

УДК 547.738:546.271:546.72:546.73:546.74:546.76

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНА И БИС(ДИКАРБОЛЛИДОВ) ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2019 г. В. И. Брегадзе^а, О. А. Дьяченко^б, О. Н. Кажева^б, И. Д. Косенко^а, А. В. Кравченко^с, И. Б. Сиваев^{а, *}, В. А. Стародуб^д

^а Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова 28, Москва, 119991 Россия
*e-mail: sivaev@ineos.ac.ru

^б Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

^с Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, Украина

^д Университет Яна Кохановского, Кельце, Польша

Поступило в Редакцию 22 ноября 2018 г.

После доработки 22 ноября 2018 г.

Принято к печати 29 ноября 2018 г.

Катион-радикальные соли на основе производных тетраафульвалена и бис(дикарболлидных) комплексов переходных металлов $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ ($M = Co, Ni, Fe, Cr$) перспективны для создания новых молекулярных проводящих материалов благодаря практически неограниченным возможностям их модификации. На основе собственных и литературных данных проанализированы соотношения между свойствами обоих компонентов катион-радикальных солей, их кристаллической структурой и электрическими и магнитными свойствами. Выявлено влияние различных заместителей в металлокарборановых анионах на строение и физические свойства их катион-радикальных солей на основе тетраафульвалена и его производных. Для сравнения приведены данные о строении и свойствах катион-радикальных солей с другими боратными анионами.

Ключевые слова: тетраафульвален, бис(дикарболлидные) комплексы переходных металлов, катион-радикальные соли, структура–свойство

DOI: 10.1134/S0044460X19050172

Благодаря широкому диапазону электрических свойств, варьирующихся от диэлектриков до сверхпроводников, и способности образовывать магнитоупорядоченные структуры, катион-радикальные соли на основе тетраафульвалена и его производных находят широкое применение в создании молекулярных электропроводящих и магнитных материалов [1–6]. Характерная черта таких материалов – наличие двух подрешеток, одна из которых образована чередующимися слоями π -электронных доноров на основе производных тетраафульвалена, ответственных за электронную проводимость, а вторая – слоями анионов, компенсирующих заряд катион-радикалов. Введение в эти анионы переходных металлов, обладающих магнитным моментом, может привести к

обменному взаимодействию между ними и π -электронами катион-радикалов, что может быть использовано для создания магнитно-упорядоченных электропроводящих органических материалов [7, 8].

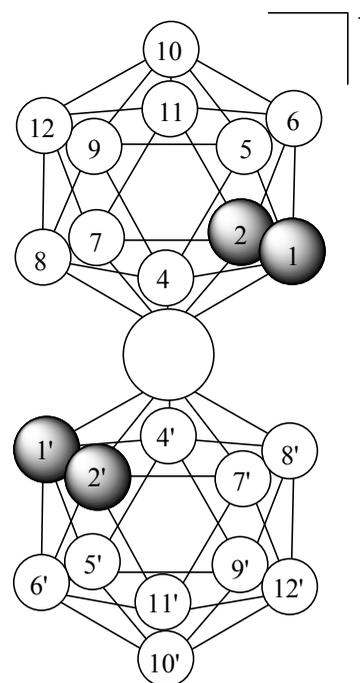
Проводящие свойства этих материалов обеспечиваются π -электронными донорами – катион-радикалами производных тетраафульвалена, упакованным в плотные стопки и слои. Как правило, анионы не принимают непосредственного участия в проводимости, однако их структурно-направляющая роль в формировании проводящих свойств молекулярных проводников имеет первостепенное значение, поскольку решающим фактором, определяющим множественность типов

проводящих слоев, является комплементарность катион-радикальной и анионной подрешеток. Рентгеноструктурные исследования молекулярных проводников демонстрируют ряд структурных особенностей упаковки катион-радикальных слоев, таких как конформационное и зарядовое упорядочение в проводящих радикальных катионных слоях, а также соизмеримые и несоизмеримые структурные модуляции, связанные с позиционным упорядочением компонентов анионной подрешетки. Таким образом, тонкая настройка строения донорных катион-радикальных слоев и, соответственно, изменение транспортных свойств органических проводников могут быть достигнуты путем целенаправленной модификации их анионных слоев. Металлоорганическая химия обеспечивает широкий выбор металлокомплексных анионов различных зарядов и размеров, которые могут использоваться в качестве анионной составляющей в дизайне молекулярных электропроводящих материалов [9]. Бис(дикарболлидные) комплексы переходных металлов подгруппы железа $[3,3'\text{-M}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) – перспективный класс соединений для получения молекулярных проводников благодаря своей уникально высокой устойчивости, возможности варьирования заряда и природы металла, а также широким возможностям модификации дикарболлидных лигандов путем замещения атомов водорода различными атомами и функциональными группами в основном при атомах углерода в положениях 1, 1', 2 и 2' и бора в положениях 8 и 8' в поясе, ближайшем к атому металла, и в положениях 9, 9', 12 и 12' в поясе, удаленном от атома металла (схема 1) [10–13].

В данном обзоре будут рассмотрены строение и свойства катион-радикальных солей на основе тетрагидрафульвалена с бис(1,2-дикарболлидными) комплексами переходных металлов в качестве противоионов. Первоначальные исследования в этой области были проведены в середине 1990 годов [14], а самые последние результаты были получены совместным российско-украинско-польским коллективом, который представлен авторами этого обзора. Некоторые предварительные результаты этой работы были приведены в обзорах [15, 16].

Катион-радикальные соли с анионными бис(дикарболлидными) комплексами переходных металлов. Соли бис(дикарболлидных) комплексов переходных металлов с катион-радикалами на

Схема 1.



основе тетрагидрафульвалена. Синтез первых катион-радикальных солей тетрагидрафульвалена с бис(дикарболлидными) комплексами переходных металлов $(\text{TTF})^+ [3,3'\text{-M}^{\text{III}}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ [$\text{M} = \text{Cr}$ (1), Fe (2), Ni (3)] был описан в 1994 году [17]. Соединения 1 и 2 получали путем осаждения соответствующих бис(дикарболлидных) комплексов $(\text{TTF})^+\text{Cl}^-$ с последующей кристаллизацией из смеси ацетон–этанол, тогда как соединение 3 получали прямым окислением тетрагидрафульвалена бис(дикарболлидом) никеля(IV) $[3,3'\text{-Ni}^{\text{IV}}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ в дихлорметане. Позже анодным окислением тетрагидрафульвалена в присутствии $\text{Na}[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ в гальваностатических условиях нами был синтезирован кобальтовый аналог $(\text{TTF})^+ [3,3'\text{-Co}^{\text{III}}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ 4 [18]. Несмотря на аналогичный состав этих катион-радикальных солей и близкий размер анионов бис(дикарболлидов) переходных металлов в соединениях 1–4, их строение различно. Структура соли 1 образована чередующимися цепями катионов тетрагидрафульвалена и анионов $[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$, тогда как изоструктурные соединения 2–4 содержат дискретные пары катионов тетрагидрафульвалена (рис. 1).

Различие в кристаллических структурах этих соединений можно объяснить разной взаимной ориентацией дикарболлидных лигандов в металлокарборановых анионах: в структуре 1

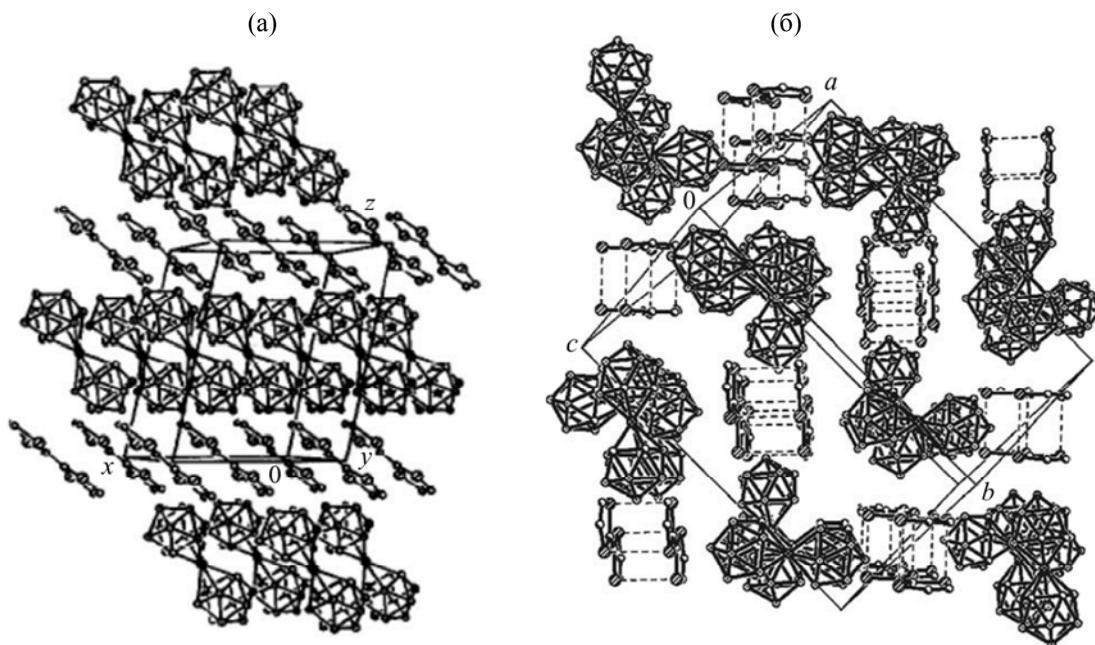


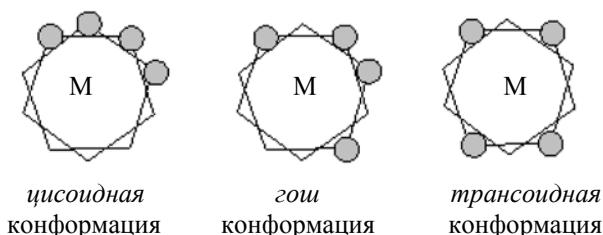
Рис. 1. Кристаллическая упаковка (а) соли **1** $(\text{TTF})[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ [17] [воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 1994)] и (б) солей **2–4** $(\text{TTF})[3,3'\text{-M}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$) [18] [воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2006)].

дикарболлидные лиганды принимают *трансоидную* конформацию, тогда как в соединениях **2–4** они находятся в *цисоидной* конформации. Взаимная ориентация дикарболлидных лигандов в бис(дикарболлидных) комплексах (схема 2) – важный фактор, определяющий упаковку кристаллов в молекулярных проводниках. Наличие двух смежных вершин СН в связующей поверхности лиганда дикарболлида приводит к значительной асимметрии в распределении электронов, что, в свою очередь, приводит к большому дипольному моменту бис(дикарболлидных) анионов в *цисоидной* конформации {5.4 Д для $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ [19]} и отсутствию дипольного момента в *трансоидной* конформации. Поэтому кристаллы с бис(дикарболлидными) анионами в *трансоидной* и *цисоидной* конформациях, имеющих очень разные дипольные моменты, должны иметь различное

строение как анионной, так и проводящей подрешеток. Предпочтительность того или иного конформера вращения в бис(дикарболлидных) комплексах переходных металлов зависит как от природы металла, так и степени его окисления [19–21].

Как и ожидалось, проводимость полученных материалов определяется их кристаллической структурой. Соль **1** представляет собой узкозонный полупроводник ($\sigma_{RT} = 3 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E_a = 0.16 \text{ эВ}$), тогда как соли **2** и **3** – изоляторы ($\sigma_{RT} < 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), что находится в полном соответствии с наличием изолированных димеров $(\text{TTF}^{+})_2$ в их кристаллической структуре. Магнитные восприимчивости солей **1–3** следуют закону Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \theta)$ со значениями $\theta = -2.5, -2.0$ и 1.5 К соответственно, что указывает на незначительное взаимодействие между неспаренными спинами в твердом теле.

