

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

На правах рукописи

ЗОРИНА Леокадия Вениаминовна

**СТРУКТУРА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ
НА ОСНОВЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ
С ФОТОХРОМНЫМИ И МАГНИТНЫМИ АНИОНАМИ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ЧЕРНОГОЛОВКА 2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. Литературный обзор	
I-1. Структура органических проводников:	10
I-1.1. Типы катион-радикалов	
I-1.1.1. Бис(этилендитио)тетратиафульвален, BEDT-TTF	10
I-1.1.2. Донорные молекулы – аналоги BEDT-TTF	14
I-1.2. Структурные типы проводящих катион-радикальных слоев	15
I-1.3. Типы анионов и их влияние на структуру солей	19
I-2. Проводящие свойства катион-радикальных солей	21
I-3. Электронная структура низкоразмерных органических проводников	23
I-4. Гибридные молекулярные материалы как новое направление в изучении органических проводников	26
I-4.1. Фотохромные октаэдрические мононитрозильные металлокомплексные анионы как компоненты гибридных молекулярных материалов	34
I-4.2. Магнитные металлоксалатные анионы	42
I-5. Постановка задачи	47
ГЛАВА II. Методика эксперимента	50
II-1. Характеризация кристаллов рентгеновскими фотометодами	51
II-2. Эксперимент на монокристалльном четырехкружном дифрактометре Enraf Nonius CAD4	53
II-3. Определение и уточнение структуры: программы AREN и SHELX	55
ГЛАВА III. Кристаллическая и электронная структура катион-радикальных солей с фотохромными мононитрозильными анионами	
III-1. Экспериментальные результаты	57
III-2. Структуры новых катион-радикальных солей	

III-2.1. β'' -(BEDT-TTF) ₄ K[NP] ₂ , β'' -(d ₈ -BEDT-TTF) ₄ K[NP] ₂ , β'' -(BEDT-TTF) ₄ Rb[NP] ₂	63
III-2.2. β'' -(BEDO-TTF) ₄ [NP]	69
III-2.3. β -(EDT-TTF) ₃ [NP]	75
III-2.4. β -(DOET) ₄ [NP] _{1.25} ·(CB) _{0.75}	79
III-2.5. κ -(BDH) ₄ [NP]·NB и κ -(BDH-TTP) ₄ [NP]	85
III-2.6. (TTT) ₃ [NP] и (TSeT) ₃ [NP]	93
III-2.6.1. Исследование фазовых переходов в кристалле (TSeT) ₃ [NP]	97
III-2.7. κ -(BEDT-TTF) ₄ [RuNOBr ₅]·BN и δ -(BEDT-TTF) ₄ [RuNOCl ₅] _{1.33}	104
III-2.8. О молекулярной структуре аниона [NP] ²⁻	115
ГЛАВА IV. Кристаллическая и электронная структура катион- радикальных солей с магнитными металлооксалатными анионами	
IV-1. Экспериментальные результаты	120
IV-2. Структура кристаллов β'' -(BEDT-TTF) ₄ A[M(C ₂ O ₄) ₃]·DMF	120
ГЛАВА V. Соотношения «структура – свойства» в классе гибридных молекулярных проводников на основе BEDT-TTF и его аналогов с фотохромными мононитрозильными и магнитными оксалатными октаэдрическими металлокомплексами в качестве анионов	
	132
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	140
ЛИТЕРАТУРА	142
ПРИЛОЖЕНИЕ (таблицы параметров и экспериментальных данных, координат атомов и длин валентных связей)	151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Проблема изучения низкоразмерных молекулярных органических проводников лежит на стыке физики твердого тела, синтетической химии и материаловедения. Органические проводники на основе катион-радикальных солей являются уникальными материалами с точки зрения их структуры и свойств. Это низкоразмерные системы, квазиодномерные или квазидвумерные, структура которых характеризуется присутствием проводящих стопок или слоев из органических (металлорганических) π -электронных доноров, связанных специфическими межмолекулярными взаимодействиями. Кристаллы молекулярных органических проводников могут иметь самые разные транспортные свойства, от диэлектрических до металлических и сверхпроводящих, в зависимости от способа упаковки катион-радикалов в них. Рентгеноструктурные исследования являются ключевыми для понимания и объяснения многообразия их свойств, установления природы фазовых переходов, происходящих в кристаллах под воздействием внешних факторов (температуры, давления, магнитного поля, излучения и др.).

Повлиять на упаковку катион-радикалов, а тем самым и на свойства синтезируемых соединений, можно путем химической модификации исходных компонентов. Для этого существует два основных пути: изменение молекулярной структуры донора и варьирование типа анионов. Синтетическая химия предоставляет благоприятные возможности для дизайна новых материалов путем поэтапной модификации структуры.

До недавнего времени роль анионов в низкоразмерных органических проводниках рассматривалась как второстепенная. Катионные и анионные слои пространственно хорошо разделены в кристалле, и зону проводимости формируют наивысшие занятые молекулярные орбитали катион-радикалов. Анионы выполняют функцию акцептора электронов, могут повлиять на упаковку донорных молекул, от которой зависит характер транспортных

свойств, но не принимают непосредственного участия в процессе проводимости.

Среди современных направлений в области изучения низкоразмерных органических проводников наибольший интерес представляет создание новых гибридных систем, содержащих в структуре две подрешетки разного состава, каждая из которых ответственна за определенные физические свойства. В этих системах используют неорганические анионы, обладающие собственными специфическими физическими свойствами, магнитными, оптическими или другими. Таким образом, в молекулярном кристалле возможно получить сочетание двух или более свойств.

Новый класс полифункциональных молекулярных материалов дает совершенно уникальную возможность наблюдать конкуренцию и взаимосвязь двух кооперативных физических процессов, протекающих в одном кристалле. Кроме того, можно ожидать появления в таких системах совершенно новых свойств, возникающих при сочетании проводимости и магнетизма, проводимости и оптических свойств. Так, в органических молекулярных солях открыта сверхпроводимость, индуцируемая магнитным полем, и фотоактивируемый магнетизм. Таким образом, проблема создания новых полифункциональных молекулярных материалов весьма актуальна как в теоретическом плане, так и в плане их возможного практического применения.

Изучение структуры является неотъемлемой частью комплексного исследования кристаллов новых солей, которое включает замкнутую последовательность действий: синтез – измерение проводящих свойств – определение кристаллической структуры – расчет на ее основе электронной зонной структуры – новый этап в синтезе с учетом полученных данных. Такой подход позволяет осуществлять целенаправленные шаги на пути к открытию новых физических явлений и материалов с полезными свойствами.

Диссертационная работа посвящена рентгендифракционному изучению структуры новых катион-радикальных солей с фотохромными мононитрозильными и магнитными оксалатными металлокомплексными

анионами.

Целью работы являлось определение и анализ структуры кристаллов новых гибридных материалов во взаимосвязи с их свойствами и выработка практических рекомендаций для дальнейшего модифицирования исследуемых систем методами синтетической химии.

Научная новизна работы и основные результаты, выносимые на защиту.

В семействе катион-радикальных солей с фотохромными мононитрозильными металлокомплексными анионами обнаружено существование 19-ти разных фаз и систематизированы условия синтеза каждой фазы. Впервые определены структуры 12-ти новых кристаллов из 10-ти различных фаз.

Установлены корреляции между кристаллической структурой и проводящими свойствами.

Изучено влияние сосуществования в кристаллической решетке проводящей катион-радикальной системы и фотохромного аниона на молекулярную структуру анионов и доноров.

Определены кристаллические структуры трех новых соединений, полученных в серии катион-радикальных солей с магнитными металлоксалатными анионами при использовании нового для этой серии растворителя. Рассмотрено влияние растворителя на структуру и свойства кристаллов в данной серии.

Полученные структурные данные послужили базой для расчетов электронных зонных структур, знание которых важно для более глубокого понимания особенностей физических свойств.

Личный вклад автора. Автором выполнен большой объем экспериментальных рентгendifракционных исследований: в процессе работы изучены кристаллы из ~200 синтезов; проведена огромная скрупулезная работа по отбору кристаллов и их идентификации с помощью рентгеновских фотометодов (лауэграмм, рентгенограмм вращения и Вейссенберга), съемки на

монокристалльном автоматическом дифрактометре CAD4. Выполнена расшифровка и уточнение структур кристаллов по экспериментальным данным и их кристаллохимический анализ, интерпретация структурных данных в связи со свойствами кристаллов.

Практическая значимость. Получены новые оригинальные данные по структуре гибридных молекулярных материалов – новых катион-радикальных солей с фотохромными и магнитными анионами. Эти результаты являются одним из первых и необходимых шагов на пути создания полифункциональных материалов с полезными физическими свойствами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на различных международных и российских конференциях: International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM'98, Монпелье, Франция, 1998г. и ICSM'02, Шанхай, Китай, 2002г.); Third and Fourth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM'99, Оксфорд, Англия, 1999г. и ISCOM'2001, Хоккайдо, Япония, 2001г.); International Seminar “Quasi-Two-Dimensional Metal and Superconducting Systems” (Черноголовка, 1999г.); Второй и Третьей национальных конференциях по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ'99 и 2001, Москва, 1999 и 2001г.); Второй национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2000г.); Первой всероссийской конференции “Высокоспиновые молекулы и молекулярные ферромагнетики” (Черноголовка, 2002г.); конкурсах научных работ ИФТТ РАН и были удостоены первой премии на Конкурсе молодых ученых 2002г. на соискание премии им. Ю.Т. Стручкова.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей в реферируемых зарубежных и российских журналах, список которых приведен на стр. 150.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения; изложена на 150 страницах и

включает 56 рисунков и список литературы из 243 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель работы, ее основные результаты, научная новизна и практическая значимость. Здесь также кратко представлено содержание основных разделов диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературы по структуре и свойствам органических молекулярных проводников на основе катион-радикала BEDT-TTF и его аналогов, а также по фотохромным и магнитным анионам, которые служат компонентами катион-радикальных солей при создании материалов с комбинированными свойствами.

Вторая глава является методическим разделом работы. В ней описаны аппаратура и техника эксперимента, методики рентгенодифракционных исследований монокристаллов. Рассмотрена последовательность действий от определения качества кристаллов до полной расшифровки структуры.

В третьей и четвертой главах изложены результаты рентгеноструктурных исследований новых органических молекулярных проводников с фотохромными и магнитными анионами, проведен детальный анализ структурных данных в сопоставлении с физическими свойствами кристаллов.

В пятой главе рассмотрены особенности структуры и свойств исследованных кристаллов и проведено сравнение двух классов органических проводников на основе BEDT-TTF с фотохромными и магнитными металлокомплексными анионами, что позволило дать практические рекомендации для дальнейшего поиска новых полифункциональных материалов.

В заключение сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Приложение содержит таблицы структурных и экспериментальных параметров, координат атомов и основных межатомных расстояний в структурах 15-ти новых кристаллов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 02-02-17063), Государственной программы “Исследование низкоразмерных и мезоскопических конденсированных систем” (контракт № 40.020.1.1.1166), программы фундаментальных исследований РАН №91 по направлению “Новые принципы и методы создания и направленного синтеза соединений с заданными свойствами”, INTAS (№ 00-0651).

Автор искренне благодарит научного руководителя работы Шibaеву Римму Павловну за неустанную поддержку, доброжелательное и чуткое отношение в процессе работы, сотрудников Лаборатории структурного анализа ИФТТ РАН, в которой была проделана работа, и Лаборатории синтетических металлов ИПХФ РАН за предоставленные для исследования кристаллы и плодотворное творческое сотрудничество.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

I-1. Структура органических проводников

С момента получения первых органических металлов на основе TCNQ [1] до обнаружения сверхпроводимости в органических катион-радикальных солях был пройден долгий и трудный путь [2]. Много усилий потребовалось на то, чтобы преодолеть нестабильность металлического состояния, характерную для одномерных систем, и научиться создавать стабильные до низких температур молекулярные металлы, сначала квазиодномерные (первый из них – $(TSeT)_2Cl$ [3] – получен в Черногловке в 1977 году), а затем и квазидвумерные. В течение двух десятилетий, прошедших после открытия первого органического сверхпроводника $(TMTSF)_2PF_6$ [4, 5], было синтезировано большое число проводящих катион-радикальных солей, многие из которых переходят в сверхпроводящее состояние [6, 7] (на схеме I-1 приведены основные типы катион-радикалов). Среди этих материалов органические проводники на основе BEDT-TTF формируют самое многочисленное и важное семейство. Рассмотрим особенности кристаллической и электронной структуры катион-радикальных солей, которые определяют их свойства.

Можно выделить три основных фактора, влияющих на свойства соли:

1. природа катион-радикала – его состав, структура, конформация;
2. способ упаковки катион-радикалов в слое;
3. характер анионов, входящих в структуру.

I-1.1. Типы катион-радикалов

I-1.1.1. Бис(этилендитио)тетрафлульвален, BEDT-TTF

BEDT-TTF был получен путем модификации TTF в 1978 году [8] и является хорошим электронным донором для синтеза органических проводников. Молекула BEDT-TTF состоит из двух пятичленных и двух

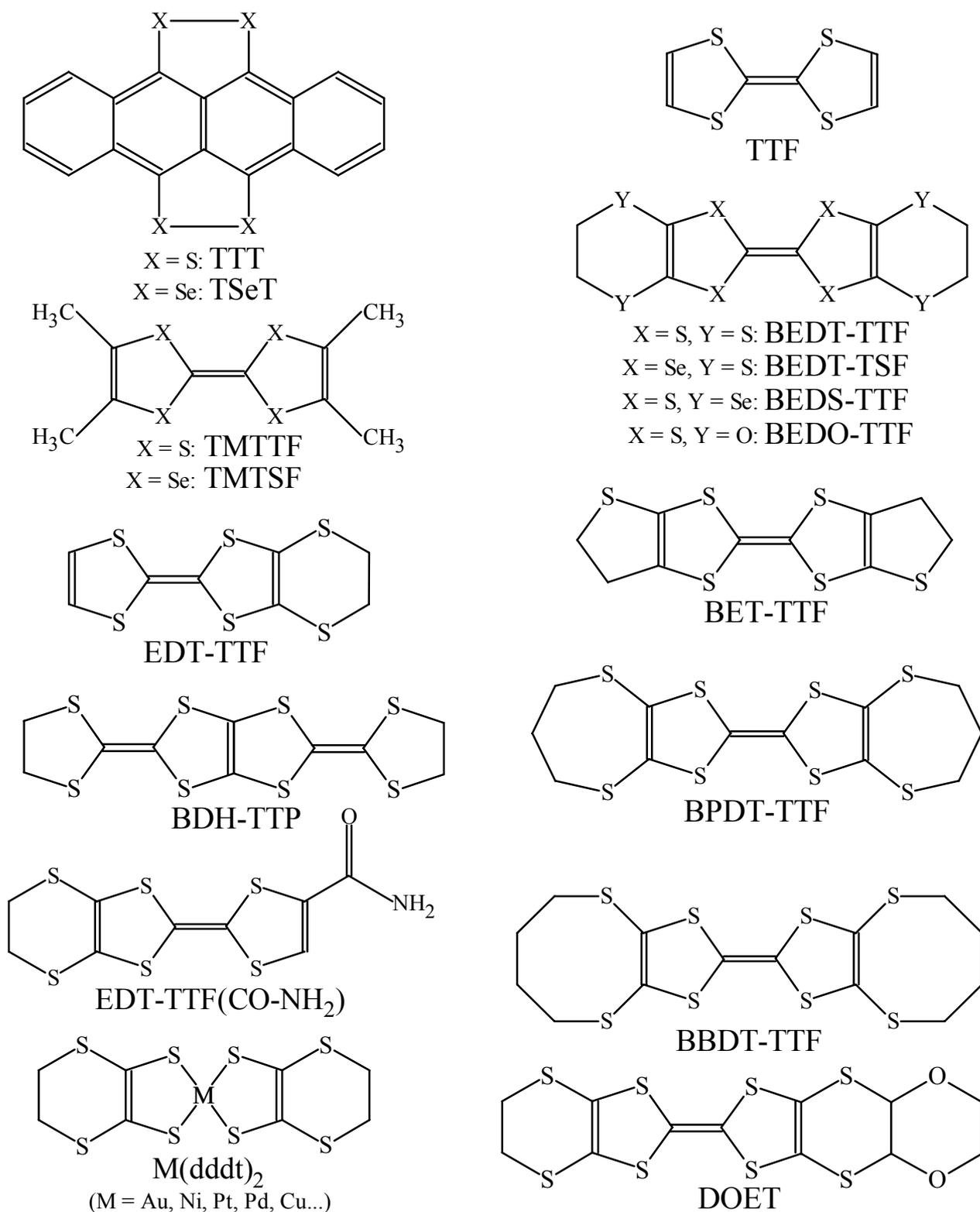


Схема I-1. Примеры органических доноров – компонентов катион-радикальных солей: TTT – тетраиотетрацен, TSeT – тетраселенотетрацен, TTF – тетраиофульвален, TMTTF – тетраметилтетраиофульвален, TMTSF – тетраметилтетраселенафульвален, BEDT-TTF – бис(этилендитио)тетраиофульвален, BEDT-TSF – бис(этилендитио)тетраселенафульвален, BEDS-TTF – бис(этилендиселено)тетраиофульвален, BEDO-TTF – бис(этилендиоксо)-тетраиофульвален, BET-TTF – бис(этилентиио)тетраиофульвален, BPDT-TTF – бис(пропилендитио)тетраиофульвален, BBDT-TTF – бис(бутилендитио)тетраиофульвален, EDT-TTF – этилендитиотетраиофульвален, BDH-TTF – бис(дителиоанилиден)тетраиопентален, DOET – диоксандиилдителиотетраиофульвален, dddt – дигидродителииндитиолат

шестичленных циклов, каждый из которых содержит два атома серы (схема I-1). Формальное состояние окисления BEDT-TTF коррелирует с его молекулярной геометрией. В нейтральной молекуле центральный π -остов изогнут [9, 10] (рис. I-1), при повышении заряда он становится более плоским. Кроме того, при переходе от нейтральной молекулы к катион-радикалу все двойные связи (в частности, центральная $C=C$ связь в TTF-фрагменте, наиболее чувствительная к изменению заряда) удлиняются, а ординарные связи $C-S$ укорачиваются [11].



Рис. I-1. Геометрия нейтральной молекулы BEDT-TTF

С точки зрения электронных свойств органические катион-радикалы принято рассматривать как протяженную электронную π -систему – совокупность перпендикулярных плоскости молекулы π -орбиталей, образованных неспаренными p_z -электронами каждого атома [6]. Именно благодаря присутствию протяженной π -системы BEDT-TTF имеет приблизительно плоскую конформацию, которая позволяет донорам располагаться один над другим и формировать в кристалле димеры, тримеры, тетрады и стопки. Перекрытие π -орбиталей соседних доноров обеспечивает необходимое взаимодействие между ними и перенос электронов в стопках: энергия π -связи намного ниже, чем σ -связи, поэтому π -электроны легко возбуждаются и способны перемещаться от одного атома к другому.

Ключевая роль во взаимодействиях соседних катион-радикалов BEDT-TTF принадлежит атомам серы, которые вносят преобладающий вклад в молекулярную орбиталь. Структурно это выражается в присутствии множества укороченных контактов типа $S \cdots S$ меньше суммы ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов серы, как в стопках BEDT-TTF, так и между стопками в случае квазидвумерных слоистых структур. За счет двумерной сети

межмолекулярных контактов катион-радикалы упакованы в слое так плотно, что ни анионы, ни молекулы растворителя не могут расположиться между ними и формируют отдельный слой. Концевые этиленовые группы не склонны образовывать укороченные контакты с этиленовыми группами соседних BEDT-TTF, поэтому донорный слой по толщине всегда «мономолекулярный».

Терминальные этиленовые группы нарушают планарность BEDT-TTF, препятствуя сильному сближению молекул при упаковке их плоскость к плоскости и выравнивая тем самым внутри- и межстопочные взаимодействия в катион-радикальном слое. Самой энергетически выгодной и стабильной является конформация 'twist' когда атомы С этиленовых групп отклоняются от центральной плоскости BEDT-TTF в разные стороны (рис. I-2а). При этом одна из С-Н связей приблизительно перпендикулярна центральной плоскости катион-радикала (С-Н_{ax}), а другая приблизительно параллельна ей (С-Н_{eq}). Этиленовые группы могут взаимодействовать с анионными слоями, образуя водородные связи С-Н⁺...анион.

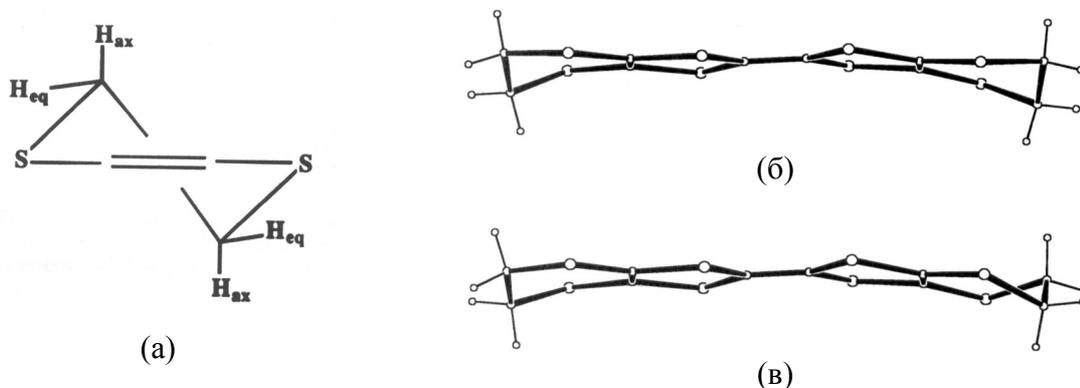


Рис. I-2. Геометрия концевых этиленовых групп (а) и две возможные конформации BEDT-TTF, затененная (б) и заторможенная (в).

Шестичленные внешние кольца BEDT-TTF достаточно подвижны и приспособляются к кристаллическому окружению, поэтому характерным является наличие беспорядка, связанного со случайной ориентацией этиленовых групп. Две возможные конформации BEDT-TTF – затененная (рис. I-2б) и заторможенная (рис. I-2в) – в свободном состоянии одинаковы по энергии и равновероятны. В кристалле из-за взаимодействия между катион-радикалами и анионами одна из ориентаций может оказаться

более предпочтительной, в этом случае этиленовые группы упорядочены. Переход типа «беспорядок – порядок» может также иметь место при низкой температуре, если тепловая энергия становится меньше, чем разница энергий между двумя ориентациями.

I-1.1.2. Донорные молекулы – аналоги BEDT-TTF

На основе молекулы BEDT-TTF путем ее модификации можно получить новые органические доноры. Существует несколько различных способов химической модификации донорных молекул, которые по-разному влияют на их свойства и упаковку катион-радикалов в кристалле [6, 7, 12].

Одним из способов является замещение концевых этиленовых групп в BEDT-TTF на другие алкильные группы (примеры – молекулы BPDT-TTF и BBDT-TTF на схеме I-1), что оказывает влияние в первую очередь на катион-анионные взаимодействия.

Другой путь – замещение всех или части атомов серы атомами других элементов – халькогенов, например, Se (BEDT-TSF [13, 14], BEDS-TTF) или O (BEDO-TTF [15]) (схема I-1). При этом в BEDT-TSF и BEDO-TTF выравниваются размеры внутреннего и внешнего циклов молекулы: в BEDT-TSF происходит увеличение внутреннего цикла по сравнению с BEDT-TTF за счет удлинения связей C – Se; в BEDO-TTF, напротив, размеры внешнего цикла уменьшаются (C-O = 1.4Å по сравнению с C-S = 1.8Å). В результате этого атомы Se или S из внутреннего цикла получают возможность участвовать в дополнительных боковых межмолекулярных контактах халькоген...халькоген. Кроме того, в случае BEDO-TTF между соседними катион-радикалами могут образовываться сильные водородные связи C-H...O.

Были синтезированы и структурно охарактеризованы несколько асимметричных молекул, в которых внешние циклы присоединены к центральному TTF-фрагменту лишь с одной стороны (например, EDT-TTF). Для них характерно образование сильно связанных димеров, в которых TTF фрагменты расположены непосредственно друг над другом, а внешние

алкильные группы выступают в разные стороны, не мешая сближению молекул. Асимметричные молекулы также получают, присоединяя к центральному TTF остову два цикла разной формы и состава с каждой стороны. В результате две части молекулы обладают неодинаковой реакционной способностью.

Возможно присоединение к BEDT-TTF дополнительных циклов (например, шестичленного, в котором атомы серы заменены на атомы кислорода – в молекуле DOET), а также сочленение молекул (BDH-TTP).

И наконец, в последние годы получены так называемые функционализированные органические доноры. Они содержат группы OH, NH₂, SH, CO и анионы Br, Cl, одни из которых могут выступать в роли электронных доноров, а другие – акцепторов (примером является молекула EDT-TTF(CO-NH₂) на схеме I-1). Образуемые ими дополнительные водородные связи оказывают существенное влияние на взаимную ориентацию молекул и структуру проводящего слоя.

Все эти способы модификации органических молекул применяются как по отдельности, так и в комбинации друг с другом, давая возможность получать новые доноры самого разнообразного состава и молекулярной структуры.

I-1.2. Структурные типы проводящих катион-радикальных слоев

Структуры солей на основе органических катион-радикалов очень многообразны, но их можно классифицировать по типу катион-радикального слоя: α , α' , α'' , β , β' , β'' , θ , κ , δ и др. [7]. Модельные расчеты интегралов взаимодействия соседних молекул [16-18] помогают понять, почему число различных структурных типов катион-радикального слоя весьма ограничено: существует лишь несколько выгодных по энергии способов взаимного расположения молекул.

1) Когда плоскости и длинные оси молекул в стопке параллельны, максимуму энергии соответствуют два способа их перекрытия: с продольным относительным сдвигом молекул или так называемый RB тип (ring-over-bond) и с поперечным сдвигом или RA тип (ring-over-atom) (рис. I-3). Эти перекрытия позволяют избежать сильного отталкивания атомов S и оптимизируют контакты S...S.

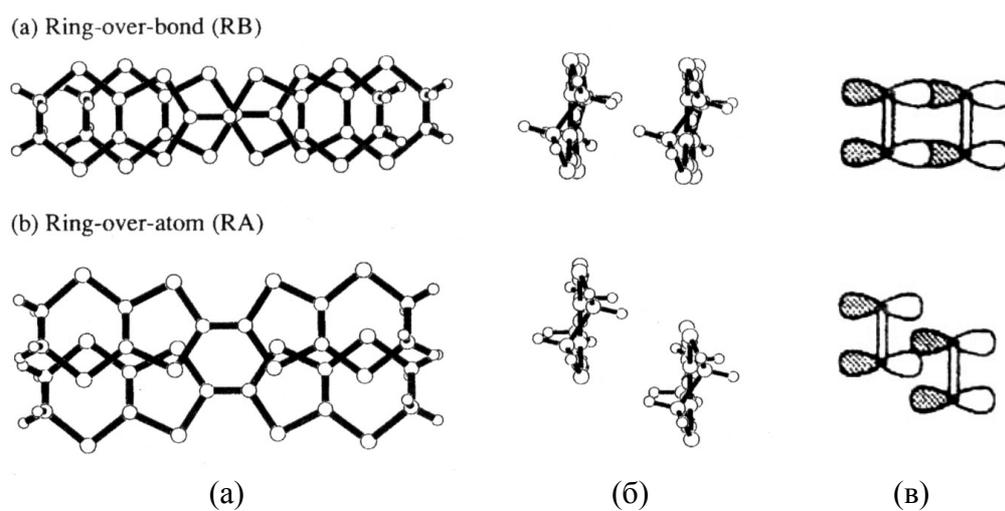


Рис. I-3. Способы перекрытия соседних катион-радикалов в стопках: (а) вид сверху, (б) взгляд вдоль длинной оси молекул и (в) перекрытие π -орбиталей

Анализ существующих структур показывает, что большинство из них построено путем различного сочетания этих двух основных блоков, в которых осуществляется либо RB, либо RA способы перекрытия молекул (рис. I-4).

Как показано на рис. I-4, когда RB вид перекрытия повторяется вдоль одного направления, образуется β -фаза.

Когда повторяется RA перекрытие, формируются стопки из наклоненных молекул. В зависимости от направления наклона образуются различные модификации. β'' -фаза: все молекулы в слое параллельны. θ -фаза: смещение в соседних стопках происходит в противоположные стороны (т.е. чередуется наклон в разные стороны). α -фаза формируется при слабой димеризации θ -фазы вдоль направления стопок. Когда чередуются пары стопок с одинаковым наклоном, образуется α'' -фаза.

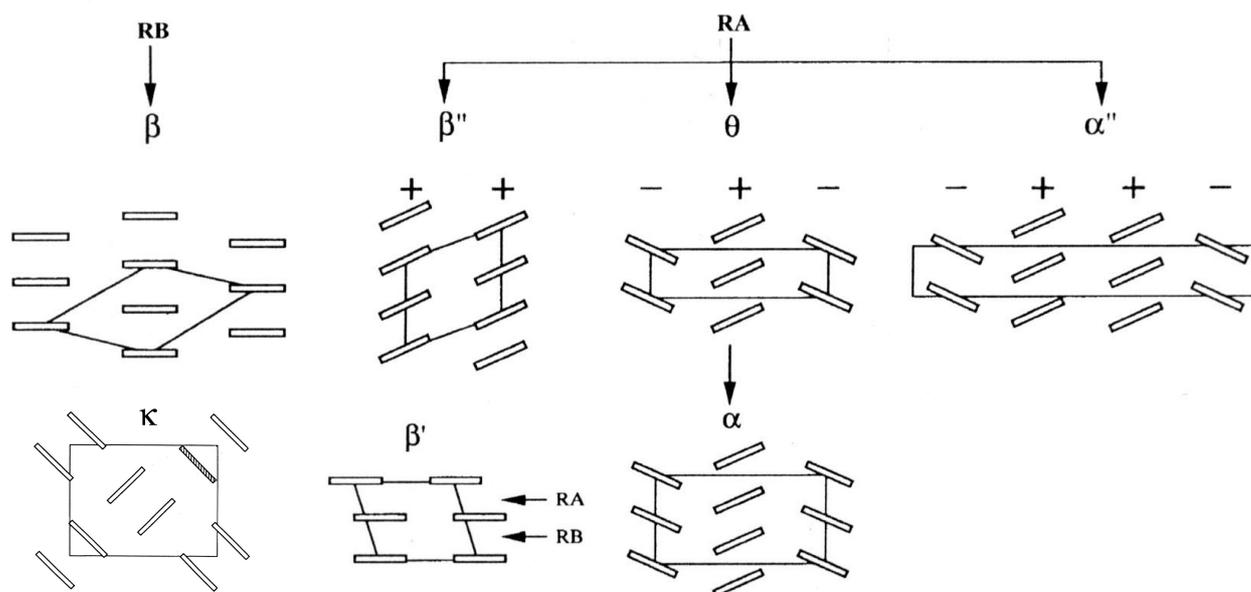


Рис. I-4. Генеалогия основных структурных фаз в слоистых органических проводниках с RA и RB типами перекрытия молекул

В β' - фазе чередуются оба вида перекрытия.

k -фаза – особая, проводящий слой в ней состоит из димеров, приблизительно перпендикулярных друг другу. Взаимодействие молекул при расположении их под углом около 80° по силе равно взаимодействию плоскость к плоскости (RB-тип) в димере.

Непланарность концевых этиленовых групп, а также взаимодействие с анионным слоем приводит к возникновению значительных продольных сдвигов катион-радикалов в слое и дополнительной модификации фаз. Так, например, в β -фазе [19, 20] для одной из двух независимых молекул в стопке продольный сдвиг существенно превышает значение 1.6\AA , типичное для стандартного RB перекрытия, а фаза α' , найденная в семействе солей с линейными полигалогенидными анионами [21], отличается от обычной α -фазы [20] сдвигом одной из трех формирующих стопку молекул (рис. I-5). Нужно отметить, что часто наблюдаются структурные переходы между различными фазами одного и того же соединения. Рис. I-5 служит иллюстрацией возможных переходов в семействе $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}_3, \text{IBr}_2, \text{ICl}_2$ и др.).

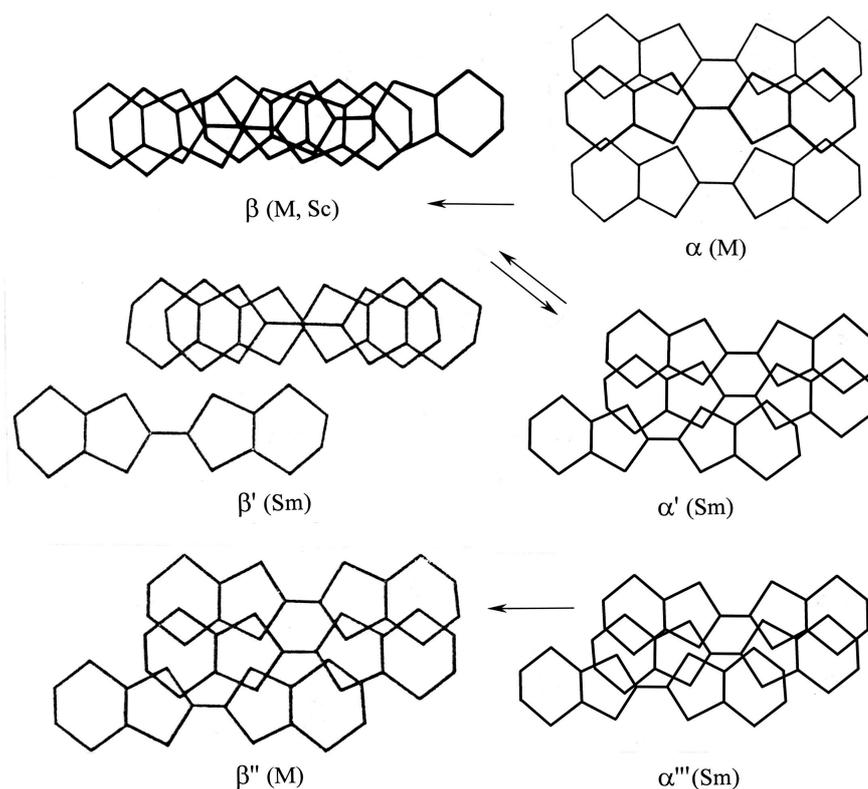


Рис. I-5. Способы перекрытия соседних BEDT-TTF в катион-радикальных стопках для различных фаз кристаллов $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}_3, \text{IBr}_2, \text{ICl}_2, \dots$) [19-24]. Стрелками показаны возможные структурные переходы между фазами

2) Совсем другой тип перекрытия, часто наблюдаемый в солях BEDT-TTF (δ -фазы) – поворотный ('twisted') [18]: плоскости двух молекул параллельны, но молекулы развернуты на угол ω ($\sim 30\text{-}35^\circ$) друг относительно друга вокруг нормали к молекулярной плоскости (рис. I-6). Примером δ -фазы с перекрытием типа А может служить $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [25], с перекрытием типа В – $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{AuBr}_2$ [26]. Поворотное перекрытие является третьим основным типом для BEDT-TTF солей наряду с RB и RA способами.

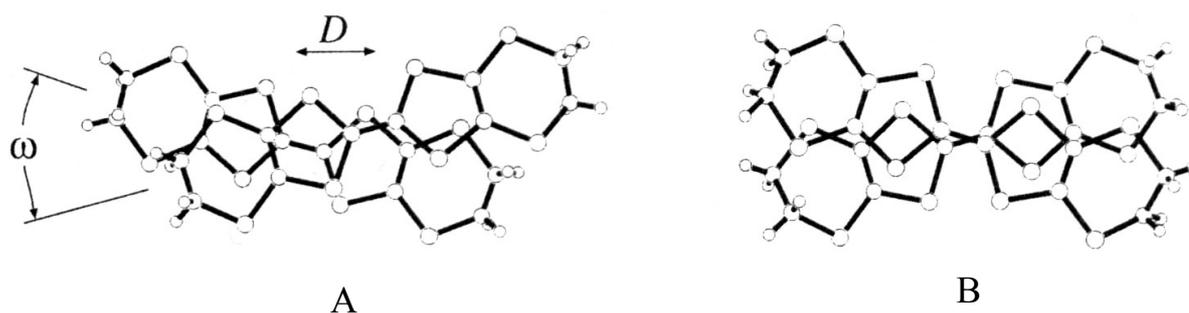


Рис. I-6. Два типа поворотного перекрытия молекул.

В целом, в солях на основе BEDT-TTF образуются самые разные структуры, но наиболее многочисленными из известных являются β'' -фазы. Большинство солей BEDT-TSF имеет к структуру. Молекулы BEDO-TTF благодаря образованию большого числа водородных связей C-H...O являются самоорганизующейся системой и образуют в основном одну структуру проводящего слоя - β'' -типа с RA перекрыванием (>70% всех описанных структур). Множество солей BEDO-TTF имеют похожие параметры, кратные $a = 4.2\text{\AA}$, $b = 5.3\text{\AA}$, $\gamma = 98^\circ$ - это минимальная повторяющаяся ячейка, которая включает только одну независимую молекулу BEDO-TTF в слое β'' -типа.

В солях на основе BEDT-TSF и BEDO-TTF никогда не наблюдаются фазы с поворотным типом перекрывания, а также β' -фаза, в которой сочетаются два типа перекрывания RA и RB.

I-1.3. Типы анионов и их влияние на структуру солей

Варьирование анионной части – другой основной химический способ повлиять на структуру, а следовательно и на свойства катион-радикальных солей, наряду с рассмотренной ранее модификацией катион-радикальной проводящей компоненты. Несмотря на то, что анионные слои не принимают непосредственного участия в проводимости, характер аниона, в том числе его геометрия и размер, способны в значительной мере воздействовать на тип упаковки и проводимость донорного слоя.

По геометрии среди анионов, используемых при синтезе органических проводников можно выделить несколько групп: сферические – Cl, Br, ...; линейные – I₃, AuBr₂, ...; планарные – C(CN)₃, Pt(CN)₄, ...; тетраэдрические – ReO₄, ClO₄, ...; октаэдрические – PF₆, PtBr₆, ...; и полимерные – MHg(SCN)₄, Cu[N(CN)₂]Br, ... [7].

В кристаллах исходного BEDT-TTF, как и большинства его аналогов и производных, реализуется к-тип структуры, в котором взаимодействия между молекулами во всех направлениях более или менее изотропны. Когда в состав

кристалла входит анион, ситуация меняется: кулоновская сила притяжения между катион-радикалами и анионами преобладает над силой ван-дер-ваальсовых и водородных катион-катионных взаимодействий и становится определяющей при формировании структуры.

Неорганические противоионы в дополнение к тому, что служат как акцептор электронов, выполняют функцию заполнения пространства между органическими катион-радикальными стопками или слоями, и четыре фактора – заряд, размер, состав и координация аниона - играют решающую роль в изменении силы взаимодействий между органическими молекулами.

От относительных размеров и формы аниона и донора зависит их совместимость в кристаллической решетке. В случае, когда анион и катион-радикальный блок проводящего слоя или стопки несоразмерны, часто наблюдается беспорядок в анионном слое. Заряд аниона (а также заселенность его позиций в случае беспорядка) определяют заряд катион-радикалов и степень заполнения верхних валентных зон и зоны проводимости, от которой зависят транспортные свойства кристалла. Очень яркие примеры этому найдены среди исследованных в данной работе соединений и будут описаны далее в главах III-V.

Таким образом, мы рассмотрели все существующие типы упаковки катион-радикалов и способы влияния на структуру проводящего слоя путем модификации донорных и анионных молекул. Все вышеперечисленное говорит о том, что в синтетической органической химии возможности для целенаправленного поиска новых веществ с заданными свойствами практически не ограничены, и в этой области уже достигнут значительный прогресс.

I-2. Проводящие свойства катион-радикальных солей

Главной особенностью молекулярных органических проводников является высокая анизотропия их свойств, которая определяется характером структуры. В квазиодномерных органических проводниках проводимость осуществляется вдоль направления катион-радикальных стопок. В слоистых проводниках физические свойства практически изотропны в плоскости проводящего слоя и анизотропны – перпендикулярно ему. Так, например, для кристаллов β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ анизотропия сопротивления в плоскости ab составляет $\sim 1.5-2$, в то время как в перпендикулярных плоскостях она велика и достигает значений ~ 500 [27]. Для этих же кристаллов характерна сильная анизотропия верхних магнитных критических полей H'_{c2} 20 : 20 : 1 [28, 29].

Для катион-радикальных солей характерно большое разнообразие в поведении электропроводящих свойств. Среди них найдены полупроводники, металлы с переходом металл – диэлектрик (M – I), стабильные до низких температур металлы, металлы с переходом в сверхпроводящее состояние, проводники, в которых с понижением температуры сопротивление сначала возрастает, затем начинает падать, и при определенной температуре они становятся сверхпроводящими [6, 30].

Тип упаковки катион-радикалов и другие особенности структуры этих материалов во многих случаях легко объясняют их свойства. К соединениям с низкой проводимостью и полупроводниковыми свойствами нужно прежде всего отнести все простые катион-радикальные соли с полным переносом заряда. В структуре этих солей изолированные проводящие слои не образуются. Наличие димеризации в катион-радикальном слое также понижает проводимость соли (β' -фазы и фазы с поворотным перекрыванием).

Металлические или сверхпроводящие свойства наблюдаются в слоистых структурах с двумерным межмолекулярным взаимодействием (α , β , β'' , θ и κ). Существует также большой класс квазиодномерных металлов.

Плотность носителей заряда и их подвижность в органических проводниках существенно ниже, чем в обычных металлах. Поэтому величина проводимости органических металлов при комнатной температуре – $\sigma \sim 10\text{-}10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ – на несколько порядков ниже, чем в классических металлах ($\sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Проводимость органических металлов обычно имеет выраженную квадратичную зависимость от температуры, $\sigma \propto 1/T^2$, в области температур, где наблюдается линейная зависимость ($\sigma \propto 1/T$) для обычных металлов [7].

В больших магнитных полях высококачественные кристаллы солей BEDT-TTF показывают такие новые физические явления, как гигантские квантовые и полуклассические осцилляции магнитосопротивления, объемный квантовый эффект Холла и др. [6]. Таким образом, исследования органических проводников помогают глубже понять физику низкоразмерных систем.

Катион-радикальные соли уникальны тем, что их свойствами можно управлять как физическими (давление, магнитное поле), так и химическими методами. Так, около половины известных сверхпроводников на основе BEDT-TTF переходят в сверхпроводящее состояние только под давлением в результате подавления перехода металл – изолятор. Аналогичного эффекта можно достичь, слегка меняя размеры катион-радикалов или анионов путем замены в них части атомов: степень перекрывания молекул, следовательно, и проводимость, при этом меняются. Существует много примеров, показывающих, что очень незначительные изменения в кристаллической структуре могут радикально изменить проводящие свойства, поэтому детальное понимание соотношений между кристаллической и электронной структурой является фундаментальным шагом в изучении низкоразмерных материалов и необходимо для объяснения транспортных свойств молекулярных проводников.

I-3. Электронная структура низкоразмерных органических проводников

В противоположность сложности молекулярных и кристаллических структур органических проводников, их электронные зонные структуры достаточно просты. Расчеты зонной структуры проводятся только для двумерных проводящих катион-радикальных слоев в приближении сильной связи [31], когда интегралы переноса оцениваются исходя из перекрывания наивысших занятых молекулярных орбиталей (НОМО – рис. I-7 на примере TTF). Результаты таких вычислений хорошо согласуются с экспериментальными измерениями квантовых осцилляций магнитосопротивления и их угловой зависимости. Отметим, что зоны проводимости и валентные зоны органических проводников узкие в противоположность широким зонам обычных металлов и изоляторов. В полупроводниковых кристаллах ширина щели E_g приближается к величине тепловой энергии kT при комнатной температуре.

