C(6)	127.2(7)
C(7)-C(8)	1.366(11)	C(4)-C(5)-Se(2)	118.5(5)
C(9)-C(10)	1.498(10)	C(6)-C(5)-Se(2)	114.3(5)
C(10)-C(11)	1.352(10)	C(8)-C(7)-Se(2)	122.6(6)
C(11)-C(12)	1.502(10)	C(8)-C(7)-Se(1)	122.5(6)
Кут	w/град	Se(2)-C(7)-Se(1)	114.9(4)
C(1)#1-Cr(1)-C(1)	180.0	C(7)-C(8)-Se(3)	123.1(6)
C(1)#1-Cr(1)-C(2)	136.3(3)	C(7)-C(8)-Se(4)	122.5(6)
C(1)-Cr(1)-C(2)	43.7(3)	Se(3)-C(8)-Se(4)	114.4(4)
C(1)#1-Cr(1)-C(2)#	43.7(3)	C(11)-C(10)-C(9)	127.2(7)
C(1)-Cr(1)-C(2)#1	136.3(3)	C(11)-C(10)-Se(3)	118.7(6)
B(4)-Cr(1)-B(7)	79.1(3)	C(1)-B(5)-B(10)	103.4(6)
C(1)#1-Cr(1)-B(7)#	76.8(3)	B(6)-B(5)-B(10)	59.5(5)
C(1)-Cr(1)-B(7)#1	103.2(3)	C(1)-B(5)-B(9)	103.6(6)
C(2)-Cr(1)-B(7)#1	134.9(3)	B(6)-B(5)-B(9)	108.2(6)
C(2)#1-Cr(1)-B(7)#	45.1(3)	B(10)-B(5)-B(9)	60.3(5)
B(4)#1-Cr(1)-B(7)#	79.1(3)	C(1)-B(5)-B(4)	57.0(4)
B(4)-Cr(1)-B(7)#1	100.9(3)	B(6)-B(5)-B(4)	106.9(6)
B(7)-Cr(1)-B(7)#1	180.0	B(10)-B(5)-B(4)	107.0(6)
C(1)#1-Cr(1)-B(8)	103.5(3)	B(9)-B(5)-B(4)	59.9(5)
C(1)-Cr(1)-B(8)	76.5(3)	C(1)-B(6)-C(2)	56.0(4)
C(2)-Cr(1)-B(8)	76.6(3)	C(1)-B(6)-B(10)	103.6(6)
C(2)#1-Cr(1)-B(8)	103.4(3)	C(2)-B(6)-B(10)	103.4(6)
B(4)#1-Cr(1)-B(8)	133.9(3)	C(1)-B(6)-B(5)	58.7(5)
B(4)-Cr(1)-B(8)	46.1(3)	C(2)-B(6)-B(5)	103.8(6)
B(7)-Cr(1)-B(8)	46.7(3)	B(10)-B(6)-B(5)	59.9(5)
B(7)#1-Cr(1)-B(8)	133.3(3)	C(1)-B(6)-B(11)	102.7(6)
C(1)#1-Cr(1)-B(8)#1	76.5(3)	C(2)-B(6)-B(11)	57.8(5)
C(1)-Cr(1)-B(8)#1	103.5(3)	B(10)-B(6)-B(11)	59.6(5)
C(2)-Cr(1)-B(8)#1	103.4(3)	B(5)-B(6)-B(11)	107.3(6)
C(2)#1-Cr(1)-B(8)#1	76.6(3)	C(2)-B(7)-B(11)	58.4(4)
B(4)#1-Cr(1)-B(8)#1	46.1(3)	C(2)-B(7)-B(8)	104.5(5)
B(4)-Cr(1)-B(8)#1	133.9(3)	B(11)-B(7)-B(8)	107.6(6)
B(7)-Cr(1)-B(8)#1	133.3(3)	C(2)-B(7)-B(12)	103.8(6)
B(7)#1-Cr(1)-B(8)#1	46.7(3)	B(11)-B(7)-B(12)	59.6(5)
B(8)-Cr(1)-B(8)#1	180.0	B(8)-B(7)-B(12)	59.6(5)
C(7)-Se(1)-C(4)	93.8(3)	C(2)-B(7)-Cr(1)	65.3(3)
C(7)-Se(2)-C(5)	94.3(3)	B(11)-B(7)-Cr(1)	120.1(5)
C(8)-Se(3)-C(10)	93.9(3)	B(8)-B(7)-Cr(1)	67.6(4)
C(11)-Se(4)-C(8)	94.6(3)	B(12)-B(7)-Cr(1)	121.1(5)