Схема 2.



Аналогичный комплекс, содержащий атомы иода в положениях 8 и 8' кобальтбис(дикарболлидного) аниона $(\text{TTF})^+[8,8'\text{-I}_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ **5** был получен анодным окислением тетраиофульвалена в присутствии $\text{K}[8,8'\text{-I}_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ и 18-краун-6 [22]. Анионы находятся в обычной для 8,8'-дигалогенпроизводных *трансоидной* конформации, стабилизированной образованием внутримолекулярных водородных связей $\text{VI} \cdots \text{H}-\text{C}_{\text{carb}}$, и

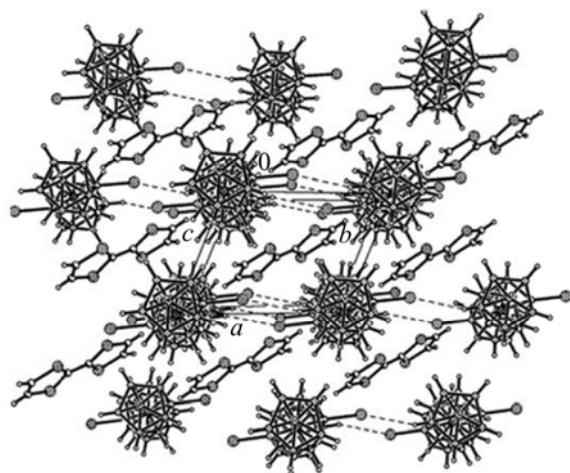


Рис. 2. Кристаллическая упаковка соли (ТТФ) $[8,8'$ - I_2 - $3,3'$ - $Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2$] $^-$ **5** [22]. Воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2009).

образуют бесконечные цепи вдоль осей a и c благодаря межмолекулярным водородным связям $VI \cdots H-C_{carb}$, в то время как одиночные катион-радикалы TTF^{+} располагаются в промежутке между анионными цепями (рис. 2).

Следует отметить, что несмотря на структуру, исключаящую прямое взаимодействие катион-радикалов, соль **5** имеет довольно высокую электропроводность ($\sigma_{RT} = 0.05 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E_a = 0.4 \text{ эВ}$), что, по-видимому, объясняется высокой подвижностью носителей заряда [22].

Тетратиафульваленовая катион-радикальная соль $9,9',12,12'$ -тетраидопроизводного бис(дикарболлида) кобальта (ТТФ) $^{+}[9,9',12,12'$ - I_4 - $3,3'$ - $Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2$] $^-$ **6** была получена анодным окислением тетратиафульвалена в 1,1,2-трихлорэтаноле в присутствии 18-краун-6 и $K[9,9',12,12'$ - I_4 - $3,3'$ - $Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2$]. В структуре соли **6** бис(дикарболлидные) анионы принимают *цисоидную* конформацию и связаны друг с другом межмолекулярными дигалогенными связями $I \cdots I$. Катион-радикальный и анионный слои чередуются вдоль оси b , слой катион-радикалов образован сдвинутыми друг относительно друга димерами $(TTF^{+})_2$. Анионный и катион-радикальный слои связаны короткими межмолекулярными связями $I \cdots S$ (рис. 3). Соль **6** – полупроводник, $\sigma_{RT} = 6 \times 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($E_a = 0.24 \text{ эВ}$). Проводимость несколько больше, чем в аналогичной соли с материнским бис(дикарболлидом) кобальта **4**, но на пять порядков ниже проводимости $8,8'$ -дииодопроизводного **5** [23].

Соль с S,C' -дизамещенным тиофеновым производным бис(дикарболлида) железа (ТТФ) $^{+}[1,1'$ -(тиен-

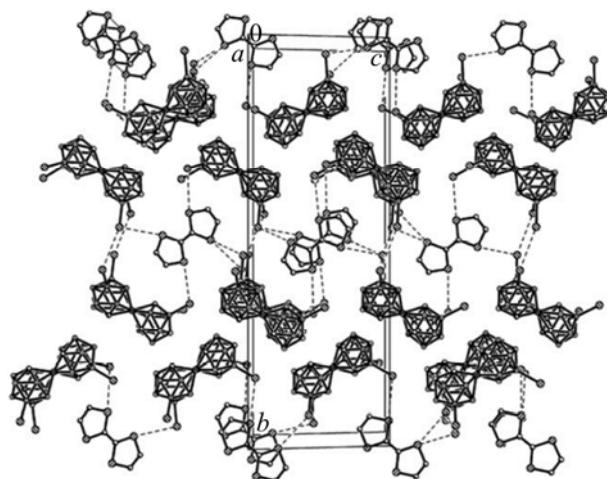


Рис. 3. Кристаллическая упаковка соли (ТТФ) $[9,9',12,12'$ - I_4 - $3,3'$ - $Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2$] $^-$ **6** [23]. Воспроизводится с разрешения издательства Springer Nature (Copyright © 2010).

2-ил)- $3,3'$ - $Fe(1,2-C_2B_9H_{10})_2$] $^-$ **7** (в виде сольвата с толуолом) была получена при взаимодействии $Na[1,1'$ -(тиофен-2-ил)- $3,3'$ - $Fe(1,2-C_2B_9H_{10})_2$] с $(TTF)^{+}Cl^-$ в водном растворе с последующей кристаллизацией из смеси ацетон–хлористый метилентолуол при -20°C [24]. Катион-радикалы в структуре **7** образуют димеры $(TTF^{+})_2$, каждый из которых эффективно изолирован от других димеров анионами и молекулами толуола, препятствующими образованию бесконечных стопок катион-радикалов. Как следствие, соль **7** является изолятором ($\sigma_{RT} < 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Кристаллизация соли **7** из смеси ацетон–этанол привела к образованию соли состава 5:1 $(TTF)_5 \cdot [1,1'$ -(тиен-2-ил)- $3,3'$ - $Fe(1,2-C_2B_9H_{10})_2$] $^-$ **8** [24]. В структуре соли **8** тримеры $(TTF)_3$ образуют бесконечные стопки вдоль оси a с межплоскостным расстоянием между молекулами тетратиафульвалена в тримерах 3.47 \AA и расстояниями между соседними тримерами 3.54 \AA . Тримеры $(TTF)_3$ образуют короткие контакты $S \cdots S$ (3.56 \AA) вдоль оси c с другой молекулой тетратиафульвалена, которая практически перпендикулярна молекулам тетратиафульвалена в тримерах, образуя двумерный слой связанных тримеров тетратиафульвалена. Оставшаяся молекула тетратиафульвалена участвует в образовании связей $S \cdots S$ с тиофеновыми заместителями бис(дикарболлида) железа (рис. 4).

Соль **8** – полупроводник, $\sigma_{RT} 2 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($E_a = 0.22 \text{ эВ}$). Магнитная восприимчивость солей **7** и **8** следует закону Кюри–Вейса $\chi = C/(T - \theta)$ с значениями $\theta = 0.5$ и 1.9 К соответственно.

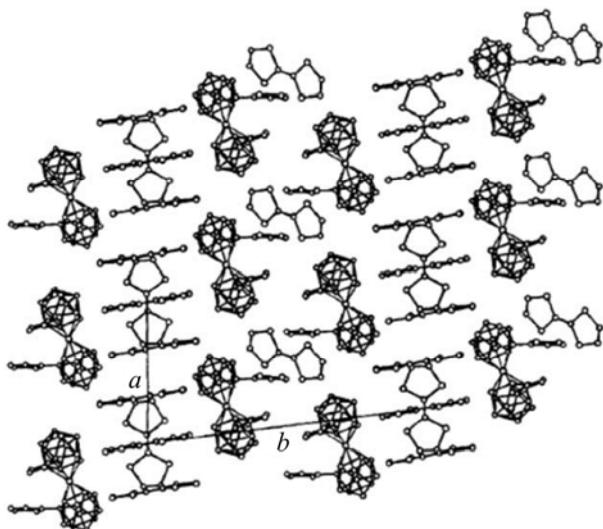


Рис. 4. Кристаллическая упаковка соли $(\text{TTF})_5[1,1'$ - $(\text{тиен-2-ил})\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ **8** [24]. Воспроизводится с разрешения Королевского химического общества (Copyright © 1995).

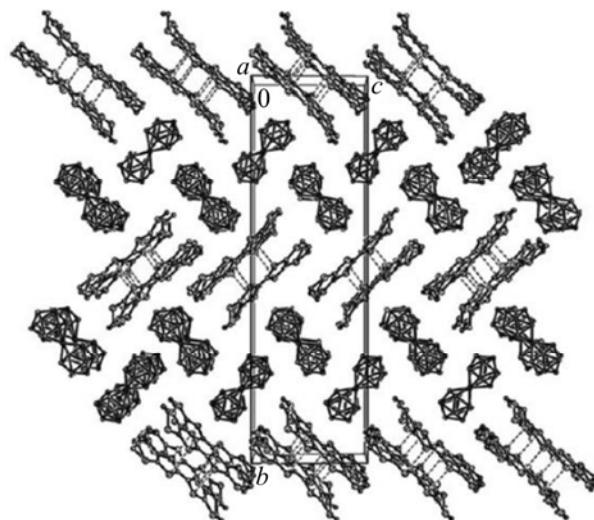


Рис. 5. Кристаллическая упаковка соли $(\text{BEDT-TTF}) \cdot [3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ **9** [18]. Воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2006).

Магнитные вклады катион-радикалов в обеих солях равны нулю, что хорошо согласуется с их строением [24].

Соли бис(дикарболлидных) комплексов переходных металлов с бис(этилендитио)тетратиафульваленовыми катион-радикалами. Как и в случае многих других анионов, наиболее изучены из катион-радикальных солей бис(дикарболлидных) комплексов переходных металлов соли с бис(этилендитио)тетратиафульваленовыми (BEDT-TTF) катион-радикалами. Соль с незамещенным бис(дикарболлидом) кобальта $(\text{BEDT-TTF})[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ **9** была получена электрохимическим окислением бис(этилендитио)тетратиафульвалена в присутствии $\text{Na}[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$. В структуре соли **9** катионный и анионный слои чередуются вдоль оси *b* (рис. 5). Дикарболлидные лиганды в бис(дикарболлиде) кобальта принимают *цисоидную* конформацию, аналогичную структуре **4**. Катион-радикалы образуют димеры $(\text{BEDT-TTF}^+)_2$ с короткими межплоскостными $\text{S} \cdots \text{S}$ контактами 3.40–3.45 Å. Комплекс **9** – полупроводник ($\sigma_{RT} 5 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E_a = 0.18 \text{ эВ}$) [18].

Как и в случае с тетраиафульваленовыми катион-радикалами, введение атомов галогена в бис(дикарболлидные) анионы может приводить к возникновению слабых взаимодействий между катионными и анионными подрешетками в катион-радикальных солях на основе бис(этилендитио)тетратиафульвалена. В структурах $(\text{BEDT-TTF}) \cdot$

$[8,8'(7')\text{-Cl}_2(\text{Cl}_{0.09})\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{9.91})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]$ **10** [25], $(\text{BEDT-TTF})[8,8'\text{-Br}_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ **11** [26, 27] и $(\text{BEDT-TTF})[8,8'\text{-I}_2\text{-}3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ **12** [28] бис(этилендитио)тетратиафульваленовые катион-радикалы и бис(дикарболлидные) анионы в *трансoidной* конформации чередуются, образуя смешанные стопки, связанные короткими межмолекулярными контактами $\text{S} \cdots \text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), которые могут действовать как каналы обменных взаимодействий или переноса электронов (рис. 6). Все эти соли – полупроводники, электропроводность которых при комнатной температуре составляет $2, 1.5 \times 10^{-3}$ и $1 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для солей **10**, **11** и **12** соответственно, с максимальной энергией активации $E_a = 0.08\text{--}0.09 \text{ эВ}$, что объясняется более плотной упаковкой в катион-радикальных солях с меньшим радиусом заместителя-галогена [25, 26].