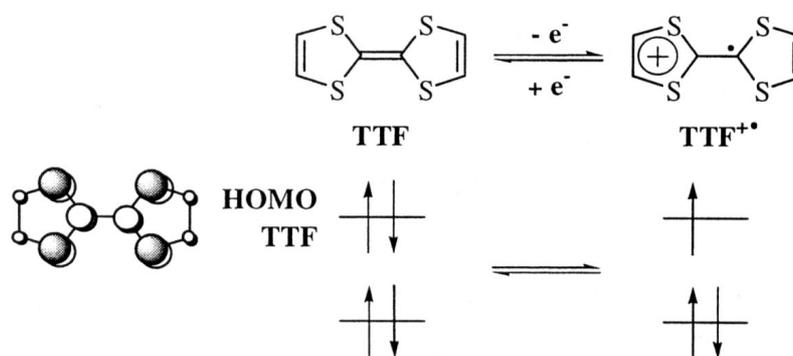


Рис. I-7. Схема строения НОМО TTF

Каждый тип катион-радикального слоя характеризуется особой электронной структурой. Например, для органического сверхпроводника β -(BEDT-TTF)₂I₃ поверхность Ферми представляет собой цилиндр, ось которого перпендикулярна проводящей плоскости, а сечение в этой плоскости имеет форму эллипса и составляет половину первой зоны Бриллюэна (рис. I-8a) [6]. Присутствие замкнутых орбит на сечении поверхности Ферми отражает довольно изотропное взаимодействие в плоскости катион-радикального слоя и

свидетельствует о двумерном характере проводимости. Сечения Ферми поверхности всех солей со структурой проводящего слоя к-типа описываются как перекрывающиеся искаженные окружности (рис. I-8б) [6]. В α -(BEDT-TTF)₂TlHg(SCN)₄ Ферми поверхность с закрытой дырочной орбитой и открытой электронной орбитой (рис. I-8в) [31] хорошо описывает основные черты электронной структуры α -фаз: их металлический характер и существование двух типов носителей – электронов и дырок, и смешанный характер проводимости. Присутствие открытой (т.е. не содержащей замкнутых петель) Ферми поверхности является признаком квазиодномерного металла (рис. I-8г) [25].

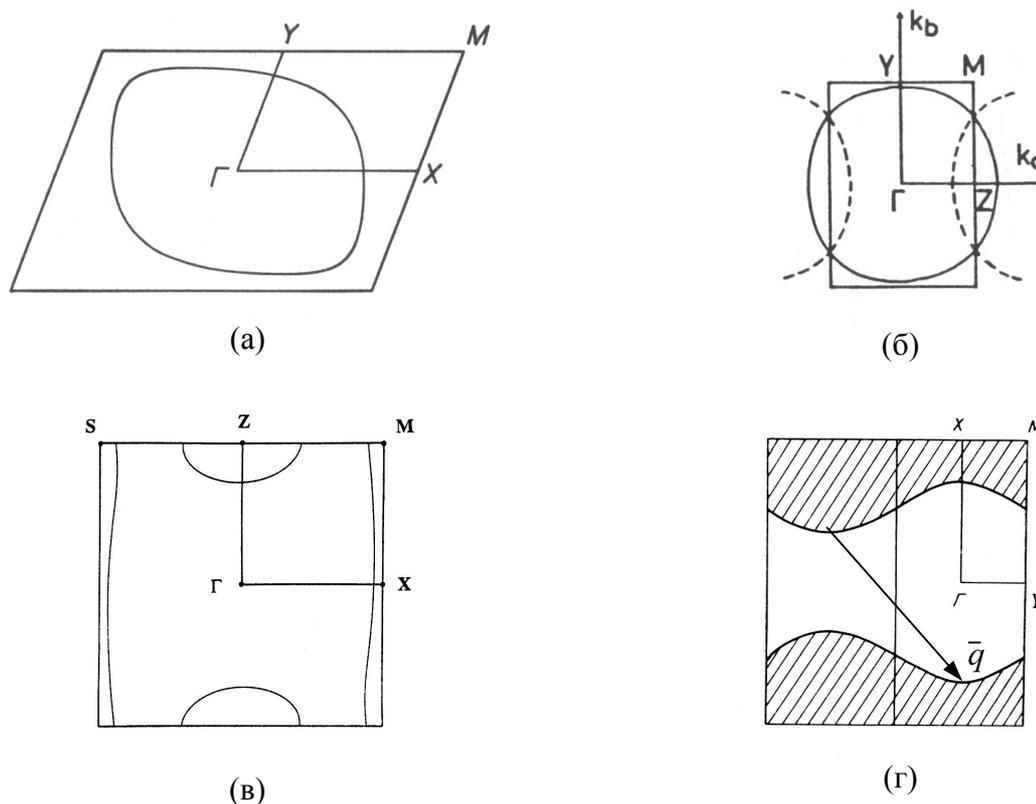


Рис. I-8. Поверхности Ферми, рассчитанные для β -(BEDT-TTF)₂I₃ (а), κ -(BEDT-TTF)₂I₃ (б), α -(BEDT-TTF)₂TlHg(SCN)₄ (в) и δ -(BEDT-TTF)₄Cl₂·4H₂O (г).

В дополнение к размерности проводимости, электронная структура также важна при объяснении электронной неустойчивости систем с частично заполненными зонами. Когда часть поверхности Ферми может быть перенесена на некоторый вектор q и совмещена с другой частью, говорят, что

существует «нестинг» (nesting) Ферми поверхности с вектором «нестинга» q (рис. I-8г). Металлы с сопрягающимися Ферми поверхностями проявляют нестабильность электронной подсистемы по отношению к образованию волн зарядовой (CDW, charge density wave) или спиновой плотности (SDW, spin density wave) с волновым вектором q . Переходы металл – диэлектрик, связанные с образованием CDW, часто наблюдаются при понижении температуры в низкоразмерных органических металлах [6]. Электронная нестабильность, ведущая к М – I переходу, может быть подавлена внешним воздействием, например, давлением, тогда металл может перейти в сверхпроводящее состояние. Такой же результат может быть достигнут путем химической модификации анионного слоя. Характерные для органических проводников черты электронной структуры объясняют их особую чувствительность к воздействию физических и химических факторов [6, 31].

Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 12.8\text{K}$ для k -(BEDT-TTF)₂CuN(CN)₂Cl при $P = 0.3$ кбар [32] все еще остается максимальной для низкоразмерных органических сверхпроводников, что значительно ниже, чем в ВТСП. Однако в области органических проводников кроме поиска сверхпроводящих соединений в настоящее время существует целый ряд актуальных и новых направлений, которые представляют фундаментальный интерес для физики твердого тела, синтетической химии и материаловедения. Одним из них является получение новых материалов с комбинированными свойствами.

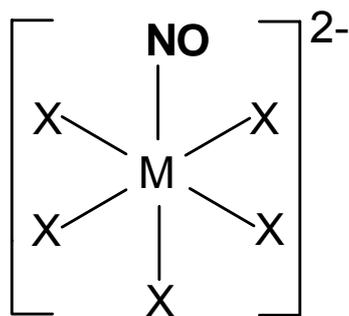
I-4. Гибридные молекулярные материалы как новое направление в изучении органических проводников

Среди исследований последних лет в области молекулярных проводников наибольший интерес представляет получение новых гибридных систем, содержащих в структуре две подрешетки разного состава, каждая из которых ответственна за определенные физические свойства. Таким образом, можно получить сочетание двух или нескольких разных физических явлений в одном кристалле – например, проводимости (или сверхпроводимости) и магнетизма [33-36], магнетизма (или проводимости) и нелинейно-оптических свойств [37-40], магнетизма и фотохромных свойств [41]. Присутствие таких кооперативных свойств в пределах одной кристаллической решетки, с одной стороны, дает совершенно уникальную возможность проследить взаимосвязь и взаимозависимость этих свойств, с другой стороны, может привести к новым, самым неожиданным физическим явлениям и применениям.

Одна из стратегий для создания бифункциональных материалов предполагает синтез гибридных молекулярных кристаллов на основе π -электронных доноров, обеспечивающих проводимость, с неорганическими анионами, которые играют одновременно двойную роль – структурных и магнитных (или оптических) компонентов.

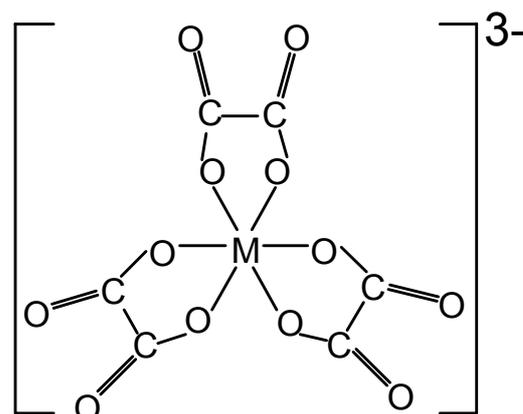
В качестве перспективных анионов для создания новых материалов с комбинированными свойствами были выбраны фотохромные моонитрозильные комплексы переходных металлов (I) и магнитные металлоксалатные ионы (II) (схема I-2).

I. Интерес к использованию моонитрозильных металлокомплексных анионов, таких как $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (или $[\text{NP}]^{2-}$), $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (схема I-2a), в качестве противоионов в катион-радикальных солях основан на их фотохромных свойствах. Различными экспериментальными методами было установлено, что нитропруссидный анион $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ проявляет фотоиндуцированный



- 1) M = Fe, X = CN [NP]
2) M = Ru, X = Cl, Br

(a)



M = Fe, Cr

(б)

Схема I-2. Фотохромные мононитрозильные (а) и магнитные металлоксалатные (б) октаэдрические анионы, использованные для синтеза новых гибридных материалов

лазерным излучением переход в долгоживущее метастабильное состояние при низких температурах. Образование метастабильного состояния сопровождается изменением межатомных расстояний в анионе и его геометрии, что в случае катион-радикальных солей может оказывать влияние на структуру катион-радикального слоя и на проводящие свойства соли. Например, можно представить себе существование молекулярного металла или даже сверхпроводника, проводимость которого меняется под воздействием излучения, т.е. возникает способ управлять проводящими свойствами материала. Синтез и исследование новых молекулярных проводников, содержащих такого типа фотохромные анионы, открывает возможность проанализировать, с одной стороны, влияние электронного возбуждения анионов на проводящую систему, с другой - выяснить, как сосуществование в кристалле этих анионов и проводящей системы влияет на геометрию анионов даже в основном состоянии.

II. Металлоксалатный комплексный анион $[A^I M^{III} (C_2O_4)_3]^{2-}$ содержит наряду с однозарядными катионами $A^I = K^+, NH_4^+$ парамагнитные ионы переходных металлов $M^{III} = Fe^{3+}, Cr^{3+}$ и др. Аналогичные биметаллические анионы $[M^{II} M^{III} (C_2O_4)_3]^{2-}$ и $[M^{II} M^{III} (C_2O_4)_3]^-$, в которых

атомы металлов связаны оксалатными (C_2O_4)-мостиками в полимерную структуру, способны проявлять самые разнообразные магнитные свойства. Среди их соединений с крупными органическими однозарядными катионами найдены ферро-, ферри- и антиферромагнетики. Таким образом, в сочетании с органическими катион-радикалами возможно получить материалы, проявляющие наряду с проводящими и магнитные свойства различной природы. Используя дизайн новых молекулярных магнетиков, можно существенно расширить круг магнитных материалов, разработать новые технологии их получения, получить новые материалы с уникальными свойствами.

Кратко опишем наиболее интересные результаты, полученные среди молекулярных материалов с комбинированными свойствами.

Создание катион-радикальных солей с фотохромными анионами – абсолютно новая область исследований. На момент начала наших работ по этой тематике была опубликована лишь одна статья, посвященная соли $(BEDT-TTF)_4K[Fe(CN)_5NO]_2$ [42], причем сообщалось, что данная соль имеет сверхпроводящие свойства ниже температуры $\sim 7K$, что послужило дополнительным стимулом к исследованиям данной группы солей.

В последнее время все возрастающий интерес вызывают молекулярные проводники, в которых используются анионы, содержащие парамагнитные ионы переходных металлов. Таким образом, в них наряду с π -электронами, отвечающими за проводимость в катионном слое, присутствуют магнитные моменты, локализованные на анионах. В системах такого типа уже получены интересные результаты.

Первым примером стабильного молекулярного металла, содержащего магнитные анионы, стала полученная более десяти лет назад соль $(BEDT-TTF)_3CuCl_4 \cdot H_2O$ [43, 44], которая остается металлической до $0.2K$.

Аналогичное сочетание делокализованных подвижных электронов проводимости с локализованными магнитными моментами получают в солях

ТТФ-производных с полиоксометаллатами – большими магнитными кластерами из октаэдров MO_6 и тетраэдров MO_4 , которые могут содержать один или несколько различных парамагнитных ионов [45]. Среди них единственная магнитная соль $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_{11}[\text{P}_2\text{ReW}_{17}\text{O}_{62}]$ имеет металлические свойства в области 230-300К [46]. Магнитные анионы в структуре дискретны, и взаимодействия между спинами парамагнитных ионов пренебрежимо малы.

Следующим примером гибридных материалов с магнитными анионами являются изоструктурные катион-радикальные соли $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{H}_3\text{O})^+[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{Solv.}$ ($\text{M} = \text{Fe, Cr; Solv.} = \text{BN, NB}$) [33], среди которых найдены сверхпроводники. Подробно структура и свойства этой серии соединений будут описаны в главе IV.

При использовании в комбинации с BEDT-TTF биметаллического оксалатного ферромагнитного анионного комплекса удалось получить новый материал, в котором чередуются мономолекулярные слои проводника и ферромагнетика толщиной 13 и 3.6\AA , соответственно (рис. I-9) [36]. В плоскости катионного слоя кристаллов $(\text{BEDT-TTF})_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ проводимость имеет металлический характер до 2К. В магнитных слоях наблюдается ферромагнитное упорядочение ниже $T_c = 5.5\text{K}$. В то время как проводящие магниты, такие как никель или железо, обычное явление среди металлов и сплавов, органический металл с ферромагнитными свойствами,

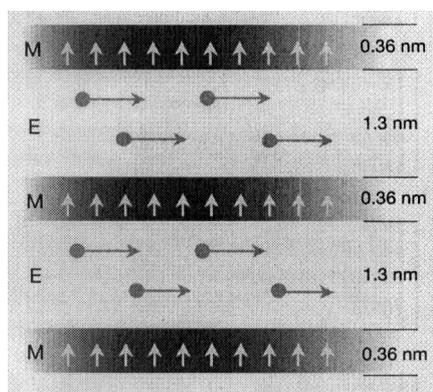


Рис. I-9. Схематическое изображение слоистой структуры соли $(\text{BEDT-TTF})_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$: E – слои BEDT-TTF с металлической проводимостью, M – ферромагнитные анионы [47]

полученный авторами [36], является первым и единственным пока примером в физике молекулярных материалов.

Нетрудно представить, что в недалеком будущем, возможно, будет получен гибридный материал, сочетающий ферромагнитные и сверхпроводящие свойства. Последнее может быть полезно для изучения взаимодействия между сверхпроводимостью и магнетизмом. Эти два явления являются антагонистическими, и их сосуществование в однородных материалах требует специальных, достаточно трудновыполнимых условий. Этот антагонизм проявляется прежде всего в их отношении к магнитному полю. Сверхпроводник стремится вытолкнуть магнитное поле (эффект Мейснера), тогда как ферромагнетик концентрирует силовые линии поля в своем объеме (эффект магнитной индукции). С точки зрения микроскопической теории этот антагонизм также понятен: притяжение между электронами создает куперовские пары в синглетном состоянии, а обменное взаимодействие, приводящее к ферромагнетизму, стремится выстроить электронные спины параллельно.

В силу указанных причин сосуществование сверхпроводящего и ферромагнитного параметров порядка в однородной системе маловероятно, однако, в искусственно приготовленных слоистых F/S системах, состоящих из чередующихся ферромагнитных (F) и сверхпроводящих (S) слоев, оно легко достижимо благодаря эффекту близости. Современные технологии изготовления слоистых структур, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия, позволяют наносить слои атомной толщины [48]. Органические проводники с магнитными анионами являются прототипом таких систем на молекулярном уровне.

Главная задача на современном этапе исследований в области магнитных органических металлов – научиться управлять магнитным упорядочением локализованных моментов. В данных соединениях предполагают осуществить передачу взаимодействия между локализованными магнитными моментами через подвижные π -электроны проводящего катион-

радикального слоя. Непрямое d- π -обменное взаимодействие межмолекулярное (и поэтому слабое) и по своей природе отличается от сильного прямого внутриатомного взаимодействия между локализованными 3d или 4f электронами и делокализованными s-электронами проводимости в классических неорганических металлах. Несмотря на высокую проводимость, во всех описанных выше соединениях π -d взаимодействие пренебрежимо мало.

Уникальными системами в этом плане являются проводники на основе BEDT-TSF, содержащие ионы Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$), между которыми наблюдается антиферромагнитное взаимодействие. λ -(BEDT-TSF) $_2\text{FeCl}_4$ – первый антиферромагнитный металл под давлением [49], κ -(BEDT-TSF) $_2\text{FeBr}_4$ – обладает такими же свойствами при нормальном давлении [50]. Дальнейшие исследования показали еще более необычные и интересные свойства этих двух соединений, связанные с взаимодействием проводящих и магнитных подсистем в кристалле.

Так, в κ -(BEDT-TSF) $_2\text{FeBr}_4$ найдена сверхпроводимость, таким образом эта соль является первым антиферромагнитным сверхпроводником, который претерпевает переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 2.5\text{K}$ и в сверхпроводящее состояние при $T_c = 1.1\text{K}$ [51]. При T_N наблюдается падение сопротивления в результате антиферромагнитного упорядочения спинов на ионах Fe^{3+} , что является первым прямым доказательством π -d взаимодействия между π -электронами проводимости и магнитными моментами ионов Fe^{3+} . Отсутствие аномалий на кривой зависимости теплоемкости C_p от температуры при T_c свидетельствует о сосуществовании сверхпроводимости и магнитного упорядочения ниже T_c .

Совсем недавно обнаружено, что внешнее магнитное поле может вызывать сверхпроводящий переход в квазидвумерных органических проводниках. Такая индуцированная магнитным полем сверхпроводимость впервые найдена в λ -BETS $_2\text{FeCl}_4$ [52, 53]. В отсутствии магнитного поля антиферромагнитное упорядочение спиновых моментов, локализованных на

ионах Fe^{3+} , приводит к переходу этого металла в диэлектрическое состояние при $T_{M-I} \sim 8\text{K}$. Магнитное поле выше 10Т стабилизирует металлическую фазу, а дальнейшее усиление поля вызывает переход системы в сверхпроводящее состояние при $B \sim 17\text{T}$. Максимум T_c достигается при $B_0 \sim 33\text{T}$ [54]. Сверхпроводимость может быть индуцирована только при условии, что внешнее поле приложено строго параллельно проводящим катион-радикальным слоям. Тот факт, что сверхпроводимость стабилизируется внешним магнитным полем, доказывается повышением T_c при усилении магнитного поля. Сильная анизотропия сверхпроводящего перехода лишний раз показывает, что низкая размерность электронной системы имеет непосредственное отношение к механизму сверхпроводимости.

Таким образом, мы рассмотрели возможности, которые дает нам использование фотохромных и магнитных анионов при синтезе проводящих катион-радикальных солей. Однако нельзя не обратить внимание на то, какую интересную физику можно получить в кристаллах со смешанными магнитными и фотофизическими свойствами, если связать фотохромные анионы с магнитными катионами.

Следуя этой идее, авторы [55, 56] предложили конструкцию фотопереключаемого молекулярного магнитного устройства, основанного на взаимодействиях между спинами, и показали, как такой механизм действует в нитропруссиде никеля $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$. Отметим вначале, что в молекулярных магнетиках цианидные CN-группы формируют каналы обменной связи между атомами металлов [57]. Взаимодействие между ионами Ni^{2+} перед облучением очень слабое из-за диамагнитного характера Fe^{2+} в основном состоянии, и спины их разупорядочены. Это можно назвать “выключенным” состоянием. Световое облучение “включает” систему. Возникающий при этом в анионе нитропруссиды фотоиндуцированный перенос заряда от Fe^{2+} к NO-группе приводит к появлению двух антиферромагнитно связанных спинов на Fe и NO ($S_{\text{Fe}} = S_{\text{NO}} = 1/2$). Кроме того, новый спин на Fe может через CN-мостики взаимодействовать со

спинами пяти ближайших соседних ионов Ni^{2+} ($S = 1$), вызывая их ферромагнитное упорядочение и формирование магнитного спинового кластера с $S = 5$ (рис. I-10). Фотоиндуцированное спиновое упорядочение может быть разрушено путем нагревания. Это наиболее интересный пример дизайна функциональных молекулярных материалов с новыми механизмами взаимодействия. Следует заметить, что поскольку в метастабильное состояние переходит лишь небольшая часть анионов NP (см. раздел I-4.1), содержание упорядоченных кластеров в материале невелико. Тем не менее, фотоиндуцированный магнетизм как физическое явление представляет большой интерес и может стать основой создания абсолютно нового способа записи информации с помощью оптически переключаемых молекулярных магнитов.

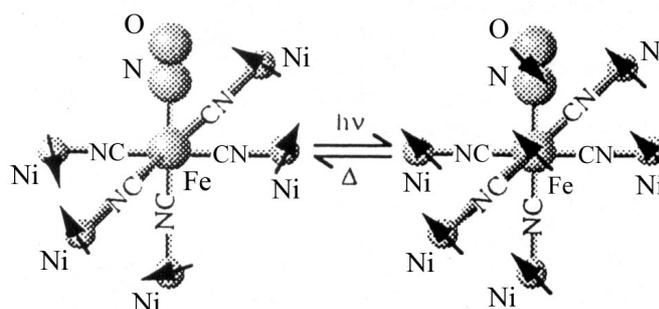


Рис. I-10. Схема образования магнитного спинового кластера в нитропруссиде никеля при фотовозбуждении кристалла

Прослеживается параллель между спиновым взаимодействием в нитропруссиде никеля и еще одним видом искусственных систем. В последние несколько лет мы наблюдали рождение спинтроники – электронных систем, которые основаны на взаимодействиях между спинами электронов, а не их зарядами. Они состоят из двух ферромагнитных слоев, разделенных диамагнитным слоем, который может быть как изолятором, так и металлом толщиной в несколько атомных слоев. Ферромагнитные слои взаимодействуют друг с другом через эффект электронного туннелирования или подвижные электроны в металлическом слое. Органические проводники с магнитными анионами – вероятные кандидаты на получение спинтроники на молекулярном уровне.

Подробнее опишем структурные особенности анионов, которые использовались в диссертационной работе, и характерные для них свойства.

I-4.1. Фотохромные октаэдрические моонитрозильные металлокомплексные анионы как компоненты гибридных молекулярных материалов

Фотоиндуцированные метастабильные состояния в нитропруссиде натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые образуются путем лазерного облучения кристаллов при низкой температуре, были обнаружены впервые в 1977 году методом Мессбауэровской спектроскопии [58]. Впоследствии было найдено, что похожие метастабильные состояния могут быть получены в соединениях с различными моонитрозильными ионами переходных металлов (Fe, Ru, Os), в состав которых входит NO группа [59-62].

Особенностью метастабильных состояний в данных системах является их необычно долгое, практически неограниченное время жизни при низких температурах (например, для нитропруссиды натрия $\tau > 10^7$ сек ниже температуры жидкого азота). ДСК (метод дифференциальной сканирующей калориметрии) для нитропруссиды натрия показывает существование двух разных метастабильных возбужденных состояний, названных MS_1 и MS_2 [63]. Эти состояния могут быть заселены ниже температуры 195K (MS_1) и 151K (MS_2) [64] при облучении анионов светом в синей области спектра (350-580нм).

Метастабильные переходы обратимы, и моонитрозильные ионы полностью возвращаются в основное состояние без каких-либо остаточных изменений при облучении светом бóльшей длины волны (красный свет, 600-900нм) или при нагревании. Температура, при которой происходит разложение метастабильного состояния, варьируется от вещества к веществу и ее можно определить с помощью различных методик, например, ДСК и ИК-спектроскопии. Так, среди нитрозильных комплексов рутения обнаружены ионы, значительно более стабильные, чем нитропруссид, с температурами

разложения выше 260К [65, 66].

Переход из MS_1 в MS_2 возможен под действием света с длиной волны 900-1200нм, таким образом состояния MS_1 и MS_2 могут быть разделены [67].

Несмотря на довольно обширные исследования, природа двух метастабильных состояний является предметом дискуссий. После открытия их классифицировали как электронновозбужденные системы, хотя необычно долгое время жизни при низких температурах, а также диамагнитная природа [68] фотоиндуцированных состояний, противоречили этой интерпретации. Как подчеркивали авторы [69], для объяснения высокой стабильности образцов не подходит модель одноэлектронного переноса, требуются либо большие структурные изменения, либо многоэлектронное возбуждение.

Структура основного состояния при комнатной температуре была исследована методами рентгеновской и нейтронной дифракции [70-72]. Нужно подчеркнуть, что кристаллографические исследования структурных изменений в состоянии возбуждения, которые возможны благодаря необычно долгому времени жизни метастабильных состояний при низких температурах, затруднены экспериментально. Помимо низких температур ситуация осложняется невозможностью получить однофазный образец: суммарная заселенность метастабильных состояний не может превышать 50% (объяснение этому будет дано ниже).

Впервые и наиболее полно и качественно исследовал метастабильные состояния NP методами рентгеновской дифракции Ф. Копенс при температуре 50К [64, 73]. При анализе рентгеновских картин от возбужденного кристалла, содержащего одновременно анионы нитропрусида в основном и метастабильном состояниях, было принято постоянство структуры аниона в основном состоянии. Путем вычитания пиков основного состояния получали разностные карты электронной плотности, показывающие остаточную электронную плотность. Анализ разностных карт давал возможность построить модель структуры аниона, находящегося в метастабильном состоянии, которая потом уточнялась. При уточнении MS_1 и MS_2 включали

компоненты основного и метастабильного состояний с соответствующей заселенностью и тепловыми параметрами основного состояния (кроме атомов NO группы).

Структурные исследования показывают, что фотоиндуцированные состояния в нитропруссиде и других моонитрозильных ионах являются не электронновозбужденными состояниями, а скорее изомерами M – (NO) связи. В изомерах нитрозогруппа присоединяется к атому переходного металла через атом кислорода (MS₁) или посредством бокового контакта, при котором в образовании связи принимают участие оба атома NO группы (MS₂) (рис. I-11). Для MS₂ доказательства получены напрямую из разностных карт, а для MS₁ из прецизионного анализа тепловых параметров атомов NO группы. Хорошо известно, что использование некорректного элемента в данной позиции приводит к сильным аномалиям в тепловых факторах. Правдоподобные значения тепловых параметров для атомов N и O в MS₁ получаются только при уточнении модели инвертированной связи, в то время как при уточнении M-N-O модели тепловые параметры кислорода в 15-20 раз превышают параметры азота [66, 74].

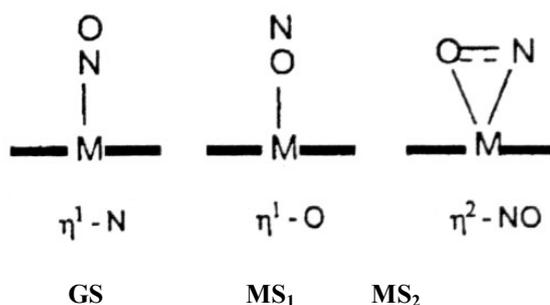


Рис. I-11. Схема изомеризации NO-группы при переходе [NP] в метастабильные состояния

В MS₁ (рис. I-12б) форма молекулы [NP] лишь незначительно отличается от основного состояния (рис. I-12а) [64]. Влияние возбуждения сказывается прежде всего на удлинении Fe – (ON) связи на 0.053(6)Å с сопутствующим увеличением C2 – Fe – C3 угла на 1.1(3)° до значения 170.0(3)° и укорачиванием *транс*-металл-(CN) связи. Длина связи N – O и величина угла Fe – O – N существенно не меняются по сравнению с основным состоянием.

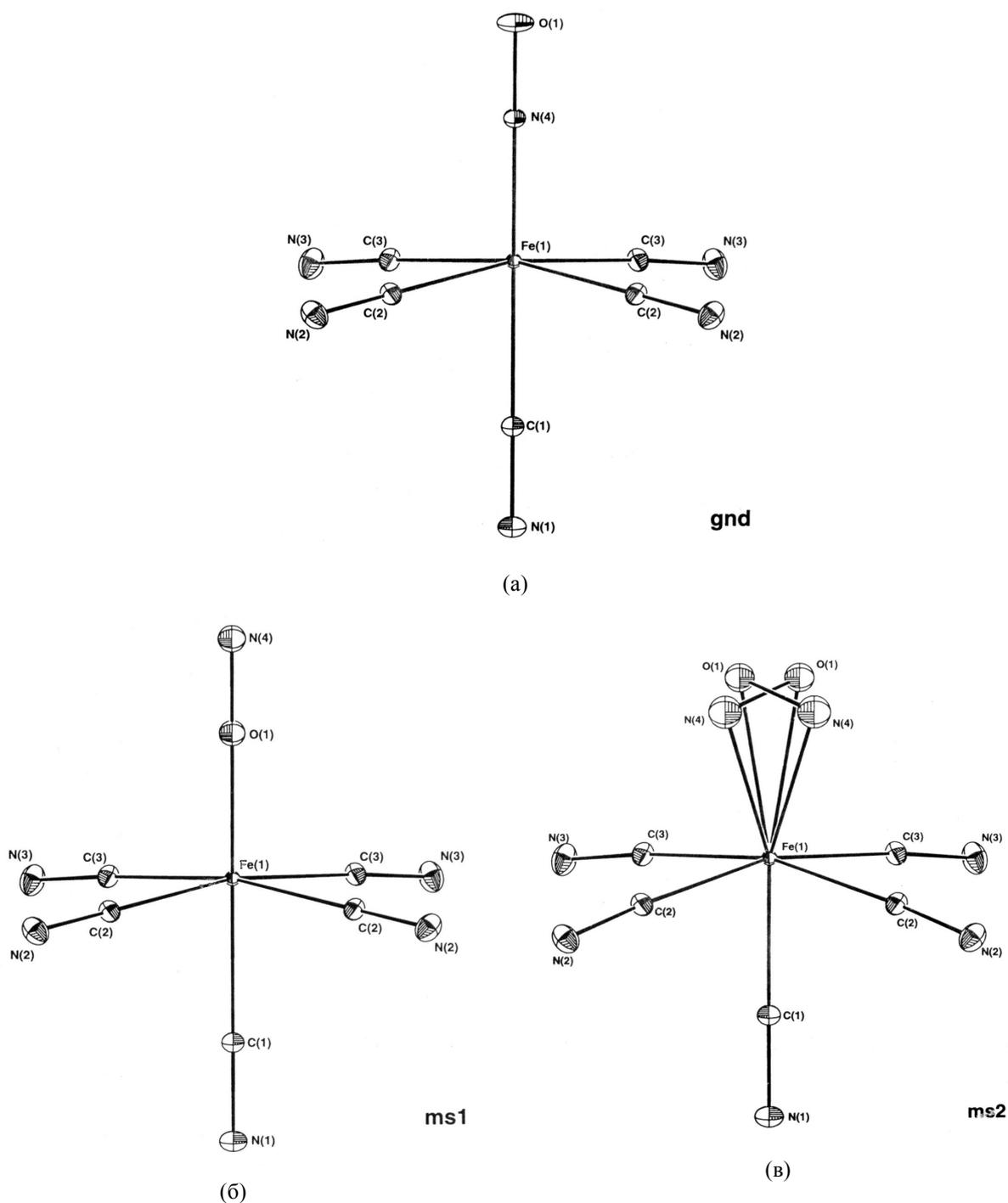


Рис. I-12. Молекулярная структура нитропрусида в основном и метастабильных состояниях

Аналогичные изменения наблюдаются в MS_1 разных комплексов рутения [66, 74].

В MS_2 (рис. I-12в) состоянии при возбуждении происходит переориентация NO группы, которая расположена почти перпендикулярно (угол $\sim 82^\circ$) по отношению к направлению в исходном основном состоянии

[64]. Из-за присутствия плоскости симметрии существует по крайней мере две равновероятных позиции NO группы. Вообще говоря, изогнутая конформация и боковое присоединение двух атомов небольшой молекулы к атому переходного металла является хорошо известным фактом и наблюдается для всех комбинаций С, N и О атомов. Найдены металлокомплексы с лигандами O_2 и N_2 , в которых расположение этих двухатомных молекул подобно расположению NO в MS_2 [63, 75].

Fe – N связь в MS_2 увеличивается с 1.6656(7) до 1.89(2)Å, в то время как атом кислорода находится гораздо ближе к атому железа: связь Fe – O составляет 2.067(15), а расстояние между несвязанными Fe и O в основном состоянии около 2.8Å. Таким образом, анион [NP] при возбуждении в MS_2 значительно укорачивается, что находится в согласии с наблюдаемым уменьшением a параметра. Происходит также смещение атома железа и CN группы, находящейся в *trans*-положении к NO группе, в сторону NO группы, в то время как экваториальные CN смещаются в противоположную сторону, чтобы сохранить достаточную дистанцию до NO группы.

Механизм процесса изомеризации не понят до конца, но ясно, что при облучении происходят НОМО-LUMO переходы и промежуточное состояние затем релаксирует во второстепенные минимумы на поверхности потенциальной энергии основного состояния (рис. I-13). Согласно расчетам,

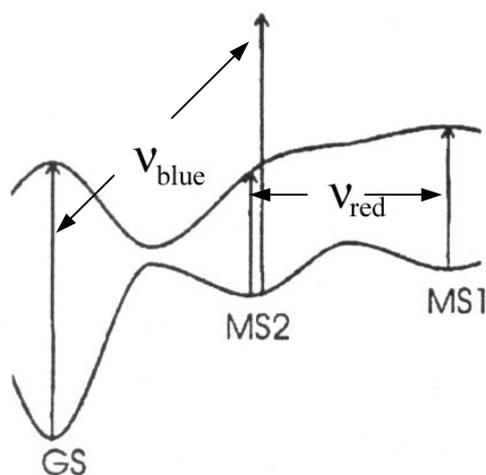


Рис. I-13. Минимумы на поверхности потенциальной энергии и возможные переходы при воздействии света голубой (v_{blue}) и красной (v_{red}) области спектра.

MS_2 состояние немного ниже по энергии, чем MS_1 , которое находится на 1.1эВ выше основного состояния. Расчеты для Ru-NO дают бóльшую разницу по энергии между GS и $MS_1 \sim 1.6$ эВ.

Т.к. MS поглощает не только красное, но и голубое излучение, часть ионов возвращается в основное состояние, поэтому заселенность MS имеет предел, несмотря на долгое время жизни при 77К. Предел заселенности метастабильных состояний определяется равновесием между прямыми и обратными переходами.

Авторы [64] предложили структурную гипотезу механизма переходов между разными структурными состояниями нитропруссиды: при изомеризации NO связи MS_2 является промежуточным состоянием (рис. I-14). Такого типа механизмы изомеризации найдены в соединении Co(III): при возбуждении желто-коричневый изомер $[Co(NH_3)_5(-NO_2)]Cl_2$ с Co–N-связью переходит в изомер $[Co(NH_3)_5(-ONO)]Cl_2$ розового цвета с Co–O связью через промежуточное O – NO состояние [76]. Такие же механизмы переходов подтверждаются и для соединений, содержащих Br_2 или N_2 [77].

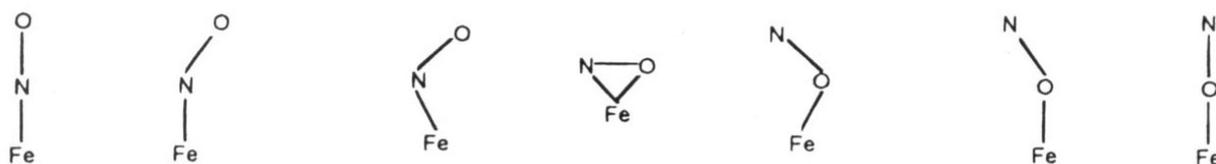


Рис. I-14. Гипотетическая диаграмма структурных превращений в анионе нитропруссиды

На рис. I-15 представлена схематическая диаграмма взаимных превращений разных состояний в нитропруссиде натрия. Облучение основного состояния (GS) видимым светом с длиной волны 350-600нм формирует GS^* , которое возвращается в GS, что сопровождается необычной и сильной люминесценцией, при этом формируется небольшое количество MS_2 , которое стабильно ниже 150К из-за термического барьера ($E_a = 0.5$ эВ). Дальнейшее облучение в той же области длин волн превращает MS_2 в MS_1 , которое стабильно ниже 195К ($E_a = 0.7$ эВ). Обратные фотореакции могут быть вызваны только воздействием видимого света. Облучение светом с длиной

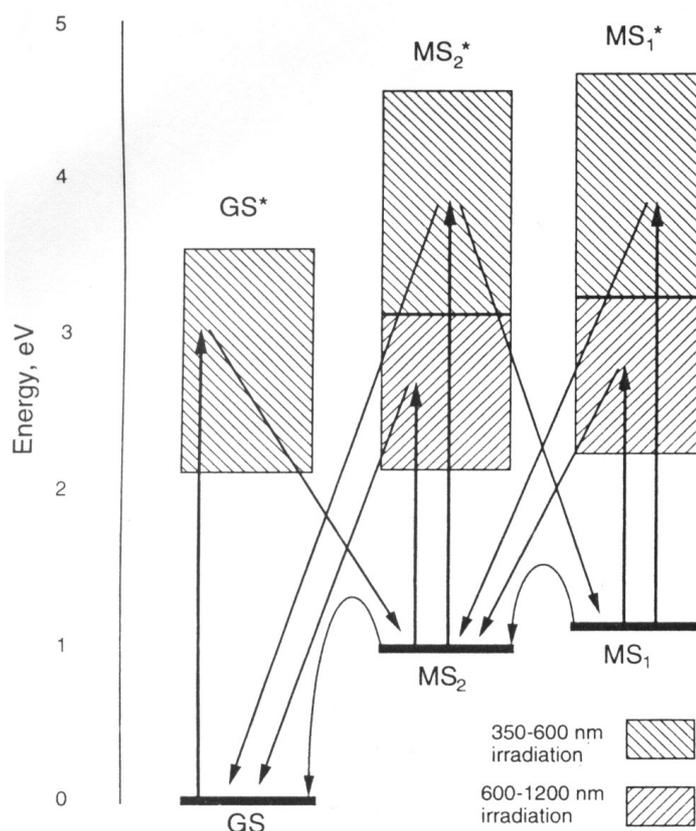


Рис. I-15. Схема взаимных превращений разных состояний аниона $[\text{NP}]^{2-}$ в $\text{Na}_2[\text{NP}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

волны 600-1200 нм разрушает оба метастабильных состояния, но не влияет на основное состояние, которое не поглощает свет в этой области длин волн. Нет доказательств, что обратное превращение идет ступенчато через MS_2 , как это имеет место в случае $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором термические переходы $\text{MS}_1 \rightarrow \text{MS}_2$ наблюдаются при 200 К и $\text{MS}_2 \rightarrow \text{GS}$ при 220 К [62].

Таким образом, изомеризация NO-группы объясняет все наблюдаемые и на первый взгляд странные экспериментальные факты: долгое время жизни метастабильных состояний; их диамагнетизм; наличие похожих метастабильных переходов в образцах, содержащих $\{\text{MNO}\}$ -группу, вне зависимости от кристаллического окружения и противоиона; на порядок большее смещение колебательных и изгибных мод $\text{Me} - \text{N} - \text{O}$ группы при формировании метастабильного состояния по сравнению с остальными вибрационными частотами в рамановском спектре [78]. Однако простая и красивая модель изомеризации остается до сих пор лишь гипотезой, требующей дополнительных доказательств, и служит предметом

непрекращающихся дискуссий в печати. Авторы [79] считают, что данные нейтронной дифракции, полученные ими для MS_1 [80] и MS_2 [67], противоречат изомеризации NO-группы. Отметим, что при уточнении они не разделяли координаты аниона в основном и метастабильном состояниях и уточняли лишь усредненную позицию. Может быть, именно поэтому не было найдено изомеризации NO группы, а лишь изменение в длинах связи в направлении O – N – Fe – C.

В противоположность реакциям в жидкой фазе, твердотельные превращения зависят не только от электронных, но еще и от стерических факторов, или проще говоря, факторов свободного пространства. Авторы [66] полагают, что не во всех нитрозильных комплексах переходных металлов могут существовать метастабильные состояния, и это зависит от размеров реакционной полости, которые были рассчитаны для окружения NO-группы нитропрусида с учетом радиуса ближайших соседей, на 1.2\AA превышающих ван-дер-Ваальсовы радиусы соответствующих атомов. Вероятно, эти соображения также говорят в пользу модели изомеризации.

Переход моонитрозильных анионов в метастабильное состояние влияет на их оптические свойства [81, 82]. Эффект изменения цвета, т.е. изменения показателя преломления у облученной области кристалла при генерации нового состояния, предложено было использовать как основу в управляемых светом устройствах хранения информации с высокой плотностью записи. Информационные картины могут быть нанесены на кристаллы с помощью светового пучка, причем информация может быть обратимо записана и стерта при использовании света с двумя разными длинами волны [82-84]. Обнаружено, что можно повысить температуру разложения метастабильных состояний путем химического замещения компонентов в моонитрозилах переходных металлов [63]. Весьма вероятно, что использование π -доноров в качестве катионов в солях с моонитрозильными анионами способно повысить температуру устойчивости метастабильных состояний до комнатной температуры и выше и привести в результате к получению материалов с

возможностями реального технического применения.

Как отмечалось выше, идея использовать фотохромный нитропруссидный анион в катион-радикальных солях родилась, когда была известна лишь одна работа по исследованию $(BEDT-TTF)_4K[NP]_2$. Почти одновременно с нами исследования аналогичных систем начали еще две группы ученых в Испании (под руководством Е. Коронадо) и во Франции (П. Кассу). Этими группами получены новые катион-радикальные соли $(TTF)_7[NP]_2$ [85, 86], $(BEDS-TTF)_2[NP]$ [85, 87], $(BEDT-TSF)_4[NP]$ [88, 89], $(BEDT-TTF)_2[NP]CH_2Cl_2$ [90], $(BEDT-TSF)_2[RuX_5NO]$ ($X = Br, Cl$) [89]. Структуры этих солей будут охарактеризованы в Главе V в сравнении со структурами наших соединений.

I-4.2. Магнитные металлоксалатные анионы

Использование парамагнитных анионов, таких как трис(оксалато)металлаты, при синтезе проводящих катион-радикальных солей, привело в последнее время к получению нескольких важных результатов. Во-первых, были синтезированы первые молекулярные органические проводники на основе BEDT-TTF и парамагнитных металлокомплексных анионов $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III} - Fe, Cr$), β'' -(BEDT-TTF) $_4A[M(C_2O_4)_3] \cdot Solv.$ ($A = H_3O^+$, $Solv. = BN, NB$) [33, 91-97]. Во-вторых, обнаружено сосуществование металлической проводимости и ферромагнетизма в слоистом соединении $(BEDT-TTF)_3[Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]$ [36]. И наконец, получена первая молекулярная соль с переносом заряда, содержащая протонные каналы, β'' -(BEDT-TTF) $_4(H_3O)[Cr(C_2O_4)_3]_2[(H_3O)_2(18-crown-6)] \cdot 5H_2O$ – яркое свидетельство возможности сочетать электронную и ионную проводимость в молекулярной ячейке [98]. Эти примеры показывают перспективность металлоксалатных анионов для дизайна молекулярных органических солей с новыми свойствами.

Необходимо указать на возможность использования при синтезе нескольких структурных разновидностей данных анионов, таких как мономеры, димеры или тримеры, одномерные линейные цепочки, двумерные

слои или пространственные (трехмерные) структуры, содержащие каналы [99]. С точки зрения магнитных свойств наибольший интерес представляют биметаллические комплексы, в которых катионы металлов связаны через оксалатные мостики, в результате чего могут образовываться протяженные двумерные или трехмерные магнитные структуры [57]. Размерность задается типом используемых при синтезе катионов. Молекулярный катион играет роль темплата, т.к. он контролирует связи между двумя металлическими комплексами и тем самым тип кристаллической структуры. Так, использование однозарядных больших органических катионов $[XR_4]^+$ (где X = N, P; R = n-пропил, n-бутил, n-пентил, фенил) [100-105], органометаллических катионов $[Z^{III}Cr^*_2]^+$ (декаметилметаллоцен, $Z^{III} = Fe, Co, Mn$) [106-108] или органических хромофоров [109] стабилизирует формирование двумерной (2D) структуры анионного слоя типа пчелиных сот (рис. I-16), в которой M^{II} и M^{III} ионы чередуются в вершинах гексагональной сетки. Слоистая структура с октаэдрическими позициями M^{II} и M^{III} определяет противоположную конфигурацию (левую Λ или правую Δ) соседних M^{II} и M^{III} положений.