C(1)-C(2)-B(7)	111.7(5)	B(4)-B(8)-B(12)	106.6(6)
C(1)-C(2)-B(11)	111.2(6)	B(4)-B(8)-B(9)	59.9(5)
B(7)-C(2)-B(11)	63.2(5)	B(12)-B(8)-B(9)	59.3(5)
C(1)-C(2)-B(6)	61.8(5)	B(4)-B(8)-B(7)	106.3(5)
B(7)-C(2)-B(6)	115.7(6)	B(12)-B(8)-B(7)	60.1(5)
B(11)-C(2)-B(6)	62.7(5)	B(9)-B(8)-B(7)	107.3(6)
C(1)-C(2)-Cr(1)	68.1(4)	B(4)-B(8)-Cr(1)	65.4(4)
B(7)-C(2)-Cr(1)	69.5(4)	B(12)-B(8)-Cr(1)	119.8(5)
B(11)-C(2)-Cr(1)	128.3(5)	B(9)-B(8)-Cr(1)	119.7(5)
B(6)-C(2)-Cr(1)	127.6(5)	B(7)-B(8)-Cr(1)	65.7(3)
C(2)-C(1)-B(4)	111.0(5)	B(12)-B(9)-B(4)	106.6(6)
C(2)-C(1)-B(5)	111.8(5)	B(12)-B(9)-B(5)	108.3(6)
B(4)-C(1)-B(5)	63.6(5)	B(4)-B(9)-B(5)	60.6(5)
C(2)-C(1)-B(6)	62.3(5)	B(12)-B(9)-B(10)	60.1(5)
B(4)-C(1)-B(6)	115.2(5)	B(4)-B(9)-B(10)	107.1(6)
C(2)-B(11)-B(6)	59.5(5)	B(5)-B(9)-B(10)	59.8(5)
B(10)-B(11)-B(6)	59.6(5)	B(12)-B(9)-B(8)	59.9(5)
B(12)-B(11)-B(6)	108.3(6)	B(4)-B(9)-B(8)	59.1(5)
C(2)-B(11)-B(7)	58.4(4)	B(5)-B(9)-B(8)	108.8(6)
B(10)-B(11)-B(7)	109.0(6)	B(10)-B(9)-B(8)	108.1(6)
B(12)-B(11)-B(7)	60.5(5)	B(11)-B(10)-B(6)	60.8(5)
B(6)-B(11)-B(7)	109.1(6)	B(11)-B(10)-B(5)	108.8(6)
B(9)-B(12)-B(8)	60.8(5)	B(6)-B(10)-B(5)	60.7(5)
B(9)-B(12)-B(10)	60.2(5)	B(11)-B(10)-B(12)	60.1(5)
B(8)-B(12)-B(10)	108.8(5)	B(6)-B(10)-B(12)	109.1(6)
B(9)-B(12)-B(11)	107.9(5)	B(5)-B(10)-B(12)	108.0(6)
B(8)-B(12)-B(11)	108.3(5)	B(11)-B(10)-B(9)	108.0(6)
B(10)-B(12)-B(11)	59.5(5)	B(6)-B(10)-B(9)	108.8(6)
B(9)-B(12)-B(7)	108.5(5)	B(5)-B(10)-B(9)	59.9(5)
B(8)-B(12)-B(7)	60.2(4)	B(12)-B(10)-B(9)	59.7(5)
B(10)-B(12)-B(7)	107.8(5)	C(2)-B(11)-B(10)	104.7(6)
B(11)-B(12)-B(7)	59.9(5)	C(2)-B(11)-B(12)	104.5(6)
		B(10)-B(11)-B(12)	60.4(5)

(BEDT-TTF)[1,1'-(MeS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂

Параметр	Значення	Параметр	Значення
Зв'язок	d/Å	Зв'язок	d/Å
Co(1)-C(2)	2.082(2)	C(4)-C(5)	1.511(4)
Co(1)-C(1)	2.098(2)	C(6)-C(7)	1.360(3)
Co(1)-B(4)	2.099(2)	C(8)-C(9)	1.397(3)
Co(1)-B(7)	2.104(2)	C(10)-C(11)	1.362(3)