Следует отметить, что ситуация изменяется в случае смешанной соли $(\text{BEDT-TTF})[8,8'\text{-Br}_{0.75}\text{Cl}_{1.25}\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ **13**, в которой только анион $[8\text{-Br-}8'\text{-Cl-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ принимает *трансoidную* конформацию, стабилизированную двумя парами внутримолекулярных водородных связей $\text{V-Br} \cdots \text{H-C}_{\text{carb}}$ и $\text{V-Cl} \cdots \text{H-C}_{\text{carb}}$, в то время как анион $[8,8'\text{-Cl}_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ принимает *гош*-конформацию, которая стабилизирована двумя одиночными внутримолекулярными связями $\text{V-Cl} \cdots \text{H-C}_{\text{carb}}$. В результате электропроводность соли **13** при комнатной

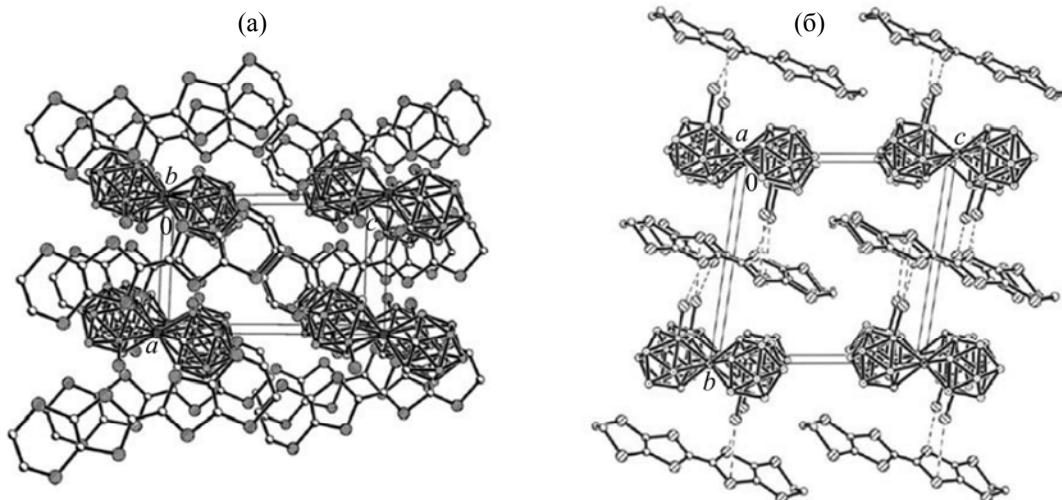


Рис. 6. Кристаллическая упаковка (а) соли (BEDT–ТТФ)[8,8'-Br₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] **11** [26] [воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2008)] и (б) соли (BEDT–ТТФ)[8,8'-I₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] **12** [28] [воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2017)].

температуре σ_{RT} уменьшается до $1 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а максимальная энергия активации E_a увеличивается до 0.26 эВ [25].

Изучение магнитных свойств соли **12** показало наличие значительного косвенного антиферромагнитного обмена между анионами и катион-радикалами за счет межмолекулярных контактов I...S. Это проявляется в уменьшении эффективного магнитного момента от 1.84 М. Б. при комнатной температуре до 1.29 М. Б. при 2 К [28].

Как показывает описанный выше пример 8,8'-дихлорпроизводного бис(дикарболлида) кобальта, уменьшение размера галогена приводит к ослаблению межмолекулярных водородных связей между лигандами, что делает *трансoidalную* конформацию менее устойчивой. Введение в ближний к атому металла пояс дикарболлидного лиганда еще меньших заместителей, которые в силу геометрических причин не способны образовывать внутримолекулярные водородные связи, как правило, не оказывает существенного влияния на структуру и электропроводность катион-радикальных солей. Так, например, соль гидроксипроизводного бис(дикарболлида) кобальта (BEDT–ТТФ)[8-ОН-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] **14** изоструктурна соли с незамещенным анионом **9** и аналогично ей представляет собой полупроводник, $\sigma_{RT} = 7 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($E_a = 0.25 \text{ эВ}$) [29].

Отсутствие слоистой структуры с чередованием пар бис(этилендитио)тетраафульваленовых катион-радикалов и металлокарборановых анионов было

обнаружено также в катион-радикальной соли с 8-иод-8'-фенилпроизводным бис(дикарболлида)-кобальта (BEDT–ТТФ)[8-I-8'-Ph-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] **15**, которая представляет собой полупроводник, $\sigma_{RT} = 3 \times 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [30].

Введение галогенов в положения 9 и 12 бис(дикарболлида) кобальта соли (BEDT–ТТФ)[9,9'(12')-I₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] **16** приводит к образованию

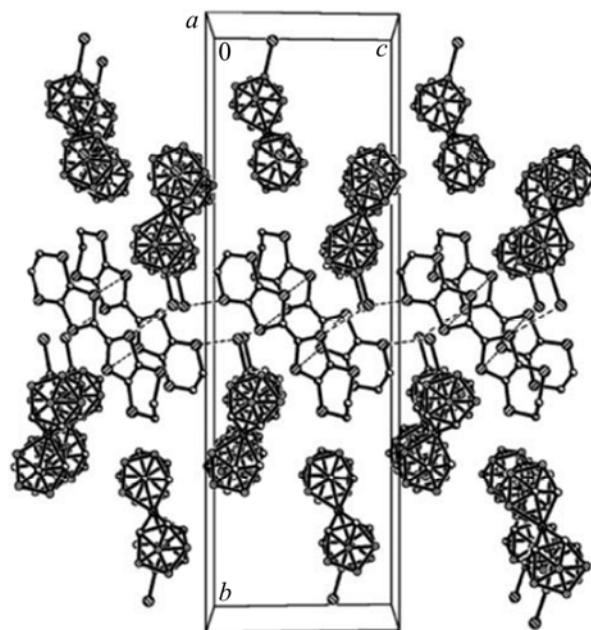


Рис. 7. Кристаллическая упаковка соли (BEDT–ТТФ)·[9,9'(12')-I₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] **16** [23]. Воспроизводится с разрешения издательства Springer Nature (Copyright © 2010).

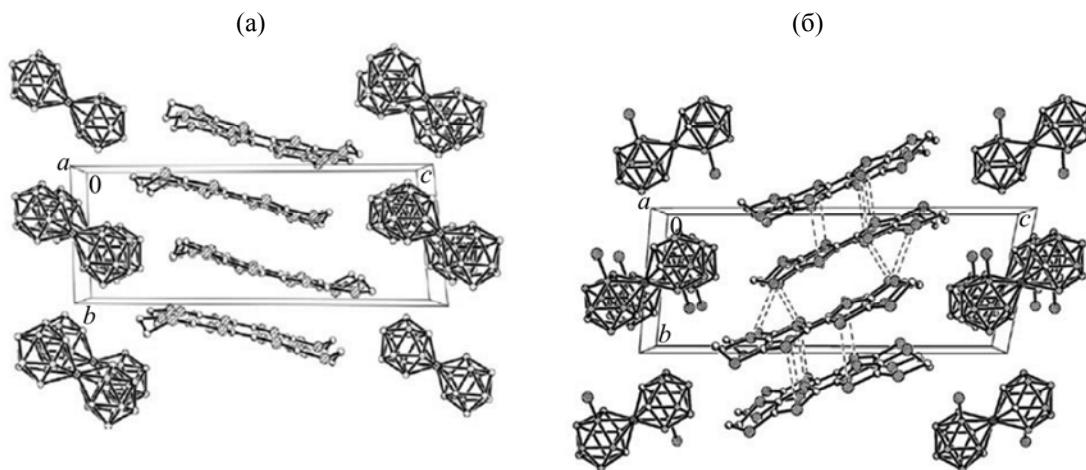


Рис. 8. Кристаллическая упаковка (а) солей $(\text{BEDT-TTF})_2[3,3'\text{-M}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ [$\text{M} = \text{Cr}$ (**17**), Fe (**18**), Co (**19**)] [33] [воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2012)] и (б) солей $(\text{BEDT-TTF})_2[8,8'\text{-X}_2\text{-}3,3'\text{-M}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ [$\text{M} = \text{Co}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**20**), Br (**21**), I (**22**); $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**23**), Br (**24**)] [26] [воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2008)].

коротких межмолекулярных контактов $\text{S}\cdots\text{I}$ 3.67 Å между катионной и анионной подрешетками, однако, несмотря на чередование катион-радикалов и анионных слоев вдоль оси b , катионный слой образован димерами BEDT-TTF, которые не связаны друг с другом и не образуют проводящего слоя (рис. 7). Соль **16** представляет собой полупроводник с проводимостью при комнатной температуре $\sigma_{RT} = 3 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и энергией активации $E_a = 0.29 \text{ эВ}$ [23].

Соли $(\text{BEDT-TTF})_2[3,3'\text{-M}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$, 2:1, [$\text{M} = \text{Cr}$ (**17**), Fe (**18**), Co (**19**)] были получены окислением бис(этилендитио)тетратиафульвалена перекисью водорода в присутствии кислой формы бис(дикарболлида) хрома $\text{H}[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ [31] или анодным окислением бис(этилендитио)тетратиафульвалена в присутствии $(\text{Me}_4\text{N})[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ [32], $(\text{Me}_4\text{N})[3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ [33] или $\text{Na}[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ [34] соответственно. Комплексы **17–19** изоструктурны и содержат слои бис(этилендитио)тетратиафульваленовых катион-радикалов и металлокарборановых анионов, чередующихся вдоль оси c . В проводящем слое катион-радикалы упакованы по β' -типу [35], образуя почти регулярные стопки (рис. 8). Все эти соли – полупроводники, $\sigma_{RT} = 7 \times 10^{-3}$, 1.5×10^{-2} и $1 \times 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ соответственно. Увеличение электропроводности в ряду Cr-Fe-Co бис(дикарболлидных) комплексов хорошо коррелирует с уменьшением объема элементарной ячейки и объясняется различием размеров катионов переходных металлов.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса **17** следует закону Кюри–Вейса $\chi = C/(T - \theta)$ со значением $\theta = -1.1 \text{ К}$, что указывает на наличие слабых антиферромагнитных взаимодействий [31]. Магнитный момент плавно уменьшается с понижением температуры от значения 4.4 М. Б. при комнатной температуре до около 2.4 М. Б. с резким снижением в области 15 К.

Магнитная структура соли $(\text{BEDT-TTF})_2[3,3'\text{-Cr}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ состоит из двух независимых магнитных подсистем: катион-радикалы формируют прямоугольную магнитную решетку в плоскости ab со значительными антиферромагнитными обменными взаимодействиями ($J/kB = -270 \text{ К}$), в то время как анионы бис(дикарболлида) хрома характеризуются необычно сильным положительным расщеплением иона хрома(III) в нулевом поле ($D/kB = 5.88 \text{ К}$) [32].

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости соли **18** слегка отклоняется от линейности и демонстрирует отсутствие значительных взаимодействий между катионной и анионной магнитными подсистемами. В то же время имеются слабые ферромагнитные взаимодействия между димерами $(\text{BEDT-TTF})_2^{2+}$ в стопках [33].