Использование хиральных катионов (имеющих только одну, правую или левую, конформацию), таких как бипиридиновые (bpy) катионы $[Z^{II}(bpy)_3]^{2+}$ ($Z^{II} = Fe, Co, Ni, Ru, Zn$), ведет к образованию хиральной трехмерной (3D) структуры [110, 111]. Трехмерные анионные сетки состава $[M^{II}_2(C_2O_4)_3]^{2-}$, $[M^I M^{III}(C_2O_4)_3]^{2-}$ или $[M^{II} M^{III}(C_2O_4)_3]^-$ содержат полости, в которых располагаются $[Z^{II}(bpy)_3]^{2+}$ катионы, а также могут включать маленькие моноанионы X^- (ClO_4^- , BF_4^- или PF_6^-).

2D и 3D серии металлоксалатных комплексов представляют собой хорошие примеры молекулярных магнетиков. Оксалатная органическая группа C_2O_4 в качестве мостика в составе структуры обеспечивает обменную связь спиновых моментов, локализованных на соседних ионах металла. Слоистые биметаллические оксалатные комплексы являются ферро- [100], ферри- [112, 113] или антиферромагнитными [114] с критическими температурами 5-44K. 3D-соединения также являются магнитами, но с более низкими критическими

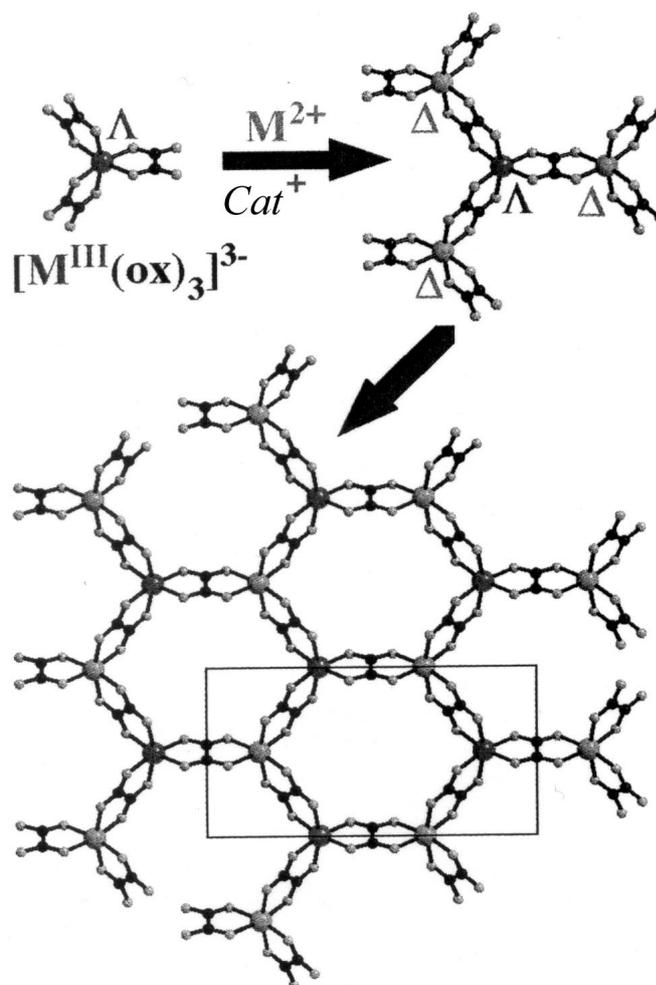


Рис. I-16. Схема образования двумерного анионного слоя путем чередования левых Λ и правых Δ изомеров металлоксалатных анионов в присутствии органических катионов Cat^+

температурами [115]. С магнитной точки зрения только гомометаллические $[M^II M^II]$ и биметаллические $[M^II M^III]$ серии интересны, т.к. они могут давать магнитоупорядоченные фазы. В $[M^I M^III]$ серии образуются простые парамагнетики, т.к. магнитные M^III центры окружены диамагнитными щелочными катионами M^I . Дополнительный интерес к трехмерным структурам связан с их хиральностью: в перспективе в этих соединениях возможно исследовать взаимосвязь оптических и ферромагнитных свойств.

В слоистых биметаллических металлоксалатных магнетиках анионные слои чередуются в кристалле с катионными слоями, и на упаковку анионных слоев существенно влияние оказывает природа органического катиона, его размер, форма и симметрия. В присутствии $[Z^{III}Cr^*_2]^+$ все неорганические слои эквивалентны и при их наложении друг на друга образуются гексагональные

каналы, вмещающие органические катионы. При этом катионы располагаются в центре симметрии между анионными слоями. Если в состав органического слоя входит несимметричный катионы, $[XR_4]^+$ или некоторые органические хромофоры, соседние анионные слои не эквивалентны и взаимодействие их с катионом неодинаково: периферийные атомы катионов проникают только в один из двух соседних слоев. Видимо, за счет этого и происходит взаимный сдвиг гексагональных анионных сеток таким образом, что ионы металла не находятся друг над другом.

Магнитная природа катиона $[Z^{III}Cr^*_2]^+$ (диамагнитная в случае Co и парамагнитная – Fe, Mn) не оказывает заметного влияния на температуру магнитного упорядочения, однако изменение катиона влияет на величину коэрцитивного поля. Например, в серии солей с $[Cu^{II}Cr^{III}]$ H_c варьируется от 180Г при включении катиона $[Fe^{III}Cr^*_2]^+$ ($S = 1/2$) до 400Г с $[Mn^{III}Cr^*_2]^+$ ($S = 1$) [116].

Японские ученые впервые синтезировали серию слоистых ферромагнетиков с анионом $[M^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]^-$ и предположили, что по характеру обменного взаимодействия они являются трехмерными ферромагнетиками [100]. Чтобы проверить это предположение, в солях с анионом $[Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]^-$ варьировали размеры органического катиона, изменяя таким образом расстояния между анионными магнитными плоскостями в пределах 8.19 – 9.65Å [117, 118]. Обнаруженное в этих экспериментах отсутствие корреляции между температурами магнитного фазового перехода и межслоевым расстоянием указывает на пренебрежимо малую величину межслоевых обменных взаимодействий и ставит под сомнение возможность существования трехмерного магнитного упорядочения в данных системах. Наблюдаемые различия в T_c для соединений с разными катионами определяется скорее различиями в геометрии обменных связей $M^{II} - ox^{2-} - M^{III}$ внутри анионного слоя, которые вызваны несходством взаимодействий углеводородных цепей различных катионов с оксалатными группами соседних слоев.

Таким образом, задача получения ферромагнетика с обменным взаимодействием через катионную подрешетку пока не решена. С этой точки зрения катион-радикальные соли представляют несомненный интерес, т.к. существует потенциальная возможность магнитного обмена через проводящую π -электронную систему катион-радикального слоя.

Оксалатные комплексы переходных металлов могут образовывать анионные блоки разного состава и геометрии, совместимые с донорными слоями различной архитектуры. Известны катион-радикальные соли с оксалатными моноанионами $\{(BEDT-TTF)_4[Pt(C_2O_4)_2]$ [119], $(BEDT-TTF)_4[Cu(C_2O_4)_2]$ [120], $(BEDT-TTF)_2[Ge^{IV}(C_2O_4)_3] \cdot BN$ [121] и $(TTF)_7[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ [85]}, а также соли, в которых анионы через оксалатные группы объединены в димеры $\{(BEDT-TTF)_4[Fe_2(C_2O_4)_5]$ [122], $(BEDT-TTF)_5[Cr_2(C_2O_4)(NCS)_8]$ [123] и $(TTF)_5[Fe(C_2O_4)_5]$ [85]} или тримеры $\{(TTF)_4\{Mn(H_2O)_2[Cr(C_2O_4)_2]_2\} \cdot 14H_2O$ [124]}.

Существует целое семейство солей $(BEDT-TTF)_4A^I[M^{III}(C_2O_4)_3] \cdot Solv.$ [33, 91-97] ($A^I = H_3O^+, NH_4^+, K^+$; $M^{III} = Fe, Cr, Co, Al$; $Solv. =$ бензонитрил (BN), нитробензол (NB), пиридин (Pyr)), в которых образуются бесконечные анионные слои по типу пчелиных сот, аналогичные найденным в слоистых комплексах с биметаллическими оксалатными анионами $[M^{II}M^{III}(C_2O_4)_3]^-$ [100-109]. Отличие состоит в том, что позиции одного из металлов в вершинах двумерной гексагональной сетки занимают однозарядные катионы A^I , а гексагональные полости между анионами содержат молекулы растворителя. Среди соединений этого семейства найдены сверхпроводящие, металлические и полупроводниковые кристаллы. Различия в их структуре во взаимосвязи со свойствами будут подробно описаны в Главе IV, которая посвящена изучению новых соединений данного семейства, полученных с использованием нового растворителя – диметилформаида (DMF). Роль нейтральных молекул растворителя, входящих в комплексный анионный слой, в этой системе и в целом для органических проводников является очень важной и интересной.

I-5. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Итак, как мы видим, органические проводники являются весьма интересными и необычными системами. Они многообразны по проводящим свойствам, и рентгеноструктурные исследования являются ключевыми для понимания и объяснения их свойств, установления природы фазовых переходов, происходящих в кристаллах при внешних воздействиях (температуры, давления, магнитного поля, излучения и др.).

Особенностью исследуемых катион-радикальных солей является высокая чувствительность их структуры и свойств к малейшим изменениям состава исходных реагентов и параметров синтеза. Характерно также и то, что в их состав могут входить или не входить катионы металла из электролита и нейтральные молекулы растворителя, т.е. на основе одного и того же донора с данным анионом можно получить несколько разных фаз.

В целом систематические рентгеноструктурные исследования важны не только для объяснения физических свойств, но также крайне необходимы для целенаправленного поиска новых молекулярных материалов. Несмотря на то, что к настоящему времени достигнуты значительные результаты в области химии и физики низкоразмерных органических металлов, проблема синтеза катион-радикальных солей с заданными проводящими свойствами еще далеко не решена.

Использование при синтезе анионов, играющих активную электронную роль в кристалле, является еще одним шагом вперед по пути усложнения низкоразмерных проводников на основе катион-радикальных солей. Фактически, новый класс полифункциональных молекулярных материалов дает совершенно уникальную возможность наблюдать конкуренцию и взаимосвязь двух процессов, протекающих в одном кристалле. При исследовании данных материалов методами рентгеноструктурного анализа к перечисленному выше добавляется еще одна принципиально важная задача: изучение взаимного влияния физических свойств катион-радикальной и

анионной подсистем в кристалле со структурной точки зрения.

Дизайн гибридных молекулярных материалов находится пока на начальном этапе развития, и многие работы носят пионерский характер. Нужно подчеркнуть, что изучение структуры является неотъемлемой частью комплексного исследования кристаллов новых полифункциональных материалов, которое включает замкнутую последовательность действий: синтез – измерение проводящих свойств – определение кристаллической структуры – расчет на ее основе электронной зонной структуры – новый этап в синтезе с учетом полученных данных. Такой подход позволяет осуществлять целенаправленные шаги на пути к открытию новых физических явлений и материалов с полезными свойствами.

В свете вышесказанного основной задачей данной диссертационной работы было исследование рентгендифракционными методами кристаллической структуры новых органических проводников, полученных на основе катион-радикальных солей с фотохромными и магнитными анионами. Целью структурных исследований являлось:

1) Определение структуры и точного состава кристаллов новых низкоразмерных органических проводников.

2) Установление взаимосвязи структуры каждой катион-радикальной соли с физическими свойствами кристаллов.

3) Исследование влияния характера донора на стехиометрию и структуру молекулярных проводников, полученных на основе ряда катион-радикалов тетрагалькогенфульваленового (BEDT-TTF, BEDO-TTF, EDT-TTF, BDH-TTP, DOET) и тетрагалькогентетраценового (TTT, TSeT) типов при использовании в качестве противоиона аниона нитропруссиды. В случае катион-радикальных солей на основе BDH-TTP необходимо детальное изучение молекулярной структуры, длин связей и конформации этого нового донора, для которого в литературе имеется мало структурных данных.

4) Наблюдение за изменениями в структуре и свойствах кристаллов при замене аниона нитропруссиды на фотохромные моонитрозильные комплексы

рутения, а также при малых вариациях размера компонентов, входящих в анионный слой: катионов щелочных металлов или атомов галогенов в комплексах рутения, а также при замене небольших катионов металлов на крупные однозарядные органические катионы.

5) Поиск возможного влияния присутствия в кристалле проводящей катион-радикальной системы на структуру аниона нитропруссиды, поскольку структура этого аниона в его основном и метастабильных состояниях изучена в деталях.

6) Сопоставление структур новых и уже известных катион-радикальных солей с магнитными металлоксалатными анионами и выяснение структурных причин различия свойств соединений данного семейства, а также роли растворителя в их структуре.

7) Систематизация полученных данных и определение оптимальных условий синтеза той или иной фазы (состава реагентов, температуры и др.). На основе анализа кристаллической и электронной зонной структуры, сформулировать практические рекомендации для дальнейших синтезов.

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Расшифровка структуры нового кристалла предполагает цикл исследований, включающий несколько этапов:

1. Характеризация кристаллов рентгеновскими фотометодами.
2. Эксперимент на монокристалльном четырехкружном дифрактометре Enraf Nonius CAD4.
3. Определение и уточнение структуры.

Каждому дифрактометрическому эксперименту предшествует трудоемкое и скрупулезное изучение монокристаллов рентгеновским фотометодом (Лауэ, рентгенограммы вращения и Вейссенберга). Нужно отметить, что рентгеновские фотометоды в настоящее время не очень популярны, широко не используются и практически вышли из употребления в большинстве структурных лабораторий с появлением дифрактометров. Однако, специфика объектов наших исследований – многофазность продуктов реакции, слоистость кристаллов, многообразие способов упаковки катион-радикалов в проводящем слое, наличие двойникования, псевдосимметрии, присутствие структурного беспорядка и связанных с ним диффузных сверхструктурных отражений, которые не регистрируются в процессе съемки на дифрактометре CAD4, но очень важны для установления стехиометрии соединений и заряда проводящего катион-радикального блока – все это определяет крайнюю необходимость применения фотометодов для исследования кристаллов органических молекулярных проводников. Кроме того, систематический контроль за результатами синтезов, в большинстве из которых кристаллы оказываются по качеству не пригодными для монокристалльного дифрактометрического эксперимента на CAD4, возможно осуществлять исключительно с помощью рентгеновских фотометодов.

II-1. Характеризация кристаллов рентгеновскими фотометодами.

Отбор кристаллов, контроль качества методом Лауэ

Из полученных в результате синтеза кристаллов визуально отбираются хорошо ограненные, с ровными, зеркальными, без ступенек гранями. Рентгеноструктурное изучение монокристаллов начинали с получения лауэграммы. С помощью метода Лауэ решали следующие задачи:

- установление монокристалличности образца (наличие развитых зон лауэвских пятен);
- определение качества монокристаллов (форма пятен);
- предварительная информация о симметрии кристалла, о двойниках роста.

Как показывает опыт, в каждом синтезе сложных многокомпонентных катион-радикальных солей благоприятные для роста условия складываются только для небольшой части образцов. В результате обычно из каждого синтеза методом Лауэ тестируется около 30-ти кристаллов, и только 2-3 из них оказываются пригодными для дальнейших структурных исследований.

Определение параметров ячейки: рентгенограммы вращения и вейссенбергограммы

Применение фотометодов – вращения и Вейссенберга – позволяло выявить особенности структуры конкретного кристалла: характер двойникования, наличие беспорядка в анионной подрешетке, наличие сверхструктуры. Предварительный анализ вышеперечисленных особенностей позволял корректно определить и описать структуру.

Для определения параметров и группы симметрии используется монохроматическое медное или железное излучение [$\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.54\text{\AA}$, $\lambda(\text{FeK}_\alpha) = 1.94\text{\AA}$] и специальная геометрия съемки: образец вращается вдоль оси, перпендикулярной первичному пучку. Направление вращения совпадает с узловым рядом прямой решетки, которому в обратном пространстве соответствует набор параллельных плоскостей узлов обратной решетки.

Отражения от этих узлов фиксируются на цилиндрическую кассету и образуют на пленке серии рефлексов, расположенных на параллельных прямых – слоевых линиях (0-я, ± 1 -я, ± 2 -я и т.д.), по расстоянию между которыми определяют период повторяемости вдоль оси вращения.

В методе Вейссенберга с помощью ширм с круговой прорезью вырезается лишь одна слоевая линия, а цилиндрическая кассета возвратно-поступательно движется вдоль оси вращения образца. В результате отражения от выбранной слоевой линии распределяются по всей площади пленки. Рентгенограмма Вейссенберга (развертка) представляет собой искаженную проекцию сетки обратной решетки. Пятна с индексами (hkl) образуют серии интерференционных кривых. По определенным признакам выбираются направления, отвечающие осям координат решетки и рассчитываются значения соответствующих им параметров. Сняв развертки нескольких слоевых линий (обычно достаточно 0-й, 1-й, в спорных случаях симметрии необходима дополнительно 2-я) и проиндицировав отражения, определяют систему погасаний и группу симметрии кристалла.

На рис. II-1 показан пример вейссенбергограммы, содержащей дополнительные сверхструктурные диффузные рефлексы. В Главе III при изложении экспериментальных результатов по конкретным кристаллам, для

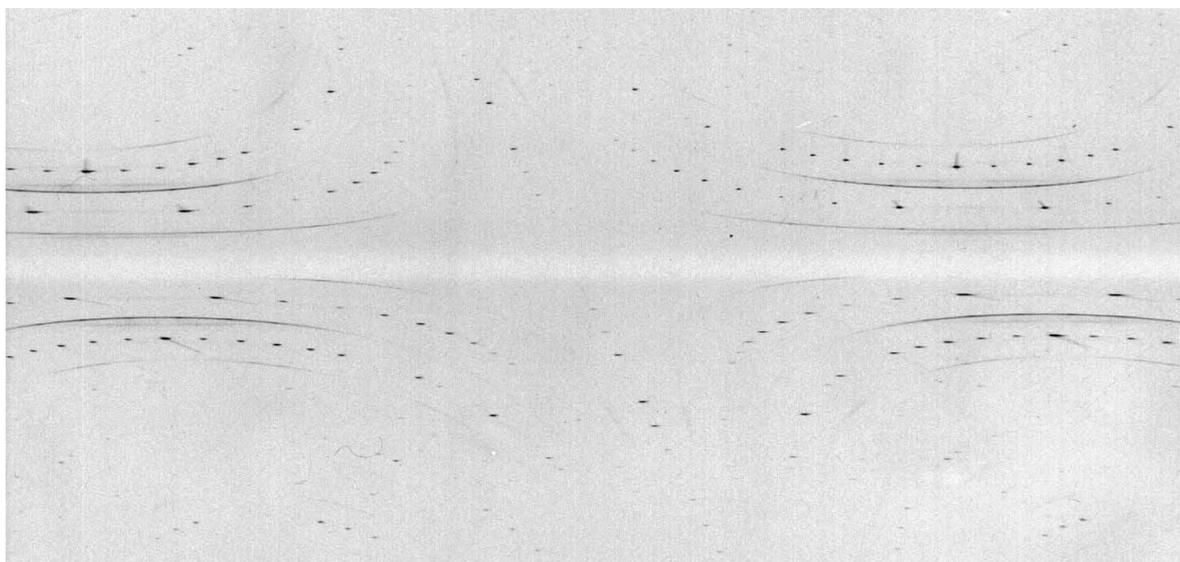


Рис. II-1. Пример рентгенограммы Вейссенберга с диффузными сверхструктурными отражениями

которых фотометодом были обнаружены сверхструктурные диффузные отражения, будут приведены периоды сверхструктур, рассчитанные по подобным картинам.

Особенность морфологии кристаллов органических катион-радикальных солей состоит в том, что благодаря слоистой структуре большинство из них имеют форму вытянутых пластинок размером порядка $0.4 \times 0.2 \times 0.05$ мм; плоскость пластинки параллельна катион-радикальным слоям, а направление удлинения совпадает с самой короткой осью кристаллической ячейки (обычно осью a) (рис. II-2). Такая форма облегчает задачу ориентировки кристалла при определении параметров ячейки.

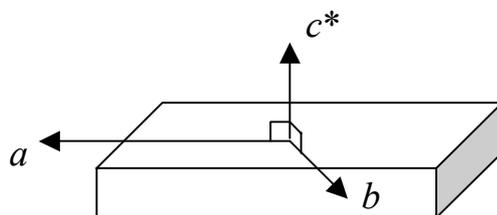


Рис. II-2. Характерная пластинчатая форма кристаллов катион-радикальных солей

Вращая кристалл вокруг его длинной оси, определяют параметр вдоль удлинения, а по развертке определяют два оставшихся параметра ячейки и симметрию. В случае сомнений, кристалл ориентируют вдоль другой оси, лежащей в плоскости пластинки, и снимают дополнительный набор вейссенбергограмм. По совокупности данных определяют окончательные значения параметров и выясняют вопрос об истинной симметрии или выявляют присутствие двойникования, вызывающего «наведенную», ложную симметрию.

На этом этапе завершается подготовка кристалла к монокристалльному эксперименту.

II-2. Эксперимент на монокристалльном четырехкружном дифрактометре Enraf Nonius CAD4

Экспериментальные условия получения необходимого набора рефлексов, их индексов и интегральных интенсивностей в виде полного

массива данных обеспечивались автоматическим монокристалльным четырехкружным дифрактометром Enraf Nonius CAD4.

Кристаллы устанавливались на гониометрическую головку таким образом, чтобы длинная ось кристалла была приблизительно параллельна ϕ -оси гониометра. Такая геометрия обеспечивала оптимальную с точки зрения поглощения рентгеновских лучей в кристалле ориентацию при бисекториальной схеме съемки. Съемки проводились на молибденовом излучении [$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$] с графитовым монохроматором.

Ориентационная матрица кристалла определялась по 25 рефлексам, найденным путем автоматического сканирования некоторой области обратного пространства. Для дальнейшего уточнения параметров решетки задавались 25 сильных рефлексов с большими брэгговскими углами таким образом, чтобы соответствующие вектора были расположены в разных октантах обратного пространства. Стандартная процедура SET4 комплекса CAD4 применялась для прецизионных измерений параметров решетки.

Для измерения экспериментального набора интенсивностей применялся метод ω -сканирования. Этот метод используется нами для оптимизации процесса съемки. Как уже отмечалось выше, кристаллы органических проводящих соединений представляют собой маленькие и обычно тонкие пластинки, размеры которых существенно меньше оптимальных для рентгеноструктурного эксперимента. Кроме того, в их составе преобладают сера, углерод, кислород, водород – легкие неметаллические атомы, имеющие низкие факторы рассеяния рентгеновских лучей. Следовательно, для того чтобы набрать достаточную интегральную интенсивность рефлексов, необходимо длительное время сканирования.

Дополнительные трудности возникают в связи с блочностью образцов. Разориентация отдельных блоков монокристалла достигает $1-2^\circ$, в результате узел ячейки в обратном пространстве вытягивается в направлении, перпендикулярном соответствующему вектору обратной решетки, и принимает форму вытянутого эллипса. Съемка такого рефлекса $\theta/2\theta$ -методом

возможна только с применением детектора с широкой щелью. ω -метод, напротив, позволяет просканировать весь эллипс вдоль его длинной оси, используя узкие щели детектора, при этом область фона почти не захватывается при сканировании, а интегральная интенсивность рефлекса максимальна. Таким образом, повышается количество интенсивных рефлексов с требуемым $I/\sigma(I)$, т.е. качество съемки, результативность эксперимента растет. Для каждого конкретного кристалла в зависимости от его характеристик тщательно подбираются параметры эксперимента с целью найти оптимальное соотношение между временем и качеством съемки.

Дифрактометр дополнительно снабжен низкотемпературной приставкой, обеспечивающей проведение экспериментов в области температур от 130 до 330К. Образец охлаждается ламинарным потоком холодных паров азота, экранированном от окружающего воздуха теплым азотным потоком, который служит для защиты от влажности и предотвращает образование кристаллов инея на образце. Температура контролируется с помощью медь-константановой термопары. Для кристалла $(TSeT)_3[NP]$ проводили исследования динамики структурных превращений в ходе изменения температуры от 240 до 330К, а также осуществляли сбор экспериментальных данных при температуре ниже точки фазового перехода (240К).

II-3. Определение и уточнение структуры: программы AREN и SHELX

Полученный массив экспериментальных значений интегральных интенсивностей используется для определения структуры кристалла.

Расшифровку структур проводили прямыми методами по программам AREN [125] и SHELXS [126]. Возможности компьютера позволяют осуществить прямой перебор всех допустимых вариантов фаз опорной группы рефлексов, построить для 20-30 лучших вариантов распределение электронной плотности, расставить атомы согласно составу и вычислить факторы расходимости (R -факторы – отношение совокупности разности экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд к совокупности их

экспериментальных значений). Критериями достоверности определения модели структуры являются не только R -факторы, которые не должны превышать 20-25% в случае правильной модели, но и анализ межатомных расстояний в структуре, геометрии органических молекул (достоверность структуры), а также возможность уточнения выбранной модели.

Уточнение структур проводили по программе SHELXL [127]. Степень уточнения структуры напрямую связана с качеством эксперимента, точностью определения интенсивностей рефлексов. Процесс уточнения – нахождение минимума функции R методом наименьших квадратов. Степень сложности задачи зависит от числа уточняемых параметров (x, y, z, U), их количество для наших структур составляет обычно 300-500 (около 50-60 независимых неводородных атомов в ячейке, уточняемых в анизотропном приближении). На последних этапах уточнения для выявления деталей распределения электронной плотности использовались разностные синтезы Фурье. Их анализ помогает разделить позиции разупорядоченных атомов в структуре и найти положения атомов водорода.

Особенность формы кристаллов – размеры пластинки в несколько раз превышают ее толщину – во многих случаях вызывает необходимость учитывать поглощение кристалла при уточнении структуры. Коррекцию исходного массива интенсивностей с учетом поглощения проводили с помощью программы DIFABS в AREN, далее уточняли структуру обычным способом в SHELXL, но с использованием исправленного массива данных. Поглощение было учтено в ряде структур с моонитрозильными металлокомплексными анионами. Для большинства структур заключительные R -факторы составляли ~3-4% (см. таблицы П1-15.1 в Приложении).

С целью более детального понимания электронных свойств соединений на основе наших структурных данных рассчитывалась электронная зонная структура (Э. Канаделл, Испания).

ГЛАВА III. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ С ФОТОХРОМНЫМИ МОНОНИТРОЗИЛЬНЫМИ АНИОНАМИ

III-1. Экспериментальные результаты

Все новые катион-радикальные соли с октаэдрическими анионами были получены методом электрокристаллизации. Кристаллы выросли на платиновых электродах (\varnothing 1 мм) на воздухе в условиях постоянного тока (0.25-0.5 мкА/см²). Рентгеновским фотометодом были тщательно изучены кристаллы из ~200 синтезов.

В синтезах был использован целый ряд катион-радикалов: BEDT-TTF, BEDO-TTF, EDT-TTF, DOET, BDH-TTF, TTT, TSeT, EDT(CO-NH₂) (схема I-1 на стр. 11).

Монокристаллы новых соединений получали в реакциях:



В качестве поддерживающего электролита при синтезе солей с нитропруссидом использовали A₂[NP] (или соответствующие гидраты, A₂[NP]·nH₂O). Варьировали температуру синтеза, растворитель и состав катиона A⁺.

Среди монокристаллов катион-радикальных солей с октаэдрическими мононитрозильными анионами рентгеновским фотометодом было обнаружено 14 фаз разного состава, стехиометрии и структуры. Формирование той или иной фазы в данной системе определяется главным образом составом исходных реагентов. Условия синтеза каждой фазы систематизированы в табл. III-1. Полное структурное исследование было проведено для соединений **1-10**, принадлежащих к восьми различным фазам. Кристаллы из остальных фаз оказались по качеству не пригодными для съемки на дифрактометре и охарактеризованы на основе информации рентгеновских фотометодов.

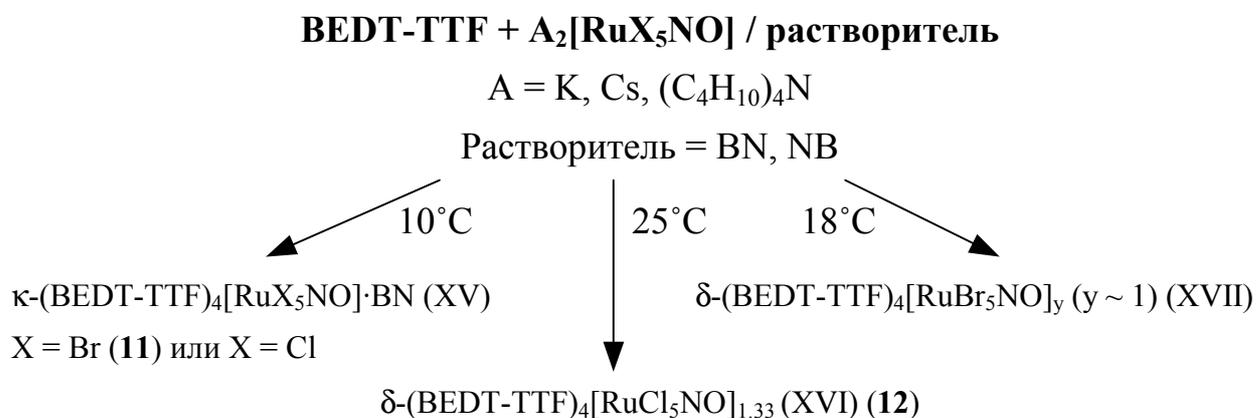
Таблица III-1. Условия синтеза различных фаз в системе катион-радикальных солей с анионом нитропрусида $[\text{NP}]^{2-}$.

Катион A^+ *	Растворитель *	Фаза	Формула **
A. BEDT-TTF			
Na, K, Tl, NH_4 , Rb, Cs	DCE, TCE, NB, BN	(I)	$\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{K}[\text{NP}]_2$ (1) $\beta''\text{-(d}^8\text{BEDT-TTF)}_4\text{K}[\text{NP}]_2$ (2) $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{Rb}[\text{NP}]_2$ (3)
Ph_4P , Me_4N	DCE, TCE	(II)	—
Ph_4P , Me_4N	NB	(III)	—
Б. BEDO-TTF			
K, Rb, Ph_4P , Me_4N K	DCE TCE	(IV)	$\beta''\text{-(BEDO-TTF)}_4[\text{NP}]$ (4)
K, Rb	TCE	(V)	—
В. EDT-TTF			
Rb	DCE	(VI)	$\beta\text{-(EDT-TTF)}_3[\text{NP}]$ (5)
K, Rb	DCE	(VII)	—
Г. DOET			
K	CB	(VIII)	$\beta\text{-(DOET)}_4[\text{NP}]_{1.25}(\text{CB})_{0.75}$ (6)
Д. BDH-TTP			
K, Ph_4P	NB	(IX)	$\kappa\text{-(BDH-TTP)}_4[\text{NP}] \cdot \text{NB}$ (7)
K	NB, EG	(X)	$\kappa\text{-(BDH-TTP)}_4[\text{NP}]$ (8)
K	NB	(XI)	—
Е. TTT			
K	NB	(XII)	$(\text{TTT})_3[\text{NP}]$ (9)
Ж. TSeT			
K	NB	(XIII)	$(\text{TSeT})_3[\text{NP}]$ (10)
3. EDT-TTF(CO-NH₂)			
Rb	NB	(XIV)	—

* - катионы A^+ : Ph_4P – тетрафенилфосфоний, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$;
 Me_4N – тетраметиламмоний, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$;
 растворители: DCE – дихлорэтан, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$,
 TCE – трихлорэтан, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$,
 NB – нитробензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$,
 BN – бензонитрил, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$,
 CB – хлорбензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$,
 EG – этиленгликоль, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$.

** - соединения, для которых было проведено полное структурное исследование

В качестве анионов для получения новых катион-радикальных солей использовали не только анион нитропрусида, но и мононитрозильные комплексы рутения $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$), которые также обладают фотохромными свойствами благодаря присутствию NO-группы. В реакциях BEDT-TTF с $[\text{RuX}_5\text{NO}]^{2-}$ важным параметром, определяющим структуру, оказалась температура синтеза. Замена реагентов (катиона в электролите и растворителя) влияет только на качество и размер кристаллов. Вариации температуры в пределах 10-15° приводят к получению трех фаз (XV – XVII) разного состава и структуры:



Еще две фазы образуются при использовании NH_4 в качестве катиона A^+ в электролите (фаза XVIII, BEDT-TTF + $(\text{NH}_4)_2[\text{RuBr}_5\text{NO}]$ / NB) и при замене катион-радикала BEDT-TTF на EDT-TTF (фаза XIX, EDT-TTF + $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ / BN).

Параметры ячейки всех изученных солей с фотохромными анионами приведены в таблице III-2. Для кристаллов **1-12** параметры определены на дифрактометре, и точный состав установлен рентгеновскими методами при определении структуры. Для остальных фаз приводятся те из параметров, которые удалось вычислить по рентгенограммам вращения и Вейссенберга. Для них указан предположительный состав исходя из соотношений объемов ячейки и отдельных составляющих молекул, а также сведений рентгеновского микрозондового анализа о наличии в кристаллах тяжелых элементов: S, Se, Fe, Cl, Br. (Как показывает опыт, последний метод для большинства наших кристаллов дает неточную информацию о количественном соотношении

Таблица III-2. Кристаллографические данные для новых кристаллов с моонитрозильными металлокомплексными анионами

Фаза	Состав	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	П-4.	Пр. гр., <i>Z</i>	Свойства
I	β'' -(BEDT-TTF) ₄ Na[NP] ₂	6.665(2)	15.003(3)	19.561(7)	106.80(3)	97.65(2)	100.03(2)	1808.7(9)	$\bar{P}1$, 1	M>1.4K
	β'' -(BEDT-TTF) ₄ K[NP] ₂ (1)	6.715(1)	15.187(5)	19.586(3)	106.87(2)	97.63(2)	101.02(2)	1838.1(7)	$\bar{P}1$, 1	M>1.4K
	β'' -(d ⁸ BEDT-TTF) ₄ K[NP] ₂ (2)	6.715(1)	15.162(2)	19.578(2)	106.90(1)	97.74(2)	100.86(2)	1834.6(4)	$\bar{P}1$, 1	M>1.4K
	β'' -(BEDT-TTF) ₄ Tl[NP] ₂	6.721(1)	15.257(3)	19.569(3)	106.91(2)	97.86(2)	100.67(2)	1847.6(6)	$\bar{P}1$, 1	M>1.4K
	β'' -(BEDT-TTF) ₄ NH ₄ [NP] ₂	6.723(2)	15.261(4)	19.573(5)	106.95(3)	97.76(3)	100.67(3)	1849.1(9)	$\bar{P}1$, 1	M>1.4K
	β'' -(BEDT-TTF) ₄ Rb[NP] ₂ (3)	6.7279(4)	15.289(1)	19.618(1)	106.924(8)	97.740(9)	100.99(1)	1855.9(2)	$\bar{P}1$, 1	M>1.4K
	β'' -(BEDT-TTF) ₄ Cs[NP] ₂	6.7317(9)	15.429(3)	19.611(3)	106.92(2)	97.93(2)	100.94(2)	1872.5(6)	$\bar{P}1$, 1	M>1.4K
II	(BEDT-TTF) ₃ [NP](DCE) _x	6.71(1)	21.17(1)	32.75(4)	90.1(1)	90.3(1)	89.9(1)	4650(11)	$\bar{P}1$	П/п
III	(BEDT-TTF) ₂ [NP]	6.74(1)	8.55(2)	15.51(2)	$\alpha^*=80$	–	–	–	$\bar{P}1$	П/п
IV	β'' -(BEDO-TTF) ₄ [NP] (4)	4.0251(3)	15.266(2)	19.259(2)	97.02(1)	93.23(1)	96.04(1)	1165.1(2)	$\bar{P}1$, 3/4	M>1.4K
V	(BEDO-TTF) ₂ [NP](TCE) _x	4.15(1) (×4)	10.50(2) (×2)	39.0(1)	90	90	90	1700 (×8)	Ромбическая	П/п
VI	β -(EDT-TTF) ₃ [NP] (5)	6.623(3)	10.487(2)	15.951(1)	109.19(1)	96.30(2)	99.15(3)	1017.3(5)	$P1$, 1	П/п
VII	(EDT-TTF) ₂ [NP]	7.07(1)	8.85(2)	11.60(2)	$\alpha^*=69$	–	–	–	$\bar{P}1$	П/п
VIII	β -(DOET) ₄ [NP] _{1.25} CB _{0.75} (6)	10.398(2)	11.168(2)	18.499(4)	103.14(3)	92.80(3)	106.02(3)	1996.3(7)	$\bar{P}1$, 1	П/п
IX	κ -(BDH-TTP) ₄ [NP]NB (7)	8.210(1)	11.928(2)	18.681(3)	103.526(3)	100.759(3)	91.417(3)	1742.9(5)	$\bar{P}1$, 1	M>1.4K
X	κ -(BDH-TTP) ₄ [NP] (8)	38.532(10)	8.038(2) (×2)	10.836(3)	90	92.723(6)	90	3352(1)	$C2/c$, 2	M>1.4K
XI	(BDH-TTP) ₂ [NP]	7.50(1)	10.44(2)	11.07(2)	$\alpha^*=68$	–	–	–	$\bar{P}1$	П/п
XII	(TTT) ₃ [NP] (9)	14.902(1)	10.3260(8)	16.636(2)	90	102.991(9)	90	2494.4(4)	$I2/m$, 2	П/п
XIII	(TSeT) ₃ [NP] (10)	10.568(1)	11.281(1)	13.312(1)	75.36(1)	67.447(9)	63.798(9)	1308.3(3)	$\bar{P}1$, 1	П/п
XIV	(EDT-TTF-CONH ₂) ₄ [NP]	30.725(1)	7.7051(3)	12.6757(7)	90	91.218(4)	90	3000.8(3)	$P2_1/a$, 2	П/п
XV	κ -(BEDT-TTF) ₄ [RuBr ₅ NO]·BN (11)	8.747(2)	12.088(1)	17.300(2)	95.63(1)	91.93(2)	94.79(2)	1812.4(5)	$\bar{P}1$, 1	П/п
	κ -(BEDT-TTF) ₄ [RuCl ₅ NO]·BN	8.85(2)	12.09(2)	17.40(3)	$\alpha^*=84$	–	–	–	$\bar{P}1$, 1	П/п
XVI	δ -(BEDT-TTF) ₄ [RuCl ₅ NO] _{1.33} (12)	6.721(1) (×3)	15.016(2)	35.386(3)	92.804(8)	90	90	3567.0(8)	$I2/c$, 2	T _{M-д} = 50K
XVII	δ -(BEDT-TTF) ₄ [RuBr ₅ NO]	6.80(1) (×2.5)	15.30(3)	37.0(1)	$\alpha^*=87$	–	–	–	$I2/c$, 2	T _{M-д} = 80K
XVIII	(BEDT-TTF) ₂ [RuBr ₅ NO]	7.58(1)	10.27(2)	11.01(2)	$\alpha^*=64$	–	–	–	$\bar{P}1$	T _{M-д} = 200K
XIX	(EDT-TTF) ₂ [RuCl ₅ NO]	7.05(1)	8.65(1)	11.32(2)	$\alpha^*=70$	–	–	–	$\bar{P}1$	T _{M-д} = 130K

элементов. Определить состав кристалла с достаточно высокой точностью позволяет только полное рентгеноструктурное исследование).

Среди кристаллов с моонитрозильными комплексами рутения найдены две фазы, похожие по структуре на соответствующие соли с нитропруссидом. Близкие параметры и расположение рефлексов на дифрактограммах имеют фазы XVIII и XI на основе BEDT-TTF с $[\text{RuBr}_5\text{NO}]$ и BDH-TTF с $[\text{NP}]$, соответственно, а также фазы XIX и VII на основе EDT-TTF с $[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ и $[\text{NP}]$ (см. табл. III-2).

На рентгенограммах кристаллов из нескольких фаз обнаружены диффузные сверхструктурные отражения. В фазах V, VIII, X наблюдаются диффузные линии, дающие параметры сверхрешетки $a \times 4 = 16.60 \text{ \AA}$ и $b \times 2 = 21.0 \text{ \AA}$ в кристаллах V, $[110] = 6.5 \text{ \AA} \times 2 = 13.0 \text{ \AA}$ в кристаллах VIII, $b \times 2 = 16.07 \text{ \AA}$ в кристаллах X. В фазах XVI и XVII были также найдены структурные модуляции, соразмерная для фазы XVI (параметр сверхструктуры $3a$) и несоизмерная для XVII ($\sim 2.5a$), анализ которых позволил определить состав кристаллов XVII (см. раздел III-2.7 Главы III).

Полное структурное исследование было выполнено для кристаллов β'' -(BEDT-TTF) $_4\text{K}[\text{NP}]_2$ (1), β'' -(d₈-BEDT-TTF) $_4\text{K}[\text{NP}]_2$ (2) и β'' -(BEDT-TTF) $_4\text{Rb}[\text{NP}]_2$ (3), где d₈-BEDT-TTF – полностью дейтерированный аналог BEDT-TTF, в котором все атомы водорода были заменены на более тяжелые атомы дейтерия с целью уменьшить возможный беспорядок этиленовых групп. В анизотропном приближении методом наименьших квадратов уточнены все неводородные атомы. Позиции атомов водорода определены из разностных синтезов Фурье и уточнялись в изотропном приближении (тепловые параметры атомов дейтерия в 2 заданы без уточнения). Основные характеристики эксперимента и параметры уточнения структур 1-3 даны в табл. П*1-3.1 Приложения.

* Здесь и далее буква 'П' перед номером рисунка или таблицы означает, что данный рисунок или таблица помещены в Приложении.

Кристаллографические и экспериментальные данные для структуры β'' - $(\text{BEDO-TTF})_4[\text{NP}]$ (4) приведены в табл. П4.1. Структура является усредненной, т.к. позиции атомов точно определены лишь для катионной подрешетки. Еще до начала эксперимента на САД-4 стало очевидно, что в анионном слое возможен беспорядок, связанный с неполной заселенностью позиций. Параметр решетки $a = 4.025\text{\AA}$, установленный фотометодом, слишком мал для октаэдрического аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, в то же время попытки найти сверхструктурные рефлексы на рентгенограммах вращения и Вейссенберга, указывающие на его n -кратное увеличение, не увенчались успехом. В анизотропном приближении были уточнены только атомы катионной части, усредненные позиции аниона уточнялись изотропно.

Параметры ячейки β - $(\text{EDT-TTF})_3[\text{NP}]$ (5) наряду с основными кристаллографическими и экспериментальными данными представлены в табл. П5.1. Обращает на себя внимание факт полного отсутствия элементов симметрии в кристалле (пространственная группа $P1$), что даже для в большинстве своем низкосимметричных органических проводников является редким исключением.

В структуре β - $(\text{DOET})_4[\text{NP}]_{1.25}(\text{CB})_{0.75}$ (6) (структурные параметры и характеристики эксперимента см. в табл. П6.1) все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, кроме разупорядоченных атомов С и О в молекуле DOET I, имеющих низкие заселенности 0.11 и 0.18, а также N и О в анионе с заселенностью 0.06. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически.

Основные кристаллографические данные для кристаллов κ - $(\text{BDH-TTF})_4[\text{NP}]\cdot\text{NB}$ (7) и κ - $(\text{BDH-TTF})_4[\text{NP}]$ (8) и параметры уточнения их структуры приведены в табл. П7-8.1. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, положения разупорядоченных атомов в катион-радикалах BDH-TTF найдены в разностном Фурье-синтезе.

Кристаллографические данные и характеристики эксперимента с

параметрами уточнения структур $(\text{TTF})_3[\text{NP}]$ (**9**) и $(\text{TSeT})_3[\text{NP}]$ (**10**) даны в табл. П9-10.1. В анизотропном приближении уточнялись неводородные атомы, позиции атомов водорода определены из разностных синтезов Фурье и методом наименьших квадратов уточнены только их координаты.

Полное структурное исследование проведено для кристаллов κ -(BEDT-TTF)₄[RuBr₅NO]·C₆H₅CN (**11**) и δ -(BEDT-TTF)₄[RuCl₅NO]_{1.33} (**12**) с мононитрозильными комплексами рутения (параметры структуры и эксперимента даны в табл. П11-12.1). Все атомы, кроме водорода, уточнены в анизотропном приближении.