Co(1)-B(8)	2.119(2)	C(12)-C(13)	1.500(4)
Co(2)-C(1')	2.078(2)	C(1)-C(2)	1.631(3)
Co(2)-B(4')	2.088(2)	C(1)-B(5)	1.696(3)
Co(2)-C(2')	2.096(2)	C(1)-B(6)	1.735(3)
Co(2)-B(7')	2.105(2)	C(1)-B(4)	1.736(3)
Co(2)-B(8')	2.118(2)	C(2)-B(7)	1.706(3)
S(1)-C(3)	1.795(2)	C(2)-B(11)	1.713(3)
S(1)-C(1)	1.796(2)	C(2)-B(6)	1.713(3)
S(1')-C(2')	1.797(2)	B(4)-B(9)	1.775(3)
S(1')-C(3')	1.803(2)	B(4)-B(5)	1.789(3)
S(2)-C(6)	1.741(2)	B(4)-B(8)	1.811(3)
S(2)-C(4)	1.799(2)	B(5)-B(6)	1.771(3)
S(3)-C(7)	1.741(2)	B(5)-B(9)	1.775(4)
S(3)-C(5)	1.809(3)	B(5)-B(10)	1.787(3)
S(4)-C(8)	1.721(2)	B(6)-B(11)	1.757(3)
S(4)-C(6)	1.740(2)	B(6)-B(10)	1.763(3)
S(5)-C(8)	1.717(2)	B(7)-B(12)	1.778(3)
S(5)-C(7)	1.735(2)	B(7)-B(11)	1.783(3)
S(6)-C(9)	1.719(2)	B(7)-B(8)	1.791(3)
S(6)-C(10)	1.736(2)	B(8)-B(12)	1.788(3)
S(7)-C(9)	1.720(2)	B(8)-B(9)	1.788(3)
S(7)-C(11)	1.732(2)	B(9)-B(10)	1.775(4)
S(8)-C(10)	1.735(2)	B(9)-B(12)	1.776(4)
S(8)-C(12)	1.826(2)	B(10)-B(11)	1.778(3)
S(9)-C(11)	1.738(2)	B(10)-B(12)	1.785(4)
S(9)-C(13)	1.840(3)	B(11)-B(12)	1.766(4)
C(1')-C(2')	1.637(3)	B(6')-B(10')	1.760(3)
C(1')-B(7')	1.705(3)	B(7')-B(12')	1.773(3)
C(1')-B(11')	1.710(3)	B(7')-B(11')	1.784(3)
C(1')-B(6')	1.722(3)	B(7')-B(8')	1.786(3)
C(2')-B(5')	1.707(3)	B(8')-B(9')	1.787(3)
C(2')-B(4')	1.720(3)	B(8')-B(12')	1.792(3)
C(2')-B(6')	1.737(3)	B(9')-B(10')	1.780(4)
B(4')-B(9')	1.776(3)	B(9')-B(12')	1.781(3)
B(4')-B(5')	1.793(3)	B(10')-B(11')	1.771(3)
B(4')-B(8')	1.800(3)	B(10')-B(12')	1.778(4)
B(5')-B(9')	1.771(4)	B(11')-B(12')	1.755(3)
B(5')-B(10')	1.772(3)	Кут	w/град
B(5')-B(6')	1.773(3)	C(6)-C(7)-S(3)	129.1(2)
Кут	w/град	S(5)-C(7)-S(3)	114.3(1)
C(3)-S(1)-C(1)	105.6(1)	C(9)-C(8)-S(5)	121.2(1)
C(2')-S(1')-C(3')	105.8(1)	C(9)-C(8)-S(4)	122.6 (1)

C(6)-S(2)-C(4)	100.3(1)	S(5)-C(8)-S(4)	116.0(1)
C(7)-S(3)-C(5)	101.2(1)	C(8)-C(9)-S(6)	122.4(1)
C(8)-S(4)-C(6)	95.1(1)	C(8)-C(9)-S(7)	121.3(1)
C(8)-S(5)-C(7)	95.58(9)	S(6)-C(9)-S(7)	116.1(1)
C(9)-S(6)-C(10)	95.2(1)	C(11)-C(10)-S(8)	122.7(2)
C(9)-S(7)-C(11)	95.2(1)	C(11)-C(10)-S(6)	116.5(2)
C(10)-S(8)-C(12)	94.2(1)	S(8)-C(10)-S(6)	120.2(1)
C(11)-S(9)-C(13)	103.0(12)	C(10)-C(11)-S(7)	116.7(2)
C(5)-C(4)-S(2)	114.2(2)	C(10)-C(11)-S(9)	124.9(2)
C(4)-C(5)-S(3)	113.5(2)	S(7)-C(11)-S(9)	118.2(1)
C(7)-C(6)-S(4)	116.7(2)	C(13)-C(12)-S(8)	113.5(2)
C(7)-C(6)-S(2)	128.2(2)	C(12)-C(13)-S(9)	116.3(2)
S(4)-C(6)-S(2)	114.9(1)		
C(6)-C(7)-S(5)	116.4(2)		