В серии солей состава 2:1 8,8'-дигалогенпроизводных бис(дикарболлидов) кобальта и железа $(\text{BEDT-TTF})_2[8,8'\text{-X}_2\text{-}3,3'\text{-M}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ [$\text{M} = \text{Co}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**20**) [36], Br (**21**) [26], I (**22**) [22]; $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**23**) [37], Br (**24**) [28]] обнаружен ряд

Таблица 1. Некоторые структурные характеристики и электропроводность солей (BEDT–TTF)₂[8,8'-X₂-3,3'-M(1,2-C₂V₉H₁₀)₂] [M = Co, X = Cl (**20**), Br (**21**), I (**22**); M = Fe, X = Cl (**23**), Br (**24**)]

Соль	Объем элементарной ячейки, Å ³	Расстояние в димерах BEDT–TTF, Å	Расстояние между димерами BEDT–TTF, Å	σ_{293} , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
20	1128.9(3)	3.54	3.63	1.5
21	1155.8(4)	3.59	3.75	5×10^{-4}
22	1222.3(2)	3.64	3.84	6×10^{-3} ^a
23	1149.4(4)	3.60	3.73	5
24	1173.84(14)	3.62	3.78	2

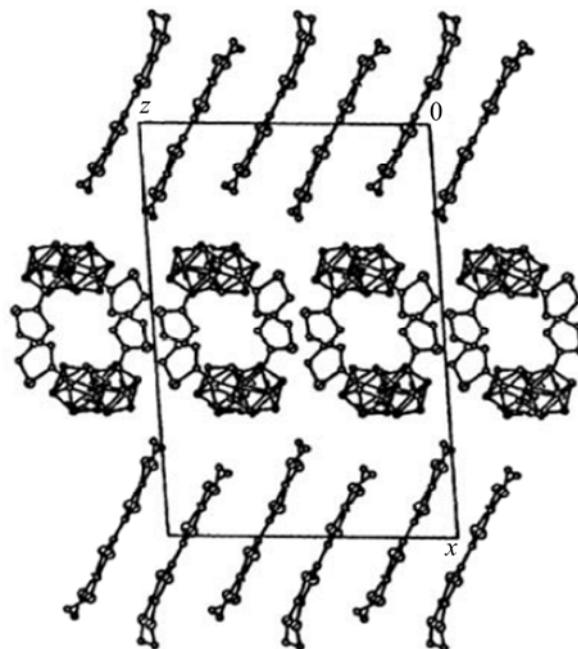
^a Поликристаллический образец.

закономерностей: все эти соли изоструктурны и характеризуются катионными и анионными слоями, чередующимися вдоль оси *c*. Во всех солях анионы принимают *трансоидную* конформацию, стабилизированную внутримолекулярными водородными связями В–Х··Н–С между дикарболлидными лигандами. Бис(этилендитио)тетраафульваленовые катион-радикалы в проводящем слое упакованы по β -типу [35] (рис. 8). Уменьшение размера галогена приводит к более плотной упаковке кристаллов с систематическим сокращением расстояний между бис(этилендитио)тетраафульваленовыми молекулами в димерах, а также между самими димерами (табл. 1). Максимальная электропроводность достигается в случае 8,8'-дихлорпроизводных, $\sigma_{RT} = 1.5$ и ~ 5 Ом⁻¹·см⁻¹ для бис(дикарболлидов) кобальта и железа соответственно.

Аналогичная β -кристаллическая упаковка была обнаружена в изоструктурной соли с 8-иодпроизводным бис(дикарболлида) кобальта (BEDT–TTF)₂[8-I-3,3'-Co(1,2-C₂V₉H₁₀)(1',2'-C₂V₉H₁₁)] **25**, проводимость которой при комнатной температуре и энергия активации составляют 0.1 Ом⁻¹·см⁻¹ и 0.05 эВ соответственно [34].

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости комплекса **23** отклоняется от линейности, демонстрируя отклонение от закона Кюри–Вейса. Эффективный магнитный момент, при комнатной температуре равный 2.79 М. Б., уменьшается при снижении температуры до ~ 60 К, достигая значения 2.36 М. Б. [37]. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости соли **24** также отклоняется от линейности. Эффективный магнитный момент, при комнатной температуре равный 2.41 М. Б., практически линейно уменьшается до 1.98 М. Б. при 2.2 К [28].

Соль состава 2:1 с C,C'-дизамещенным тиофеновым производным бис(дикарболлида) железа (BEDT–TTF)₂[1,1'-(тиен-2-ил)-3,3'-Fe(1,2-C₂V₉H₁₀)₂] **26** [31], как и большинство солей BEDT–TTF, имеет слоистую структуру. Однако в этой структуре анионы металакарборана образуют двойные слои, в которых тиофеновые заместители направлены друг навстречу другу и отвернуты от слоев бис(этилендитио)тетраафульваленовых радикал-катионов, что таким образом исключает возникновение взаимодействий S··S между анионными и катионными слоями (рис. 9). Соль **26** – узкозонный полупроводник, $\sigma_{RT} = 0.5$ Ом⁻¹·см⁻¹, $E_a = 0.046$ эВ. Температурная зависимость магнитной восприимчивости следует закону Кюри–Вейса

**Рис. 9.** Кристаллическая упаковка соли (BEDT–TTF)₂[1,1'-(тиен-2-ил)-3,3'-Fe(1,2-C₂V₉H₁₀)₂] **26** [31]. Воспроизводится с разрешения Королевского химического общества (Copyright © 1995).

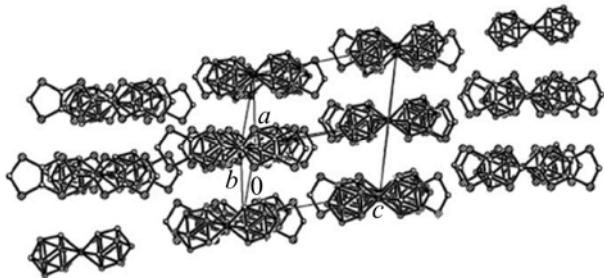


Рис. 10. Кристаллическая упаковка соли (BMDT-TTF)·[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] **27** [34]. Воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2007).

$\chi = C/(T - \theta)$, $\theta = 1.6$ К, что указывает на наличие слабых ферромагнитных взаимодействий [31].

Соли бис(дикарболлид) кобальта с бис(метилендитио)тетратиафульваленовыми катион-радикалами. Два разных структурных типа были получены для солей бис(метилендитио)тетратиафульваленовых (BMDT-TTF) катион-радикалов с бис(дикарболлидом) кобальта. Соль состава 1:1 (BMDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] **27** была получена электрохимическим окислением бис(метилендитио)тетратиафульвалена в присутствии Na[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] и 15-краун-5. В структуре соли **27** бис(метилендитио)тетратиафульваленовые катион-радикалы и анионы кобальтакарборана чередуются вдоль диагонали *ab*, образуя смешанные стопки (рис. 10). Анионы бис(дикарболлида) кобальта принимают *трансоидную* конформацию. Соль **27** – узкозонный полупроводник, $\sigma_{RT} = 0.01$ Ом⁻¹·см⁻¹, $E_a = 0.04$ эВ [34].

Как упоминалось выше, введение гидроксильной группы в анион бис(дикарболлида) кобальта не оказывает существенного влияния на структуру и электропроводность катион-радикальных солей. Соль (BMDT-TTF)[8-OH-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] **28** изоструктурна соли **27** с незамещенным бис(дикарболлидом)

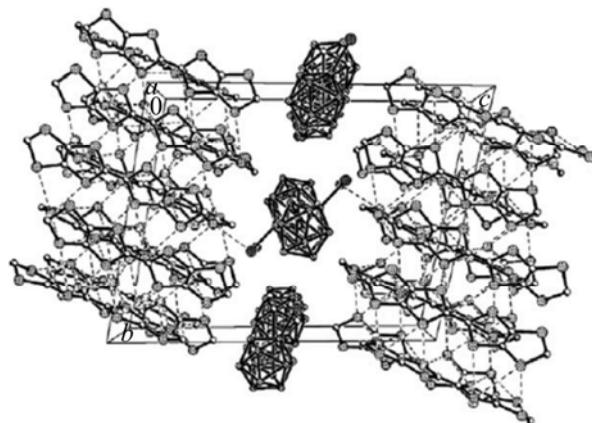


Рис. 11. Кристаллическая упаковка солей (BMDT-TTF)₄·[8,8'-X₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (X = Cl, Br, I) **29–31** [22]. Воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2009).

кобальта. Проводимость соли **28** при комнатной температуре составляет 1.5×10^{-7} Ом⁻¹·см⁻¹ [29].

Другой структурный тип был обнаружен в ряде солей 8,8'-дигалогенопроизводных бис(дикарболлида) кобальта состава 4:1 (BMDT-TTF)₄[8,8'-X₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] {X = Cl (**29**) [36], Br (**30**) [26], I (**31**) [22]}. Все эти соединения изоструктурны и содержат катионные и анионные слои, чередующиеся вдоль оси *c*. Бис(дикарболлидные) анионы во всех солях принимают *трансоидную* конформацию, стабилизированную внутримолекулярными связями В–Х···Н–С между дикарболлидными лигандами. Бис(метилендитио)тетратиафульваленовые катион-радикалы в проводящем слое упакованы по α -типу [38]. Стопки катион-радикалов в проводящем слое неоднородны: один тип стопок образован только донорами А и В, чередующимися в последовательности (–А–А–В–В–), второй тип стопок образован донорами С и D, чередующимися в последовательности (–С–С–D–D–) (рис. 11).

Как и в случае солей с бис(этилендитио)тетратиафульваленовыми (BEDT-TTF) катион-

Таблица 2. Некоторые структурные характеристики и электропроводность солей (BMDT-TTF)₄[8,8'-X₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] [X = Cl (**29**), Br (**30**), I (**31**)]

Соль	Объем элементарной ячейки, Å ³	Расстояние BMDT-TTF, Å						σ_{293} , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
		A–A	B–B	A–B	C–C	D–D	C–D	
29	3285.5(5)	3.51	3.44	3.62	3.50	3.44	3.61	2.0
30	3346.8(4)	3.57	3.49	3.59	3.55	3.51	3.67	1.0
31	3372.1(4)	3.58	3.50	3.68	3.56	3.52	3.69	0.25

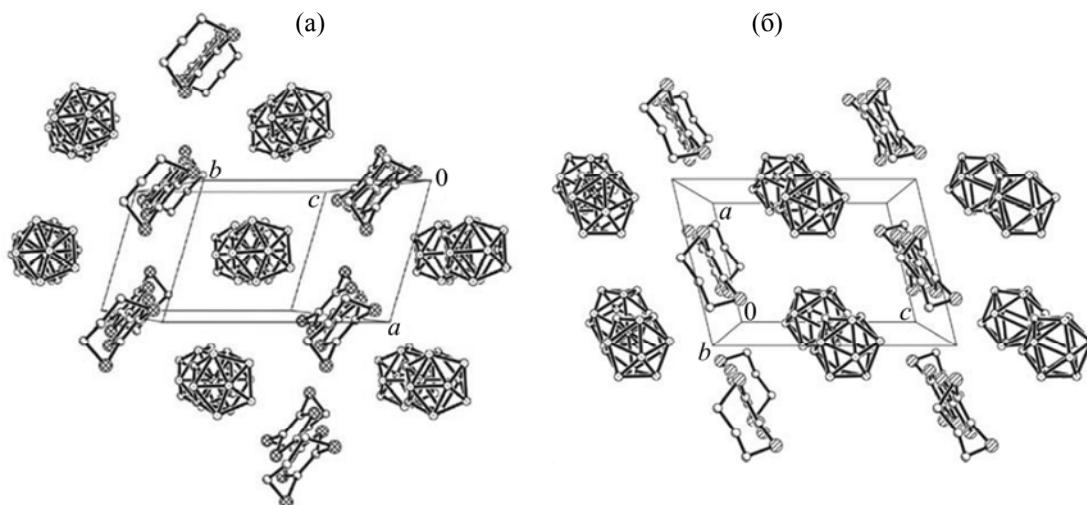


Рис. 12. Кристаллическая упаковка солей (BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] **33** (а) и (BPDT-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] **34** (б) [39]. Воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2018).