Заключительные координаты атомов и эквивалентные изотропные тепловые факторы в структурах кристаллов **1-12** приведены в таблицах П1-12.2 Приложения.

Далее в этой главе диссертации представлено подробное описание кристаллических структур катион-радикальных солей **1-12** с фотохромными мононитрозильными анионами во взаимосвязи с их свойствами.

III-2. Структуры новых катион-радикальных солей

III-2.1. β'' -(BEDT-TTF)₄K[NP]₂ (**1**), β'' -(d₈-BEDT-TTF)₄K[NP]₂ (**2**) и β'' -(BEDT-TTF)₄Rb[NP]₂ (**3**) [128-130]

Рентгеноструктурное исследование трехкомпонентных катион-радикальных солей семейства β'' -(BEDT-TTF)₄A[NP]₂, где A = Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Tl⁺, Rb⁺, Cs⁺ (параметры элементарной ячейки определены на дифрактометре CAD4 и представлены в табл. III-2) показало, что все они изоструктурны, несмотря на существенное увеличение ионного радиуса катионов A⁺ в ряду Na⁺ → Cs⁺ от 0.98Å до 1.65Å. Этот факт не обычен для достаточно плотно упакованных катион-радикальных солей. К примеру, в семействе (BEDT-TTF)₂M[Hg(SCN)₄] изоструктурными являются только кристаллы с близкими

по размеру катионами (K^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Rb^+). Катион-радикальная соль с $M = Cs^+$ обладает совершенно другой структурой и свойствами [17].

На рис. III-1 показана проекция структуры **3** вдоль направления a . В структуре присутствуют проводящие катион-радикальные слои BEDT-TTF, параллельные плоскости ab , которые чередуются вдоль направления c с непроводящими анионными слоями состава $[A^+(NP^{2-})_2]^{3-}$. Два кристаллографически независимых катион-радикала BEDT-TTF I и II занимают общие позиции. Геометрия этих катион-радикалов с обозначением атомов показана на рис. III-3. Анализ длин связей в I и II показывает, что их распределение одинаково для всех солей, причем их значения для обоих катион-радикалов близки к значениям, характерным для $(BEDT-TTF)^{1+}$ или $(BEDT-TTF)^{2/3+}$ [7, 131]. Таким образом, можно сказать, что зарядовое

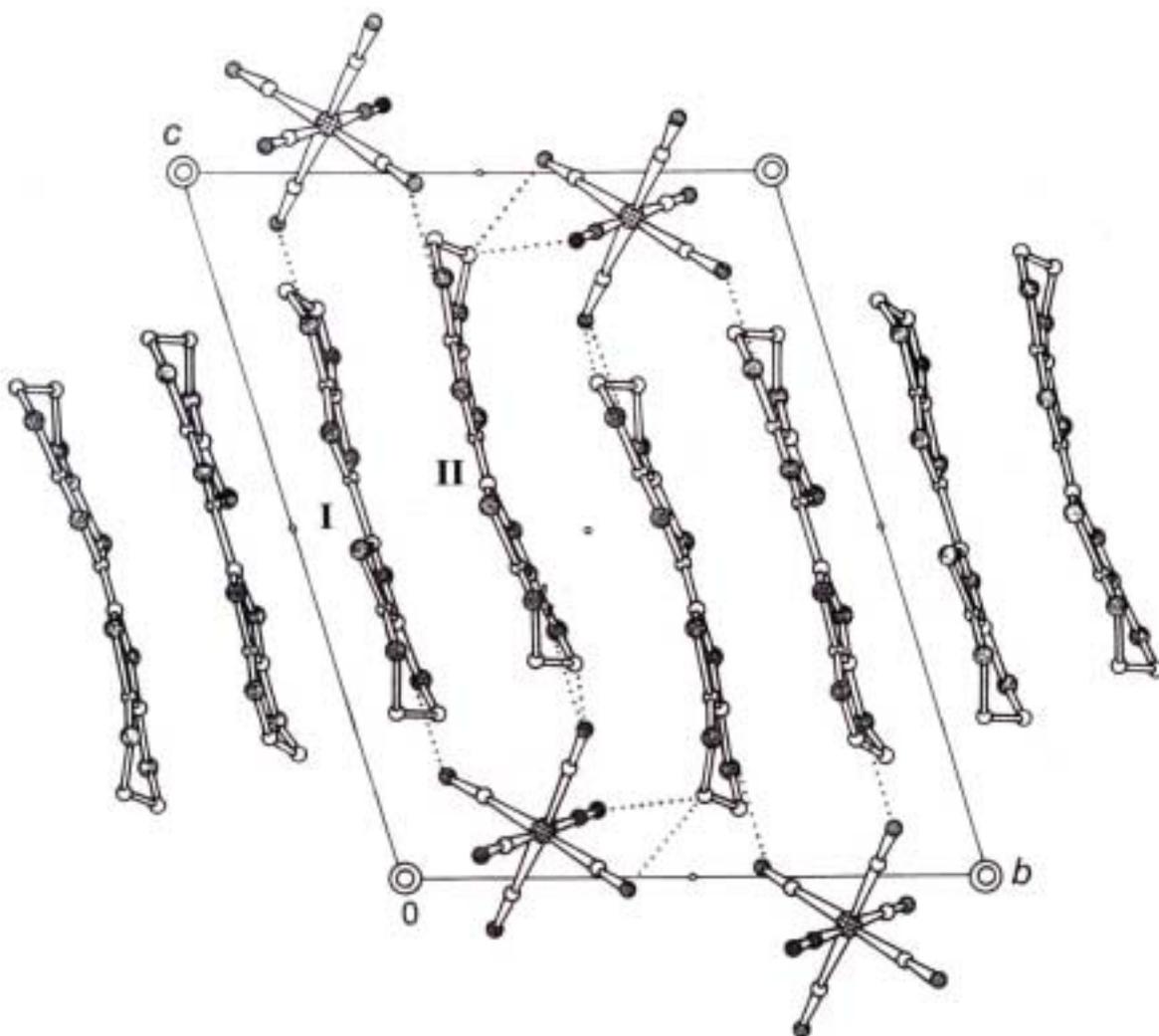


Рис. III-1. Проекция структуры β'' -(BEDT-TTF) $_4$ A[NP] $_2$ вдоль направления a

состояние катион-радикалов I и II приблизительно одинаково и соответствует $(\text{BEDT-TTF})^{0.75+}$, с учетом стехиометрии солей **1-3**. Известно, что при переходе от $(\text{BEDT-TTF})^0$ к $(\text{BEDT-TTF})^{1+}$ двойные связи C=C удлиняются и, наоборот, связи S–C укорачиваются [11]. Так, если в нейтральной молекуле длина центральной связи C=C 1.343(4)Å [9, 11], то в $(\text{BEDT-TTF})^{0.75+}$ I и II кристаллов **1-3** она составляет 1.371(4) и 1.368(5)Å (**1**), 1.353(13) и 1.371(13)Å (**2**), 1.366(4) и 1.375(4)Å (**3**). Во всех структурах катион-радикал BEDT-TTF I более плоский, чем II: двугранные углы перегиба по линиям S…S для трех тетраэтиленовых фрагментов составляют 3.7 и 2.8° (**1**), 3.6 и 2.8° (**2**), 3.8 и 2.9° (**3**) для I; 6.4 и 7.7° (**1**), 5.4 и 7.8° (**2**), 6.6 и 8.3° (**3**) для II.

На рис. III-2 приведена проекция катион-радикального слоя вдоль направления длинной оси молекулы BEDT-TTF. Слой BEDT-TTF сформирован из катион-радикальных стопок, параллельных направлению [210], и представляет собой β'-тип согласно структурной классификации солей BEDT-TTF и его аналогов [16]. Имеется большое число укороченных межмолекулярных контактов в слое, список которых приведен в табл. III-3. Способ перекрывания соседних BEDT-TTF в стопках (последовательность II–I–I–II…II) с межплоскостными расстояниями I – I (C) 3.72 – 3.73Å и II – II (H) 3.86Å показан на рис. III-3а. Согласно стехиометрии $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{A}(\text{NP})_2]^{3-}$ строительными блоками проводящего слоя в кристаллах являются тетрамеры $(\text{BEDT-TTF})_4^{3+}$. И действительно, в структуре (рис. III-1 и III-3а) такие тетрамеры выделяются внутри стопок вдоль направления [210]. Однако, согласно теоретическим расчетам энергии межмолекулярных взаимодействий в слое [129], внутри стопок эти взаимодействия (B, C, H) приблизительно одинаковы – около 0.10эВ. Энергии межмолекулярных взаимодействий вдоль [100] (F, G) составляют 0.13-0.14эВ, в то время как вдоль направления $[2\bar{1}0]$ четко выделяются тетрады: значения A, D составляют около 0.30эВ и E ~ 0.15эВ. Перекрывание BEDT-TTF молекул вдоль этого направления показано на рис. III-3б. Таким образом, мы имеем интересную ситуацию, когда большинство укороченных межмолекулярных контактов существует вдоль

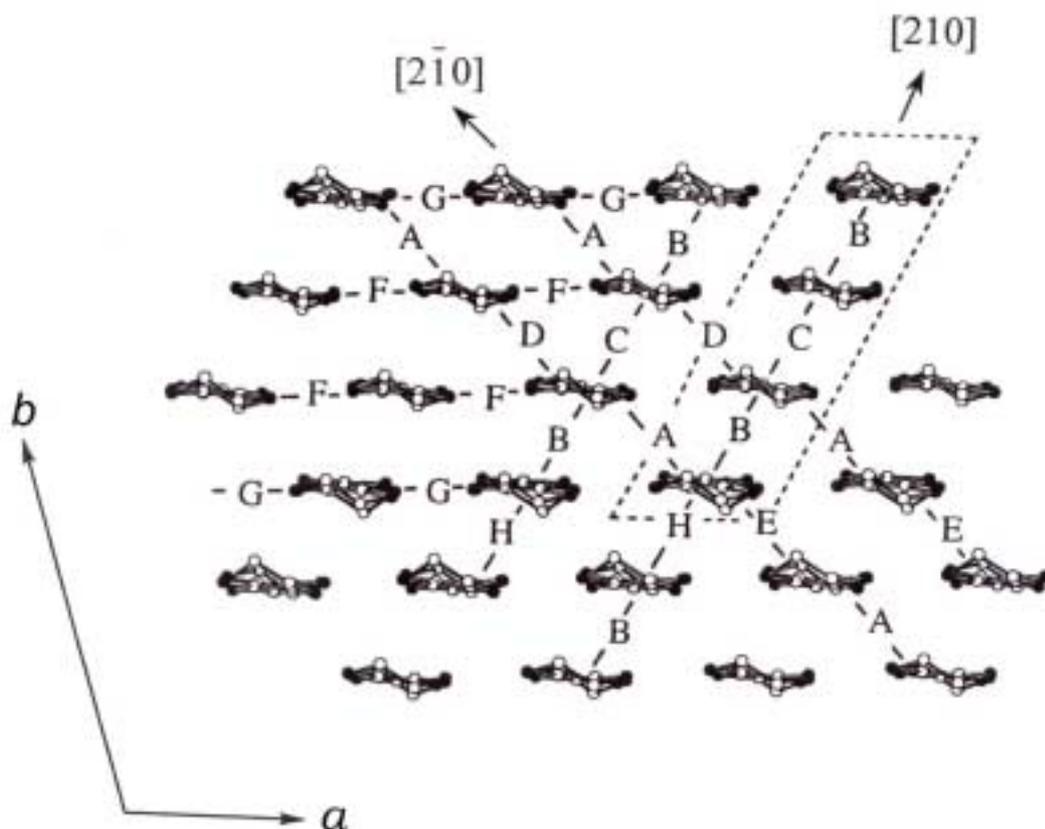


Рис. III-2. Проекция катион-радикального слоя кристаллов **1-3** вдоль длинной оси молекул

Таблица III-3. Укороченные межмолекулярные контакты S...S ($r \leq 3.70 \text{ \AA}$) и энергии взаимодействия ($\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$) в катион-радикальном слое структур **1-3**.

	Контакт	1	2	3	$\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$, эВ
A	S(6)...S(9)	3.656(2)	3.651(4)	3.683(1)	0.2861
B	—				0.1354
C	—				0.0971
D	S(1)...S(3) ($\times 2$)	3.633(2)	3.629(4)	3.644(1)	0.3216
E	S(10)...S(16) ($\times 2$)	3.611(2)	3.610(4)	3.626(1)	0.1527
F	S(1)...S(6)	3.545(2)	3.542(5)	3.551(1)	0.1256
	S(4)...S(7)	3.500(1)	3.502(5)	3.509(1)	
	S(5)...S(6)	3.446(1)	3.445(5)	3.454(1)	
	S(7)...S(8)	3.470(1)	3.474(5)	3.477(1)	
G	S(9)...S(14)	3.473(1)	3.473(5)	3.479(1)	0.1430
	S(12)...S(15)	3.455(1)	3.451(4)	3.460(1)	
	S(13)...S(14)	3.450(1)	3.452(5)	3.463(1)	
	S(15)...S(16)	3.454(1)	3.462(4)	3.469(1)	
H	—				0.1054

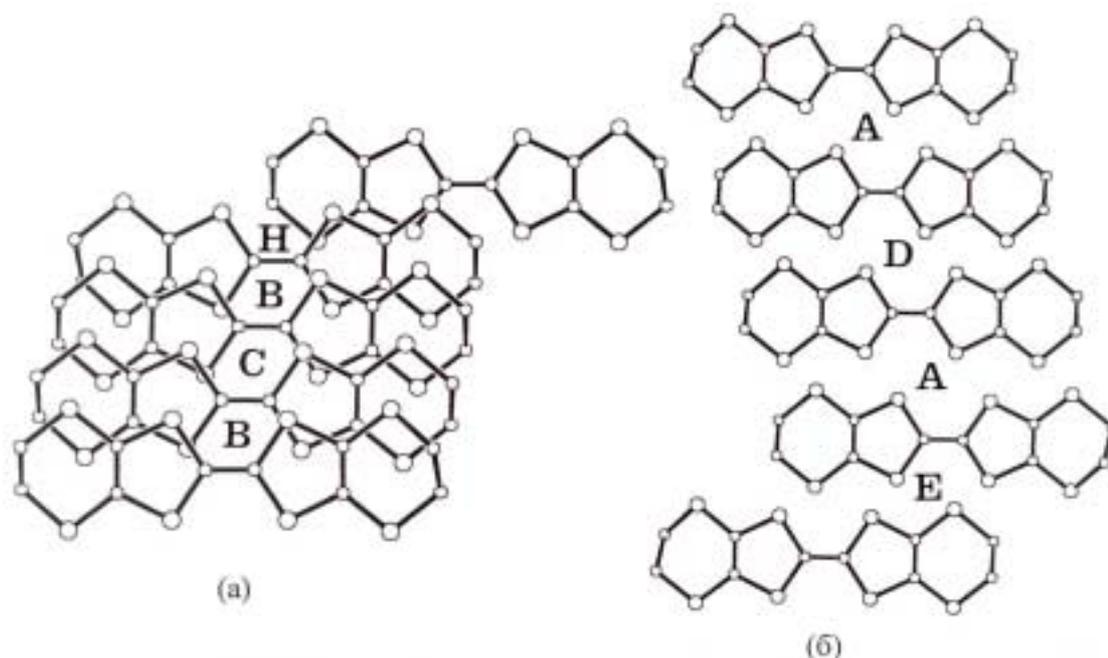


Рис. III-3. Перекрытие BEDT-TTF вдоль направлений $[210]$ (в стопках) (а) и $[2\bar{1}0]$ (б)

$[100]$, лучшее перекрытие молекул в стопках вдоль $[210]$, а максимальное межмолекулярное взаимодействие вдоль направления $[2\bar{1}0]$.

Анионную часть изученных катион-радикальных солей представляют комплексные анионы $[A^+(NP^{2-})_2]^{3-}$, в состав которых входят два дианиона нитропрусида $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ (геометрия $[NP]$ показана на рис. П1-3, длины связей представлены в табл. П1-3.3) и однозарядный катион A^+ в центре симметрии (рис. III-1). Межатомные расстояния $A \cdots NP$ в анионном слое и $BEDT-TTF \cdots NP$ между донорным и анионным слоями в структурах 1-3 приведены в табл. III-4. Геометрия $[NP]$ проанализирована в деталях в конце Главы III (см. раздел III-2.8, табл. III-12).

Проводимость кристаллов 1-3 при комнатной температуре составляет 25-180 $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и ее температурная зависимость носит металлический характер вплоть до гелиевых температур (рис. III-4) [128]. В исследованной области температур ($\geq 1.3\text{K}$) сверхпроводящий переход в этих кристаллах не был обнаружен. По-видимому, сообщение авторов [42] о сверхпроводящем переходе, обнаруженном в кристаллах $\beta''-(BEDT-TTF)_4K[NP]_2$, было ошибочным. Теоретические расчеты зонной структуры показали [129], что поверхность Ферми этих кристаллов состоит из двух частей: сильно

Таблица III-4. Укороченные контакты типа катион-анион: BEDT-TTF...NP и A...NP в структурах 1 - 3 ($S \cdots N \leq 3.40 \text{ \AA}$, $C \cdots N \leq 3.35 \text{ \AA}$, $C \cdots O \leq 3.30 \text{ \AA}$).

Контакт	1	2	3	BEDT-TTF, NP*
S(5)...N(25)	3.132(4)	3.12(1)	3.100(3)	I...NP _c
S(8)...N(21)	3.110(3)	3.12(1)	3.097(3)	I...NP _a
S(13)...N(24)	3.130(4)	3.13(1)	3.119(3)	II...NP _c
S(16)...N(22)	3.090(4)	3.09(1)	3.098(3)	II...NP _a
C(18)...N(24)	3.195(5)	3.18(2)	3.215(5)	II...NP _{ia}
C(18)...O	3.201(5)	3.21(2)	3.180(5)	II...NP _i
C(20)...N(22)	3.281(6)	3.28(2)	3.293(6)	II...NP _a
A...C(21)	3.252(4)	3.24(1)	3.352(3)	NP, NP _{ibc}
A...N(21)	3.024(4)	3.02(1)	3.117(3)	NP, NP _{ibc}
A...N(23)	2.825(4)	2.82(1)	2.945(4)	NP _a , NP _{iabc}
A...C(25)	3.180(4)	3.17(1)	3.284(3)	NP, NP _{ibc}
A...N(25)	2.923(4)	2.93(1)	3.023(3)	NP, NP _{ibc}

* Операции симметрии для BEDT-TTF и NP: I, II, NP (x, y, z), NP_a ($x-1, y, z$), NP_c ($x, y, 1+z$), NP_i ($-x, 1-y, 1-z$), NP_{ia} ($1-x, 1-y, 1-z$), NP_{ibc} ($-x, -y, -z$), NP_{iabc} ($1-x, -y, -z$).

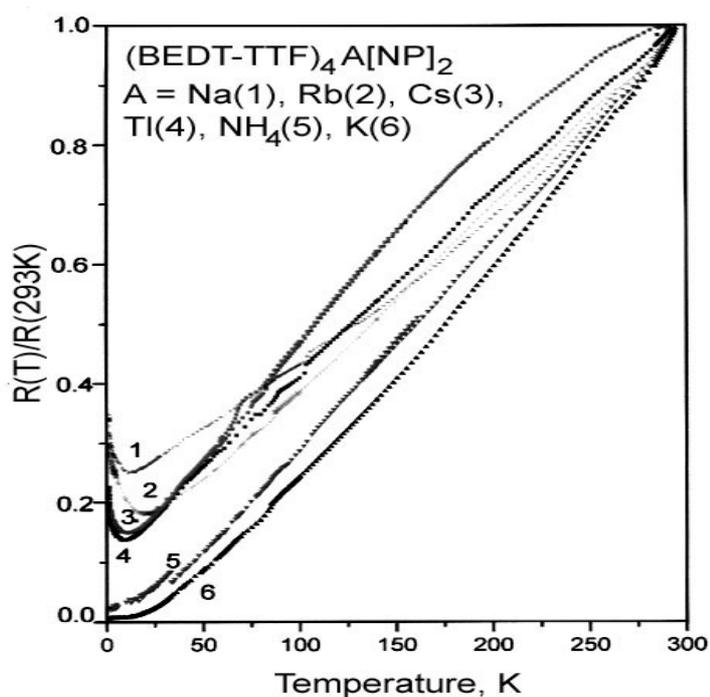


Рис. III-4. Температурная зависимость сопротивления кристаллов семейства β'' -(BEDT-TTF)₄A[NP]₂

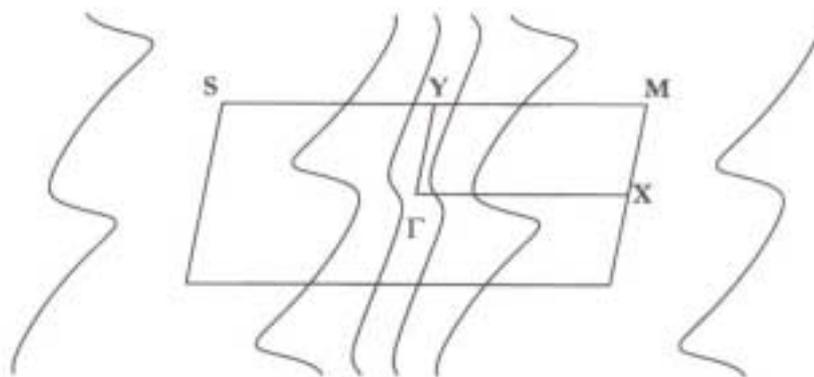


Рис. III-5. Поверхность Ферми, рассчитанная для проводящего слоя 3

гофрированной открытой части, связанной с дырочными носителями, и электронной части, которая может быть открытой или закрытой в зависимости от малых изменений в донор-донорных взаимодействиях (рис. III-5). Таким образом, катион-радикальные соли семейства β'' -(BEDT-TTF)₄A[NP]₂ по характеру кристаллической и электронной структуры, а также по их проводящим свойствам, являются квазидвумерными органическими металлами.

III-2.2. β'' -(BEDO-TTF)₄[NP] (4) [128, 132]

Как отмечалось в Главе I, BEDO-TTF является самоорганизующейся системой благодаря образованию множества связей C-H...O между этиленовыми группами и атомами кислорода соседних катион-радикалов. Эти связи являются взаимодействиями притяжения и энергетически более выгодны, чем взаимодействия BEDO-TTF с анионной системой. Данные особенности структуры приводят в первую очередь к возникновению беспорядка в анионных слоях, который в той или иной степени характерен для большинства солей на основе BEDO-TTF. Сравнение кристаллических структур множества известных на настоящий момент органических металлов из BEDT-TTF и BEDO-TTF серий позволяет сделать следующие заключения:

1) В то время как в солях BEDT-TTF наблюдаются различные упаковки проводящего слоя, преобладающей структурой BEDO-TTF солей является β'' . Исключениями являются лишь три α'' -соли – (BEDO-TTF)₅(HCP)(PhCN)_{0.2}

[133], (BEDO-TTF)₆(HCDAN) [134] and (BEDO-TTF)₄Pt(CN)₄·H₂O [135], одна θ -соль (BEDO-TTF)₂Cl_{1.28}(H₃O)_{0.28}(H₂O)_{2.44} [136, 137] и одна κ -соль (BEDO-TTF)₂CF₃SO₃ [138].

2. В целом, кристаллы на основе этих двух доноров, имеющие одинаковую стехиометрию, не являются изоструктурными. Найдено только два примера изоструктурных солей, однако их свойства отличаются. В кристаллах β'' -(BEDO-TTF)₂AuBr₂ происходит переход металл-диэлектрик при температуре 260К [16, 139], в то время как металлические свойства β'' -(BEDT-TTF)₂AuBr₂ сохраняются до 1.4К [16, 140]. В κ -солях похожая ситуация: κ -(BEDO-TTF)₂CF₃SO₃ также переходит из металлического состояния в диэлектрическое при 150К [17], а κ -(BEDT-TTF)₂CF₃SO₃ является изолятором при комнатной температуре [17].

3. Очень часто с одним и тем же анионом BEDT-TTF и BEDO-TTF образуют соли разного состава, например: β -(BEDT-TTF)₂ReO₄ [141] и β'' -(BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O [142, 143], α , β , θ , κ -(BEDT-TTF)₂I₃ [19, 20, 144, 145] и β'' -(BEDO-TTF)_{2.4}I₃ [146], α'' -(BEDT-TTF)₂Cs[Hg(SCN)₄] [17] и β'' -(BEDO-TTF)₅Cs[Hg(SCN)₄]₂ [147].

Катион-радикальная соль, полученная на основе BEDO-TTF с нитропруссидным анионом, также отличается по составу и структуре от солей семейства β'' -(BEDT-TTF)₄A[NP]₂.

В структуре кристаллов β'' -(BEDO-TTF)₄[NP] катион-радикальные слои чередуются с анионными слоями вдоль направления c (рис. III-6). Один из независимых катион-радикалов (BEDO-TTF I) находится в центре симметрии, другой (BEDO-TTF II) занимает общую позицию (обозначения атомов в I и II см. на рис. П4). Обе молекулы упорядочены и имеют затененную конформацию концевых этиленовых групп, а также похожие длины связей. Центральные, наиболее чувствительные к заряду на катион-радикале, двойные связи C–C' [1.363(11)Å] и C6–C7 [1.375(10)Å] длиннее, чем 1.342(9)Å в нейтральной молекуле (BEDO-TTF)⁰ [139] и короче, чем 1.398Å в BEDO-TTF¹⁺

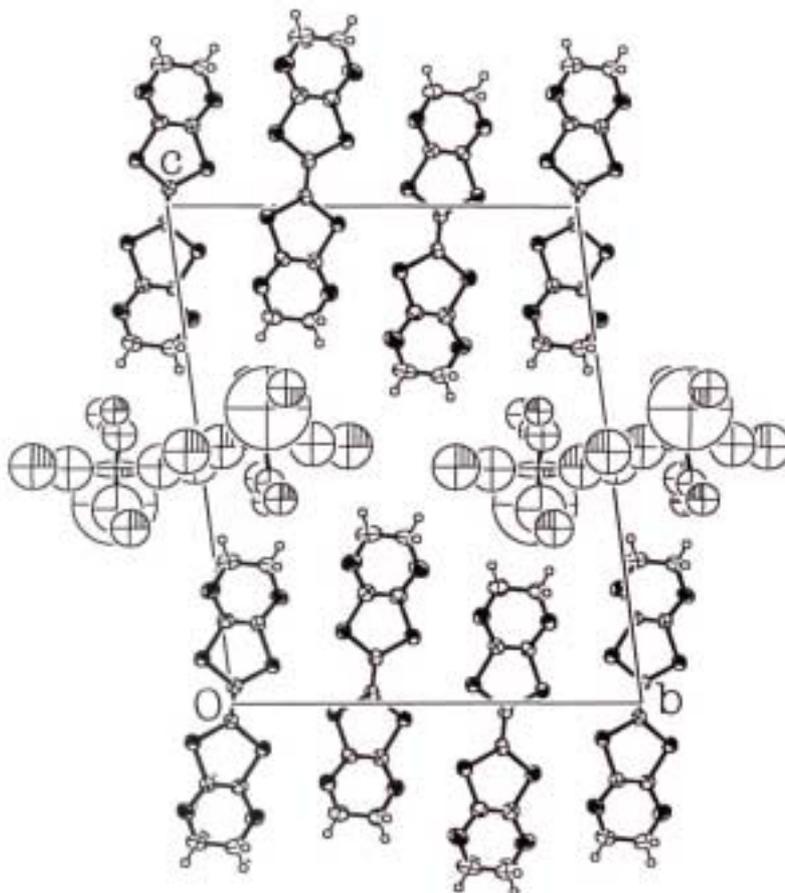


Рис. III-6. Проекция структуры $(\text{BEDO-TTF})_4[\text{NP}]$ вдоль направления a

[148]. Данные значения близки к наблюдаемым для $(\text{BEDO-TTF})^{0.5+}$ в солях 2:1 – $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ClO}_4$ [140], $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [142], $(\text{BEDO-TTF})_2\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [149], $(\text{BEDO-TTF})_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ [138] и $(\text{BEDO-TTF})_2\text{Cl}_{1.28}(\text{H}_3\text{O})_{0.28}(\text{H}_2\text{O})_{2.44}$ [137].

Из-за разупорядочения аниона заселенность его позиций не полная и по рентгеновским данным составляет 0.375, что эквивалентно составу $(\text{BEDO-TTF})_3[\text{NP}]_{0.75}$ в элементарной ячейке и согласуется с зарядом катион-радикала 0.5^+ . Для того чтобы получить дополнительное подтверждение стехиометрии соли, было проведено Рамановское исследование. В Рамановском спектре (рис. III-7) присутствует два пика колебаний двойных $\text{C}=\text{C}$ связей катион-радикала – центральной (ν_3) и между кольцами (ν_2). С учетом линейной зависимости между формальным зарядом BEDO-TTF и величиной Рамановского сдвига частот ν_3 и ν_2 [150]:

$$\begin{aligned} \rho &= (1524.9 - \nu_3 (\text{cm}^{-1})) / 109.0, & \Delta\rho &= \pm 0.05, \\ \rho &= (1660.8 - \nu_2 (\text{cm}^{-1})) / 74.1, & \Delta\rho &= \pm 0.1, \end{aligned}$$

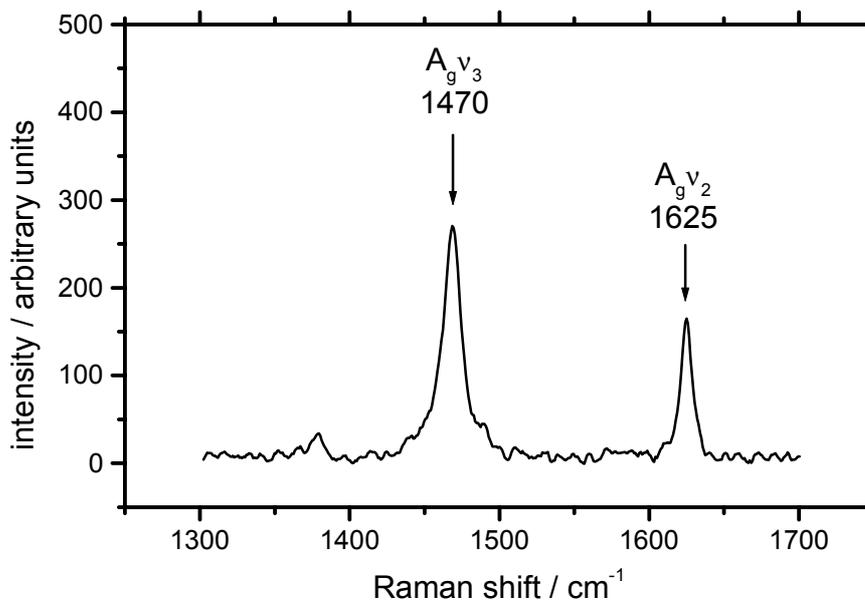
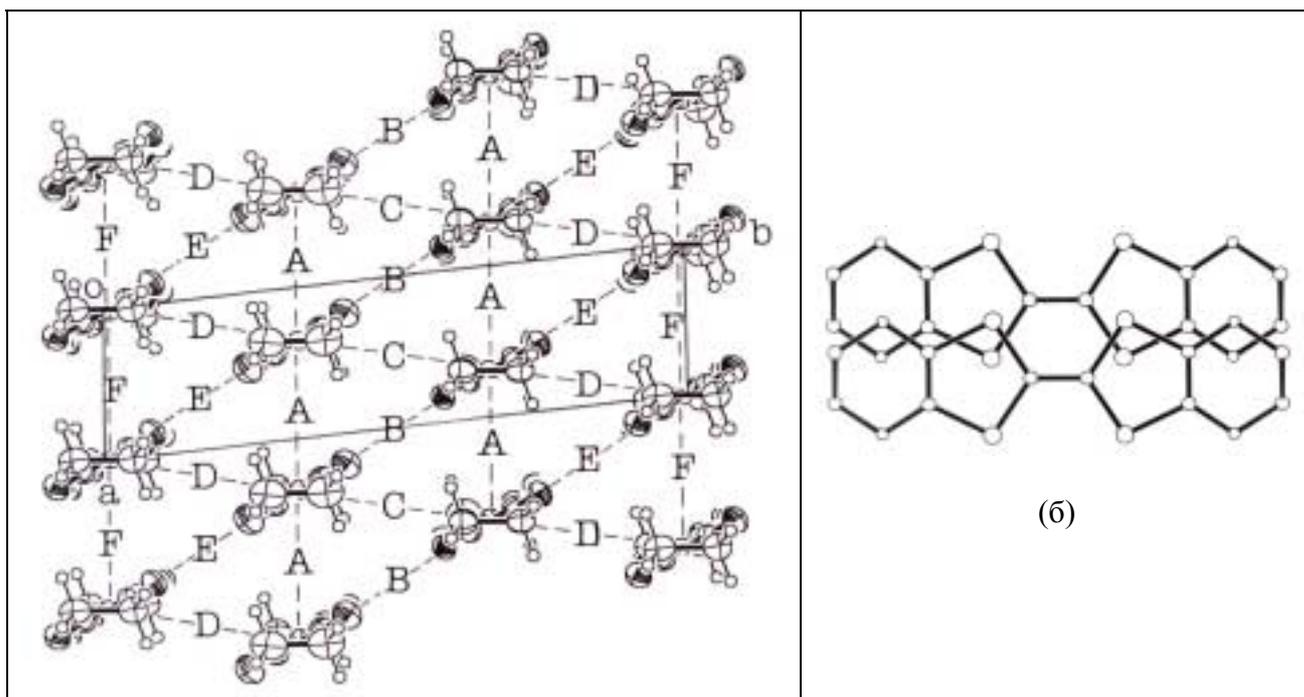


Рис. III-7. Рамановский спектр монокристаллов β'' -(BEDO-TTF)₄[NP]

заряд BEDO-TTF в нашей структуре составляет $\rho = 0.50 \pm 0.05$, что полностью согласуется с рентгеновскими данными. Таким образом, несмотря на сильный анионный беспорядок, состав соли был определен абсолютно корректно. Для кристаллов из разных синтезов различий в Рамановских спектрах, выходящих за рамки ошибок измерений, не наблюдалось.

Проекция катион-радикального слоя вдоль длинной оси молекулы показана на рис. III-8а. Упаковка слоя (β'') типична для солей на основе BEDO-TTF. Все катион-радикалы параллельны [двугранный угол I-II = $0.6(2)^\circ$] и формируют две неэквивалентные стопки, идущие вдоль оси a , с межплоскостным расстоянием I – I_a и II – II_a 3.486 и 3.495 Å, соответственно. Направление стопки составляет угол 60.0° (60.3°) с молекулярной плоскостью I (II) и 91.1° (90.3°) с направлением центральной C=C связи, т.е. в стопках присутствует только поперечный сдвиг соседних катион-радикалов (рис. III-8б). Укороченные по сравнению с суммой ван-дер-Ваальсовых радиусов контакты S...S, S...O и C-H...O, обеспечивающие перенос заряда, обнаружены как внутри стопок (взаимодействия А и F в табл. III-5 и на рис. III-8а), так и между стопками вдоль направлений $[2\bar{1}0]$ (взаимодействия В и Е) и $[110]$ (D). Энергии взаимодействий В, С, D и Е ($\beta_{\text{нормо-нормо}}$ в табл. III-5) сравнимы по



(a)

(б)

Рис. III-8. Проекция катион-радикального слоя 4 вдоль направления c (а) и способ перекрытия молекул в стопках (б).

Таблица III-5. Укороченные $S \cdots S$ ($r \leq 3.70 \text{ \AA}$), $S \cdots O$ ($r \leq 3.35 \text{ \AA}$) и $C - H \cdots O$ ($r (H \cdots O) \leq 2.72 \text{ \AA}$) контакты и энергии взаимодействия $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) в катион-радикальном слое 4.

	$S \cdots S, \text{ \AA}$	$S \cdots O, \text{ \AA}$	$C - H \cdots O, \text{ \AA}$	$\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$
A	3.620, 3.644	–	2.635 ($\times 2$), 2.706 ($\times 2$)	0.0873
B	3.392 ($\times 2$), 3.428	3.245 ($\times 2$)	–	0.2129
C	–	–	–	0.1704
D	3.685, 3.690	–	–	0.1855
E	3.391, 3.414, 3.443	3.203, 3.280	–	0.2151
F	3.621 ($\times 2$)	–	2.661, 2.662, 2.671, 2.696	0.0971

величине и лишь приблизительно в два раза превышают значения A и F внутри стопок, таким образом можно говорить о присутствии двумерной сети межкатионных взаимодействий в проводящем слое. Из-за беспорядка в анионной части укороченные контакты между катионной и анионной подрешетками не рассматривались.

Проводимость кристаллов $\beta''\text{-(BEDO-TTF)}_4[\text{NP}]$ вдоль a -оси ячейки, т.е. вдоль направления стопок, при комнатной температуре (σ_{RT}) составляет $\sim 10\text{-}$

$50 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ и имеет металлический ход при понижении температуры до 1.3К [132]. Двумерный характер проводимости подтверждается расчетами Ферми поверхности для катион-радикального слоя. Ферми-поверхность β'' -(BEDO-TTF)₄[NP] содержит закрытую и открытую части (рис. III-9), а отсутствие «нестинга» делает переход металл – изолятор при понижении температуры мало вероятным.

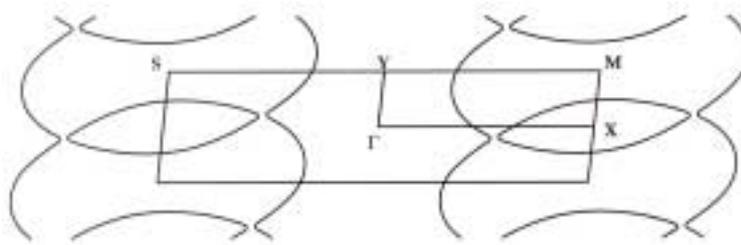


Рис. III-9. Поверхность Ферми, рассчитанная для проводящего слоя 4

Несмотря на то, что β'' -(BEDO-TTF)₄[NP] является стабильным органическим металлом, в нем не обнаружено признаков сверхпроводящего перехода вплоть до 1.3К и осцилляций Шубникова-де Гааза в магнитном поле. Возможно, это связано с анионным беспорядком. Среди множества β'' -структур на основе BEDO-TTF найдены только два сверхпроводника: (BEDO-TTF)₃Cu(NCS)₃ [151] и (BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O [142, 143]. Катион-радикальные соли (BEDO-TTF)_{2,4}I₃ [146, 149], (BEDO-TTF)₂Cl(H₂O)₃ [152], (BEDO-TTF)₁₀[C(CN)₃]₄(H₂O)₃ [133], (BEDO-TTF)₄(SQA)(H₂O)₆ [133] и (BEDO-TTF)₂Br(H₂O)₃ [149] являются стабильными металлами до 1.3 – 4.0К, а в (BEDO-TTF)₂AuBr₂ [140], (BEDO-TTF)₂ClO₄ [140], (BEDO-TTF)₅[CsHg(SCN)₄]₂ [147] и (BEDO-TTF)₄[C₄N₆]H₂O [153] обнаружены М – I переходы при 260, 200, 85 and 8К, соответственно. Хотя в целом структура слоя всех этих систем одна и та же, форма, размеры и химическая природа аниона влияют на детали структуры, параметры ячейки и заряд катион-радикалов. Это, вероятно, и приводит к изменению значений интегралов переноса, электронной структуры и проводящих свойств.

III-2.3. β -(EDT-TTF)₃[NP] (5) [128, 154]

Органический π -электронный донор EDT-TTF можно представить как комбинацию между TTF и BEDT-TTF. Главная особенность, отличающая его от BEDT-TTF, BEDO-TTF, BEDT-TSF и многих других доноров – несимметричный характер молекулярной структуры, сказывающийся как на структурных, так и на физических свойствах его солей.

Кристаллы β -(EDT-TTF)₃[NP] также имеют слоистую структуру, проекция которой вдоль направления *a* показана на рис. III-10; чередующиеся катион-радикальные и анионные слои параллельны плоскости *ab*. В ячейке три независимых катион-радикала I, II и III (рис. П5). EDT-TTF II и III приблизительно параллельны (двугранный угол между средними плоскостями молекул равен $0.6(1)^\circ$), в то время как углы I-II и I-III несколько больше ($2.0(1)$ и $1.6(1)^\circ$, соответственно). В отличие от сильно изогнутой нейтральной

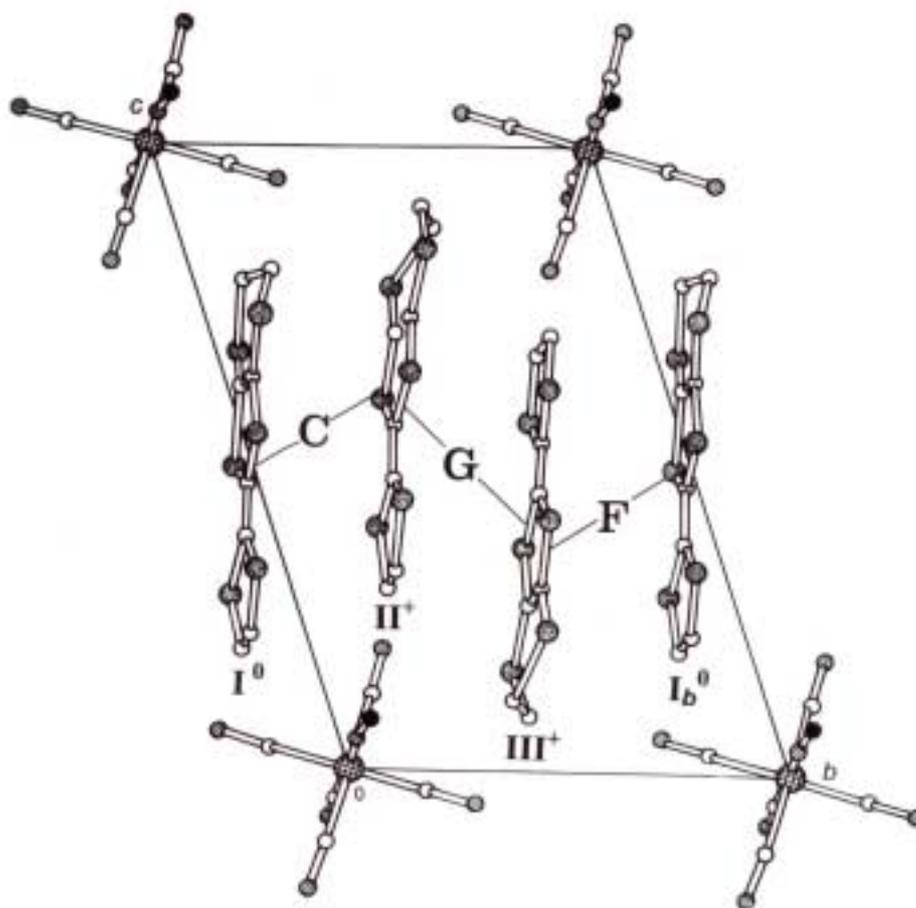


Рис. III-10. Проекция структуры β -(EDT-TTF)₃[NP] вдоль направления *a*

молекулы EDT-TTF⁰, имеющей конформацию лодки [155], все три катион-радикала в β -(EDT-TTF)₃[NP] практически плоские за исключением внешних этиленовых групп: двугранные углы перегиба по линиям S-S, проведенным в TTF-фрагменте, не превышают 2.0° со стороны пятичленного цикла и 3.9° со стороны шестичленного цикла (в EDT-TTF⁰ соответствующие углы равны 17 и 22°). Атомы углерода терминальных этиленовых групп слегка разупорядочены (см. рис. П5, а также расстояния C-C и тепловые параметры в табл. П5.2 и П5.3).

Центральная двойная связь C=C в EDT-TTF I [1.35(2)Å] несколько короче, чем в II и III [1.38(2) и 1.40(2)]. Согласно составу соли, средний заряд одного катион-радикала в β -(EDT-TTF)₃[NP] составляет +2/3. Однако, сравнение величины центральных C=C связей с данными, полученными для разных структур на основе EDT-TTF, показывает, что, по-видимому, распределение заряда между тремя катион-радикалами не равномерное: I ближе к нейтральной молекуле EDT-TTF⁰ (C-C = 1.335(4)Å [155]), а II и III – к катион-радикалу EDT-TTF⁺ в структуре (EDT-TTF)I₃ [156] (C-C = 1.40(1)Å).

Рис. III-11а представляет проекцию донорного слоя вдоль длинной оси молекул. EDT-TTF формируют одномерные колонки вдоль направления *b*. Плоскости молекул практически перпендикулярны направлению стопок (углы между I, II и III и *b*-осью 89.38, 88.15 и 88.52°, соответственно), таким образом, поперечное смещение катион-радикалов в стопках отсутствует. В целом это слой β -типа, однако в нем наблюдаются некоторые характерные структурные особенности. EDT-TTF II и III образуют димер, в котором центральные TTF-остовы находятся практически друг над другом на расстоянии 3.45Å. Это так называемый ‘ring-over-ring’ и ‘голова к хвосту’ тип перекрытия (рис. III-11, перекрытие G). Внутри димера существует сильное взаимодействие катион-радикалов, свидетельством чему являются четыре коротких межмолекулярных S...S контакта и большая энергия взаимодействия $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (табл. III-6, G). Пары I-II (C) и III-I_b (F) отличаются по перекрытию как от II-III, так и друг от друга (рис. III-11б) и имеют

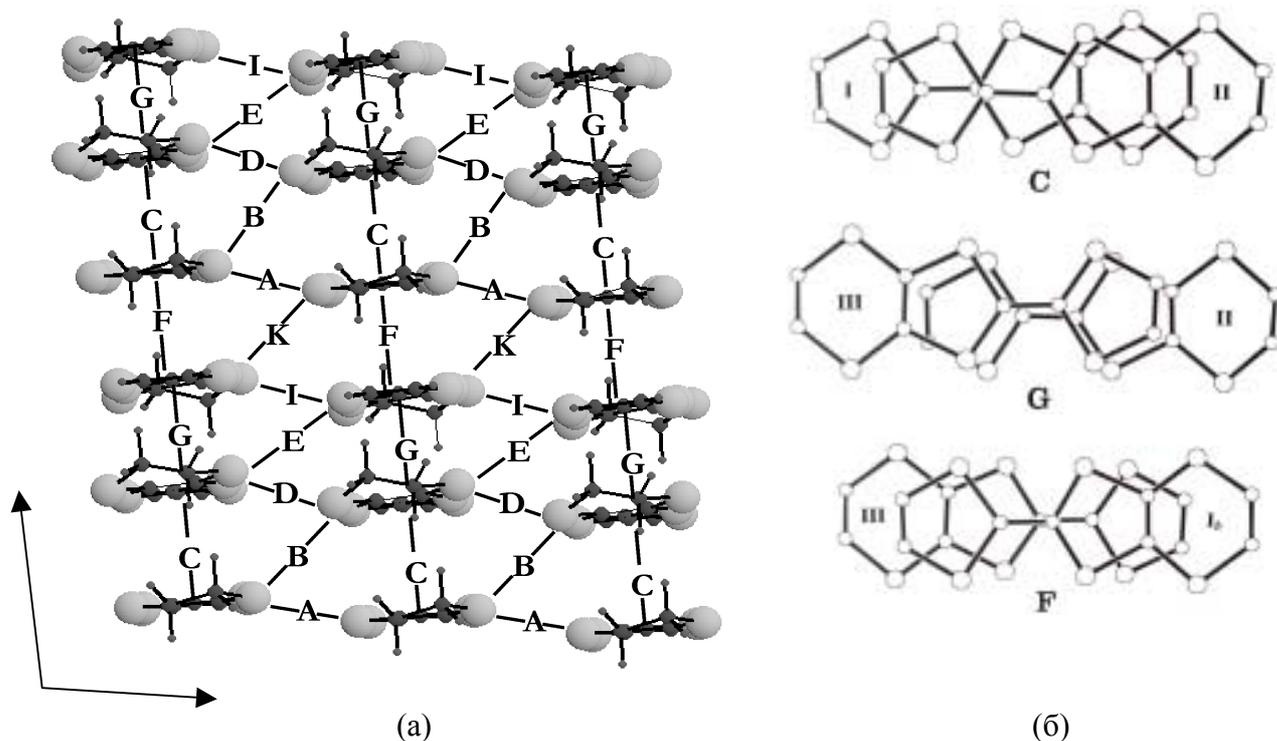


Рис. III-11. Проекция катион-радикального слоя 5 вдоль длинной оси молекул (а) и перекрытие EDT-TTF в слое (б)

Таблица III-6. Укороченные S...S ($r \leq 3.70 \text{ \AA}$) контакты и энергии взаимодействия $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) в катион-радикальном слое 5.

	S...S, \AA	$\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$
A	3.504(7), 3.572(6)	0.0643
B	–	0.1048
C	–	0.3707
D	3.433(7), 3.536(6)	0.0550
E	–	0.0297
F	3.637(7), 3.699(7)	0.4974
G	3.396(7), 3.465(7), 3.509(7), 3.560(7)	0.9225
I	3.433(6), 3.554(6)	0.0477
K	–	0.0921

меньшие энергии взаимодействия (табл. III-6). Таким образом, стопки не являются регулярными и состоят из чередующихся димеров II-III и мономеров I. Похожая ситуация наблюдалась ранее в структуре $(\text{EDT-TTF})_3(\text{Hsq})(\text{H}_2\text{sq})$ [157], но в ней, в отличие от нашей соли, существует позиционный беспорядок из-за centrosymmetricной позиции мономера. Каждый катион-радикал в β -

(EDT-TTF)₃[NP] образует укороченные контакты вдоль направления *a* с четырьмя EDT-TTF из соседних стопок, но межстопочные взаимодействия (A, B, D, E, I, K на рис. III-11a) гораздо слабее взаимодействий внутри стопки (табл. III-6).

Анион нитропруссиды занимает в структуре общую позицию, в которой нет смещения положений NO и CN-групп. Геометрия аниона показана на рис. П5. Для детального ее анализа необходима высокая точность структурных данных, не достижимая для данной соли из-за низкого качества монокристаллов.

Кристаллы β-(EDT-TTF)₃[NP] имеют полупроводниковые свойства, $\sigma_{RT} \sim 0.2 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$. Природа низкой проводимости кроется, по-видимому, в существовании димеров и локализации заряда в них. Наиболее вероятной причиной образования такого сильносвязанного димера является взаимодействие катион-радикалов с анионным слоем. Действительно, если внимательно проанализировать укороченные катион-анионные контакты типа C-H \cdots N ($r \leq 3.35 \text{ \AA}$), S \cdots N ($r \leq 3.40 \text{ \AA}$) и S \cdots C ($r \leq 3.65 \text{ \AA}$), то обнаруживается, что все они относятся к катион-радикалам EDT-TTF⁺ II [S7 \cdots N29 = 3.37(2), S12 \cdots N27 = 3.34(2), S12 \cdots C27 = 3.56(2), C13-H13 \cdots N29 = 3.28(2), C14-H14 \cdots N29 = 3.16(2) \text{ \AA}] и EDT-TTF⁺ III [S14 \cdots N25 = 3.22(1), S17 \cdots C28 = 3.56(2), C21-H21 \cdots N25 = 3.19(2), C22-H22 \cdots N25 = 3.22(2) \text{ \AA}]. Нейтральная молекула EDT-TTF⁰ не участвует во взаимодействиях с анионным слоем. Этот факт не только служит еще одним подтверждением разного зарядового состояния EDT-TTF I, II и III, но и помогает представить картину формирования димера. Сильное отталкивание заряженных EDT-TTF⁺ II, III и [NP]²⁻ приводит к значительному противоположному сдвигу двух асимметричных катион-радикалов вдоль их длинных осей, в результате чего они и оказываются в наиболее выгодном положении по отношению друг к другу.

Нужно подчеркнуть, что чередование димеров и мономеров является нетривиальным типом упаковки катион-радикальных стопок в солях EDT-TTF, хотя димеризация и тримеризация встречается в них довольно часто. β-(EDT-

TTF)₃[NP] является единственной солью на основе EDT-TTF со стехиометрией 3:1 и строительным блоком (EDT-TTF)₃²⁺. Структура и свойства ее отличаются от солей (BEDT-TTF)₃A²⁻ аналогичного состава. В полупроводниках (BEDT-TTF)₃CuBr₄ [158] и (BEDT-TTF)₃CuBr₂Cl₂ [158, 159] стопки описываются как A⁰B⁺B⁺A⁰B⁺B⁺ (A⁰ и B⁺ - независимые BEDT-TTF), однако молекулы из соседних стопок не параллельны и образуют слой α-типа. В гидратированных солях (BEDT-TTF)₃CuCl₄·H₂O [43], (BEDT-TTF)₃NiCl₄·H₂O [160] и (BEDT-TTF)₃Cl₂·2H₂O [161] ситуация обратная: катион-радикальные слои сформированы из приблизительно параллельных BEDT-TTF, но не наблюдается локализации заряда, в результате чего все три соли имеют металлические свойства.

Таким образом, влияние аниона наряду с асимметричной природой катион-радикала определяет структуру и свойства соли β-(EDT-TTF)₃[NP].

III-2.4. β-(DOET)₄[NP]_{1.25}(CB)_{0.75} (6)

Молекула DOET отличается от BEDT-TTF присутствием дополнительного шестичленного гетероцикла, который содержит два атома кислорода. В результате, во-первых, увеличивается общее количество гетероатомов и возрастает вероятность образования боковых межмолекулярных контактов гетероатом...гетероатом. Во-вторых, появляется возможность формирования водородных связей C-H...O между соседними катион-радикалами, как в солях на основе BEDO-TTF.

Характерной особенностью молекулярной структуры DOET является ее сильный изгиб: атомы углерода кислородного гетероцикла образуют плоскость, почти перпендикулярную плоскости центрального остова молекулы (рис. III-12). Существование такой конформации легко объяснимо с точки зрения геометрии связей. В молекуле BEDT-TTF все атомы углерода, кроме входящих во внешние этиленовые группы, имеют плоскую треугольную конфигурацию C_{sp2}. В кислородном цикле DOET не только внешняя, но и

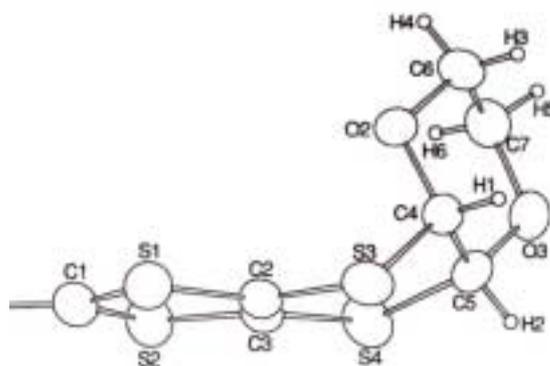


Рис. III-12. Изогнутая конформация DOET и аналогичных молекул

внутренняя связь С-С является ординарной, и устойчивое электронное состояние C_{sp^3} внутренних атомов С достигается путем присоединения дополнительного атома водорода. Таким образом, атомы С приобретают объемную тетраэдрическую координацию (рис. III-12), которая и определяет изгиб молекулы [162]. Аналогичную конформацию имеют и другие катион-радикалы, содержащие атомы кислорода в дополнительном внешнем цикле [163, 164]. Если атомы кислорода замещены на атомы S, возможны две ситуации: связь С-С может быть как ординарной, так и двойной, и молекула изогнута в первом случае и состоит из планарных S_4C_2 фрагментов во втором [162].

Перпендикулярное расположение кислородного гетероцикла приводит к тому, что в солях DOET образуется устойчивая β -структура проводящего слоя с сильным взаимным продольным сдвигом катион-радикалов, который позволяет уложить изогнутые молекулы в слой. Кислородные циклы DOET из соседних слоев почти параллельны и расположены достаточно близко, между ними часто наблюдаются укороченные С-Н \cdots О контакты.

Кристаллы **6** имеют слоистую структуру (рис. III-13) с чередованием слоев вдоль направления *c*. В слое присутствует два кристаллографически независимых катион-радикала DOET I и II (рис. П6). Концевые этиленовые группы и кислородные циклы в обоих катион-радикалах разупорядочены, позиции атомов разделены. Центральный остов DOET практически плоский в отличие от нейтральной молекулы [162, 165]: двугранные углы между

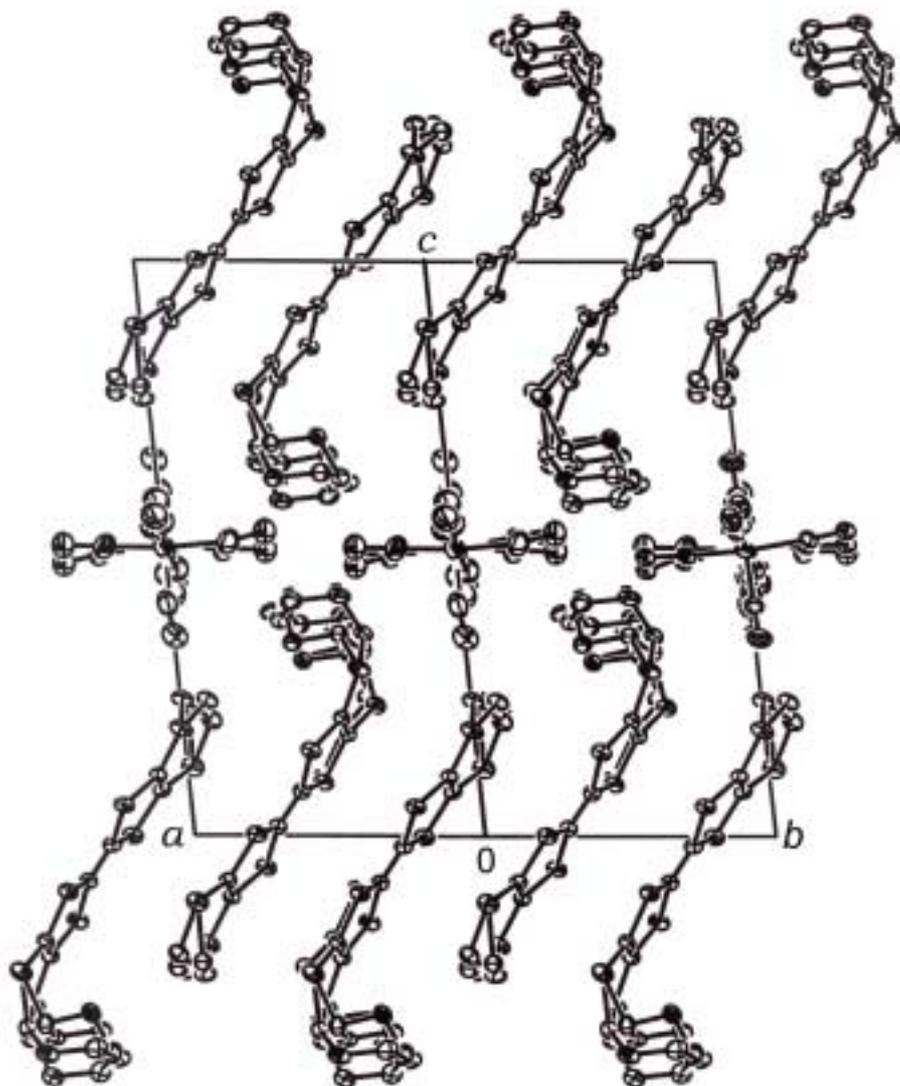


Рис. III-13. Проекция структуры **6** вдоль направления [110]

плоскостями трех S_4C_2 фрагментов составляют 1.6 и 5.6° в I и 3.0 и 5.5° в II. Длина центральной двойной $C=C$ связи в TTF-фрагменте равна $1.362(5)$ в DOET I и $1.373(5)$ в II, что соответствует формальному заряду DOET $+2/3$. Атомы C кислородного кольца образуют свою плоскость под углом 99.5 или 93.1° (I, положения A и B, соответственно) и 99.2 или 98.1° (II, A и B) по отношению к центральной плоскости DOET. Эти значения близки к наблюдаемому в аналогичной молекуле значению 97.1° [164]. Циклы C_4O_2 имеют конформацию кресла: атомы кислорода отклоняются в разные стороны от средней плоскости C-атомов на $-0.582(6)$ и $+0.658(6)\text{\AA}$ (I, A); $-0.85(4)$ и $+0.72(4)\text{\AA}$ (I, B); $+0.607(8)$ и $-0.681(8)\text{\AA}$ (II, A); $-0.074(2)$ и $+0.67(2)\text{\AA}$ (II, B). Атомы водорода, присоединенные к внутренним C-атомам кислородного

гетероцикла, находятся в *cis*-положении по отношению друг к другу, углы между направлениями С-Н-связей составляют $\sim 50^\circ$.

В проводящем слое все катион-радикалы параллельны и образуют упаковку β -типа (рис. III-14а). Слой состоит из стопок, идущих вдоль направления $[1\bar{1}0]$. В стопках выделяются димеры из одноименных катион-радикалов DOET, связанных центром симметрии (рис. III-14б). Катион-радикалы I-I_i и II-II_i имеют прямое перекрытие (рис. III-15а), и в каждом из димеров присутствует 4 укороченных межмолекулярных контакта $S \cdots S \leq 3.70 \text{ \AA}$ (табл. III-7). Расстояния между центральными плоскостями DOET внутри димеров очень близки и составляют 3.62(2) и 3.630(6) \AA , соответственно.

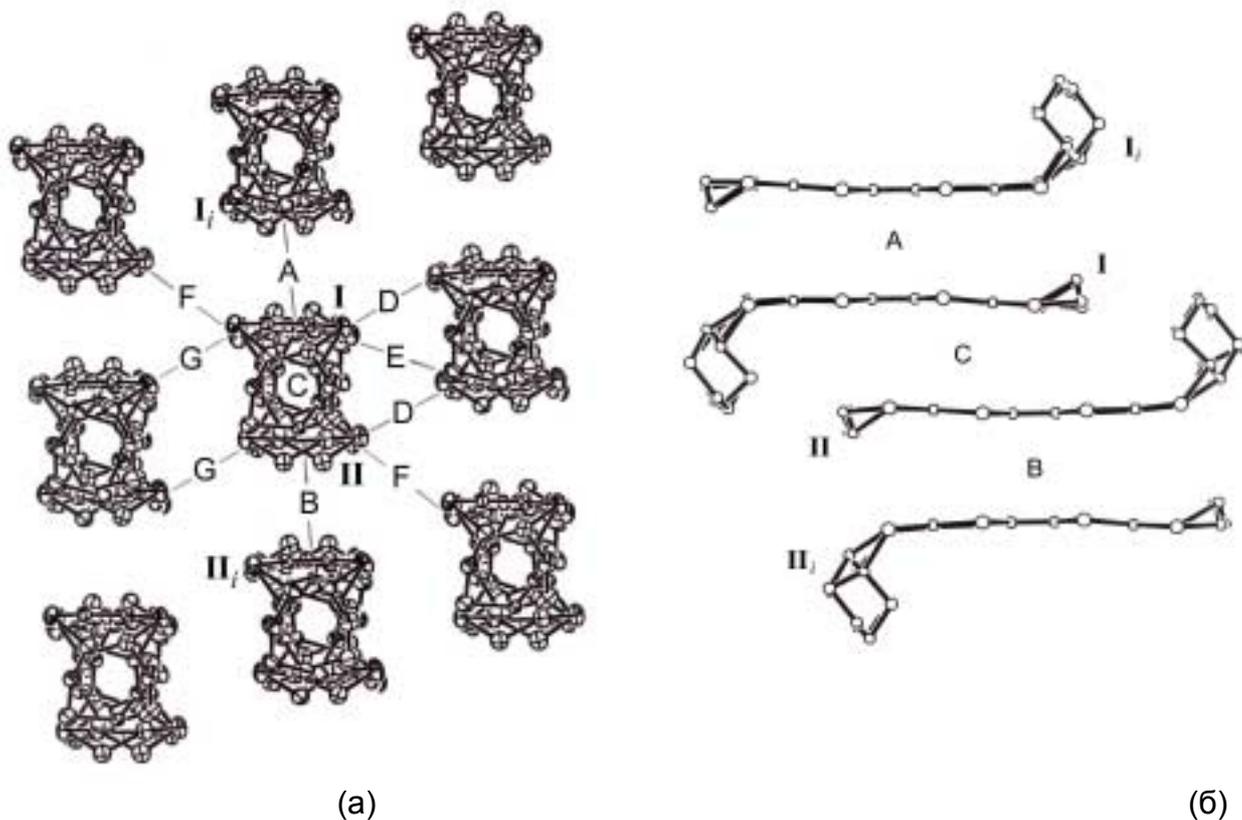


Рис. III-14. Проекция катион-радикального слоя вдоль центральной С=С связи DOET (а) и боковой вид стопки DOET (б)



Рис. III-15. Перекрытие катион-радикалов в стопке: (а) I-I_i (А) и II-II_i (В); (б) I-II (С)

Таблица III-7. Укороченные S...S ($r \leq 3.70 \text{ \AA}$), S...C ($r \leq 3.65 \text{ \AA}$), S...O ($r \leq 3.35 \text{ \AA}$) и C...O ($r \leq 3.30 \text{ \AA}$) контакты в катион-радикальном слое **6** (взаимодействия A-G на рис. III-14).

	S...S, \AA	S...C, \AA	S...O, \AA	C...O, \AA
A	3.675 ($\times 2$), 3.601 ($\times 2$)	3.62 ($\times 2$), 3.42 ($\times 2$)	–	–
B	3.646 ($\times 2$), 3.633 ($\times 2$)	3.61 ($\times 2$), 3.60 ($\times 2$)	–	–
C	–	3.55	–	3.25, 3.07, 3.12
D	3.591, 3.504, 3.650	–	–	–
E	3.677($\times 2$)	–	–	–
F	3.685	–	–	–
G	3.656, 3.560, 3.649, 3.537	3.59, 3.36	3.23	

Кислородные циклы доноров расположены между димерами, поэтому расстояние I-II достаточно велико ($3.85(5) \text{ \AA}$), и относительный сдвиг катион-радикалов I и II составляет около 1/3 их длины. Образуется перекрытие “bond-over-ring” типа: внешнее шестичленное кольцо расположено над центральной C=C связью соседней молекулы (рис. III-15б). Все расстояния типа S...S и S...C между DOET I и II превышают сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов, но изгиб молекул приводит к формированию трех концевых контактов C-H...O: C(7A)-H(7A1)...O(3B) = 2.75 \AA (угол 113.0°), C(8B)-H(8B2)...O(4A) = 2.52 \AA (угол 116.4°), C(19A)-H(19B)...O(1B) = 2.59 \AA (угол 114.7°). Большое число укороченных контактов (в основном, S...S) образуется в проводящем слое между стопками (табл. III-7).

В анионном слое существуют две независимые позиции аниона [NP] (рис. III-16). Позиция в центре ячейки полностью заселена анионом, в другой анион и растворитель смешаны в отношении 0.25 и 0.75. В обоих анионах присутствует беспорядок: упорядочены CN-группы, которые вытянуты приблизительно вдоль направления c , остальные положения содержат примесь NO-атомов (около 25%) и положения CN- и NO-групп разделены. Между катионным и анионным слоями образуется множество укороченных межмолекулярных контактов типа S...N ($3.256 - 3.304 \text{ \AA}$), C...N ($2.80 - 3.31 \text{ \AA}$), C...O ($2.82 - 3.29 \text{ \AA}$), O...N ($2.43 - 2.85 \text{ \AA}$), O...O (2.54 и 2.61 \AA). Между кислородными кольцами DOET из соседних катионных слоев не образуется

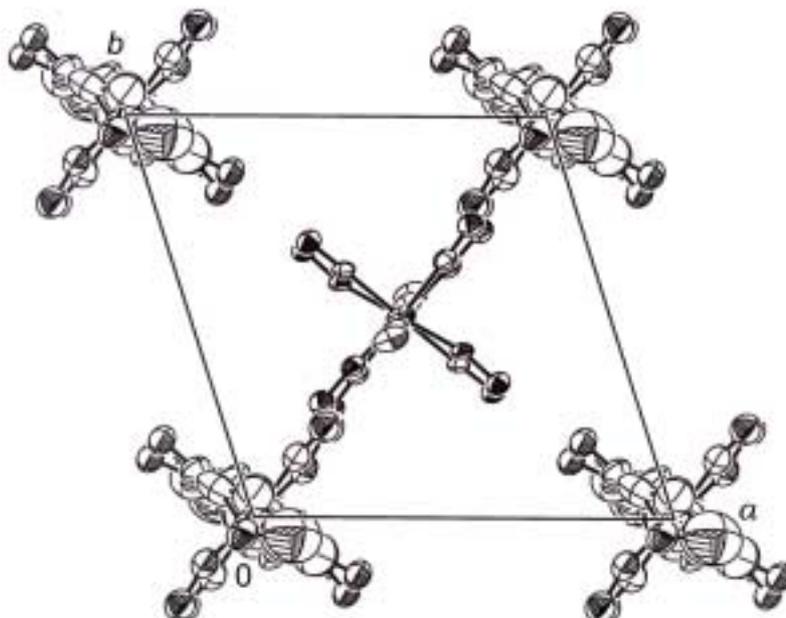


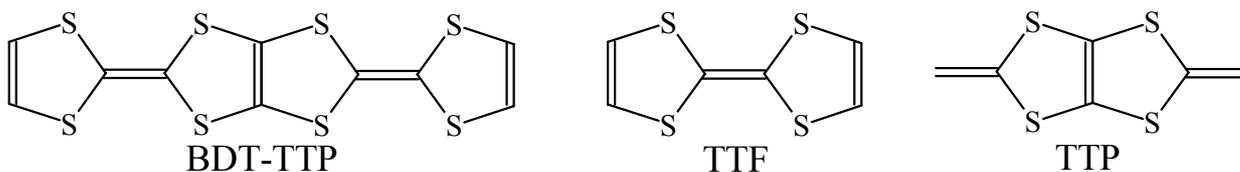
Рис. III-16. Проекция анионного слоя в структуре **6** вдоль направления *c*

укороченных контактов С-Н \cdots О типа, как это наблюдалось в соли (DOET) $_2$ ReO $_4$ [166]. Самые короткие расстояния Н \cdots О между молекулами DOET I, лежащими в разных слоях, равны 2.72 и 2.82Å, между молекулами II они превышают 3.08Å. По-видимому, это объясняется разницей в размерах и форме анионов: большие октаэдрические анионы нитропруссиды сильнее препятствуют сближению катион-радикалов из соседних слоев по сравнению с тетраэдрами ReO $_4$.

Проводимость кристаллов **6** при комнатной температуре составляет $0.9 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ и имеет полупроводниковый ход при понижении температуры. На основе донора DOET получен целый ряд катион-радикальных солей с дискретными анионами различной геометрии [165, 167, 168]. Среди них большинство имеет низкие проводящие свойства, несколько солей являются металлическими с температурами перехода в диэлектрическое состояние от 30 до 170К, и лишь одна, (DOET) $_4$ Hg $_2$ Cl $_6$, сохраняет металлические свойства до 4К. Низкая проводимость соли **6**, по всей видимости, связана с димеризацией стопок в проводящем слое и локализацией заряда в димерах.

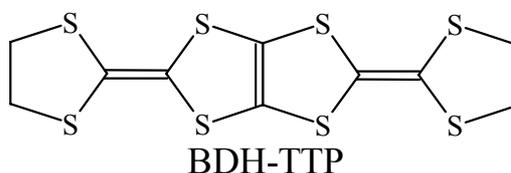
III-2.5. κ -(BDH-TTP)₄[NP]·NB (7) и κ -(BDH-TTP)₄[NP] (8)

При поисках новых органических металлов и сверхпроводников было сделано много попыток получить органическую молекулу с более протяженной π -электронной молекулярной орбиталью, обеспечивающей уменьшение кулоновского отталкивания и более сильное межстопочное взаимодействие в слое через боковые S...S контакты. С этой целью объединили два TTF-фрагмента и получили молекулу BDT-TTP – родоначальника TTP-серии доноров [169, 170]. BDT-TTP является структурным изомером TTF, но в отличие от широко известных TTF-производных – BEDT-TTF и его аналогов, на основе которых построено большинство металлических и сверхпроводящих катион-радикальных солей, центральный фрагмент BDT-TTP представляет собой не TTF, а TTP – тетраиапентален.



На основе TTP-доноров получено большое число квазидвумерных органических металлов, стабильных до низких температур ($\leq 4.2\text{K}$) [170-186]. Стабильные состояния связаны с присущей этим протяженным молекулам тенденцией к двумерным взаимодействиям. В проводящих слоях TTP-солей преобладает упаковка β -типа [175, 176, 178-180, 182-185, 187] или κ -типа [171, 172, 177, 181, 188], и лишь в редких случаях встречаются θ - [189-191] и β'' -соли [173].

Катион-радикал BDH-TTP также принадлежит к семейству TTP-доноров и является ближайшим аналогом BDT-TTP, с терминальными C_{sp^3} атомами углерода. В отличие от полностью плоского донора BDT-TTP, в BDH-TTP



восемь атомов водорода выступают из основной плоскости молекулы, в результате чего нарушается ее планарность и одновременно повышается ее реакционная способность и чувствительность к аниону, увеличивается изгиб молекулы и беспорядок в ней за счет катион-анионных контактов. Однако эта молекула все равно остается более плоской, чем BEDT-TTF, за счет того, что концевые этиленовые группы в BDH-TTP принадлежат к жестким пятичленным циклам, а в BEDT-TTF являются компонентами более гибких шестичленных циклов, которые могут иметь различные конформации и лучше приспособляются к кристаллическому окружению. Может быть, именно этой структурной гибкостью и подвижностью и объясняется тот факт, что на основе BEDT-TTF получено множество сверхпроводящих структур, а все известные к настоящему моменту соли BDH-TTP являются полупроводниками [192, 193] или металлами, стабильными до гелиевых температур, но без перехода в сверхпроводящее состояние [194, 195]. В целом сверхпроводимость не характерна для производных тетратиапенталена, и среди множества TTP-солей обнаружено только четыре сверхпроводника [175, 176, 187].

Структура 7 характеризуется чередованием катион-радикальных и анионных слоев вдоль направления *c* (рис. III-17). В ячейке присутствует два независимых BDH-TTP I и II (рис. П7). В обоих катион-радикалах наблюдается разупорядочение этиленовых групп на одном из концов молекулы, их позиции разделены. Оба донора изогнуты, но I несколько меньше, чем II: двугранные углы перегиба по линиям S-S между тремя тетратиаэтиленовыми фрагментами составляют 2.03(6) и 4.35(6)° (I) и 1.28(6) и 12.69(5)° (II) со стороны упорядоченного и разупорядоченного концов, соответственно. Для нейтральной молекулы BDH-TTP сообщается, что она более плоская, чем BEDT-TTF⁰, хотя на боковой проекции молекулы явно видно, что некоторый изгиб ~5-7° присутствует [194]. Та же картина наблюдается в нейтральных молекулах двух других TTP-производных [174, 187], для первой из которых приводится значение угла изгиба 13.8°. Катион-радикалы на основе TTP в катион-радикальных солях обычно планарны [169,

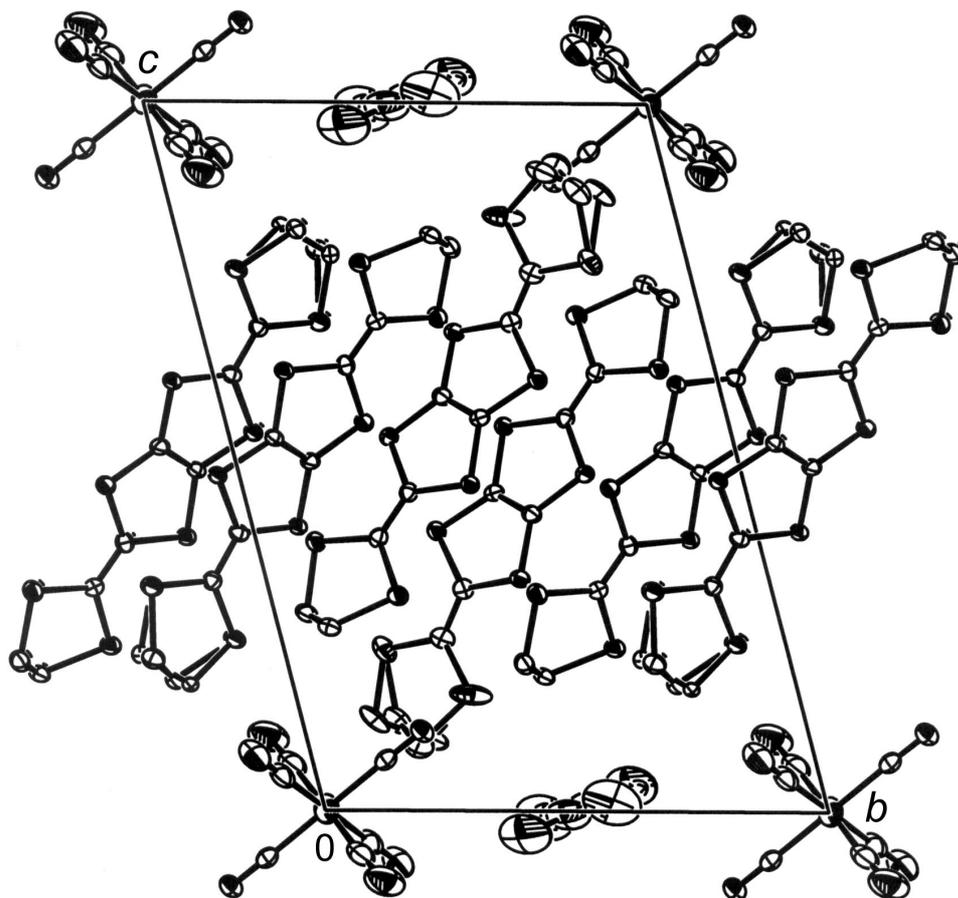


Рис. III-17. Проекция структуры 7 вдоль направления *a*

180, 181, 189, 191, 196, 197]: три основных тетраэтиленовых фрагмента лежат в одной плоскости, из которой выходят лишь атомы присоединенных к внешним кольцам заместителей. По-видимому, как и в случае BEDT-TTF и аналогичных ему доноров, повышение заряда на катион-радикале способствует уменьшению его изгиба.

Катион-радикальный слой к-типа построен из двух независимых centrosymmetric димеров I-I_i и II-II_i, расположенных по отношению друг к другу под углом 80.44(3)° (рис. III-18a). В обоих димерах наблюдается одинаковое почти прямое перекрытие катион-радикалов “bond-over-ring” типа, характерное для TTF-солей, с очень незначительным взаимным сдвигом вдоль длинной оси молекул (рис. III-18б). Относительно небольшое расстояние между средними плоскостями молекул I-I_i и II-II_i (3.39(3) и 3.44(4)Å, соответственно) приводит к существованию укороченных межмолекулярных контактов типа S⋯S, S⋯C и C⋯C внутри димеров (10 и 6

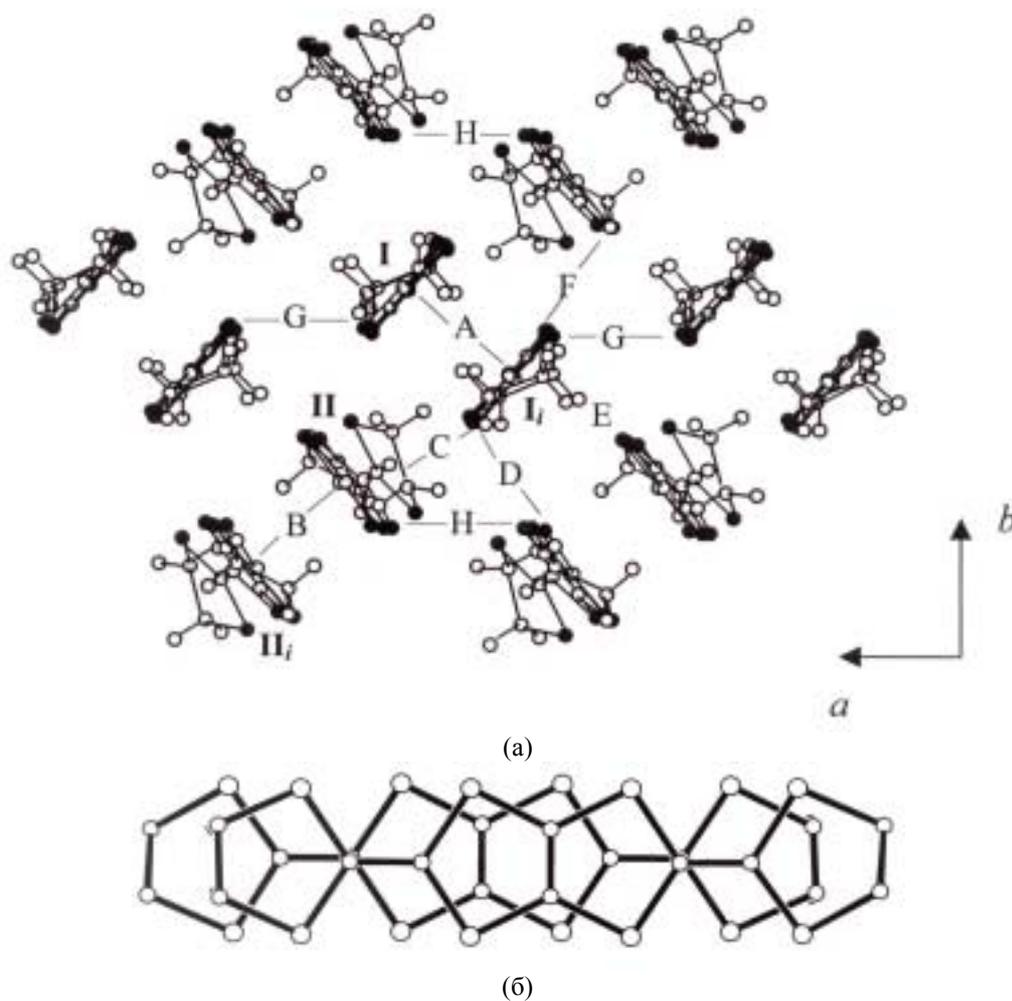


Рис. III-18. Проекция катион-радикального слоя **7** вдоль длиной оси молекул (а) и перекрывание BDH-TTP в димерах (б)

Таблица III-8. Укороченные $S \cdots S$ ($r \leq 3.70 \text{ \AA}$) контакты и энергии взаимодействия $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) в катион-радикальном слое **7** и укороченные контакты $S \cdots S$ в донорном слое **8**

7		8
	$S \cdots S, \text{ \AA}$	$\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$
A	3.595 ($\times 2$), 3.617 ($\times 2$)	0.4069
B	3.662 ($\times 2$)	0.3061
C	3.509, 3.670	0.1318
D	3.554, 3.573, 3.577, 3.595, 3.661	0.0491
E	3.488, 3.683	0.1366
F	3.439, 3.499, 3.540, 3.587, 3.595	0.0386
G	–	0.2125
H	3.653 ($\times 2$)	0.1995

8	
	$S \cdots S, \text{ \AA}$
	3.619 ($\times 2$)
	B = A
	3.509, 3.587
	3.548, 3.549, 3.625, 3.634, 3.663
	E = C
	F = D
	3.542 ($\times 2$)
	H = G

для димеров I и II, соответственно). В целом BDH-ТТР I имеет 31 укороченный контакт с соседними катион-радикалами, а BDH-ТТР II – 28 таких контактов (межмолекулярные расстояния S...S приведены в табл. III-8). Все контакты распределены в слое равномерно, образуя протяженную двумерную сетку, которая обеспечивает хорошее межкатионное взаимодействие и высокую проводимость в катион-радикальном слое. Двойные C=C связи в центре ТТФ-фрагментов составляют 1.368(5) и 1.348(5)Å для BDH-ТТР I и 1.365(5) и 1.354(5)Å для II. Заряд BDH-ТТР, согласно стехиометрии соли, равен +0.5, и нет признаков неравномерного распределения заряда между катион-радикалами I и II.

В анионном слое, в состав которого помимо нитропруссидного аниона входят нейтральные молекулы растворителя, наблюдается беспорядок. Он вызван тем, что нецентросимметричные молекулы NP и нитробензола расположены в центре симметрии, поэтому атомы NO-группы аниона и NO₂-группы растворителя равновероятно распределены по двум позициям. Т.к. положения CN- и NO-лигандов не разделены, детальный анализ длин связей в анионе, при котором основное внимание должно уделяться ответственной за фотохромные свойства нитрозогруппе, не представляется возможным. Наблюдается несколько укороченных межмолекулярных контактов между катион-радикалом BDH-ТТР I и анионным слоем (как с анионом, так и с растворителем), в то время как BDH-ТТР II имеет только один слабоукороченный контакт C...N.

Структура кристаллов **8** слоистая, катион-радикальные и анионные слои чередуются вдоль направления *a* (рис. III-19). Кристаллы имеют моноклинную симметрию, и в структуре присутствует лишь одна независимая молекула BDH-ТТР в общем положении (рис. П8). Одна из концевых этиленовых групп в ней разупорядочена и при этом имеет несколько укороченных контактов C...N(O) с анионами в пределах 3.16-3.35(1)Å, в то время как только один контакт 3.294(8)Å обнаружен для атома C10 упорядоченной этиленовой группы. Как и в структуре кристаллов κ-(BDH-ТТР)₄[NP]·NB, со стороны

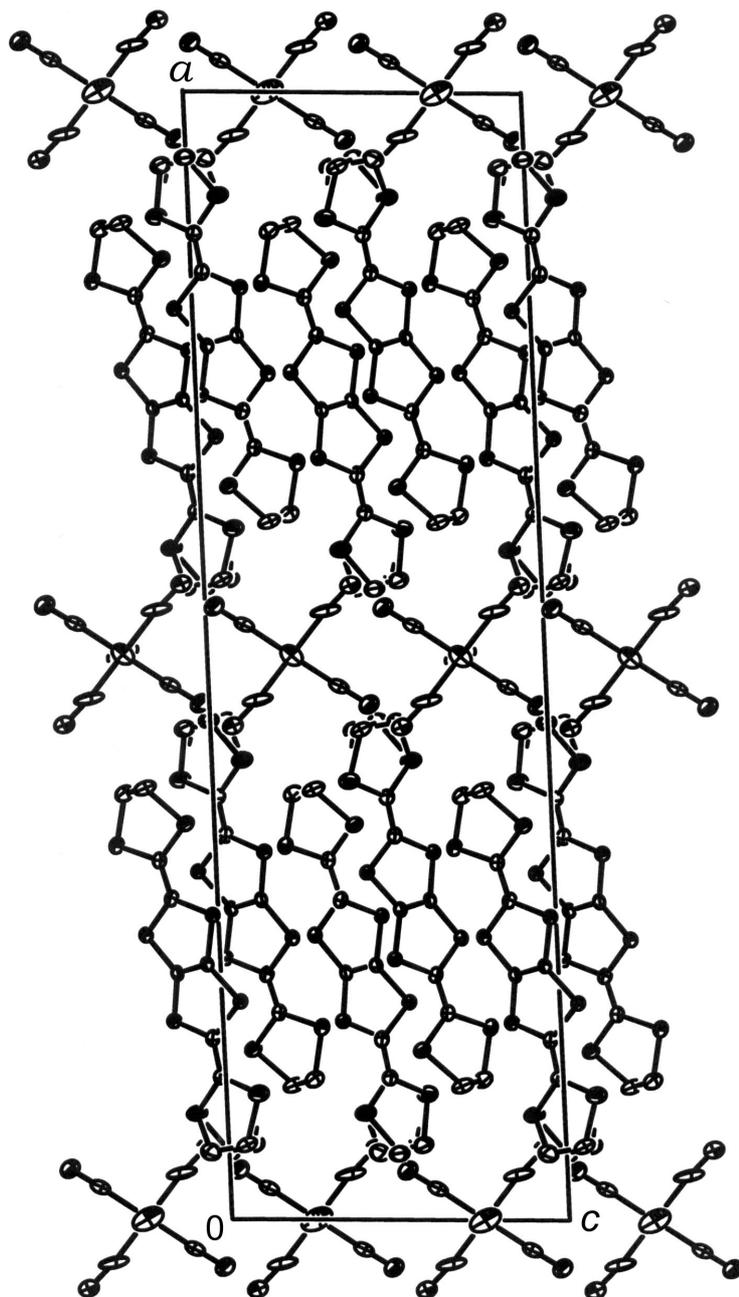


Рис. III-19. Проекция структуры **8** вдоль направления *b*

разупорядоченной группы молекула BDH-TTP сильнее изогнута (двугранные углы перегиба по линии S-S равны $8.52(6)$ и $2.51(6)^\circ$). Длины связей C=C в TTF-фрагментах составляют $1.353(5)$ и $1.367(5)\text{\AA}$. Можно предположить, что в протяженных составных молекулах в принципе возможна локализация заряда внутри катион-радикала на одном из TTF-фрагментов. В литературе для симметричных молекул BDT-TTP или BDH-TTP такие данные отсутствуют, и нет сообщений о том, что заряд в пределах катион-радикала распределяется неравномерно. Однако, авторы работ [174] и [191] считают, что в

несимметричных катион-радикалах, в которых один из ТТФ-фрагментов изменен (содержит ступенчатую $C=C-C=C$ связь между двумя пятичленными циклами [174] или присоединенный с одной стороны шестичленный цикл [191]), заряд $1+$ локализуется именно в пределах модифицированной части молекул, в то время как другой (неизмененный) ТТФ-фрагмент остается нейтральным. Аналогично ТТФ-производным, для ТТР-доноров обнаружена тенденция к удлинению двойных $C=C$ связей и укорачиванию ординарных $S-C$ связей по мере повышения заряда на катион-радикале. В нейтральной молекуле $BDH-TTP^0$ длина центральной $C=C$ связи в ТТФ-фрагментах равна $1.344(5)\text{\AA}$, а между ТТФ-фрагментами $1.319(5)\text{\AA}$ [194], в то время как аналогичные связи в катион-радикале с зарядом $+1$ составляют $1.363(5)$ и $1.373(7)\text{\AA}$, соответственно [193]. Значения, полученные нами для катион-радикалов $BDH-TTP^{0.5+}$ в солях **7** и **8** (табл. П7-8.3), являются промежуточными и близки к значениям в $BDH-TTP^{0.4+}$ [192] и $BDH-TTP^{0.5+}$ [194].