радикалами состава 2:1, уменьшение размера заместителя в этом ряду приводит к более плотной упаковке кристаллов с систематическим сокращением расстояний между бис(метил-ендитио)тетратиафульваленовыми молекулами в димерах, а также между самими димерами (табл. 2). Все эти соли – узкозонные полупроводники, $\sigma_{RT} = 2.0, 1.0$ и $0.25 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, $E_a = 0.025, 0.05$ и 0.044 эВ соответственно.

Аналогичная α -кристаллическая упаковка была обнаружена в изоструктурной соли с 8-бром-8'-гидроксипроизводном бис(дикарболлида) кобальта (BMDT-TTF)₂[8,8'-Br_{1.16}(OH)_{0.72}-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H_{10.06})₂] **32**. Электропроводность соли **32** при комнатной температуре составляет $0.5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ с энергией активации $E_a = 0.02 \text{ эВ}$ [25].

Соли бис(дикарболлидных) комплексов переходных металлов с бис(пропилендитио)тетратиафульваленовыми катион-радикалами. Две соли состава 1:1 с бис(пропилендитио)тетратиафульваленовыми (BPDT-TTF) катион-радикалами (BPDT-TTF)[3,3'-M(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] [M = Co (**33**), Cr (**34**)] были получены анодным окислением бис(пропилендитио)тетратиафульвалена в присутствии (Me₄N)[3,3'-M(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] в смеси 1,1,2-трихлорэтан–ацетонитрил. Хотя полученные соли неизоструктурны, их кристаллическая упаковка похожа: бис(пропилендитио)тетратиафульваленовые катион-радикалы и бис(дикарболлидные) анионы чередуются вдоль диагоналей ab и ac в солях **33** и **34** соответственно (рис. 12). Межмолекулярные взаимодействия между катион-радикалами и

анионами в обеих структурах отсутствуют. Обе соли – полупроводники с электропроводностью при комнатной температуре $\sigma_{RT} \sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [39].

Соли бис(дикарболлида) кобальта с тетраметилтетратиафульваленовым катион-радикалом. Описаны две соли с тетраметилтетратиафульваленовым (TMTTF) катион-радикалом и производными бис(дикарболлида) кобальта (TMTTF)[8-НО-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] **35** [29] и (TMTTF)[8,8'-Cl₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]₂ **36** [30]. В соли **35** состава 1:1 катион-радикалы TMTTF⁺ изолированы друг от друга анионами кобальткарборана, препятствующими образованию проводящих донорных стопок. В соли **36** состава 1:2 катионы TMTTF²⁺ изолированы друг от друга еще более эффективно. Анионы 8,8'-дихлорбис(дикарболлида) кобальта в соли **36** принимают гош-конформацию, причем атомы хлора двух анионов разных анионов участвуют в межмолекулярных взаимодействиях Cl \cdots S с катионами TMTTF²⁺ (рис. 13). Обе соли являются изоляторами.

Соли бис(дикарболлидных) комплексов переходных металлов с тетраметилтетраселенафульваленовыми катион-радикалами. Две изоструктурные соли состава 2:1 с тетраметилтетраселенафульваленовым (TMTSF) катион-радикалом и бис(дикарболлидами) переходных металлов (TMTSF)₂[3,3'-M(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] {M = Fe (**37**) [34], Co (**38**) [18]} были получены электрохимическим окислением тетраметилтетраселенафульвалена в присутствии бис(дикарболлидов) железа и

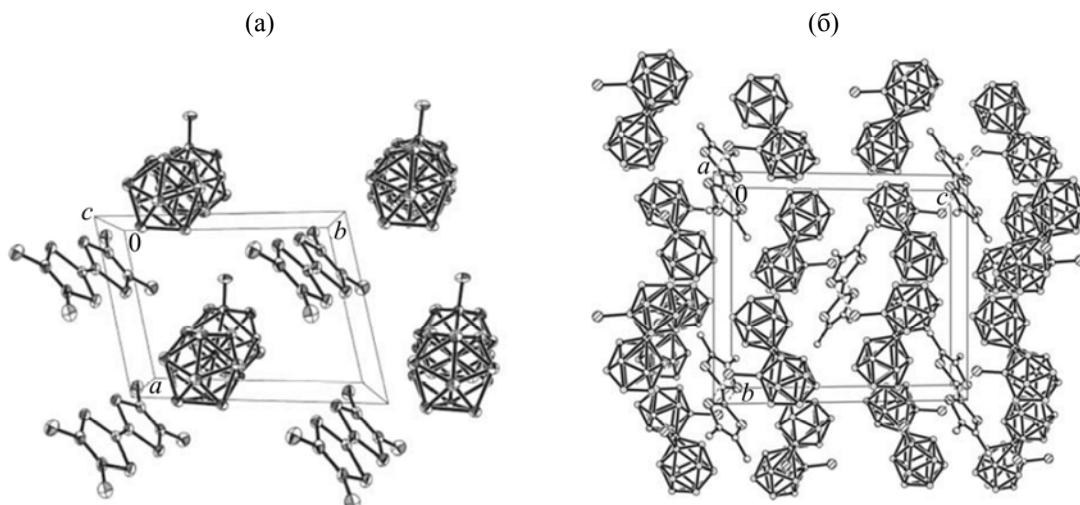


Рис. 13. Кристаллическая упаковка солей (TMTTF)[8-HO-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] **35** (а) и (TMTTF)[8,8'-Cl₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] **36** (б) [30]. Воспроизводится с разрешения Американского химического общества (Copyright, 2011).

кобальта соответственно. Бис(дикарболлидные) анионы в обеих солях принимают *трансoidalную* конформацию.

Тетрамилтетраселенафульваленовые катион-радикалы и анионы металлокарборанов упакованы в стопки вдоль оси *a*, образуя слои параллельные плоскостям *ab* и *ac*, и чередующиеся вдоль осей *b* и *c* (рис. 14).

Обе соли – узкозонные полупроводники, $\sigma_{RT} = 0.1$ и $15 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, $E_a = 0.055$ и 0.03 эВ соответственно [18, 34]. Увеличение электропроводности при переходе от Fe до Co хорошо коррелирует с уменьшением объема элементарной ячейки и объясняется различием в размерах катионов переходных металлов.

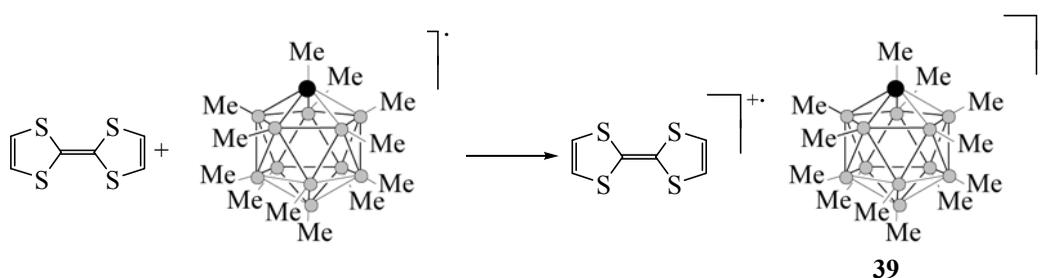
Катион-радикальные соли с другими полиэдрическими борановыми и карборановыми анионами. По сравнению с катион-радикальными солями на основе производных тетраафульвалена и бис(дикарболлидов) переходных металлов примеры катион-радикальных солей с использованием других борановых и карборановых

анионов носят единичный характер. Катион-радикальная соль состава 1:1 с додекамил-*клозо*-карбадодекаборатным анионом (TTF)[MeCB₁₁Me₁₁] **39** была получена окислением тетраафульвалена соответствующим карборанильным радикалом с последующей кристаллизацией из смеси дихлорметан–гексан (схема 3) [40].

В кристалле соли **39** тетраафульваленовые катион-радикалы изолированы друг от друга карборановыми анионами, которые препятствуют образованию проводящих слоев π -доноров (рис. 15) [40].

Катион-радикальная соль состава 5:1, образованная бис(этилендитио)тетраафульваленовыми (BEDT–TTF) катион-радикалами и декаид-*клозо*-декаборатным анионом (BEDT–TTF)₅[B₁₀I₁₀]·0.8CH₂Cl₂ **40** была получена электрохимическим окислением бис(этилендитио)тетраафульвалена в смеси ацетонитрил–дихлорметан в присутствии (Bu₄N)₂[B₁₀I₁₀] [41]. В структуре соли **40** слои органических π -доноров и *клозо*-боратных анионов чередуются вдоль оси *a*,

Схема 3.



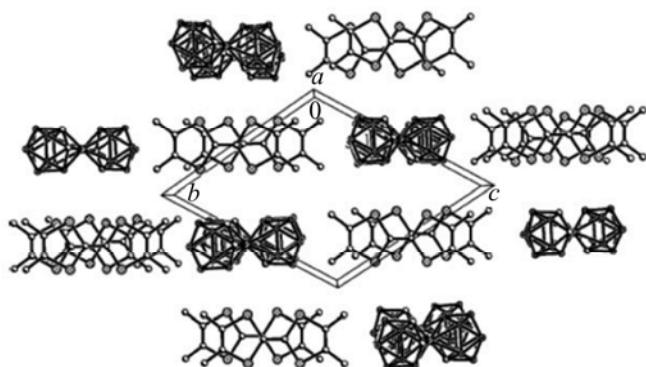


Рис. 14. Кристаллическая упаковка солей $(TMTSF)_2 \cdot [3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ [$M = Fe$ (37), Co (38)] [34]. Воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2007).

причем анионы образуют бесконечные цепи вдоль оси c , разделенные сольватными молекулами CH_2Cl_2 , которые образуют слабые водородные связи с атомами иода анионов (рис. 16).

Проводящий слой содержит пять кристаллографически независимых бис(этилендитио)тетра-тиафульваленовых молекул, различающихся конформацией концевых этиленовых групп, которые образуют бесконечные стопки, параллельные оси c . Некоторые бис(этилендитио)тетра-тиафульваленовые молекулы смещены вдоль их длинной молекулярной оси, что приводит к

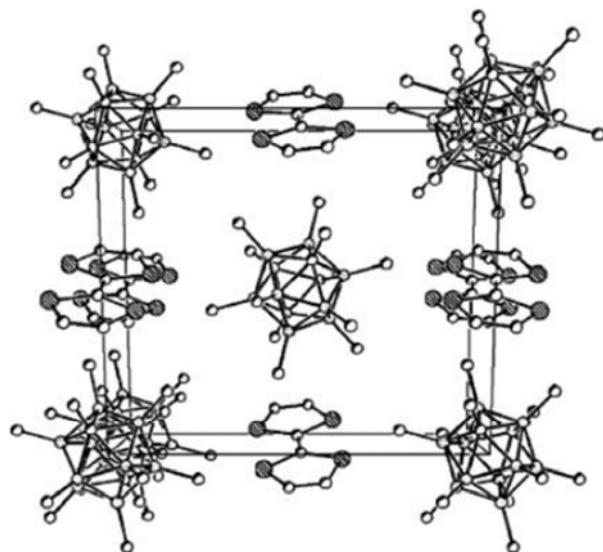


Рис. 15. Кристаллическая упаковка соли $(TTF) \cdot [MeCB_{11}Me_{11}]$ (39) [40]. Воспроизводится с разрешения Американского химического общества (Copyright © 2007).