Катион-радикальный слой имеет упаковку к-типа. Димеры, состоящие из параллельных доноров, почти перпендикулярны друг другу (угол $83.32(3)^\circ$). Катион-радикалы $BDH-TTP$ в димере находятся на расстоянии $3.46(3)\text{\AA}$ и имеют перекрывание молекул, аналогичное найденному в кристаллах $k-(BDH-TTP)_4[NP]\cdot NB$ (рис. III-186). Между ними наблюдается 10 укороченных контактов (2 из них $S\cdots S$, 4 $S\cdots C$ и 4 $C\cdots C$). Каждая молекула в слое имеет всего 32 контакта с соседями во всех направлениях, которые помогают осуществлять перенос заряда между катион-радикалами и отвечают за высокую проводимость кристалла (контакты $S\cdots S$ приведены в табл. III-8).

Позиции NP в анионном слое заселены не полностью, а только наполовину, что говорит о наличии трансляционного беспорядка. При размножении атомов нитропруссиды элементами симметрии образуется анионная цепь бесконечной протяженности вдоль направления c , т.к. позиции концевых атомов соседних анионов находятся очень близко друг к другу. Дополнительные сверхструктурные линии, обнаруженные при помощи

рентгеновских фотометодов на рентгенограммах вращения и Вейссенберга, свидетельствуют о том, что в реальной структуре параметр b должен быть удвоен, что позволит расположить анионы в шахматном порядке, избегая тем самым коротких контактов между ними. Кроме того, в анионах присутствует беспорядок, связанный с положением NO-группы. Все расстояния Fe – C \sim 1.85Å укорочены по сравнению с аналогичными расстояниями, найденными для аниона нитропрусида в других соединениях (Fe – C = 1.91Å), т.е. все шесть CN-позиций координационной сферы железа содержат примесь NO-атомов. Из-за сильного беспорядка в анионном слое и больших ошибок в длинах связей (во втором знаке после запятой) анализ конформации аниона в данных кристаллах также не имеет смысла.

Мы провели детальный сравнительный кристаллохимический анализ структуры кристаллов κ -(BDH-TTP)₄[NP]·NB и κ -(BDH-TTP)₄[NP]. Катион-радикалы в обеих структурах имеют похожие длины связей (табл. П7-8.3) и геометрию (рис. III-20): заметный изгиб молекулы наряду с беспорядком в этиленовых группах наблюдается только с одной стороны, в то время как другая часть BDH-TTP остается упорядоченной и практически плоской. Способ перекрывания BDH-TTP в димерах, из которых состоит проводящий слой κ -типа, один и тот же. Каждый донор в структурах 7 и 8 не только имеет одинаковое количество (18) межмолекулярных контактов S...S с ближайшими соседними донорами, но и аналогичное пространственное распределение этих контактов в катион-радикальном слое. Таким образом, молекулярная структура доноров, с одной стороны, и внутренняя структура катион-радикального слоя, с другой стороны, в двух наших солях идентичны, несмотря на различную внутреннюю структуру и состав анионного слоя.



Рис. III-20. Изогнутая конформация BDH-TTP в солях 7 и 8

Кристаллы солей **7** и **8** являются стабильными до низких температур органическими металлами ($\sigma_{RT} = 1-3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), но не проявляют сверхпроводящих свойств выше температуры жидкого гелия. Наличие беспорядка в анионных слоях, который, как было показано, сохраняется даже при низких температурах, возможно, является причиной беспорядка в проводящем слое, что мешает существованию сверхпроводимости.

Для ТТР-доноров наблюдается общая тенденция формировать катион-радикальные соли с низким содержанием анионной компоненты. Наиболее часто встречающееся в них соотношение между количеством катиона и аниона составляет 3:1 и 4:1, а также 2:1, в то время как для ТТФ-солей обычны 2:1 и 3:2 составы. Предполагалось, что благодаря сдвоенному ТТФ-скелету степень окисления ТТР-молекул должна быть выше и заряд донора может достигать +4, т.е. +2 для каждого ТТФ-фрагмента. Причина низкого в действительности зарядового состояния ТТР-доноров пока не ясна, но, вероятно, природа его не электронная, а кроется в размере молекул и их упаковке. Что касается электронной структуры, разница в катион-анионных соотношениях приводит к тому, что в ТТР и ТТФ-солях, несмотря на похожие структуры катион-радикального слоя, заполнение зоны и Ферми поверхности отличаются, а следовательно, наблюдаются и различия в свойствах между ТТР и ТТФ сериями солей.

III-2.6. $(\text{TtT})_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (**9**) и $(\text{TSeT})_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (**10**) [198]

При кристаллизации солей на основе тетраалькогентетраценов упаковку определяют большие плоские молекулы доноров, которые выстраиваются в стопки, а анионы приспосабливаются к этой упаковке, входя в каналы между донорными стопками. Характерным для большинства этих солей является сильное взаимодействие катион-радикалов в стопках и слабое между стопками, что делает их проводниками квазиодномерного типа. Некоторые из них сохраняют металлические свойства вплоть до низких

температур [199].

Кристаллы **9** и **10** имеют похожий мотив структуры, но отличаются по симметрии. На рис. III-21 приведена проекция моноклинной структуры **9** (пр. группа $I2/m$) вдоль направления b . В отличие от исследованных слоистых структур на основе BEDT-TTF и его производных, характерным для структуры является присутствие стопок из триад ТТТ, параллельных $[010]$ (расстояние ТТТ-ТТТ 3.403 \AA в триадах и 3.519 \AA между триадами). Известно, что при переходе от ТТТ^0 (TSeT^0) к ТТТ^+ (TSeT^+) происходит изменение геометрии [199, 200]. Во-первых, плоские нейтральные молекулы ТТТ (TSeT) при образовании катион-радикальных солей могут терять свою планарность. Во-вторых, изменяется и распределение длин связей: ординарные связи в катион-радикалах укорачиваются, а двойные удлиняются по сравнению с соответствующими связями в нейтральных молекулах. В соответствии с этим можно полагать, что плоская молекула ТТТ II в позиции $2/m$ является

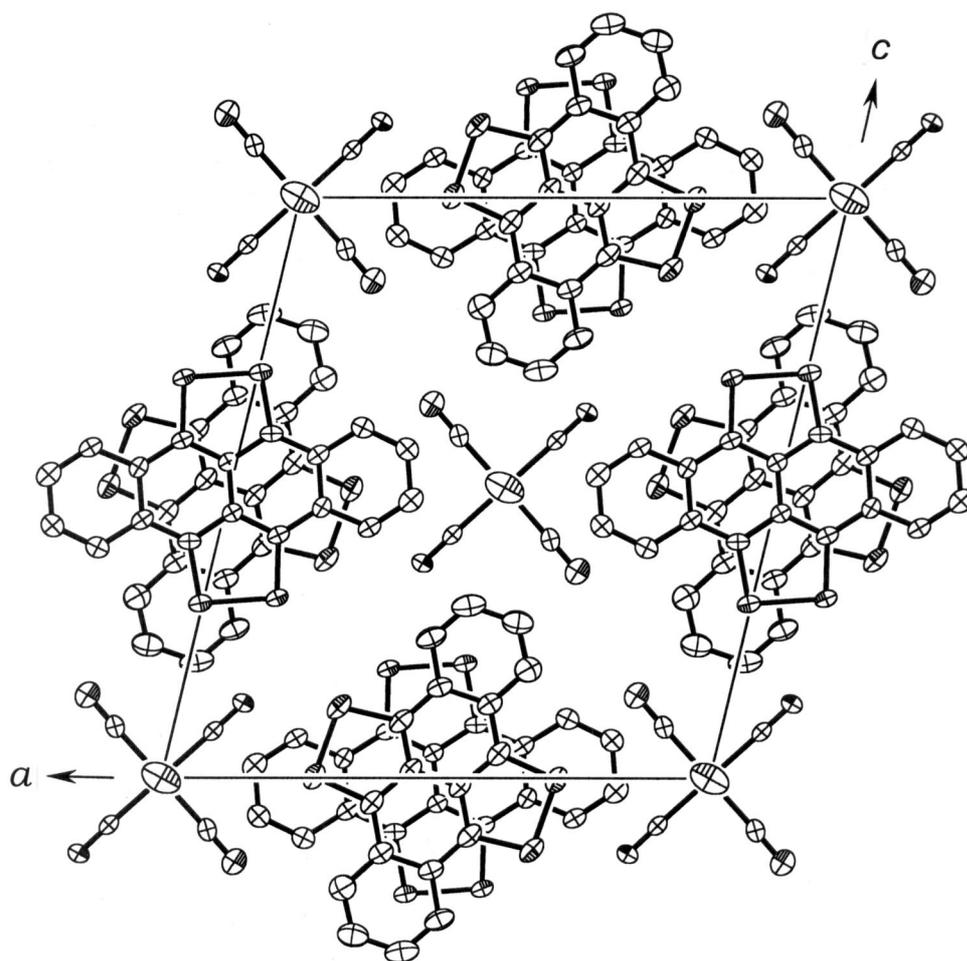


Рис. III-21. Проекция структуры **9** вдоль направления b

нейтральной ТТТ⁰, а ТТТ I – катион-радикалом. В частности, длина связи S-S в II составляет 2.091(2) Å, эта же связь в I существенно короче и равна 2.065(2) Å, и кроме того, в отличие от ТТТ II, катион-радикал I не плоский: атомы серы выходят из плоскости углеродного остова на 0.053(2) и 0.067(2) Å.

В структуре **9** существует ряд укороченных контактов между донорами типа S··S (3.385 – 3.412 Å), S··C (3.493 – 3.636 Å), C··C (3.448 – 3.563 Å), и все они относятся к числу внутрислопных расстояний. Нет ни одного межслопного укороченного контакта, и это свидетельствует о том, что между стопками отсутствует перенос заряда, и проводящий слой не образуется.

Проекция триклинной структуры **10** показана на рис. III-22. В структуре **10** также присутствуют катион-радикальные стопки, идущие вдоль $a = 10.570\text{Å}$ и построенные из centrosymmetричных триад TSeT с межслопными расстояниями 3.475 Å внутри триады и 3.602 Å между триадами. Характер

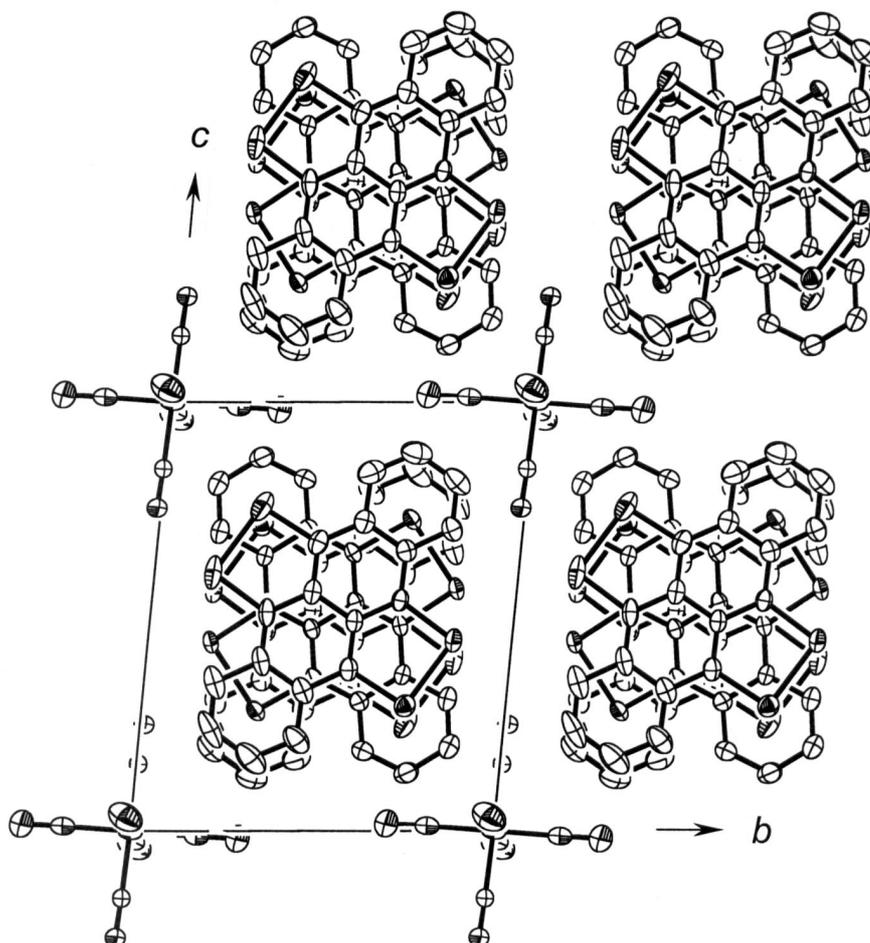


Рис. III-22. Проекция структуры **10** вдоль направления a

распределения длин связей для TSeT II в центре симметрии соответствует нейтральной молекуле. В частности, длина связи Se-Se в ней равна 2.3278(7)Å, в то время как две связи Se-Se для TSeT I в общей позиции равны 2.3160(8) и 2.3110(10)Å, что соответствует катион-радикалу [199, 200]. Выходы атомов Se из плоскости TSeT I составляют ~0.06Å, в то время как в TSeT II – 0.01-0.02Å.

В структуре **10** так же, как и в **9** имеется ряд укороченных внутрислопочных контактов Se...Se (3.571 – 3.882 Å), Se...C (3.643 – 3.745 Å) и C...C (3.484 – 3.596 Å). Кроме того, есть два укороченных контакта Se...Se 3.684Å между стопками вдоль направления *b* (сумма ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов Se составляет 3.90Å).

Анионная часть в катион-радикальных солях **9** и **10** образована дискретными [NP]²⁻ комплексами, которые находятся в центрах симметрии для (TSeT)₃[NP] и в позиции 2/*m* для (TTT)₃[NP]. Поэтому мы не могли локализовать нитрозогруппу, а нашли для нее усредненную между *trans*-(C-N) и (N-O) позицию. Следует отметить принципиальную разницу в положении NO-лиганда для структур **9** и **10**. Если в (TSeT)₃[NP] связь Fe-N-O приблизительно параллельна плоскости TSeT и находится между катион-радикальными стопками, то в (TTT)₃[NP] эта связь параллельна направлению стопок TTT, т.е. перпендикулярна плоскости TTT.

Проводимость кристаллов **9**, измеренная вдоль направления стопок (ось *b*), составляет при комнатной температуре $6 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и уменьшается при понижении температуры с энергией активации 0.16 эВ. Низкая величина проводимости и относительно большая энергия активации кристаллов **9** связаны с нерегулярностью стопок TTT (образование триад) и локализацией заряда на отдельных молекулах TTT внутри стопок. Соли TTT, в структуре которых присутствуют регулярные стопки из эквивалентных в зарядовом отношении молекул TTT, обладают значительно более высокой проводимостью (10^2 - $10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и показывают переход металл-полупроводник при низких температурах. Комнатная проводимость кристаллов **10** вдоль направления стопок (ось *a*) значительно выше (5 - 7 Ом^{-1}

см⁻¹), чем у кристаллов **9**. Такое различие в проводимости связано с более сильным взаимодействием в стопках между 4p электронами Se по сравнению с 3p электронами S. Межплоскостные расстояния внутри триад и между ними в структуре **10** больше, чем в **9**, однако, это увеличение значительно меньше, чем можно было ожидать, исходя из ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Se (1.95 Å) и S (1.85 Å). В отличие от **9** в **10** присутствуют также укороченные межстопочные расстояния халькоген...халькоген.

III-2.6.1. Исследование фазовых переходов в кристалле (TSeT)₃[NP]

Известно, что в кристаллах катион-радикальных солей часто наблюдаются структурные фазовые переходы различной природы, связанные как с особенностью межмолекулярных взаимодействий, так и нестабильностью электронной подсистемы. К ним можно отнести переходы, связанные с упорядочением терминальных групп катион-радикалов, диспропорционированием заряда в проводящем слое, структурными перестройками в анионном слое, переходы с образованием волн зарядовой или спиновой плотности. Исследования температурной эволюции кристаллической структуры дифракционным методом для выяснения природы фазовых переходов крайне важны.

Изучение температурной зависимости сопротивления кристаллов **10** показало, что они имеют два фазовых перехода типа полупроводник - полупроводник (рис. III-23). Первый переход происходит при 285К и является обратимым, если температура образца не опускается ниже ≈200К (рис. III-23б). При этом переходе сопротивление кристаллов падает с понижением температуры в 3-5 раз. При дальнейшем понижении температуры наблюдается рост сопротивления с энергией активации 0.11-0.12 эВ. Вторым фазовым переходом проявляется в виде резкого скачка сопротивления (~ в 100 раз), который обычно происходит для разных кристаллов в интервале ≈100-180 К, но чаще при 160-170 К (рис. III-23а). Новое состояние является необратимым в интервале 80-293 К: при дальнейшем охлаждении после перехода и отогреве

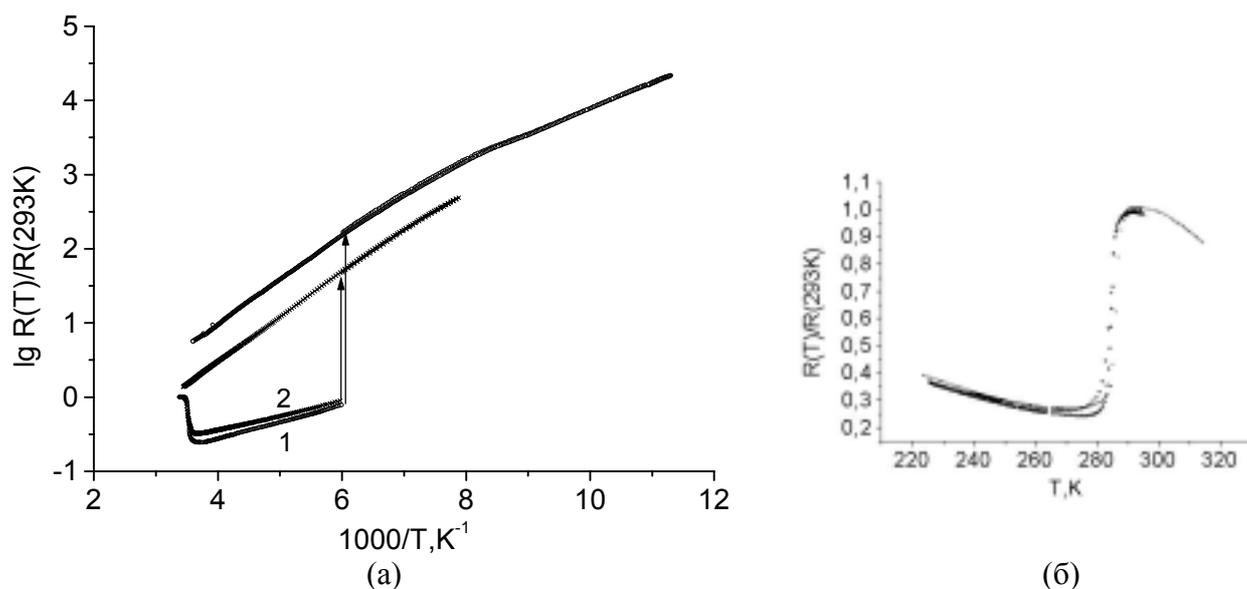


Рис. III-23. Температурная зависимость сопротивления двух кристаллов (1,2) $(TSeT)_3[NP]$:
 (а) до и после необратимого фазового перехода при 166 (1) и 168(2)K
 и (б) вблизи обратимого перехода при 285K

сопротивление монотонно меняется с энергией активации ≈ 0.145 эВ. Комнатная проводимость кристаллов после охлаждения до 80K и последующего отогрева до комнатной температуры оказывается несколько ниже (\sim в 2-4 раза), чем у исходных нетермоциклированных кристаллов.

С целью исследования возможных проявлений фазовых переходов в оптических свойствах кристаллов **10**, были изучены их спектры отражения в поляризованном свете. В спектрах (рис. III-24) наблюдаются полосы вблизи частот колебаний, характерных для $TSeT^0$ (1526, 1298, 1171 cm^{-1}) и $TSeT^+$ (1381, 990, 911 cm^{-1}) [201, 202], что согласуется со структурными данными о присутствии в **10** молекул $TSeT$ с зарядом 0 и +1. Из структурных данных следует, что связь NO имеет максимальную проекцию на направление b и минимальную на направление c . Колебанию NO группы аниона, по-видимому, соответствует полоса при 1870 cm^{-1} , которая имеет наибольшую интенсивность, когда вектор световой волны E совпадает с направлением b^* , и полностью отсутствует в спектре с $E//c^*$. Полоса валентного колебания NO группы в спектрах нитропруссидов целого ряда одно- и двухвалентных металлов наблюдается в области 1948-1922 cm^{-1} [78, 203]. Большой сдвиг этой полосы ($75cm^{-1}$) в низкочастотную область в кристаллах **10** свидетельствует

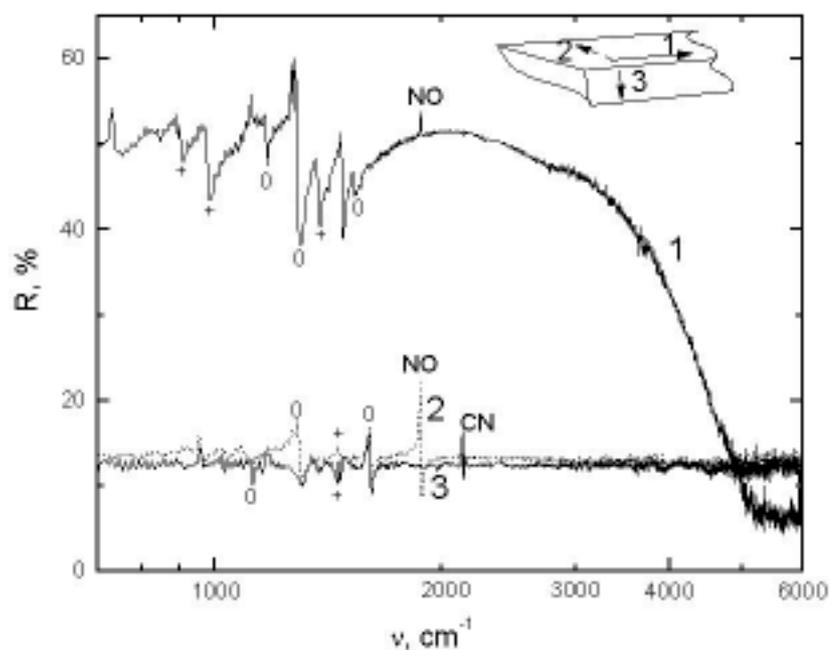


Рис. III-24. Поляризованные спектры отражения **10** при поляризации $E//a$ (1), $E//b^*$ (2) и $E//c^*$ (3). Отмечены колебательные полосы, относящиеся к $TSeT^0$ (0) и $TSeT^+$ (+).
о вероятном наличии взаимодействия между катионом и анионом через группу NO.

При измерении поляризованных спектров отражения в интервале температур от 310 до 10K не наблюдается изменений в области первого фазового перехода (285K). При 160K происходят резкие изменения и увеличение интенсивности электронно-колебательной структуры, характерное для переходов металл-диэлектрик в квазиодномерных органических проводниках [204], которое указывает на падение проводимости и локализацию носителей заряда. Оптические свойства при последующем нагревании также свидетельствуют о необратимом характере фазового перехода.

Предварительное рентгенографическое изучение кристаллов **10** фотометодом после охлаждения до 30K и последующего отогрева до комнатной температуры показало, что их структура существенно изменяется: вейссенбергограммы $0kl$ кристаллов до и после охлаждения заметно отличаются.

Чтобы прояснить природу фазовых переходов в кристаллах $(TSeT)_3[NP]$, было проведено их рентгеноструктурное исследование при температуре 240К, т.е. ниже точки первого обратимого фазового перехода. Определенные трудности возникли при попытке провести аналогичный низкотемпературный эксперимент на дифрактометре для другой фазы: сильное искажение ячейки при втором фазовом переходе приводило к тому, что кристалл терял контакт с клеевой подложкой и не мог удержаться на гониометрической головке. Использование большего количества клея также давало плохой результат: в кристалле, полностью погруженном в клей, второй фазовый переход не происходил. Однако выход из положения был найден с учетом свойства необратимости перехода. Прежде чем установить кристалл на дифрактометр, его охладили в термостате до 130К и таким образом перевели в необратимую фазу, затем кристалл отогрели до комнатной температуры. Эти действия позволили избежать охлаждения кристалла непосредственно на дифрактометре. Таким образом, рентгеноструктурный эксперимент для новой фазы был проведен при комнатной температуре. В дальнейшем кристалл исходной структуры называется Фаза 1, после обратимого перехода – Фаза 2, а низкотемпературное необратимое состояние – Фаза 3. Параметры структуры для всех трех фаз приведены в табл. П9-10.1.

Первый переход (при $\sim 285\text{К}$), вероятно, является переходом второго рода. Он хорошо воспроизводится на разных кристаллах, является обратимым и происходит без гистерезиса (кривые охлаждения до $\sim 200\text{К}$ и последующего отогрева практически совпадают, рис. III-23б). Рентгеноструктурное исследование Фазы 2 показало, что кристаллы в результате первого перехода не претерпевают радикальных изменений ни в параметрах, ни в структуре. Наиболее заметные изменения наблюдаются для параметра ячейки c (рис. III-25). Что касается второго перехода, то это по всей видимости переход первого рода. На дифрактометре не удалось измерить температурную зависимость параметров в области 165К, но сравнение их величин для Фаз 2 и 3 (табл. П9-10.1) показывает, что при втором переходе, в отличие от первого,

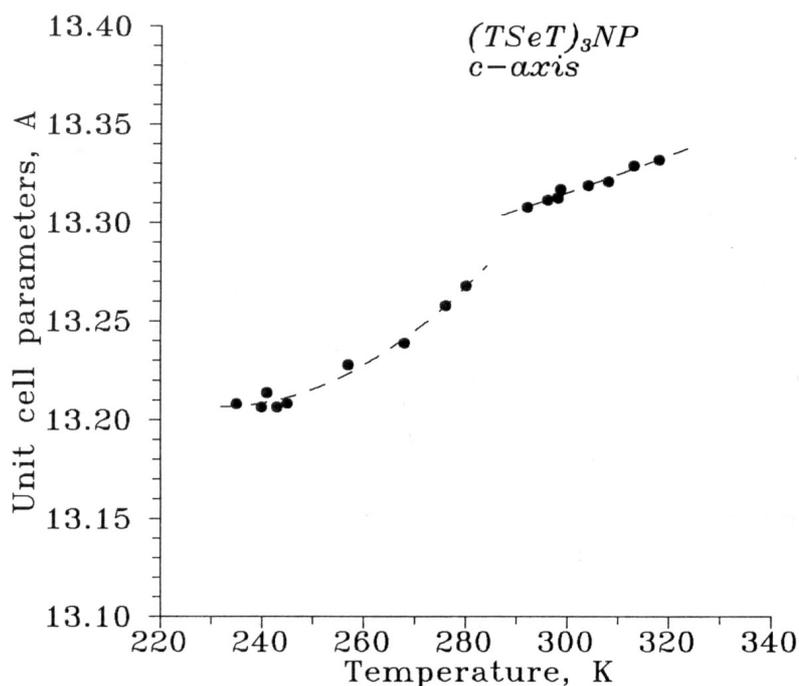


Рис. III-25. Зависимость параметра ячейки c кристалла **10** от температуры в районе первого фазового перехода (285K)

происходит сильное искажение ячейки: меняются величины углов ячейки α и γ , а также трансляционные параметры b и c . О том, что необратимый структурный переход происходит скачкообразно, свидетельствует резкое падение проводимости (см. рис. III-23а), а также вышеописанные трудности, с которыми мы столкнулись в процессе эксперимента.

Сравнительный анализ кристаллической структуры до и после переходов показывает, что оба перехода связаны главным образом с перераспределением заряда в стопках TSeT. Об этом прежде всего говорит характерное изменение длин связей Se – Se в катион-радикалах. В целом при переходе от Фазы 1 к 2 и 3 эти связи в TSeT I удлиняются, а в II укорачиваются. Если в Фазе 1 среднее расстояние Se – Se в катион-радикале I на 0.014\AA короче, чем в II, то после перехода в фазу 2 разница расстояний уменьшается, и в Фазе 3 они практически выравниваются (табл. III-9). Таким образом, в исходной фазе мы наблюдали разделение заряда (как отмечалось выше, TSeT II ближе к нейтральной молекуле, а I – к катион-радикалу TSeT⁺), а в Фазе 3 распределение заряда становится примерно одинаковым для обоих катион-радикалов.

Таблица III-9. Структурные параметры, характеризующие изменения в кристалле **10**, происходящие в результате фазовых переходов.

	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
Длины связей в TSeT I и II (Å):			
Se1-Se2 в TSeT I	2.3160(7)	2.3187(8)	2.3169(15)
Se3-Se4 в TSeT I	2.3113(9)	2.3140(9)	2.3186(16)
Se5-Se6 в TSeT II	2.3278(7)	2.3241(8)	2.3172(15)
Расстояние между плоскостями TSeT в стопке (Å):			
I-II в триаде	3.475(5)	3.469(7)	3.47(3)
I-I _i между триадами	3.603(4)	3.561(6)	3.50(2)
Укороченные контакты Se...Se ($r \leq 3.90 \text{Å}$) в стопке (I-II, I-I _i) и между стопками вдоль <i>b</i> (I-II _b)			
I-II: Se1...Se6	3.8822(8)	3.8660(8)	3.750(2)
I-I _i : Se1...Se3	3.6236(8)	3.7004(9)	-
Se2...Se3	-	3.8641(8)	3.783(1)
Se2...Se4	3.5712(9)	3.6512(10)	3.879(2)
I-II _b : Se1...Se6'	3.6835(7)	3.6558(8)	3.7107(2)
Укороченные контакты катион...анион (Se...C $\leq 3.75 \text{Å}$, Se...N $\leq 3.52 \text{Å}$, H...C $\leq 3.0 \text{Å}$, H...N $\leq 2.77 \text{Å}$)			
Se1 - N29 (NP _c)	3.094 (4)	3.058 (4)	2.949 (8)
Se2 - C28 (NP _c)	3.746 (4)	-	-
Se2 - C29 (NP _c)	3.424 (4)	3.426 (5)	3.661 (7)
Se2 - N29 (NP _c)	3.127 (4)	3.101 (4)	3.380 (8)
Se3 - N29' (NP _b)	3.358 (5)	3.423 (5)	-
Se3 - N30' (NP _b)	-	-	3.235 (8)
Se4 - C28' (NP _b)	3.561 (5)	3.545 (4)	-
Se4 - C30' (NP _b)	3.641 (5)	3.507 (5)	-
Se4 - N30' (NP _b)	-	3.462 (6)	-
Se4 - N30' (NP _b)	-	3.586 (5)	3.279 (8)
Se5 - C29' (NP _b)	3.594 (4)	3.158 (4)	3.479 (8)
Se5 - N29' (NP _a)	3.137 (4)	3.037 (4)	2.979 (7)
Se6 - N29' (NP _a)	3.013 (4)	2.93(5)	3.331 (8)
H15 - C30 (NP _a)	2.95(5)	2.74 (5)	-
H15 - N30 (NP _a)	2.72(5)	-	-
H16 - C28' (NP _{bc})	-	2.68 (6)	2.93
H17 - N30 (NP _{bc})	-	-	-
H27 - C30' (NP _c)	-	-	2.98

Операции симметрии для [NP]: $a(x+1, y, z)$, $b(x, y+1, z)$, $c(x, y, z+1)$, $bc(x, y+1, z+1)$

Межплоскостные расстояния в стопках TSeT также выравниваются. Происходит уменьшение расстояния между катион-радикалами I - I_i (оно соответствует расстоянию между триадами TSeT в исходной структуре) от 3.60 в Фазе 1 до 3.50 в Фазе 3 (табл. III-9). При этом расстояния I – II равны во всех трех фазах и составляют 3.47Å. Тем самым, в Фазе 3 не только катион-радикалы становятся эквивалентными по зарядовому состоянию, но и меняется структура стопок: межплоскостные расстояния становятся одинаковыми в пределах стопки, и стопки становятся в этом отношении более регулярными.

При переходах от одной фазы к другой изменяется картина укороченных контактов между катион-радикалами. Наибольшее число контактов Se···Se в стопке наблюдается в структуре Фазы 2. Для нее же характерно и самое короткое межстопочное расстояние Se···Se. Это свидетельствует о том, что в данной фазе взаимодействие и перенос заряда между катион-радикалами максимальны, и согласуется с измерениями проводимости, т.к. Фаза 2 обладает самыми высокими проводящими свойствами среди трех возможных состояний кристаллов (TSeT)₃[NP]. При следующем (необратимом) переходе наиболее сильно меняются контакты между катион-радикалами I и I_i в соответствии с наблюдаемым их сближением и сильным взаимным смещением вдоль направления *c*.

В Фазе 3, помимо значительных изменений ориентации катион-радикалов в стопках, происходит также изменение ориентации нитропруссидного аниона по отношению к направлению стопки (рис. III-26). Согласно этому в Фазе 3 резко меняются укороченные контакты типа катион···анион, наиболее заметно для TSeT I: часть контактов, которые наблюдались в структурах Фаз 1 и 2 исчезает, и вместо них образуются новые (табл. III-9).

Таким образом, была подробно исследована картина трансформации кристаллической структуры (TSeT)₃[NP] при фазовых переходах. В дальнейшем планируется сравнительный анализ электронных структур и энергий межмолекулярных взаимодействий, рассчитанных для Фаз 1-3.

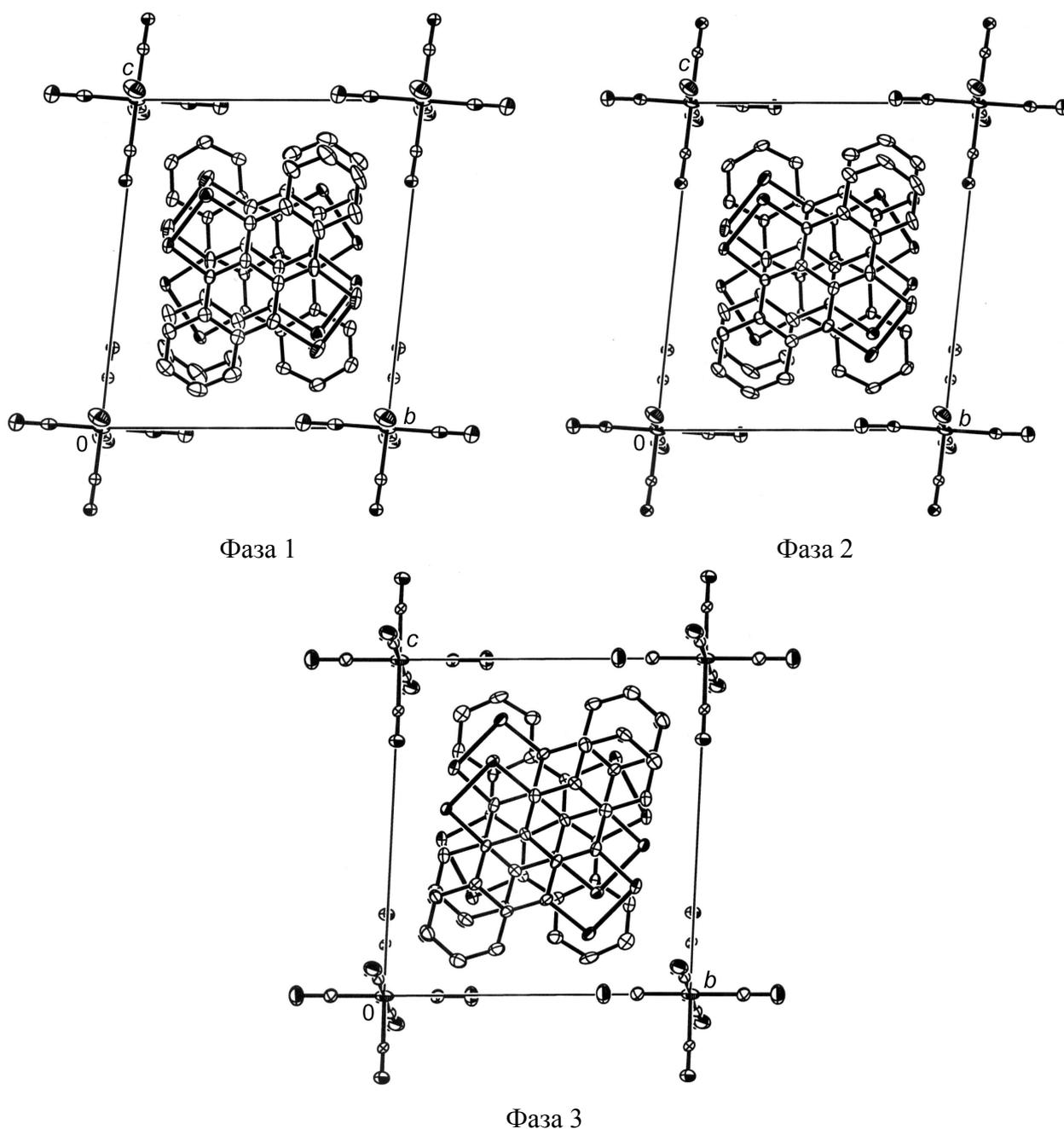


Рис. III-26. Проекция структуры **10** (Фазы 1-3) вдоль направления *a*

III-2.7. κ -(BEDT-TTF)₄[RuBr₅NO]·BN (11) и δ -(BEDT-TTF)₄[RuCl₅NO]_{1.33} (12) [205, 206]

Кроме нитропрусида для синтеза новых катион-радикальных солей BEDT-TTF были использованы два других фотохромных аниона, содержащих NO-группу – мононитрозильные комплексы рутения [RuBr₅NO]²⁻ и [RuCl₅NO]²⁻ (фазы XV-XIX в табл. III-2).

Структура **11** состоит из слоев BEDT-TTF, чередующихся вдоль направления *c* со смешанными слоями из анионов и молекул растворителя (рис. III-27). Два независимых катион-радикала BEDT-TTF расположены в общих позициях (см. рис. П11 с обозначениями атомов и табл. П11.3 с длинами связей). Обе концевые этиленовые группы в BEDT-TTF I и одна в BEDT-TTF II полностью упорядочены с расстояниями C – C 1.46(2)Å. Разупорядоченные положения атомов C второй этиленовой группы разделены. Катион-радикалы слегка изогнуты: углы перегиба по линиям S-S 2.3 и 4.2° (5.7 и 4.1°) для I (II).

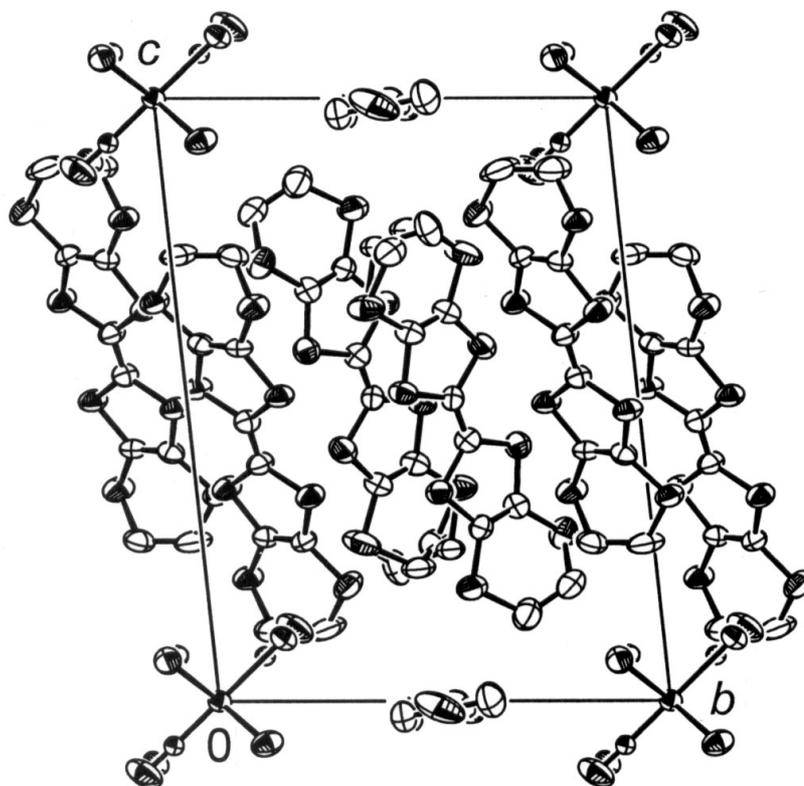


Рис. III-27. Проекция структуры **11** вдоль направления *a*

Нецентросимметричные молекулы анионного слоя – $[\text{RuBr}_5\text{NO}]^{2-}$ и BN – располагаются в центрах симметрии, проявляя при этом позиционный беспорядок. Позиции NO-группы и атома Br в *trans*-положении к ней разделены и имеют заселенность 0.5. Длина *trans*-(Ru–Br) связи, 2.457(9)Å, заметно меньше, чем *cis*-(Ru–Br), 2.522(1)Å. Группа Ru – N – O практически линейна, угол Ru – N – O составляет 180(4)°, а длина связи Ru – N = 1.76(2)Å. Значения *cis*-(Ru – Br) и Ru – N расстояний, а также угла Ru – N – O находятся

в хорошем согласии с соответствующими значениями в соли $K_2[RuBr_5NO]$, 2.517(3), 1.724 (17) Å и $174.4(1.3)^\circ$ [207]. Однако, *trans*-(Ru – Br) связь на ~ 0.5 Å короче, чем в $K_2[RuBr_5NO]$ (2.511(3) Å), видимо, из-за статистического распределения *trans*-Br и NO группы.

Проекция катион-радикального слоя вдоль длинной оси молекулы показана на рис. III-28а. Как и во всех к-фазах, катион-радикальный слой сформирован из приблизительно перпендикулярных друг другу димеров BEDT-TTF (угол между ними $81.06(7)^\circ$). BEDT-TTF I и II образуют два разных centrosимметричных димера I – I_i и II – II_i. Эти димеры различаются межплоскостными расстояниями (3.71 и 3.46 Å, соответственно), а также типом перекрывания молекул, а именно степенью их относительного смещения вдоль длинной оси (рис. III-28б, в). Когда это смещение невелико (димер II), атомы серы находятся непосредственно друг над другом на близком расстоянии, и такое расположение благоприятно для возникновения сильных взаимодействий внутри димера. Действительно, рассчитанная энергия взаимодействия НОМО орбиталей в димере II в три раза выше, чем в димере I (см. значения В и А в табл. III-10).

Это не типичная ситуация для к-фаз, в которых обычно все димеры идентичны, т.к. связаны элементами симметрии [208]. В результате все взаимодействия внутри к-слоя однородны и распределены равномерно. Т.к. взаимодействия перпендикулярных катион-радикалов являются сильными по энергии, к-фазы являются двумерными металлами и относительное количество сверхпроводников среди них велико [17]. Свойства исследованных нами кристаллов отличаются: сопротивление растет при охлаждении и его зависимость имеет полупроводниковый характер. Проводимость при комнатной температуре, измеренная в плоскости *ab*, составляет около $1.2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Можно было бы предположить, исходя из разницы в энергиях взаимодействия, что димеры различаются по зарядовому состоянию молекул: молекула I нейтральна, в то время как II имеет заряд +1. Таким образом,

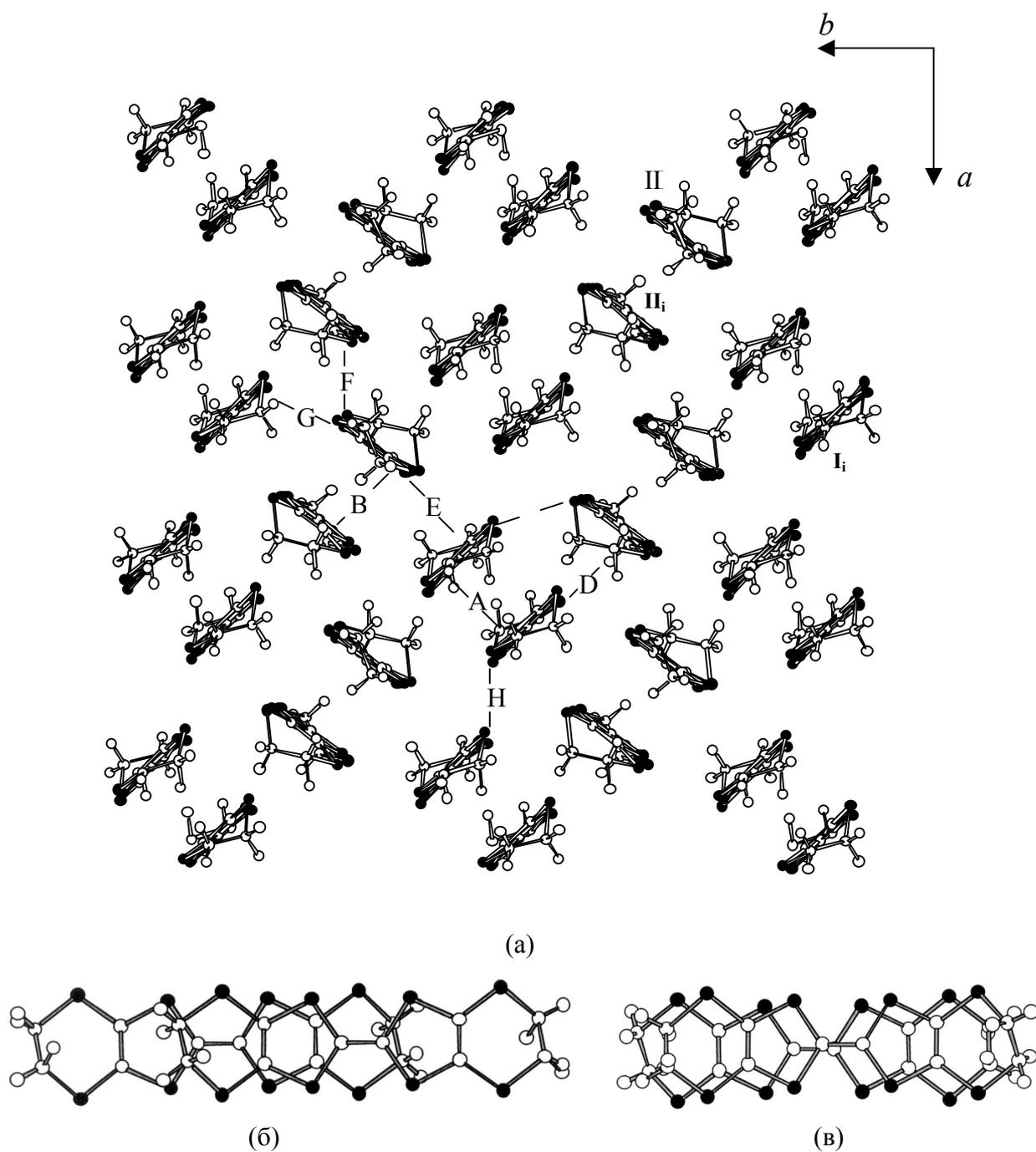


Рис. III-28. Проекция катион-радикального слоя вдоль длинной оси BEDT-TTF (а) и перекрытие молекул в димерах I-I_i (б) и II-II_i (в)

Таблица III-10. Укороченные контакты S...S ($r \leq 3.70 \text{ \AA}$) и абсолютные значения энергий взаимодействия β НОМО-НОМО (эВ) в катион-радикальном слое кристаллов **11**

	S...S	β		S...S	β
A	—	0.2333	E	—	0.1206
B	3.617(×2), 3.619(×2)	0.6185	F	3.695(×2)	0.1989
C	3.632	0.1140	G	3.482, 3.607, 3.625, 3.690	0.0195
D	—	0.0262	H	3.489(×2)	0.0991

сильносвязанный димер состоит из заряженных BEDT-TTF. Анализ укороченных контактов между катион-радикальным и анионным слоями показывает, что большинство контактов катион...анион и катион...растворитель связано с BEDT-TTF II: S...Br 3.699Å, C...Br 3.50, 3.61, 3.66, 3.71Å, S...O 3.32Å, C...O 3.21Å (катион...анион) и S...C 3.50Å, S...N 3.25Å, C...N 3.25Å (катион...растворитель), и только два контакта S...Br 3.586Å и C...Br 3.58Å сформированы катион-радикалом I. Этот факт не противоречит предположению о локализации заряда на димере II – II_i. Однако, длины центральных, чувствительных к заряду C=C связей должны заметно различаться для нейтральной молекулы и катион-радикала BEDT-TTF⁺¹, в то время как в нашем случае они одинаковы с точностью 0.01Å (1.36(1) и 1.35(1)Å для I и II, соответственно). Кроме того, разница энергий НОМО орбиталей двух BEDT-TTF не превышает 0.03эВ. Таким образом, молекулярная и электронная структуры двух доноров очень похожи, и не было найдено убедительных доказательств разного распределения заряда в димерах. Низкая проводимость кристаллов, вероятно, связана с частичной локализацией одного электрона на каждом из димеров, а не двух электронов на одном из них. Решающую роль в формировании димеров разного типа, несомненно, играют взаимодействия с анионным слоем, которые существенно отличаются для катион-радикалов I и II, как было отмечено выше.

Кристаллы κ-(BEDT-TTF)₄[RuBr₅NO]·BN (**11**) аналогичны по структуре описанным выше кристаллам κ-(BDH-TTF)₄[Fe(CN)₅NO]·NB (**7**), хотя существует ряд различий. Во-первых, молекулы BDH-TTF наклонены сильнее относительно анионного слоя, чем BEDT-TTF, что вызывает деформацию ячейки (см. рис. III-17 и III-27). Во-вторых, два независимых димера BEDT-TTF имеют разное перекрытие молекул: прямое и с сильным продольным сдвигом молекул (расстояния между молекулами в димерах 3.46 и 3.71Å и энергии взаимодействия 0.6185 и 0.2333 эВ, соответственно), в то время как независимые димеры BDH-TTF одинаковы по геометрии и более близки по расстояниям и энергии взаимодействия (0.3061 и 0.4069 эВ) (рис. III-18 и III-

28). Распределение других взаимодействий и укороченных контактов в проводящем слое κ -(BDH-TTF)₄[Fe(CN)₅NO]·NB также более равномерное по сравнению с κ -(BEDT-TTF)₄[RuBr₅NO]·BN. Вероятно, в этом и заключается причина различия их транспортных свойств: соль **7** является стабильным до низких температур органическим металлом, а неоднородность проводящего слоя объясняет полупроводниковые свойства соли **11**.

Стоит добавить также, что структура **11** очень напоминает структуру соли κ -(BEDT-TTF)₄PtCl₆·BN, в кристаллах которой происходит переход первого рода при 250К [209, 210]. Однако исследования свойств кристалла **11** при нагревании от комнатной температуры до 345К не показали значительных изменений проводимости.

Для кристаллов **12** определена только усредненная структура. На рентгенограммах вращения и развертках были обнаружены сателлитные рефлексы, указывающие на присутствие в кристаллах **12** соразмерной модуляции с периодом $3a$. Вероятно, структурная модуляция связана в основном с упорядочением заселенности анионных позиций. Сателлитные рефлексы имеют диффузный характер. Полная картина интенсивностей с учетом рефлексов разного рода для кристаллов **12** может быть проиндексирована в примитивной триклинной ячейке, параметры которой определены на CAD4: $a' = 20.15(3)$, $b' = 16.48(2)$, $c' = 37.75(3)$ Å, $\alpha' = 71.21(1)$, $\beta' = 90.05(1)$, $\gamma' = 114.23(1)^\circ$, $V = 10700(2)$ Å³, $Z = 6\{(\text{BEDT-TTF})_4[\text{RuNOCl}_5]_{1.33}\}$ или $8\{(\text{BEDT-TTF})_3[\text{RuNOCl}_5]\}$.

В структуре **12** катион-радикальные слои чередуются с анионными слоями вдоль направления c (рис. III-29). Анион $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$ занимает позиции центра симметрии с заселенностью 0.67. Разделить позиции NO группы и противоположного ей атома Cl не удалось из-за статистического беспорядка. Тем не менее, можно четко разграничить атомы хлора, находящиеся в *cis* и *trans* положении по отношению к нитрозильной группе и выделить в анионе направление Cl – Fe – N – O. В слегка искаженном октаэдре $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{2-}$ длина *trans*-(Ru – Cl) связи $2.357(2)$ Å меньше, чем *cis*-(Ru – Cl) связей $2.384(3)$ и

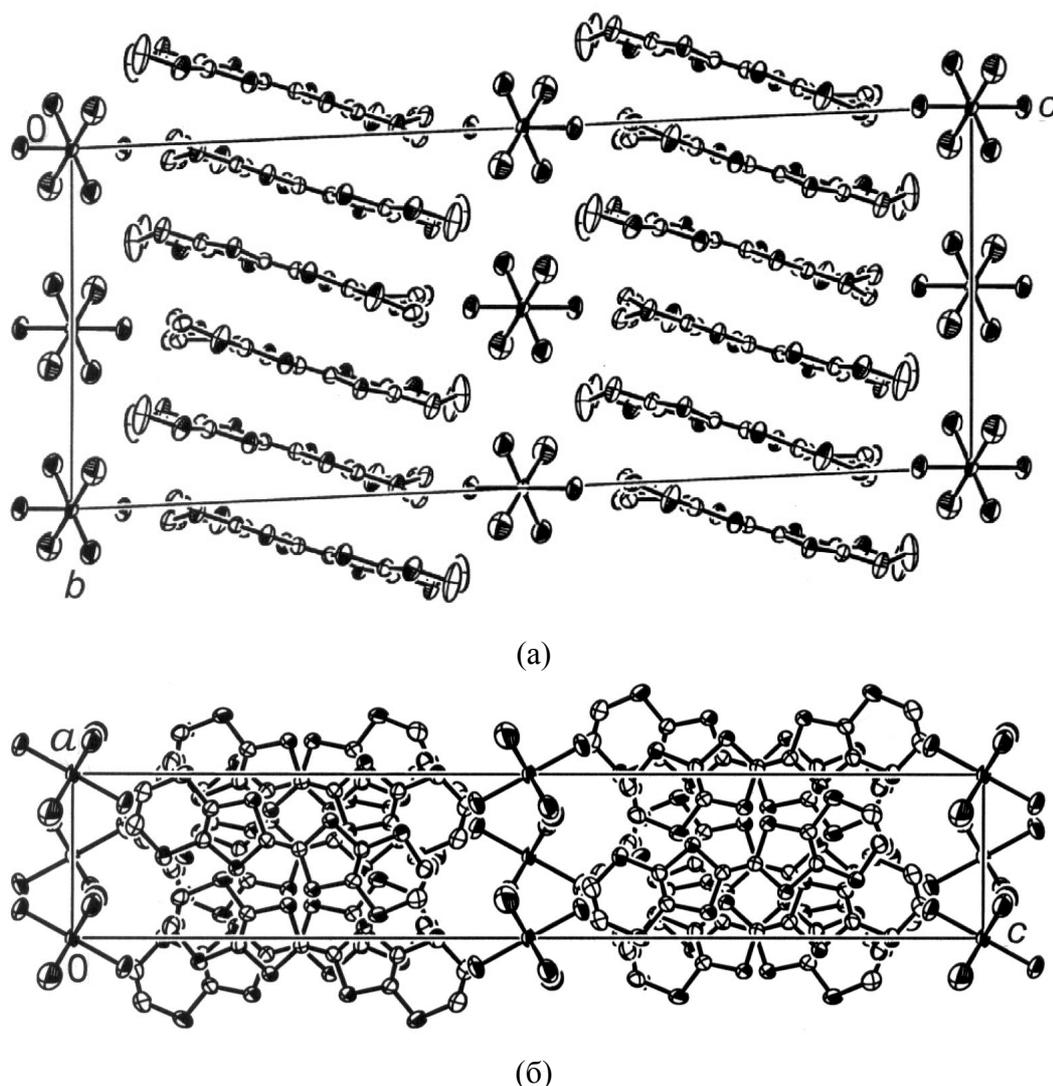


Рис. III-29. Проекция структуры **12** вдоль направления *a* (а) и *b* (б)

2.391(4)Å. Эти значения хорошо согласуются с соответствующими значениями в структуре $K_2[RuNOCl_5]$ ($trans-(Ru - Cl) = 2.359(2)Å$, $cis-(Ru - Cl)_{av.} = 2.372(8)Å$) [211] и $Na_2[RuNOCl_5] \cdot 6H_2O$ ($trans-(Ru - Cl) = 2.352(3)Å$, $cis-(Ru - Cl) = 2.372 - 2.393(4)Å$) [212]. Средняя длина экваториальной связи $Ru - Cl$ в катион-радикальной соли $(BETS)_2[RuNOCl_5]$ 2.381(2)Å [89] также близка к нашим значениям. Таким образом, на проекции структуры вдоль оси *a* (рис. III-29а) направление $Fe-N-O$ совпадает с *c*-осью.

Катион-радикальный слой δ -типа (рис. III-30а) состоит из стопок BEDT-TTF, идущих вдоль направления *b*. В стопке чередуются два типа перекрытия молекул. Связанные центром симметрии молекулы образуют параллельные димеры с межплоскостным расстоянием 3.63Å внутри димера и поперечным сдвигом (рис. III-30б). Длинные оси молекул соседних димеров не

параллельны, а развернуты вокруг нормали к плоскости молекул на угол $\sim 30^\circ$. Это перекрытие А-типа, с дополнительным продольным сдвигом, согласно [18] (рис. III-30в). Плоскости молекул, образующих поворотное перекрытие, связаны осью второго порядка и образуют двугранный угол $9.74(5)^\circ$. В

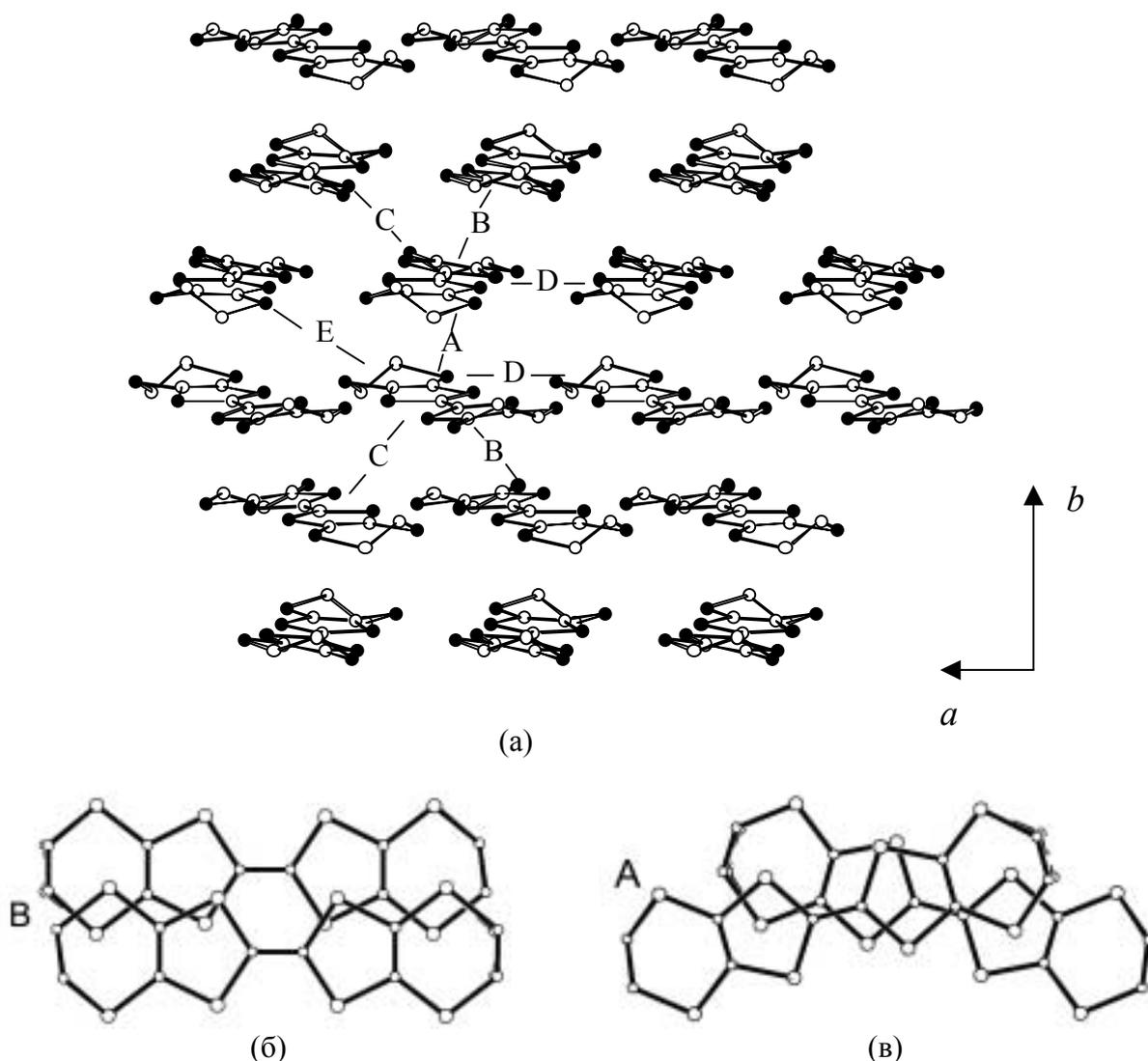


Рис. III-30. Проекция катион-радикального слоя кристаллов **12** (а) и перекрытие BEDT-TTF в стопках (б, в)

Таблица III-11. Укороченные контакты $S \cdots S$ ($r \leq 3.70 \text{ \AA}$) и абсолютные значения энергий взаимодействия β НОМО-НОМО (эВ) в катион-радикальном слое кристаллов **12**

	$S \cdots S$	β		$S \cdots S$	β
A	—	0.2468	D	3.490, 3.463, 3.555($\times 2$)	0.1155
B	—	0.0718	E	—	0.0492
C	3.697($\times 2$)	0.2828			

структуре только один катион-радикал является независимым и занимает общую позицию. Обе концевых этиленовых группы разупорядочены, однако разделить позиции разупорядоченных атомов углерода удалось только с одной стороны BEDT-TTF, для атомов C9 и C10. Согласно стехиометрии соли, заряд BEDT-TTF должен составлять +0.67. Это подтверждается распределением длин связей в катион-радикале. Например, центральная связь C=C 1.369(7)Å очень близка к значению 1.370(5)Å, найденному для (BEDT-TTF)^{0.67+} в органическом металле (BEDT-TTF)₃CuCl₄·H₂O [43]. Каждая молекула в слое имеет 8 укороченных боковых контактов типа S··S вдоль направления *a*, по 4 с каждой стороны молекулы (взаимодействие D). Лишь один слабоукороченный контакт S··C = 3.612(5)Å образуется между молекулами с поворотным перекрытием, в параллельном димере все расстояния превышают сумму ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов серы 3.70Å.

Для межкатионных взаимодействий в пределах проводящего слоя рассчитаны энергии взаимодействия β_{н_ом_о-н_ом_о} (табл. III-11). С точки зрения электронных взаимодействий слой можно представить как совокупность зигзагообразных цепочек (взаимодействия ...A··C··A··C··), сильно связанных боковыми взаимодействиями (в основном D). Таким образом, взаимодействия между катион-радикалами в слое носят двумерный характер.

Обе концевых части молекулы BEDT-TTF расположены очень близко к анионным слоям и имеют сильно укороченные контакты по сравнению с суммой ван-дер-Ваальсовых радиусов S и Cl 3.65Å: S6··Cl11 3.500(3)Å и S7··Cl3 3.153(2)Å. По всей видимости, именно сильное взаимодействие и тесные контакты с анионным слоем являются причиной разупорядочения анионов.

Кристаллы фазы XVII с анионом [RuBr₅NO] изоструктурны кристаллам **12** по данным фотометодов. Полную структуру определить не удалось, но на основании кристаллохимического сопоставления размера анионов [RuCl₅NO]²⁻ и [RuBr₅NO]²⁻ и их соотношения с размерами структурообразующего катион-радикального блока (с учетом параметров модуляции, соразмерной в **12** с

периодом сверхструктуры $3a$ и несоизмерной в XVII с периодом около $2.5a$) найдена приблизительная стехиометрия соли XVII: $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{RuBr}_5\text{NO}]$.

Сопротивление кристаллов **12** очень слабо изменяется до температуры $\sim 50\text{K}$, при которой начинается его резкий рост (рис. III-31). Найдено, что проводимость при комнатной температуре и кривые сопротивления, измеренные вдоль направлений a и b очень похожи, т.е. проводимость практически изотропна в ab плоскости. В случае соли XVII резкий рост сопротивления начинается при более высокой температуре ($\sim 80\text{K}$), и выше 80K сопротивление также растет быстрее (рис. III-31).

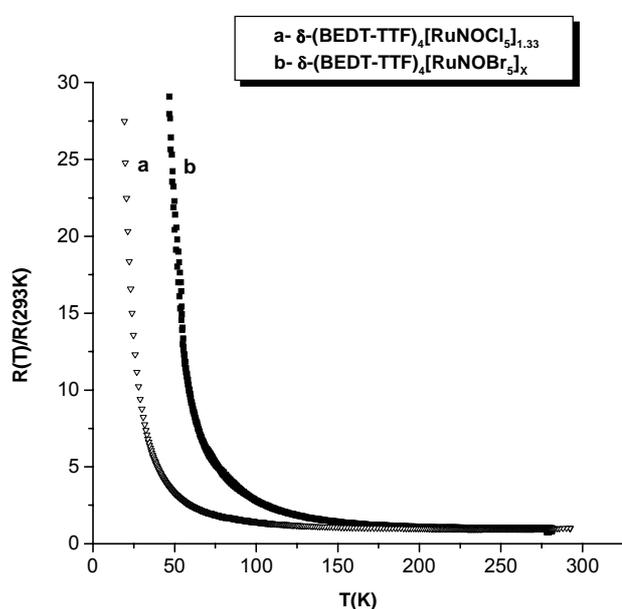


Рис. III-31. Температурная зависимость сопротивления кристаллов **12** (a) и XVII (b)

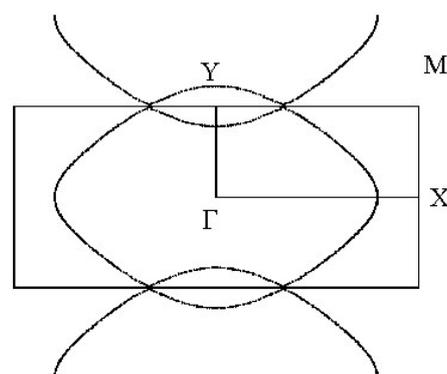


Рис. III-32. Ферми поверхность, рассчитанная для проводящего слоя кристаллов **12**

Ферми поверхность, рассчитанная для кристаллов **12**, может быть описана как серия пересекающихся скругленных ромбов (рис. III-32). Площадь ромба определяется из стехиометрии соли и составляет 66% сечения первой зоны Бриллюэна.

Известен целый ряд солей с δ -упаковкой проводящего слоя [18]. Для большинства из них характерны фазовые переходы из металлического состояния в диэлектрическое при разных температурах, и только две соли, $(\text{BEDT-TTF})_4\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [25] и $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [213], сохраняют металлические свойства до низких температур (20 К и 4 К, соответственно).

Во всех δ -солях проводящий слой сформирован из стопок BEDT-TTF, идущих вдоль направления, которому соответствует параметр ячейки 14.854 – 14.993 Å (в нашем случае это b -направление), в то время как укороченные межстопочные S...S контакты формируются в основном в перпендикулярном направлении 6.607 – 6.684 Å (в нашем случае это a -ось). Согласно расчетам электронной зонной структуры, сделанным для нескольких солей, δ -фазы являются одномерными металлами с максимальной проводимостью вдоль короткого межстопочного направления. На основе этих наблюдений в работе [18] сделано предположение о том, что фазовые переходы во всех δ -солях являются результатом «нестинга» Ферми поверхности, приводящего к ее неустойчивости. Однако в нашем случае причина перехода другая, т.к. Ферми поверхность является закрытой и не имеет сопрягающихся участков. Возможно, переход связан с существованием структурной модуляции в анионной подрешетке, хотя механизмы влияния таких модуляций на поведение электронов проводимости пока не выяснены.

Несмотря на то, что соли **12** и XVII имеют одинаковую внутреннюю структуру катион-радикального слоя, они должны отличаться по своей электронной структуре. Из-за разной стехиометрии этих солей основной структурообразующий блок (BEDT-TTF)₄ имеет в них разный заряд: +2.67 и +2, соответственно, т.е. верхние зоны имеют разное электронное заполнение. При условии изоструктурности двух солей Ферми поверхность соли XVII может быть предсказана и, вероятнее всего, будет состоять из двух пар открытых гофрированных линий, параллельных направлению a^* . По-видимому, различия в проводящих свойствах связаны с особенностями электронной структуры кристаллов.

Таким образом, мы рассмотрели кристаллические и электронные структуры двенадцати новых катион-радикальных солей с фотохромными мононитрозильными анионами, которые отличаются по их транспортным свойствам. Среди них найдены: органические металлы, стабильные до

гелиевых температур, такие как β'' -(BEDT-TTF)₄A[NP]₂ (A = K, Rb) (**1-3**), β'' -(BEDO-TTF)₄[NP] (**4**), κ -(BDH-TTP)₄[NP]·C₆H₅NO₂ (**7**) и κ -(BDH-TTP)₄[NP] (**8**); и полупроводники – β -(EDT-TTF)₃[NP] (**5**), β -(DOET)₄[NP]_{1.25}·(C₆H₅Cl)_{0.75} (**6**), (TTT)₃[NP] (**9**), (TSeT)₃[NP] (**10**), κ -(BEDT-TTF)₄[RuBr₅NO]·C₆H₅CN (**11**) и δ -(BEDT-TTF)₄[RuCl₅NO]_{1.33} (**12**).

Рентгеноструктурное исследование позволило установить, что различные доноры образуют с моонитрозильными октаэдрическими металлокомплексными анионами фазы разного состава, стехиометрии и структуры. Найдено, что соли на основе разных доноров с одним и тем же анионом не являются изоструктурными даже в случае одинаковой стехиометрии.

Мы детально рассмотрели структуры проводящих катион-радикальных слоев в кристаллах **1-12** во взаимосвязи с их транспортными свойствами. Последний раздел Главы III посвящен второму важному компоненту изученных гибридных материалов – фотохромному аниону нитропруссида.

III-2.8. О молекулярной структуре аниона [NP]²⁻

Одной из основных целей при поиске и изучении новых полифункциональных материалов является обнаружение взаимного влияния двух подрешеток с разными свойствами. Однако, анализ конформации фотохромного аниона в структурах большинства изученных нами солей затруднен, т.к. моонитрозильные анионы проявляют беспорядок разной природы, который чаще всего связан с NO-группой. Так, в кристаллах **7, 9, 10, 11** анионы расположены в центре симметрии, и существуют две равновероятные позиции NO. В солях **6** и **8** наблюдается еще большее разупорядочение, и анион распределен по четырем или шести позициям координационной сферы металла. В структуре **12** NO-атомы не локализованы, а в **4** найдены лишь приблизительные положения аниона с заселенностью 0.375. Нужно подчеркнуть, что очень важно знать точную геометрию M-N-O-

фрагмента, т.к. именно он наиболее чувствителен к возбуждению и электронным переходам. Не только наши результаты, но и литературные данные по структурам катион-радикальных солей на основе BEDS-TTF, BEDT-TSF, BET-TTF [85, 87-90] с нитропруссидом свидетельствуют о сильной тенденции аниона [NP] к разупорядочению. Беспорядок в позициях NO-группы делает невозможным анализ относительно малых изменений в структуре аниона. В литературе известна лишь одна соль, в которой анион упорядочен, $(\text{TTF})_7[\text{NP}]_2$ [86], однако авторы статьи не анализируют его геометрию.

Среди исследованных нами солей найдены две фазы, в структуре которых анион нитропруссиды занимает общее положение и полностью упорядочен. В семействе β'' -(BEDT-TTF)₄A[NP]₂ (**1-3**) межатомные связи определены с достаточно высокой точностью, что позволяет впервые проанализировать в деталях молекулярную структуру аниона в присутствии проводящей катион-радикальной системы. Геометрия нитропруссидного аниона в кристаллах **1-3** показана на рис. III-33, а в табл. III-12 дано сравнение его наиболее важных геометрических параметров с соответствующими параметрами натриевого нитропруссиды для основного и метастабильного состояний. В кристаллах **5** анион упорядочен, но качество кристаллов не позволило получить высокие точности в длинах связей.

Наблюдаются заметные изменения в структуре аниона по сравнению с его основным состоянием в кристаллах $\text{Na}_2[\text{NP}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [64]. Из табл. III-12 видно, что межатомные расстояния Fe – N короче, а Fe – C(23) длиннее, чем соответствующие значения в $\text{Na}_2[\text{NP}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в его основном (GS) состоянии, и выход атома Fe из экваториальной плоскости ближе к наблюдаемому в метастабильном состоянии нитропруссиды натрия. Нужно подчеркнуть, что к настоящему времени опубликованы работы по исследованию методами рентгеновской и нейтронной дифракции в широком интервале температур от 293 до 11К множества солей различной стехиометрии с анионом [NP] и металлическими и органическими катионами, однозарядными (Na^+ , K^+ ,

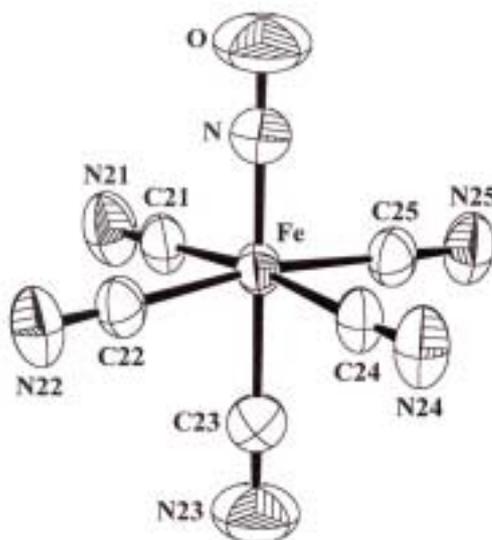


Рис. III-33. Вид аниона нитропрусида и обозначение атомов в структуре кристаллов **1-3**

Таблица III-12. Характерные геометрических параметров аниона NP в структурах **1-3** в сравнении с $\text{Na}_2[\text{NP}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в основном (GS) и метастабильном (MS1) состояниях.

Параметр	1	2	3	$\text{Na}_2[\text{NP}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [64]	
				GS	MS1
Fe – N, Å	1.644(3)	1.63(1)	1.642(3)	1.6656(7)	1.715(5)*
Fe – C(23), Å	1.940(4)	1.94(1)	1.937(4)	1.9257(9)	1.926(6)
Fe – N – O, °	177.8(4)	179(1)	178.3(4)	176.03(7)	174.9(4)*
ΔFe^{**} , Å	0.154	0.156	0.158	0.186	0.160

* Межатомное расстояние Fe – O и угол Fe – O – N

** Выход атома Fe из плоскости экваториальных лигандов

$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$, $(\text{CN}_3\text{H}_6)^+$ [64, 214-217] и двухзарядными (Ba^{2+} , Sr^{2+} , $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$) [217-223]. Молекулярная структура основного состояния аниона нитропрусида остается в этих соединениях практически неизменной вне зависимости от формы и заряда катиона, т.е. $[\text{NP}]$ является довольно жестким молекулярным модулем при формировании кристаллов. Таким образом, впервые обнаружено уникальное свидетельство того, что фотохромный анион чувствителен к присутствию проводящей катион-радикальной системы в решетке.

С другой стороны, следует отметить, что взаимодействие BEDT-TTF с

NP-анионом в кристалле влияет и на саму катион-радикальную систему. Свидетельством тому является то, что, как уже отмечалось, катион-радикалы BEDT-TTF I и II несколько отличаются по своей геометрии. Оба донора имеют затененную конформацию этиленовых групп, которые упорядочены, однако, I более плоский, чем II. Это можно объяснить тем, что два кристаллографически независимых катион-радикала по-разному взаимодействуют с анионом. Как можно видеть из рис. III-1 и табл. III-4, для BEDT-TTF I существует только два укороченных контакта типа катион-радикал...анион, в то время как BEDT-TTF II имеет пять такого типа контактов, в том числе с нитрозогруппой аниона, C(18)...O.

β'' -(BEDT-TTF)₄K[NP]₂ (**1**) – единственная на данный момент соль, для которой было изучено влияние фотоиндуцированных метастабильных состояний анионов на проводящую систему BEDT-TTF методом ЭПР [224].

Предварительные результаты, свидетельствующие об образовании метастабильных состояний аниона нитропруссиды в органическом металле **1** после облучения светом с длиной волны 514.5 нм были получены недавно методом дифференциальной сканирующей калориметрии [225]. (Необходимо отметить, что глубина проникновения света данной длины волны в кристалл **1** составляет всего 0.3 мкм, что существенно меньше толщины образца, равной 13 мкм.) Излучение Ar лазера было поляризовано таким образом, чтобы вектор электрического поля был направлен перпендикулярно к линейной связи Fe-N-O в анионе нитропруссиды. Известно, что такая поляризация света приводит к максимальной заселенности MS в случае Na₂[NP]·2H₂O [226]. Облучение проводилось при 50К в течение 150 или 300 мин., а измерения спектров ЭПР при 3.3, 6 и 10К. Спектры фотооблученных кристаллов сравнивались со спектрами до облучения.

Разностный спектр может быть интерпретирован как дополнительный сигнал ЭПР, возникающий в результате облучения и состоящий из двух компонентов D₁ и D₂, что вероятно связано с существованием двух метастабильных состояний аниона нитропруссиды, MS1 и MS2. Эти сигналы

обладают существенно различной термической стабильностью. В интервале температур $90\text{K} < T_a < 130\text{K}$ происходит уменьшение интенсивности D_1 и увеличение интенсивности D_2 , и сигнал D_1 полностью исчезает при $130\text{K} < T_a < 280\text{K}$. Хотя двухступенчатый характер термически активированного перехода $MS1 \rightarrow MS2 \rightarrow GS$ в большинстве нитропруссидов обычно не удается зарегистрировать, однако рост интенсивности D_2 за счет D_1 указывает на то, что по крайней мере часть анионов переходит из $MS1$ состояния в более термически стабильное состояние $MS2$. Из измерений также следует, что $MS1$ в **1** имеет меньшую температурную стабильность по сравнению с $MS1$ в $\text{Na}_2[\text{NP}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для которого время жизни при 140K больше 10^4 сек. Очевидно, это связано с взаимодействием анионов $[\text{NP}]$ с катионами BEDT-TTF. Как было отмечено выше, это взаимодействие приводит к тому, что расстояния Fe – N в анионе нитропрусида в структуре β'' -(BEDT-TTF) $_4$ K $[\text{NP}]_2$ и $\text{Na}_2[\text{NP}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ существенно различаются.

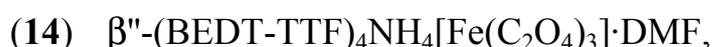
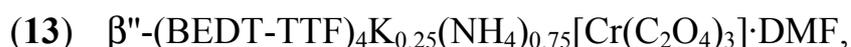
Температурная зависимость интегральной интенсивности компонент D_1 и D_2 дополнительного сигнала ЭПР (которые пропорциональны соответствующим магнитным восприимчивостям) согласуется с законом Кюри-Вейсса, характерным для локализованных спинов. Таким образом, в проводящих слоях органического проводника **1** в результате облучения светом происходит локализация электронов. Переход электронов проводимости в локализованное состояние показывает, что между катион-радикальной и анионной системой существует сильная взаимосвязь, и проводящая система реагирует на изменение состояния аниона от основного к метастабильному.

Таким образом, впервые рентгеноструктурными методами обнаружено взаимное влияние катионной и анионной подрешеток в гибридном материале, сочетающем проводящие и фотохромные свойства, что является уникальным результатом на данном этапе исследований в области полифункциональных молекулярных материалов.

ГЛАВА IV. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ С МАГНИТНЫМИ МЕТАЛЛОКСАЛАТНЫМИ АНИОНАМИ

IV-1. Экспериментальные результаты

В семействе β'' -(BEDT-TTF)₄A[M(C₂O₄)₃]·DMF были синтезированы четыре соли (DMF – диметилформамид, C₃H₇NO):



Все они изоструктурны друг другу. Полный рентгеноструктурный анализ был проведен для кристаллов **13**, **14** и **15**. Параметры и характеристики эксперимента приведены в табл. П13-15.1. Структура **13** была решена прямым методом, и полученные атомные координаты использовались в качестве исходных при уточнении всех трех структур. В **13** и **14** все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, в то время как в **15** только тяжелые атомы (K, Cr, S) уточнялись анизотропно (табл. П13-15.2). Заселенность смешанной позиции А в структуре **13** по данным рентгеноструктурного анализа составляет 0.75NH₄ + 0.25K, что было подтверждено рентгеновскими микронзондовыми измерениями.

IV-2. Структура кристаллов β'' -(BEDT-TTF)₄A[M(C₂O₄)₃]·DMF [205, 227]

Согласно структурным данным, катион-радикальные соли **13-15** изоструктурны известному семейству β'' -(BEDT-TTF)₄A[M(C₂O₄)₃]·Solv., A = H₃O⁺, M = Fe, Cr, Solv. = C₆H₅CN, C₆H₅NO₂, C₅H₅N [33, 91, 94, 97]. На рис. IV-1 представлен пример проекции кристаллической структуры этих солей вдоль направления *a*. Структура построена из катион-радикальных слоев BEDT-TTF, разделенных анионными слоями, которые включают анионы [M^{III}(C₂O₄)₃]³⁻,

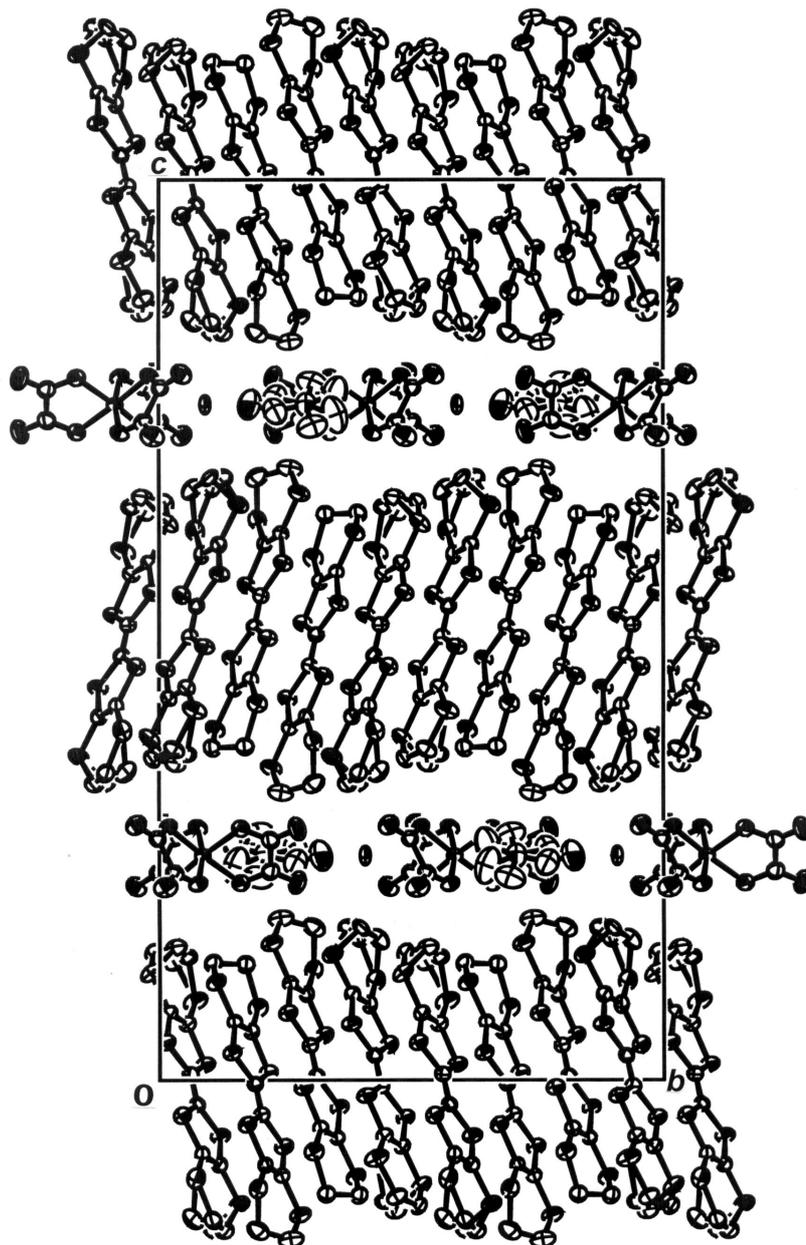


Рис. IV-1. Проекция структуры кристаллов 13-15 вдоль направления a

молекулы растворителя DMF и катионы $A^+ = NH_4^+$ или K^+ . Независимый объем ячейки содержит две молекулы BEDT-TTF I и II и $1/2$ аниона. Схема нумерации атомов для них дана на рис. П13-15. Длины связей C=C и S-C в донорах I и II близки и соответствуют $(BEDT-TTF)^{0.5+}$ (табл. П13-15.3). Нужно заметить, что во всех трех солях этиленовые группы BEDT-TTF I находятся в беспорядке, в то время как в II они упорядочены.