возникновению нерегулярных стопок с необычной зигзагообразной упаковкой, которая необходима для их размещения между слоями анионов (рис. 16). Пять кристаллографически независимых молекул BEDT-TTF упорядочены во всех стопках в одной и той же последовательности –A–B–C–D–E–, хотя направление последовательности не всегда одно и то же во всех стопках: две соседних стопки с одним направлением последовательности

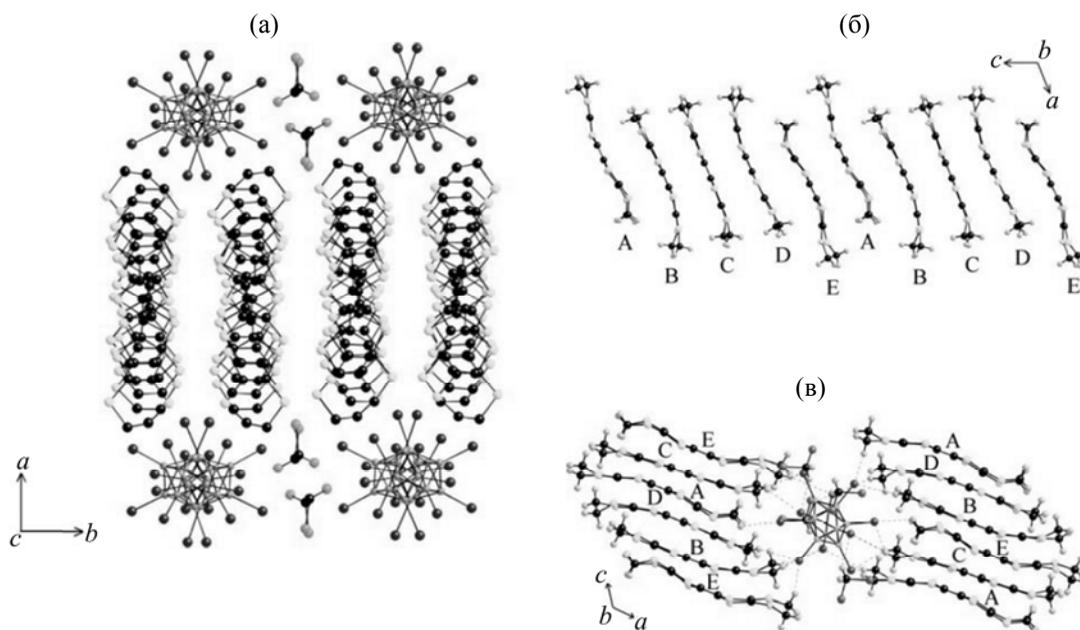
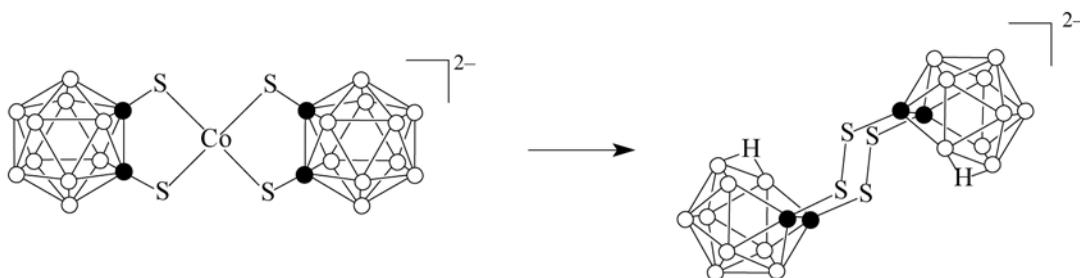


Рис. 16. Кристаллическая упаковка соли $(BEDT-TTF)_5[B_{10}I_{10}] \cdot 0.8CH_2Cl_2$ (40) (а), слои доноров BEDT-TTF (б) и окружение аниона $[B_{10}I_{10}]^{2-}$ (в) [41]. Воспроизводится с разрешения Королевского химического общества (Copyright © 2002).

Схема 4.



чередуются с двумя другими стопками с противоположным направлением последовательности донорных молекул. На основе анализа геометрических параметров донорных молекул установлено, что заряд в них распределен неравномерно – молекулы С и D практически полностью ионизированы, тогда как молекулы А, В и Е близки к нейтральным. Большое количество кристаллографически независимых бис(этилендитио)тетраафульваленовых молекул приводит к сложной сети межмолекулярных взаимодействий $S \cdots S$ с длинами контактов в стопках 3.32–3.64 Å и между стопками – 3.53–3.78 Å [41].

Анион $[B_{10}I_{10}]^{2-}$ образует многочисленные слабые водородные связи $CH \cdots I$ с этиленовыми группами бис(этилендитио)тетраафульваленовых молекул таким образом, что он оказывается заключен в так называемый водородный карман, состоящий из 12 молекул BEDT-TTF и 4 молекул CH_2Cl_2 . При этом каждый анион образует в общей сложности 23 контакта $CH \cdots I$ короче 3.40 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов) (рис. 16) [41].

Соль **40** – полупроводник с электро-проводностью при комнатной температуре $\sigma_{RT} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и энергией активации $E_a = 0.15 \text{ эВ}$. Данные измерений магнитной восприимчивости свидетельствуют о наличии в катионной подрешетке двух практически не взаимодействующих при комнатной температуре электронов со слабыми антиферромагнитными взаимодействиями при низких температурах [42].

Попытки получить катион-радикальные соли на основе производных тетраафульвалена с анионом бис(орто-карборанил-1,2-дитиолато)-кобальта $[Co(1,2-S_2C_2B_{10}H_{10})_2]^{2-}$ электрохимическим окислением бис(этилендитио)тетраафульвалена и тетраметилтетраафульвалена в присутствии $(Me_4N)_2[Co(1,2-S_2C_2B_{10}H_{10})_2]$ неожиданно привели к демеаллированию бис(тиолатного) комплекса, сопровождающемуся

частичным деборированием *клого*-карборана до *нидо*-карборана и окислением дитиолато до циклического дисульфида (схема 4) [43].

В результате были получены две новые катион-радикальные соли $(BEDT-TTF)_2[анти-7,7':8,8'-бис(дитио)бис(7,8-дикарбаундекаборат)]$ **41** и $(TMTTF)_2[анти-7,7':8,8'-бис(дитио)бис(7,8-дикарбаундекаборат)]$ **42**. В соли **41** бис(этилендитио)тетраафульваленовые катион-радикалы упакованы в стопки вдоль оси *a*. Стопки нерегулярны и состоят из пар димеров, которые сдвинуты вдоль короткой молекулярной оси. Укороченные межмолекулярные расстояния $S \cdots S$ в димерах составляют 3.50 Å, тогда как расстояния $S \cdots S$ между димерами составляют 3.46–3.64 Å. Между катион-радикалами из соседних стопок имеются короткие контакты $S \cdots S$ 3.54–3.61 Å (рис. 17). Структура соли **42** содержит тетраметилтетраафульваленовые димеры, которые не образуют стопок. Межплоскостные расстояния в TMTTF димерах составляют 3.40 Å (рис. 17). Соли **41** и **42** – полупроводники с проводимостью при комнатной температуре $\sigma_{RT} = 10^{-3}$ и $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно [43].

Катион-радикальные соли с неполиэдрическими боратными анионами. Как ни удивительно, примеры катион-радикальных солей с неполиэдрическими боратными анионами очень редки, и большинство из них описано сравнительно недавно. Наиболее изучены бис(этилендитио)тетраафульваленовые катион-радикальные соли с тетрафторборатным анионом $(BEDT-TTF)_2BF_4 \cdot 0.5Solv$ [*Solv* – 1,1,2-трихлорэтан (**43**), 1,2-дибромэтан (**44**), 1,2-дихлорэтан (**45**)], полученные анодным окислением бис(этилендитио)тетраафульвалена в соответствующих растворителях в присутствии KBF_4 [44] или $(Bu_4N)BF_4$ [45]. Все эти соли изоструктурны и различаются только сольватными молекулами. Поэтому их строение рассмотрено на примере соли **43** (рис. 18). Молекулы π -доноров упакованы в

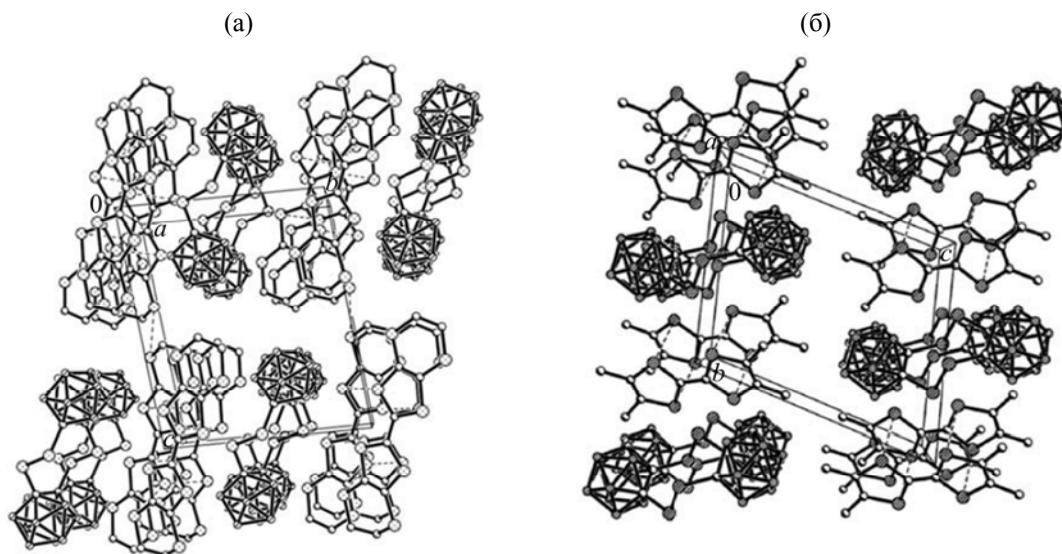


Рис. 17. Кристаллическая упаковка (BEDT-TTF)₂[анти-7,7':8,8'-бис(дитио)бис(7,8-дикарбаундекабората)] **41** (а) и (TMTTF)₂[анти-7,7':8,8'-бис(дитио)бис(7,8-дикарбаундекабората)] **42** (б) [43]. Воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 2013).

стопки, которые, в свою очередь, уложенные в ряды, образуют двумерные слои, параллельные плоскости *ac*. Тетрафторборатные анионы и молекулы растворителя располагаются между слоями доноров. Объем элементарной кристаллической ячейки в солях **43–45** закономерно уменьшается с уменьшением размера сольватных молекул в ряду: 1,1,2-трихлорэтан > 1,2-дибромэтан > 1,2-дихлорэтан [45].

Вблизи комнатной температуры соли **43–45** демонстрируют металлическую проводимость ($\rho_{RT} = 2 \times 10^{-2}$ Ом·см) со слабой температурной

зависимостью. При понижении температуры наблюдается резкое уменьшение проводимости с температурой перехода металл–изолятор, зависящей от молекул сольватирующего растворителя, 50, 100 и 110 К для 1,1,2-трихлорэтана, 1,2-дибромэтана и 1,2-дихлорэтана соответственно. Однако при быстром охлаждении (~1 град/мин) соли **43** этот переход полностью подавляется с сохранением металлической проводимости до температуры жидкого гелия [45].

Кристаллы соли (BEDT-TTF)₂[B₅O₆(OH)₄] **46** были получены неожиданно при электро-

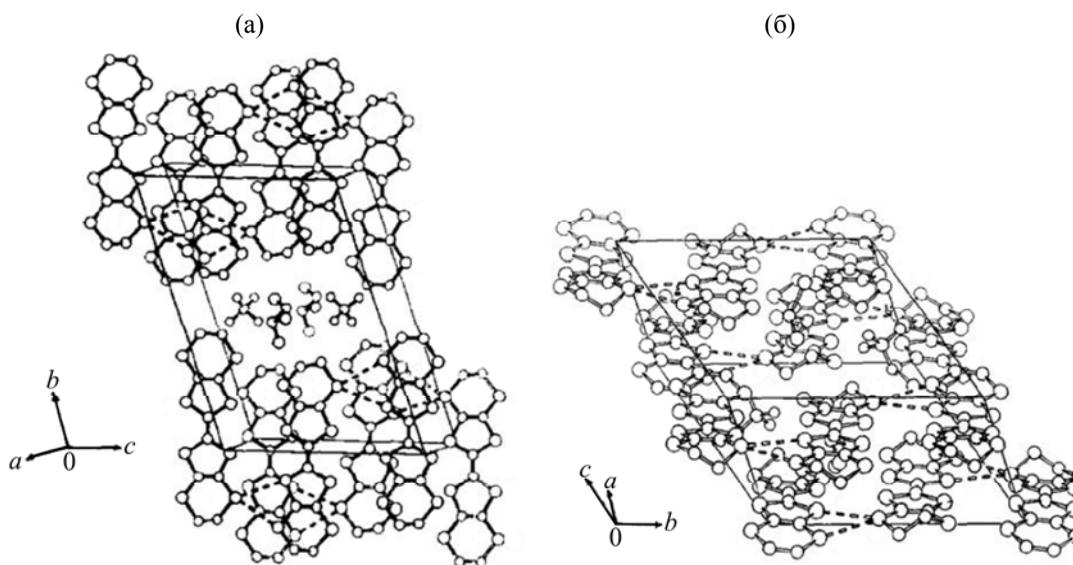


Рис. 18. Кристаллическая упаковка соли (BEDT-TTF)₂BF₄·0.5(1,1,2-трихлорэтан) **43** – вид вдоль осей *a* (а) и *c* (б) [44]. Воспроизводится с разрешения издательства Elsevier (Copyright © 1991).

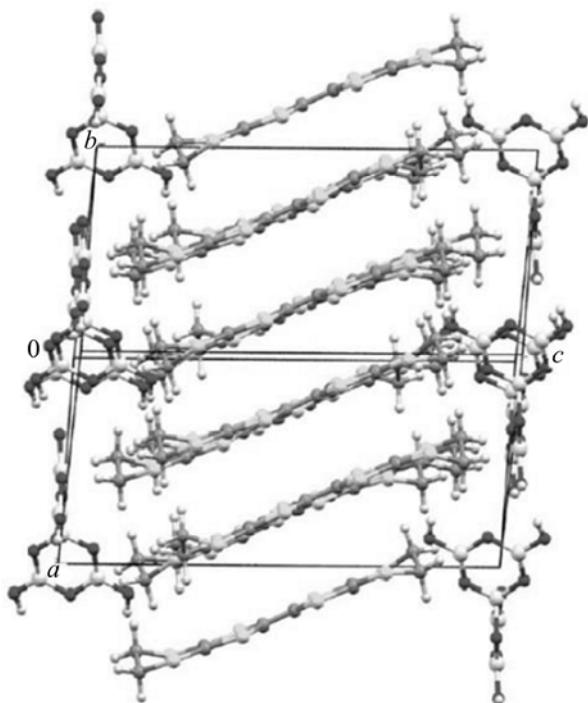


Рис. 19. Кристаллическая упаковка соли $(\text{BEDT-TTF})_2 \cdot [\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ **46** [46]. Воспроизводится с разрешения Королевского химического общества (Copyright © 2013).

кристаллизации бис(этилендитио)тетраафульвалена с α -метилбензиламмония фенилпропионатом. В кристаллической структуре соли **46** бис(этилендитио)тетраафульваленовые доноры упакованы в стопки вдоль оси a , которые вместе с другими стопками образуют слои вдоль оси b . Эти слои отделены друг от друга слоями анионов $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$, связанных между собой водородными связями в плоскости ab (рис. 19) [46].

Катион-радикальные соли $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{B}_{R/S}(\text{R/S-малат})_2] \cdot 2.85\text{H}_2\text{O}$ **47** и $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{B}_S(\text{R-малат})_2]$ **48** были получены электрохимическим окислением бис(этилендитио)тетраафульвалена в 1,1,2-трихлорэтаноле в присутствии рацемического и энантимерно чистого $\text{K}[\text{B}(\text{малат})_2]$ соответственно. В структуре соли **47** бис(этилендитио)тетраафульваленовые молекулы упакованы в стопки вдоль оси a , которые вместе с другими стопками образуют слои вдоль оси b . Это соответствует α -упаковке бис(этилендитио)тетраафульваленовых доноров. Слои доноров разделены слоями включающими боратные анионы и объединенные водородными связями молекулы воды (рис. 20). Анализ геометрических параметров молекул бис(этилендитио)тетраафульвалена показал, что заряд каждой из них соответствует $+1/2$. Сопротивление соли **47** характеризуется

экспоненциальной температурной зависимостью ниже ~ 250 К с энергией активации $E_a = 0.050$ эВ ($\rho_{RT} = 0.00163$ Ом·см) [47].

В структуре соли **48** две независимые молекулы BEDT-TTF донора упакованы в стопки вдоль оси a в последовательности $-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-$. Расположенные рядом друг с другом стопки образуют слои, перпендикулярные оси c . Смежные катионные слои разделены слоями, состоящими из хиральных боратных анионов, связанных вместе водородными связями (рис. 20). Анализ геометрических параметров молекул BEDT-TTF показал, что заряд одной из них соответствует $+1$, в то время как вторая молекула нейтральна. Соль **48** демонстрирует низкое удельное сопротивление при комнатной температуре ($\rho_{RT} = 15.015$ Ом·см) и полупроводниковое поведение при охлаждении от 300 до 165 К [47].

Таким образом, катион-радикальные соли на основе производных тетраафульвалена и бис(дикарболлидов) переходных металлов представляют значительный интерес для создания новых молекулярных проводящих материалов благодаря практически неограниченным возможностям их модификации путем замещения атомов водорода в металлокарборановых анионах различными атомами и функциональными группами, а также варьированием природы металла и степени его окисления. К настоящему времени получен целый ряд таких соединений с различными катион-радикалами, включая катион-радикалы тетраафульвалена, бис(метилендитио)тетраафульвалена, бис(этилендитио)тетраафульвалена, бис(пропилендитио)тетраафульвалена, тетраметилтетраафульвалена и тетраметилтетраселенафульвалена. Выявлен ряд закономерностей в строении и электропроводящих свойствах этих соединений. Было обнаружено, что электропроводность в рядах $(\text{BEDT-TTF})_2[3,3'\text{-M}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ и $(\text{TMTSF})_2[3,3'\text{-M}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ увеличивается с уменьшением радиуса ионов металла. В некоторых случаях значительное влияние на образование анионной подрешетки и, как следствие, на упаковку донорных молекул в кристалле может оказывать конформация бис(дикарболлидного) аниона. В ряде случаев способствующая формированию слоистой структуры конформация аниона может быть стабилизирована благодаря дополнительным взаимодействиям между дикарболлидными лигандами при наличии заместителей в соседнем к атому металла поясе лиганда. Регулярное изменение

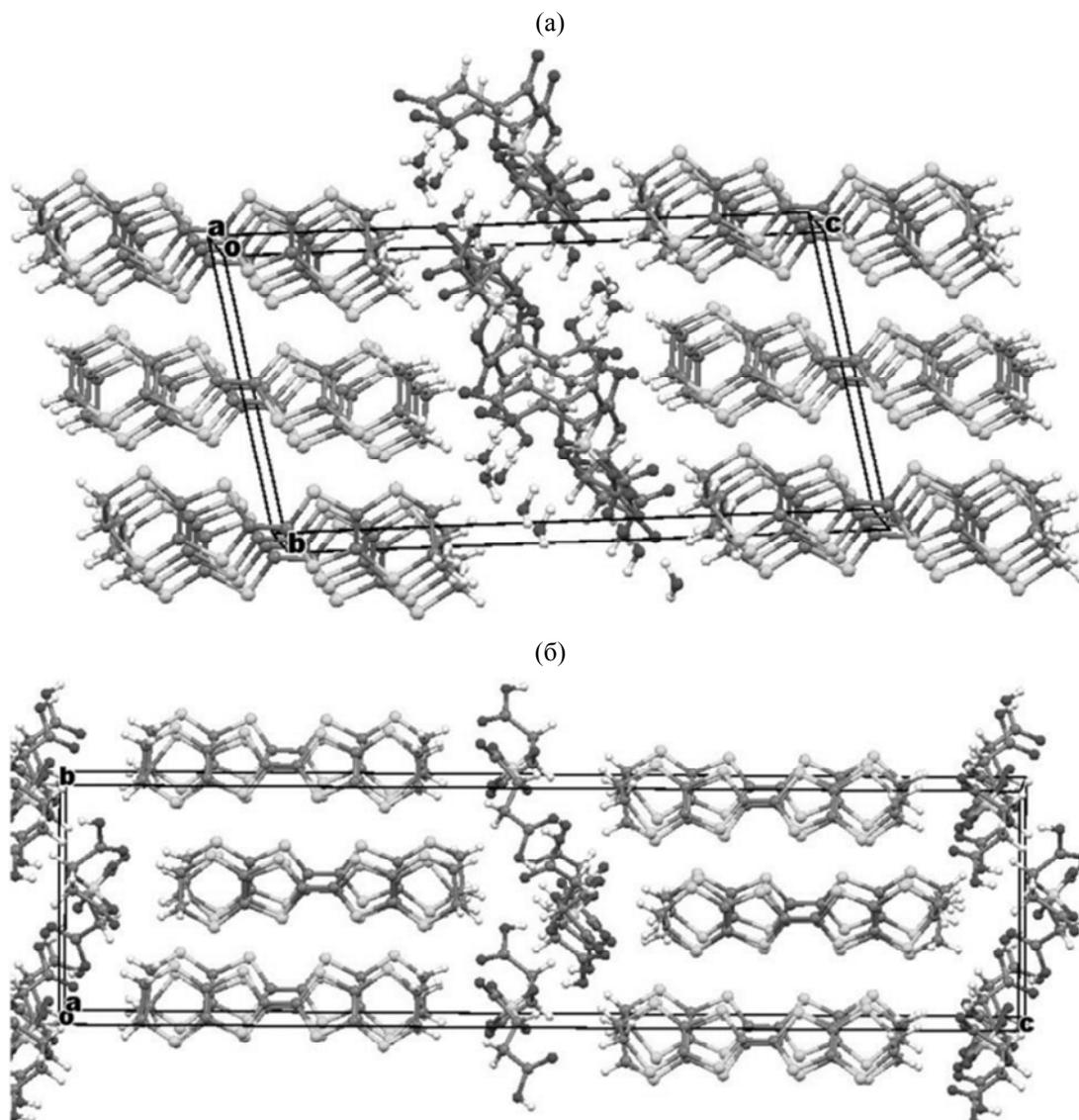


Рис. 20. Кристаллическая упаковка солей (BEDT-TTF)₂[B₅S(R/S-малат)₂]·2.85H₂O **47** (а) и (BEDT-TTF)₂[B₅S(R-малат)₂] **48** (б) [47]. Воспроизводится с разрешения Королевского химического общества (Copyright © 2016).

структурных параметров и электропроводности было обнаружено в серии катион-радикальных солей на основе галогенопроизводных бис-(дикарболлидов) кобальта и железа (BEDT-TTF)₂·(8,8'-X₂-3,3'-M(1,2-C₂B₉H₁₀)₂) (M = Co, Fe, X = Cl, Br, I) и (BMDT-TTF)₄(8,8'-X₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂) (X = Cl, Br, I). Самую высокую электропроводность демонстрируют катион-радикальные соли 8,8'-хлорпроизводных бис(дикарболлидных) анионов, обладающие наиболее плотной кристаллической упаковкой.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты

16-03-00724 и 17-43-500279). Работа была представлена в качестве устного доклада в рамках Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы», проводившейся в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе с 21 по 27 мая 2018 года.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams J.M., Ferraro J.R., Thorn R.J., Carlson K.D., Geiser U., Wang H.H., Kini A.M., Whangbo, M.-H.

- Organic Superconductors (Including Fullerenes: Synthesis, Structure, Properties, and Theory). Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1992. 384 p.
- Ishiguro T., Yamaji K., Saito G. Organic Superconductors. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 288 p.
 - Yamada J., Sugimoto T. TTF Chemistry – Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene. Tokyo: Kodansha, 2004. 445 p.
 - Saito G., Yoshida Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 2007. Vol. 80. N 1. P. 1. doi 10.1246/bcsj.80.1
 - Saito G., Yoshida Y. Unimolecular and Supramolecular Electronics I. Berlin: Springer-Verlag, 2012. P. 67.
 - Ardavan A., Brown S., Kagoshima S., Kanoda K., Kuroki K., Mori H., Ogata M., Uji S., Wosnitsa J. // J. Phys. Soc. Japan. 2012. Vol. 81. N 1. 011004. doi 10.1143/JPSJ.81.011004
 - Day P., Underhill A.E. Metal-Organic and Organic Molecular Magnets. London: The Royal Society, 2000. P. 303.
 - Coronado E., Day P. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. N 11. P. 5419. doi 10.1021/cr030641n
 - Schlueter J.A. Conducting and Magnetic Organometallic Molecular Materials. Berlin: Springer-Verlag, 2009. P. 1.
 - Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1999. Vol. 64. N 5. P. 783. doi 10.1135/cccc19990783
 - Sivaev I.B., Bregadze V.I. // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 614–615. P. 27. doi 10.1016/S0022-328X(00)00610-0
 - Брегадзе В.И., Тимофеев С.В., Сиваев И.Б., Лобанова И.А. // Усп. хим. 2004. Т. 73. № 5. С. 470; Bregadze V.I., Timofeev S.V., Sivaev I.B., Lobanova I.A. // Russ. Chem. Rev. 2004. Vol. 73. N 5. P. 433. doi 10.1070/RC2004v073n05ABEH000868
 - Dash B.P., Satapathy R., Swain B.R., Mahanta C.S., Jena B.B., Hosmane N.S. // J. Organomet. Chem. 2017. Vol. 849–850. P. 170. doi 10.1016/j.jorganchem.2017.04.006
 - Yan Y.-K., Mingos D.M.P. // Chem. Soc. Rev. 1995. Vol. 24. N 3. P. 203. doi 10.1039/CS9952400203
 - Bregadze V., Sivaev I., Lobanova I., Kazheva O., Alexandrov G., Kravchenko A., Starodub V., Buravov L., Titov L., Dyachenko O. // J. Chem. Sci. 2010. Vol. 122. N 1. P. 37. doi 10.1007/s12039-010-0002-2
 - Bregadze V.I., Dyachenko O.A., Kazheva O.N., Kravchenko A.V., Sivaev I.B., Starodub V.A. // CrystEngComm. 2015. Vol. 17. N 26. P. 4754. doi 10.1039/C5CE00835B
 - Forward J.M., Mingos D.M.P., Miller T.E., Williams D.J., Yan Y.-K. // J. Organomet. Chem. 1994. Vol. 467. N 2. P. 207. doi 10.1016/0022-328X(94)80007-3
 - 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. // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691. N 20. P. 4225. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.06.027
 - Juarez-Perez E.J., Nuñez R., Viñas C., Sillanpää R., Teixidor F. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. N 16. P. 2385. doi 10.1002/ejic.201000157
 - Bühl M., Holub J., Hnyk D., Macháček J. // Organometallics. 2006. Vol. 25. N 9. P. 2173. doi 10.1021/om051025f
 - Zhang T., Zhu L., Tian Z., Wang J. // J. Phys. Chem. (C). 2011. Vol. 115. N 30. P. 14542. doi 10.1021/jp202531c
 - 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. // J. Organomet. Chem. 2009. Vol. 694. N 15. P. 2336. doi 10.1016/j.jorganchem.2009.03.035
 - Кажева О.Н., Александров Г.Г., Кравченко А.В., Стародуб В.А., Жигарева Г.Г., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Буравов Л.И., Титов Л.В., Дьяченко О.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 6. С. 1115; Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Kravchenko A.V., Starodub V.A., Zhigarskaya G.G., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Buravov L.I.; Titov L.V., Dyachenko O.A. // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. N 6. P. 1137. doi 10.1007/s11172-010-0216-y
 - Yan Y.-K., Mingos D.M.P., Kurmoo M., Li W.-S., Scowen I.J., McPartlin M., Coomber A.T., Friend R.H. // Chem. Commun. 1995. N 10. P. 997. doi 10.1039/C39950000997
 - Kazheva O.N., Alexandrov 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. // Crystals. 2012. Vol. 2. N 1. 43. doi 10.3390/cryst2010043
 - Kazheva O., Alexandrov G., Kravchenko A., Starodub V., Lobanova I., Sivaev I., Bregadze V., Buravov L., Dyachenko O. // Solid State Sci. 2008. Vol. 10. N 12. P. 1734. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2008.03.016
 - Kazheva O., Alexandrov G., Kravchenko A., Starodub V., Lobanova I., Sivaev I., Bregadze V., Buravov L., Dyachenko O. // Adv. Sci. Technol. 2008. Vol. 54. P. 331. doi 10.4028/www.scientific.net/AST.54.331.
 - 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. // J. Organomet. Chem. 2017. Vol. 849–850. P. 261. doi 10.1016/j.jorganchem.2017.03.010
 - 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. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 2. P. 444. doi 10.1021/ic101168b
 - Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Kravchenko A.V., Sivaev I.B., Starodub V.A., Kosenko I.D., Lobanova I.A.,

- Bregadze V.I., Buravov L.I., Dyachenko O.A.* // J. Chem. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 2. N 2. P. 497
31. *Yan Y.-K., Mingos D.M.P., Williams D.J., Kurmoo M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995. N 19. P. 3221. doi 10.1039/DT9950003221
32. *Čižmar E., Šoltesova 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.* // Trans. Met. Chem. 2018. doi 10.1007/s11243-018-0253-1
33. *Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Kravchenko A.V., Sivaev I.B., Kosenko I.D., Lobanova I.A., Kajňakova M., Buravov L.I., Bregadze V.I., Feher A., Starodub V.A., Dyachenko O.A.* // Inorg. Chem. Commun. 2012. Vol. 15. P. 106. doi 10.1016/j.inoche.2011.10.002
34. *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.* // J. Organomet. Chem. 2007. Vol. 692. N 22. P. 5033. doi 10.1016/j.jorganchem.2007.07.034
35. *Mori T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1998. Vol. 71. N 11. P. 2509. doi 10.1246/bcsj.71.2509
36. *Кажева О.Н., Кравченко А.В., Александров Г.Г., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Косенко И.Д., Лобанова И.А., Буравов Л.И., Стародуб В.А., Дьяченко О.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 6. С. 1322; *Kazheva O.N., Kravchenko A.V., Alexandrov G.G., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kosenko I.D., Lobanova I.A., Buravov L.I., Starodub V.A., Dyachenko O.A.* // Russ. Chem. Bull. 2014. Vol. 63. N 6. P. 1322. doi 10.1007/s11172-014-0598-3
37. *Кажева О.Н., Кравченко А.В., Александров Г.Г., Косенко И.Д., Лобанова И.А., Брегадзе В.И., Чудак Д.М., Буравов Л.И., Протасова С.Г., Стародуб В.А., Дьяченко О.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 9. С. 2195; *Kazheva O.N., Kravchenko A.V., Alexandrov G.G., Kosenko I.D., Lobanova I.A., Buravov L.I., Protasova S.G., Starodub V.A., Dyachenko O.A.* // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. N 9. P. 2195. doi 10.1007/s11172-016-1567-9
38. *Mori T., Mori H., Tanaka S.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1999. Vol. 72. N 2. P. 179. doi 10.1246/bcsj.72.179
39. *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.* // J. Organomet. Chem. 2018. Vol. 867. P. 375. doi 10.1016/j.jorganchem.2018.01.050
40. *Rosokha S.V., Kochi J.K.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. N 4. P. 828. doi 10.1021/ja064166x
41. *Gimenez-Saiz C., Slawin A.M.Z., Woollins J.D.* // CrystEngComm. 2002. Vol. 4. N 15. P. 84. doi 10.1039/b111262g
42. *Gimenez-Saiz C., Woollins J.D., Slawin A.M.Z., Coronado E., Martinez-Agudo J.M., Gomez-Garcia C.J., Robertson N.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. Vol. 335. P. 43. doi 10.1080/10587259908028850
43. *Kravchenko A.V., Timofeev S.V., Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Starodub V.A., Buravov L.I., Dyachenko O.A.* // Inorg. Chem. Commun. 2013. Vol. 33. P. 109. doi 10.1016/j.inoche.2013.04.012
44. *Armbruster K., Bele P., Brunner H., Benming C., Dahm S., Geiger R., Heinen I., Keller H.J., Schweitzer D.* // Synth. Met. 1991. Vol. 42. N 1-2. P. 2025. doi 10.1016/0379-6779(91)92005-3.
45. *Miyazaki A., Ichikawa I., Enoki T., Saito G.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1997. Vol. 70. N 11. P. 2647. doi 10.1246/bcsj.70.2647
46. *Brooks A.C., Martin L., Day P., Lopes E.B., Almeida M., Kikuchi K., Fujita W., Sasamori K., Aktusu H., Wallis J.D.* // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N 18. P. 6645. doi 10.1039/c3dt32430c
47. *Lopez J.R., Martin L., Wallis J.D., Akutsu H., Nakazawa Y., Yamada J., Kadoya T., Coles S.J., Wilson C.* // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. N 22. P. 9285. doi 10.1039/c6dt01038e

Electroconducting Radical-Cation Salts Based on Tetrathiafulvalene Derivatives and Transition Metals Bis(dicarbollides)

V. I. Bregadze^a, O. A. Dyachenko^b, O. N. Kazheva^b, I. D. Kosenko^a,
A. V. Kravchenko^c, I. B. Sivaev^{a,*}, and V. A. Starodub^d

^a *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelemental Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: sivaev@ineos.ac.ru*

^b *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

^c *V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkov, Ukraine*

^d *Jan Kochanowski University, Kielce, Poland*

Received November 22, 2018; revised November 22, 2018; accepted November 29, 2018

The radical cationic salts based on tetrathiafulvalene derivatives and bis(dicarbollide) transition metal complexes $[3,3'\text{-M}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^+$ (M = Co, Ni, Fe, Cr) are promising for the creation of new molecular conducting materials due to the almost unlimited possibilities of their modification. Data on the relationships between the properties of both components of the cation-radical salts, their crystal structure, electrical and magnetic properties were analyzed. The influence of various substituents in metallacarborane anions on the structure and physical properties of their cation-radical salts based on tetrathiafulvalene and its derivatives was revealed. Data on the structure and properties of cation-radical salts with other borate anions were presented for comparison.

Keywords: tetrathiafulvalene, bis(dicarbollide) transition metal complexes, radical-cation salts, structure–property relationship