Анионные слои имеют структуру типа пчелиных сот. Чередующиеся позиции A^+ и M^{III} формируют гексагональную полость, в которой находятся молекулы растворителя (рис. IV-2). Атом M^{III} связан с тремя оксалатными

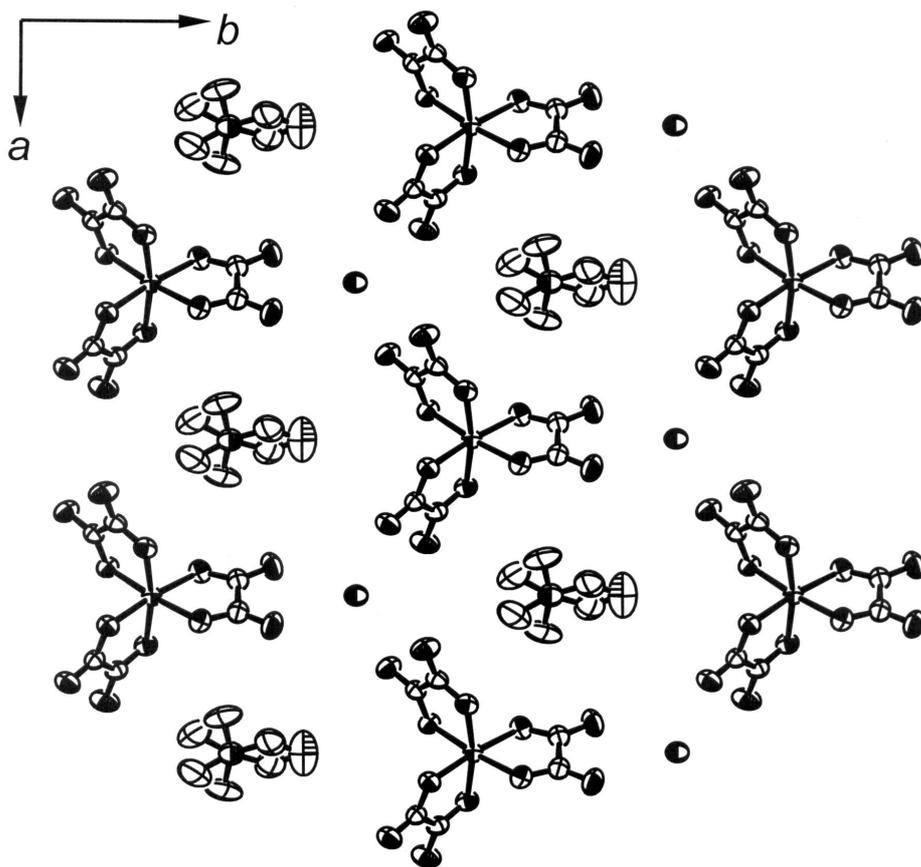


Рис. IV-2. Проекция анионного слоя кристаллов **13-15** вдоль направления *c*

группами и имеет октаэдрическую координацию из шести атомов кислорода. Средние длины связей $M - O$ в структурах **13**, **14** и **15** составляют 1.973(2), 2.008(2) и 1.97(2)Å, соответственно. Эти значения близки к найденным в сверхпроводящих солях β'' -(BEDT-TTF)₄H₃O[Cr(C₂O₄)₃]·BN [97] [1.972(4)Å] и β'' -(BEDT-TTF)₄H₃O[Fe(C₂O₄)₃]·BN [33] [2.012(3)Å], а также к соответствующим значениям в кристаллах (NH₄)₃[Cr(C₂O₄)₃]·3H₂O [228], (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O [229] и K₃[Cr(C₂O₄)₃]·3H₂O [230], 1.971, 2.003 и 1.967Å, соответственно. Кислородные атомы оксалатных групп, не связанные с M^{III}, образуют полости, в которых находятся катионы A⁺ (NH₄⁺ или K⁺). Координационное число A⁺, также как и M^{III}, равно шести и расстояния A⁺...O находятся в пределах 2.82(1) – 3.09(3)Å (**13**), 2.854(2) – 2.989(4)Å (**14**) и 2.77(2) – 3.04(2)Å (**15**). Исследование магнитных свойств кристаллов **13** и XX методом ЭПР (электронного парамагнитного резонанса) показывает, что ионы Cr^{III} в них парамагнитны (спин 3/2) и не взаимодействуют друг с другом.

Молекулы растворителя DMF, занимающие гексагональные полости,

расположены на оси симметрии второго порядка. Поскольку сама молекула DMF не содержит осей симметрии, в ней наблюдается беспорядок: в то время как атомы N и O находятся на оси симметрии, атомы C разупорядочены и занимают равновероятные позиции вокруг этой оси. Средняя плоскость растворителя лежит ближе к двум оксалатным группам, вытянутым вдоль направления b , и почти перпендикулярна им (угол 85°). Каждый анионный слой содержит только одну хиральную форму $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, и в структуре чередуются слои противоположной хиральности.

Проекция катион-радикального слоя вдоль длинной оси BEDT-TTF показана на рис. IV-3а. Слой имеет β'' -структуру и состоит из стопок BEDT-TTF, идущих приблизительно вдоль направления $[310]$. Перекрытие соседних молекул в стопке показано на рис. IV-3б. Катион-радикалы I и II почти параллельны (двугранный угол между их средними плоскостями $\sim 2^\circ$). Межплоскостные расстояния I-I и II-II в стопках (взаимодействия В и G) равны 3.66(1) и 3.564(5)Å для **13**, 3.67(1) и 3.574(5)Å для **14**, 3.67(1) и 3.555(1)Å для **15**. В пределах катион-радикального слоя наблюдается множество коротких S...S взаимодействий между стопками и только один внутрислопный слабоукороченный контакт S...S = 3.682(1)Å (табл. IV-1). Укороченные межмолекулярные контакты найдены также между донорами BEDT-TTF (I, II) и комплексными анионами $\{A^+[M(C_2O_4)_3]^{3-}\cdot DMF\}^{2-}$ (табл. IV-2). Большинство из них образованы атомами водорода концевых этиленовых групп и атомами кислорода оксалатных мостиков, возможно, именно они являются фактором, стабилизирующим структуру.

Если проанализировать электронные взаимодействия между наивысшими занятыми молекулярными орбиталями BEDT-TTF в проводящем слое, рассчитанные по нашим структурным данным (табл. IV-1), можно сделать следующие наблюдения. Два независимых донора BEDT-TTF I и II участвуют в восьми различных взаимодействиях А-Н в слое (рис. IV-3а). Взаимодействия В, С и G направлены вдоль стопок, D и E вдоль направления $[\bar{1}10]$, а А, F и H являются боковыми π -взаимодействиями. Самые сильные

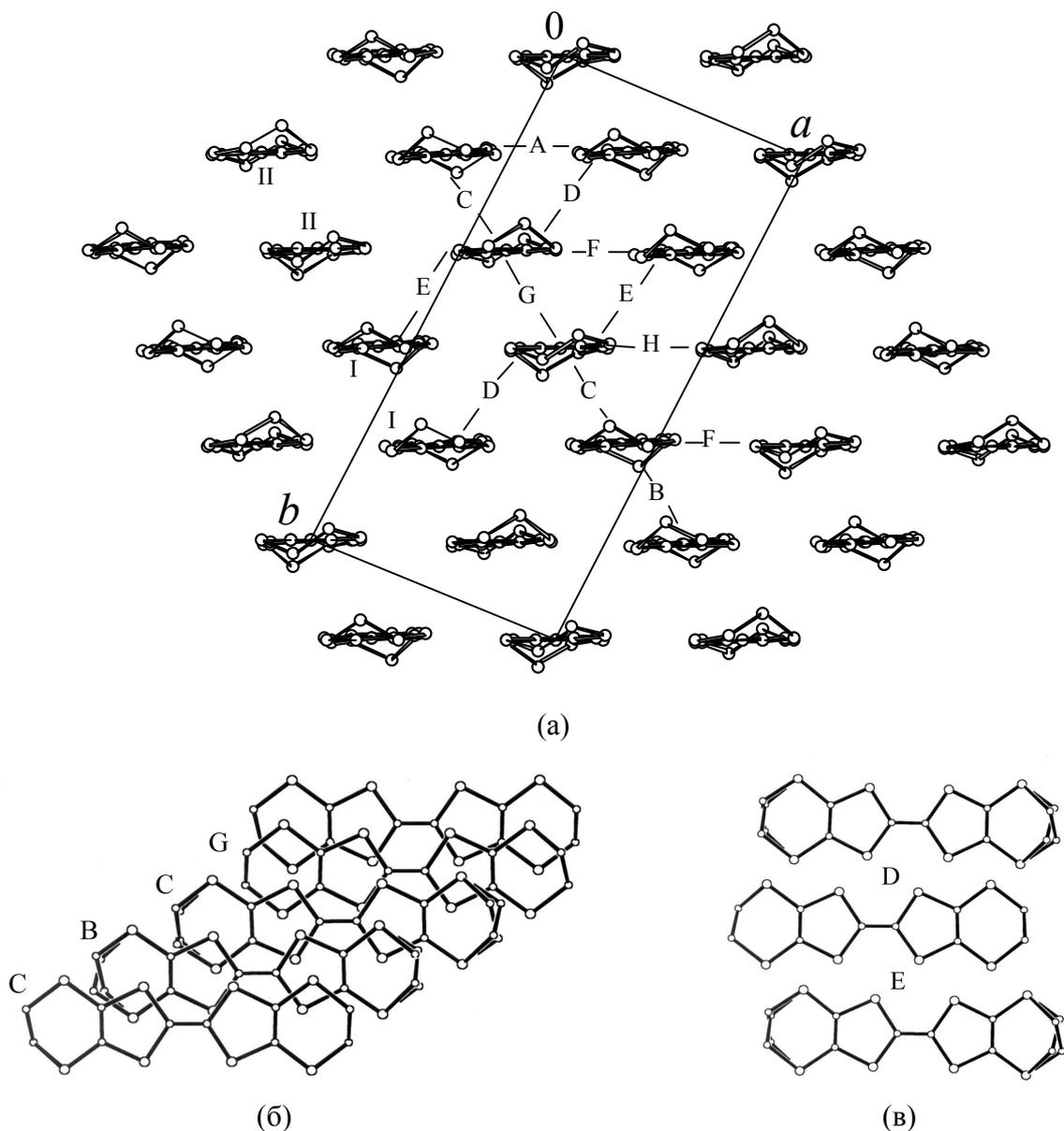


Рис. IV-3. Проекция катион-радикального слоя в структуре **13-15** вдоль длинной оси BEDT-TTF (а) и перекрытие катион-радикалов в стопке (б) и вдоль направления $[1\bar{1}0]$ (в)

Таблица IV-1. Укороченные контакты S...S ($r \leq 3.70 \text{ \AA}$) и абсолютные значения энергий взаимодействия $\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$ (эВ) в катион-радикальном слое кристаллов **13**

Взаимодействие	S...S, \AA	$\beta_{\text{НОМО-НОМО}}$
A	3.398 (x2), 3.620 (x2)	0.1449
B	—	0.0659
C	3.682	0.2507
D	3.617	0.2857
E	3.620	0.2621
F	3.355, 3.364, 3.482, 3.567	0.1497
G	—	0.1251
H	3.660 (x2)	0.0910

Таблица IV-2. Укороченные контакты ($C \cdots O \leq 3.30 \text{ \AA}$, $C \cdots C \leq 3.60 \text{ \AA}$, $S \cdots C \leq 3.65 \text{ \AA}$) между донорным и анионным слоями: BEDT-TTF(I, II) $\cdots \{A^+[M(C_2O_4)_3]^{3-}DMF\}^{2-}$ в солях **13** и **14**

Контакт	13	14	Молекулы*
C(7B) \cdots O(2)	3.205(7)	3.235(6)	I \cdots anion ^a
C(7B) \cdots C(21)	3.58(1)	3.559(9)	I \cdots anion ^b
C(8A) \cdots O(4)	3.24(1)	3.21(1)	I \cdots anion ^b
C(8A) \cdots C(21)	3.45(1)	3.45(1)	I \cdots anion ^b
C(9A) \cdots O(5)	3.293(7)	3.274(8)	I \cdots anion ^c
C(9B) \cdots O(4)	3.305(6)	3.279(6)	I \cdots anion ^d
C(10A) \cdots O(4)	3.08(1)	3.11(1)	I \cdots anion ^d
C(10B) \cdots O(4)	3.18(1)	3.16(1)	I \cdots anion ^d
C(19) \cdots O(3)	3.228(4)	3.231(4)	II \cdots anion ^e
C(8B) \cdots C(25)	3.46(2)	3.52(1)	I \cdots DMF ^f
S(13) \cdots C(24A)	—	3.583(9)	II \cdots DMF ^a
S(13) \cdots C(25)	3.62(1)	3.59(1)	II \cdots DMF ^g
C(17) \cdots C(23)	3.554(5)	3.528(5)	II \cdots DMF ^a
C(17) \cdots C(25)	3.57(1)	3.58(1)	II \cdots DMF ^a

* Операции симметрии для $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ и DMF: a – (x, y, z); b – (1-x, y, 1.5-z); c – (1-x, 1-y, 1-z); d – (x+1, 1-y, z-0.5); e – (1.5-x, 0.5-y, 1-z); f – (1.5-x, y+0.5, 1.5-z); g – (2-x, y, 1.5-z).

взаимодействия присутствуют не вдоль стопок, а вдоль ступенчатых цепочек в направлении $[\bar{1}10]$ (D и E). Для сравнения на рис. IV-2в показано перекрытие молекул вдоль этого направления. Сравнимыми по силе являются только взаимодействия C в стопке между катион-радикалами I–II. Таким образом, с электронной точки зрения катион-радикальный слой выглядит как сдвоенные ленты ступенчатых цепочек из димеров I–II, идущие вдоль направления $[\bar{1}10]$, которые взаимодействуют между собой посредством боковых π -контактов.

Проводимость солей **13-15** и XX при комнатной температуре лежит в области $4.0-70.0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и имеет металлический характер до температуры жидкого гелия. Значения остаточного сопротивления значительно варьируются даже в кристаллах из одного синтеза ($R^3 = \rho_{293K}/\rho_{4.2K} = 3-200$). При низких температурах часто наблюдается слабый рост сопротивления, в основном в кристаллах, для которых остаточное сопротивление велико ($R^3 <$

10). Для нескольких кристаллов металлическое поведение сверхпроводимости наблюдалось до 40-50К с последующим постепенным ростом сопротивления до значений $\rho_{4.2\text{K}} \cong \rho_{293\text{K}}$. Недавно было показано [231], что кристаллы с таким поведением проводимости проявляют переход в сверхпроводящее состояние вблизи 2К, но переход является неполным. По-видимому, широкий разброс в значениях проводимости и ее температурного поведения, а также сравнительно низкое значение T_c , незавершенность перехода в сверхпроводящую фазу – все эти особенности связаны с внутренним беспорядком структуры из-за включения несимметричной молекулы растворителя DMF в анионный слой. Степень беспорядка может отличаться в кристаллах в зависимости от условий синтеза.

Рассчитанная Ферми поверхность для соли **14** (рис. IV-4а) состоит из двух закрытых частей: дырочных карманов с центром в точке M' и электронных карманов с центром в точке X' . Эта Ферми поверхность почти полностью совпадает с найденной в сверхпроводнике β'' -(BEDT-TTF) $_4$ H $_3$ O[Fe(C $_2$ O $_4$) $_3$] \cdot BN, однако наши соли не являются сверхпроводящими. В зонной структуре наблюдается интересная особенность: в районе точки Y' Ферми уровень попадает в очень узкую энергетическую щель между двумя верхними зонами. Следовательно, даже небольшие структурные модификации,

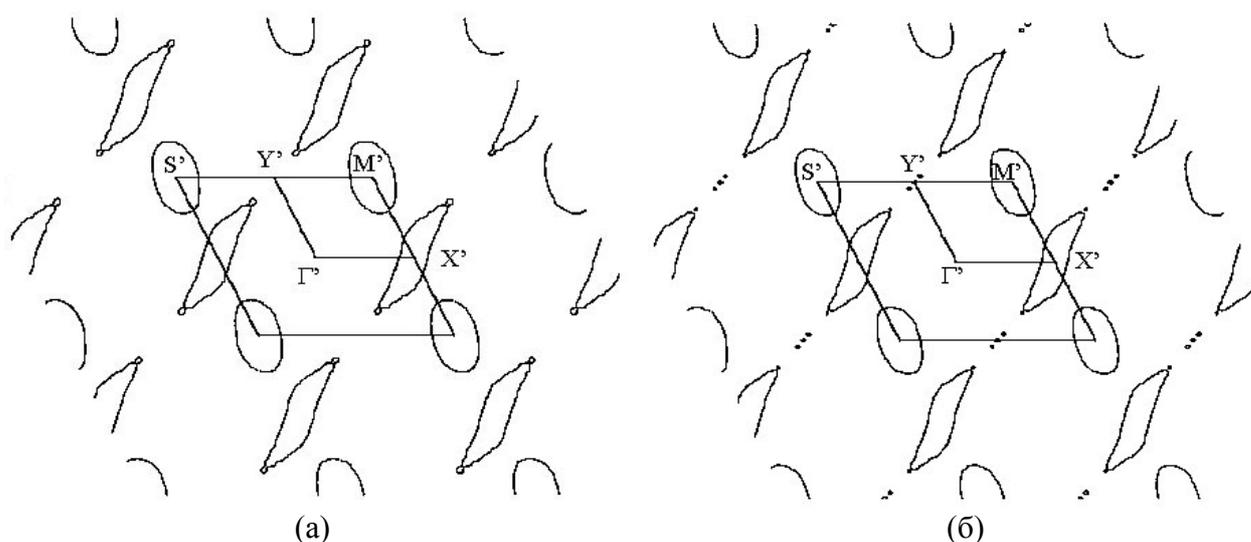


Рис. IV-4. Поверхность Ферми, рассчитанная для донорного слоя кристаллов **14** (а) и **13** (б)

вызванные сменой температуры или давления, а также катион-анионных взаимодействий, которые слегка изменяют взаимодействия между донорами в проводящем слое, могут значительно изменить форму Ферми поверхности в этой области. Например, Ферми поверхность, полученная с использованием одних и тех же расчетных параметров для другой нашей соли **13** имеет дополнительные особенности вокруг точки Y' (рис. IV-3б). Более значительные структурные изменения могут, вероятно, привести к объединению электронных карманов и образованию открытых участков на Ферми поверхности.

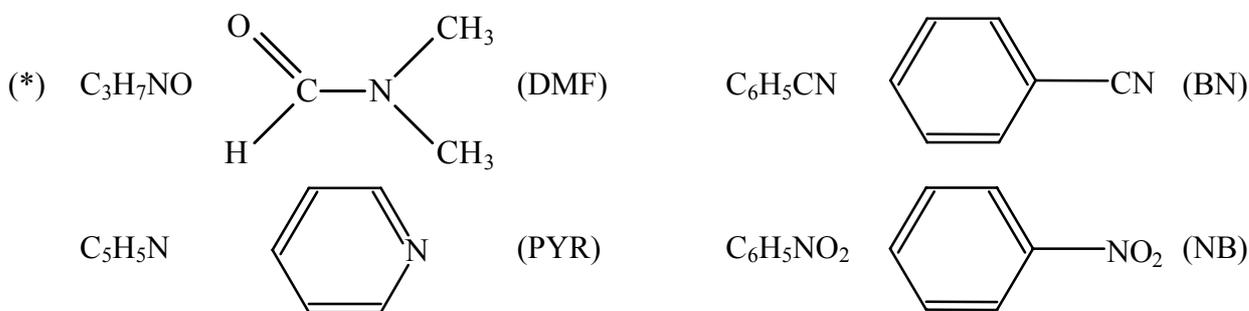
Недавно было показано, что в семействе солей с общей формулой $(BEDT-TTF)_4A[M(C_2O_4)_3] \cdot Solv.$, где $A = H_3O^+, NH_4^+, K^+$; $M = Fe, Cr, Co, Al$; $Solv. =$ бензонитрил (BN), нитробензол (NB), пиридин (Pyr), существуют две серии солей, кристаллы которых различаются по симметрии. Изоструктурные соли моноклинной симметрии с пространственной группой $C2/c$ ($A = H_3O^+$; $M = Fe, Cr$; $Solv. = BN, NB$) проявляют одновременно сверхпроводящие и парамагнитные свойства [33, 91-97]. Исключением является единственная соль, в составе которой присутствует другой растворитель – пиридин ($A = H_3O^+$, $M = Fe$, $Solv. = Pyr$): в ней наблюдается переход металл-диэлектрик ($M-I$) при 116К [94]. Все соли ромбической серии (пространственная группа $Pbcn$) с аналогичным составом и стехиометрией ($A = K^+, NH_4^+, H_3O^+$; $M = Fe, Cr, Co, Al$; $Solv. = BN$) являются полупроводниками (Sm) с энергией активации $E_a = 0.15-0.22$ эВ.

Нами были получены новые изоструктурные соли моноклинной серии с использованием нового растворителя – DMF. Они сохраняют металлические свойства до 4.2К, но без перехода в сверхпроводящее состояние.

В табл. IV-3 перечислены все известные на настоящий момент катион-радикальные соли семейства $(BEDT-TTF)_4A[M(C_2O_4)_3] \cdot Solv.$, структуры и свойства которых были охарактеризованы. Рассмотрим в деталях сходства и различия в их структурах с целью найти структурные причины столь большой разницы в свойствах солей данного семейства.

Таблица IV-3. Катион-радикальные соли в семействе $(BEDT-TTF)_4A^+[M(C_2O_4)_3] \cdot Solv.$

Фаза	A^+	M^{III}	$Solv.^*$	Пр. гр.	Свойства	Ссылка
Мон.	(NH ₄ , K)	Cr	C ₃ H ₇ NO	<i>C2/c</i>	$M > 4.2K$	13
	NH ₄	Fe	C ₃ H ₇ NO	<i>C2/c</i>	$M > 4.2K$	14
	K	Cr	C ₃ H ₇ NO	<i>C2/c</i>	$M > 4.2K$	15
	H ₃ O	Fe	C ₅ H ₅ N	<i>C2/c</i>	$T_{M-D} = 116K$	[94]
	H ₃ O	Fe	C ₆ H ₅ CN	<i>C2/c</i>	$T_c = 8.5K$	[91]
	H ₃ O	Fe	C ₆ H ₅ NO ₂	<i>C2/c</i>	$T_c = 5.8K$	[96]
	H ₃ O	Cr	C ₆ H ₅ NO ₂	<i>C2/c</i>	$T_c = 6.2K$	[96]
Ромб.	H ₃ O	Cr	C ₆ H ₅ CN	<i>C2/c</i>	$T_c = 6.0K$	[92]
	H ₃ O	Cr	C ₆ H ₅ CN	<i>Pbcn</i>	П/п	[97]
	K	Fe	C ₆ H ₅ CN	<i>Pbcn</i>	П/п	[33]
	NH ₄	Fe	C ₆ H ₅ CN	<i>Pbcn</i>	П/п	[33]
	NH ₄	Co	C ₆ H ₅ CN	<i>Pbcn</i>	П/п	[97]
	NH ₄	Al	C ₆ H ₅ CN	<i>Pbcn</i>	П/п	[97]



Общей характерной чертой кристаллической структуры катион-радикальных солей $(BEDT-TTF)_4A^+[M(C_2O_4)_3] \cdot Solv.$ является присутствие проводящих слоев из доноров BEDT-TTF, которые чередуются вдоль направления c с комплексными анионными слоями, в состав которых помимо металлоксалатных анионов входят катионы A^+ и нейтральные молекулы растворителя. Однако, внутренняя структура катион-радикального слоя в моноклинной и ромбической фазах различна. В моноклинных кристаллах все BEDT-TTF в слое параллельны и слой имеет β'' -упаковку, благоприятную для переноса заряда и высокой проводимости в слое. Ромбические фазы имеют псевдо-к структуру проводящего слоя: димеры из заряженных катион-радикалов $BEDT-TTF^+$ окружены шестью нейтральными мономерами $BEDT-TTF^0$. Наблюдаемое разделение заряда приводит к понижению транспортных свойств ромбических кристаллов.

Как обсуждалось ранее в Главе I, на упаковку катион-радикалов в проводящем слое значительное или даже определяющее влияние оказывает состав и структура анионного слоя. В данном семействе упаковка контролируется многочисленными водородными контактами C–H...O между атомами углерода этиленовых групп катион-радикалов BEDT-TTF и атомами кислорода оксалатных фрагментов аниона.

В моноклинной и ромбической фазах анионные части на первый взгляд похожи и состоят из равного количества правых Δ и левых Λ энантиомеров $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$, но они распределены в кристаллах по-разному. В моноклинных кристаллах чередуются слои разной хиральности, содержащие только Δ или только Λ анионы, в то время как в ромбических слои состоят из цепочек правых и левых энантиомеров, т.е. обе возможные конфигурации аниона присутствуют в каждом слое. В результате относительное расположение атомов кислорода в анионном слое и, соответственно, контакты катион...анион, определяющие упаковку и свойства проводящего слоя, для двух фаз различаются. Кроме того, в ромбической фазе наблюдаются изменения в окружении катиона A^I : шесть атомов кислорода, в отличие от моноклинной фазы, не образуют октаэдра, и появляется дополнительный атом азота из-за разупорядочения растворителя C_6H_5CN (рис. IV-5). Таким образом, существование в металлоксалатном анионе двух возможных конфигураций и неоднозначные способы их взаимного расположения являются основными причинами кардинального изменения структуры проводящего слоя и свойств солей семейства $(BEDT-TTF)_4A[M(C_2O_4)_3] \cdot Solv$.

Кристаллы изоструктурных солей, принадлежащих к моноклинной серии, также сильно отличаются по свойствам при низкой температуре: одни испытывают переход в сверхпроводящее состояние, в то время как другие остаются металлическими или даже становятся изоляторами. Различия между структурами солей моноклинной фазы более тонкие, чем между моноклинной и ромбической фазами, и не столь очевидны. Однако внимательный анализ деталей структуры позволяет сделать следующие наблюдения.

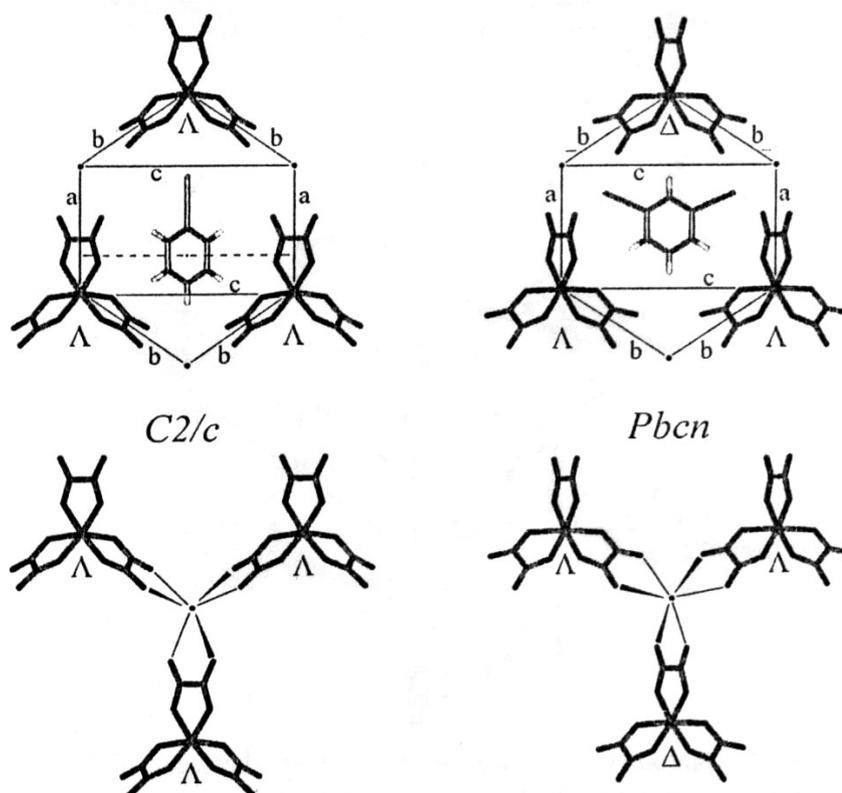


Рис. IV-5. Структура анионного слоя в моноклинной и ромбической фазах с BN

Наиболее заметным структурным различием является присутствие разных молекул растворителя в анионном слое, которые, вероятно, могут по-разному влиять на геометрию ближайших к ним оксалатных групп аниона. Действительно, мы наблюдаем различия в относительном расположении этих оксалатных групп и растворителя в кристаллах с разными свойствами. Плоскость растворителя в моноклинной сверхпроводящей фазе параллельна плоскостям соседних с растворителем оксалатных групп, а в соли с пиридином, так же как и в наших солях с DMF, где нет сверхпроводимости, растворители наклонены почти перпендикулярно к соседним оксалатным группам (угол $\sim 85^\circ$ в солях **13-15**). В то же время, оксалатные группы, о которых идет речь, под влиянием растворителя имеют разный наклон по отношению к плоскости гексагональной полости из катионов M^{III} и A^I : ~ 70 и 50° в сверхпроводящей и несверхпроводящей фазах, соответственно. Такие тонкие различия в геометрии анионного слоя напрямую влияют на величину катион-анионных укороченных контактов.

Результаты этих наблюдений подтверждают тот факт, что тип

нейтральной молекулы растворителя, используемой при синтезе и входящей в анионный слой, играет очень важную роль в физических свойствах получаемых солей. В мультикомпонентных слоистых катион-радикальных соединениях типа “гость-хозяин”, в состав которых входит молекула растворителя в качестве “гостя”, совместимость растворителя и аниона принимает иногда первостепенное значение, и очень близкие по структуре соли с разными молекулами растворителя могут сильно отличаться по свойствам. Этот аспект был детально проанализирован, например, в системе β'' -(BEDT-TTF)₄[Re₆S₆Cl₈] \cdot Solv, изоструктурные соли которого содержат 12 разных молекул растворителя (2H₂O, диоксан, EtOH, CCl₄ и др.) [232]. В этой работе показано, что действительно, размеры, форма и симметрия гостевой молекулы заметно влияют на транспортные свойства и электронную структуру.

Четыре растворителя разного типа, три симметричных (C₆H₅CN, C₆H₅NO₂, C₅H₅N) и один не содержащий элементов симметрии (C₃H₇NO) были использованы при синтезе солей (BEDT-TTF)₄A[M(C₂O₄)₃] \cdot Solv. Обнаружено, что когда в состав соли входят два последних растворителя, наблюдается беспорядок в катион-радикальном слое, который по всей видимости и препятствует сверхпроводимости. В соли с пиридином этот беспорядок сохраняется даже при понижении температуры до 90K [94]. Можно предположить, что несимметричная молекула DMF и этиленовые группы BEDT-TTF в солях **13-15** также сохраняют разупорядоченное положение при низкой температуре. Влияние структурного беспорядка на проводящие свойства низкоразмерных органических проводников широко признано. Вопрос о роли растворителя в данном семействе солей оказался очень интересным и многоплановым. Для более детального его изучения необходимо получить и исследовать новые соли данного семейства с другими нейтральными молекулами, например, тетрагидрофураном, диоксаном, дихлорметаном и др.

**ГЛАВА V. СООТНОШЕНИЯ «СТРУКТУРА – СВОЙСТВА»
В КЛАССЕ ГИБРИДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОВОДНИКОВ
НА ОСНОВЕ BEDT-TTF И ЕГО АНАЛОГОВ
С ФОТОХРОМНЫМИ МОНОНИТРОЗИЛЬНЫМИ
И МАГНИТНЫМИ ОКСАЛАТНЫМИ ОКТАЭДРИЧЕСКИМИ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ В КАЧЕСТВЕ АНИОНОВ**

Изучение структуры катион-радикальных солей с октаэдрическими металлокомплексными анионами показало, что они могут существовать как многокомпонентные системы «катион-радикал – анион – небольшой неорганический катион – нейтральная молекула (растворитель)». При этом последние три компонента входят в анионный слой кристалла, формируя в целом сложный противоион по отношению к катион-радикалу. Состав и структура катион-радикальных солей зависят как от природы донора, так и от характера анионных составляющих.

Роль донорных молекул. При синтезе кристаллов новых катион-радикальных солей с фотохромными мононитрозильными металлокомплексными анионами был использован целый ряд органических π -электронных доноров, отличающихся по составу и геометрии. Структурные исследования, проведенные в данной диссертационной работе, показали, что на основе доноров BEDT-TTF, BEDO-TTF, EDT-TTF, DOET, BDH-TTP, TTT, TSeT с фотохромными октаэдрическими анионами образуются катион-радикальные соли разного состава и стехиометрии, с различной структурой проводящего слоя: β'' , β , κ , δ . Все они перечислены в табл. V-1 с указанием типа упаковки катион-радикалов, зарядовой стехиометрии соли и свойств. Кристаллы шести изученных нами солей проявляют стабильные до низких температур металлические свойства, и для них установлена благоприятная для проводимости структура катион-радикального слоя (β'' или κ), которая обеспечивает сильное взаимодействие и перенос заряда между катион-радикалами, что подтверждается наличием многочисленных межмолекулярных укороченных контактов в проводящем слое.

Таблица V-1. Типы катион-радикальных солей, полученных в семействе гибридных материалов с фотохромными и магнитными октаэдрическими металлокомплексными анионами

Соединение	Стехиометрия	Тип слоя	Свойства	Лит.
(BEDT-TTF) ₄ A[NP] ₂ (1-3)	4 : 3 ⁻	β''	M>1.4K	*
(BEDO-TTF) ₄ [NP] (4)	4 : 2 ⁻	β''	M>1.4K	*
(EDT-TTF) ₃ [NP] (5)	3 : 2 ⁻	β	П/п	*
(DOET) ₄ [NP] _{1.25} (C ₆ H ₅ Cl) _{0.75} (6)	4 : 2.5 ⁻	β	П/п	*
(BDH-TTP) ₄ [NP]·C ₆ H ₅ NO ₂ (7)	4 : 2 ⁻	κ	M>1.4K	*
(BDH-TTP) ₄ [NP] (8)	4 : 2 ⁻	κ	M>1.4K	*
(TTT) ₃ [NP] (9)	3 : 2 ⁻		П/п	*
(TSeT) ₃ [NP] (10)	3 : 2 ⁻		П/п	*
(BEDT-TSF) ₄ [NP]	4 : 2 ⁻	θ	T _{м-д} =40K	[88, 89]
(BEDS-TTF) ₂ [NP]	2 : 2 ⁻	β	П/п	[85, 87]
(TTF) ₇ [NP] ₂	7 : 4 ⁻	κ ₆₁	П/п	[85, 86]
(BET-TTF) ₂ [NP]·CH ₂ Cl ₂	2 : 2 ⁻		П/п	[90]
(BEDT-TTF) ₄ [RuBr ₅ NO]·C ₆ H ₅ CN (11)	4 : 2 ⁻	κ	П/п	*
(BEDT-TTF) ₄ [RuCl ₅ NO] _{1.33} (12)	4 : 2.67 ⁻	δ	П/п	*
(BEDT-TSF) ₂ [RuCl ₅ NO]	2 : 2 ⁻	β	П/п	[89]
(BEDT-TSF) ₂ [RuBr ₅ NO]	2 : 2 ⁻		П/п	[89]
(BEDT-TTF) ₄ A[M(C ₂ O ₄) ₃]·C ₃ H ₇ NO (13-15)	4 : 2 ⁻	β''	M>4.2K	*

* данные диссертационной работы

Если в дополнение к нашим экспериментальным данным включить в рассмотрение все литературные данные по структурам солей с анионами [NP]²⁻ и [RuX₅NO]²⁻ (X = Br, Cl), известные к настоящему времени, то список доноров пополнится еще четырьмя аналогами BEDT-TTF, а именно TTF, BEDT-TSF, BEDS-TTF и BET-TTF (см. схему I-1). Все описанные в литературе соли на их основе структурно отличаются и от изученных нами соединений, и друг от друга, и также перечислены в табл. V-1. Так, получены соли θ-(BEDT-TSF)₄[NP] [88, 89], β-(BEDS-TTF)₂[NP] [85, 87] и β-(BEDT-TSF)₂[RuCl₅NO] [89] слоистой структуры, упаковка катион-радикального слоя в которых

соответствует известным θ - и β -типам. Соль на основе TTF, $(\text{TTF})_7[\text{NP}]_2$ [85, 86], имеет необычную κ_{61} -структуру катион-радикального слоя, построенную из взаимно перпендикулярных гексамеров и мономеров TTF. В кристаллах $(\text{BEDT-TSF})_2[\text{RuBr}_5\text{NO}]$ [89] и $(\text{BET-TTF})_2[\text{NP}]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [90] проводящие катион-радикальные слои не образуются. В первой соли присутствуют изолированные стопки BEDT-TSF, а во второй катион-радикалы BET-TTF формируют зигзагообразные каналы, в которых располагаются анионы нитропруссиды. Большинство из этих солей, в отличие от изученных нами соединений, являются солями с полным переносом заряда и, соответственно, имеют низкую проводимость (см. табл. V-1). Только одна соль, θ - $(\text{BEDT-TSF})_4[\text{NP}]$, сохраняет металлические свойства до температуры 40К, при которой она переходит в диэлектрическое состояние.

Сейчас проводятся синтезы соединений на основе функционализированных доноров, и завершается изучение структуры новой соли на основе EDT-TTF(CO-NH₂). Таким образом, продолжается модифицирование донорной части катион-радикальных солей с фотохромными анионами, но и на данном этапе исследований вопрос о влиянии типа донора на структуру и проводящие свойства новых гибридных материалов можно считать достаточно изученным.

Роль анионных составляющих. Теперь остановимся на характеристике анионной части наших кристаллов. Как было показано в Главе III, особенностью солей, полученных методом электрокристаллизации в реакциях КАТИОН-РАДИКАЛ + ЭЛЕКТРОЛИТ $A_n[\text{АНИОН}]^{n-}$ + РАСТВОРИТЕЛЬ, является то, что помимо катион-радикала и аниона в состав синтезируемых соединений способны войти и другие компоненты реагентов, а именно катионы металла из электролита и/или нейтральные молекулы растворителя могут участвовать в формировании анионного слоя. Наблюдаемая многокомпонентность анионного слоя приводит к еще большему многообразию структур катион-радикальных солей и, как это будет показано далее, открывает широкие возможности для дизайна новых структур с

различными свойствами в слоистых катион-радикальных солях.

В целом же следует отметить, что проблема влияния анионного слоя на свойства катион-радикальных солей изучена значительно меньше, чем роль донорных молекул. Результаты данной диссертационной работы помогают глубже проникнуть в область понимания этого вопроса. Можно выделить следующие аспекты влияния анионного слоя на структуру и свойства изученных солей с учетом многокомпонентности его состава.

Во-первых, на основе одного и того же донора оказалось возможным синтезировать несколько фаз, отличающихся по составу анионного слоя, например, соли κ -(BEDT-TTF)₄[RuBr₅NO]·C₆H₅CN (11) и δ -(BEDT-TTF)₄[RuBr₅NO] (12) или κ -(BDH-TTP)₄[NP]·C₆H₅NO₂ (7) и κ -(BDH-TTP)₄[NP] (8). В первом случае с вхождением растворителя структура и свойства соли меняются радикально, во втором роль растворителя не так важна, о чем говорит идентичность структуры проводящего слоя в кристаллах 7 и 8.

Во-вторых, на примере семейства β'' -(BEDT-TTF)₄A[M(C₂O₄)₃]·Solv. удалось показать, сколь значительны могут быть еще более тонкие модификации в анионном слое, и как изменение типа гостевой молекулы растворителя позволяет деликатно модифицировать природу и силу анион-катионных взаимодействий, контролируемых слабо укороченными ван-дер-ваальсовыми контактами.

В-третьих, представляет особый интерес сопоставление двух изученных семейств солей на основе BEDT-TTF: β'' -(BEDT-TTF)₄A^I[M^{II}(CN)₅NO]₂ и β'' -(BEDT-TTF)₄A^I[M^{III}(C₂O₄)₃]·Solv. Оба семейства имеют β'' -тип упаковки проводящего слоя, однако перекрытие катион-радикалов в стопках отличается (см. рис. III-3 и IV-3). Главное же отличие двух семейств состоит в том, что основной структурообразующий блок проводящего слоя (BEDT-TTF)₄ имеет в них разный заряд: +3 и +2, в соответствии с зарядом комплексных анионов $\{A^+[M^{II}(CN)_5NO]^{2-}_2\}^{3-}$ и $\{A^+[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}\}^{2-}$. Следовательно, эти соединения существенно различаются по степени электронного заполнения энергетических зон. При этом напомним, что все монокристаллы на основе

BEDT-TTF с нитропруссидом являются стабильными металлами, а в семействе с металлоксалатными анионами найдены сверхпроводники [91, 94, 96].

Проведенный сравнительный кристаллохимический анализ полученных соединений позволил наметить **новые перспективные пути химического модифицирования катион-радикальных солей с фотохромными и магнитными октаэдрическими анионами.**

Система (BEDT-TTF)₄A[M(CN)₅NO]₂. Как отмечалось ранее в Главе III, существенное увеличение ионного радиуса катионов A⁺, входящих в состав солей данного семейства, в ряду Na⁺ → Cs⁺ от 0.98Å до 1.65Å не приводит к образованию новых фаз и не оказывает заметного влияния на свойства. Эта особенность позволяет предположить, что катионы A⁺ и анионы [NP]²⁻ располагаются в анионном слое достаточно свободно. Следовательно, небольшие структурные изменения компонентов комплексного аниона, не меняющие существенно их размеры и объем, также не должны значительно повлиять на упаковку анионной и катион-радикальной подрешеток в кристаллах (BEDT-TTF)₄A[M(CN)₅NO]₂.

При условии сохранения структуры, изменение зарядового состояния катиона A и аниона будет приводить к изменению заряда блока (BEDT-TTF)₄ в проводящем слое. Таким образом, можно управлять степенью заполнения энергетических зон и свойствами кристалла. Усматриваются следующие конкретные способы химического модифицирования анионной части.

Во-первых, возможно использование при синтезе не однозарядных A⁺, а близких по ионному радиусу двухзарядных катионов A²⁺ (Ba²⁺, Sr²⁺ и др.), нитропруссидные соли которых известны [217-222]. Весьма вероятно, что при такой замене структура катион-радикальных солей сохранится, тогда заполнение электронной зоны изменится от 5/8 (для [(BEDT-TTF)₄]³⁺) к 3/4 (для [(BEDT-TTF)₄]²⁺), типичному для органических металлов и сверхпроводников.

Во-вторых, возможно варьирование лигандов в координационной сфере атома Fe. Так, замена одной из CN⁻ групп на нейтральные NH₃ или H₂O дает

однозарядный анион $[M^{II}(CN)_4NH_3NO]^-$, использование которого в сочетании с катионом A^+ приведет к заряду блока $[(BEDT-TTF)_4]^+$ с соответствующим заполнением зоны 7/8.

И в-третьих, изменить заполнение зоны и электронную структуру солей можно путем использования моонитрозильных анионных комплексов бóльшего заряда. Известны анионы $[M^I(CN)_5NO]^{3-}$ на основе одновалентных переходных металлов $M = Cr^I, Mn^I, Mo^I$ [233-236]. Использование этих анионов в сочетании с катионами A^+ и A^{2+} может привести к двум вариантам зарядовой стехиометрии новой соли, $4 : 5^-$ или $4 : 4^-$. Оба варианта не очень интересны, т.к. соли подобного состава заведомо будут иметь низкие проводящие свойства и неметаллический характер проводимости (см. раздел I-2 о свойствах солей с полным переносом заряда). Однако, если использовать комбинации трех-, двух- и однозарядных анионов, можно получить различные по зарядовой стехиометрии соли: $4 : 4^-$, $4 : 3^-$, $4 : 2^-$ и $4 : 1^-$. Среди них самыми перспективными с точки зрения получения металлических или сверхпроводящих свойств бесспорно будут соединения со стехиометрией $4 : 2^-$, $(BEDT-TTF)_4\{A^{2+}[M^I(CN)_5NO]^{3-}[M^{II}(CN)_4NH_3NO]^{1-}\}^{2-}$ или $(BEDT-TTF)_4\{A^+[M^{II}(CN)_5NO]^{2-}[M^{II}(CN)_4NH_3NO]^{1-}\}^{2-}$.

В случае катион-радикальных солей на основе других доноров, в частности, BEDO-TTF и BDH-TTP, существует меньше возможностей химической модификации, однако, замена аниона $[NP]^{2-}$ на трех- и однозарядные моонитрозильные анионы может также привести к интересным результатам.

Представляется актуальным вопрос о характере NO-группы в анионе. В настоящее время для синтезов органических проводников используются моонитрозильные анионы с $(NO)^+$ -группой. Об этом свидетельствует почти линейный угол M-N-O связей (рис. V-1) и характерные частоты валентных колебаний, наблюдаемые в инфракрасных спектрах в области $1850-1875\text{ см}^{-1}$ для кристаллов **10** и **12**. Из литературы известно, что группа (NO) в нитрозил-комплексах металлов может быть положительным $(NO)^+$, отрицательным

C_3H_6 . Известно, что донор ВРДТ-ТТФ может формировать соли, изоструктурные соответствующим солям на основе ВЕДТ-ТТФ, например, β -(ВРДТ-ТТФ) $_2I_3$ [242] и ϵ -(ВРДТ-ТТФ) $_2I_7$ [243]. Замещение ВЕДТ-ТТФ на ВРДТ-ТТФ в солях с металлоксалатными анионами, возможно, приведет к тому, что пропиленовые группы доноров будут слегка проникать в гексагональные полости двух соседних анионных слоев, замещая позиции молекул растворителя, что непременно скажется на свойствах кристаллов.

В настоящее время согласно рекомендациям, выработанным на основе анализа изученных в диссертационной работе структур, проводятся новые синтезы гибридных материалов с фотохромными анионами. Например, уже получены первые кристаллы на основе ВЕДО-ТТФ с анионом $[Cr(CN)_5NO]^{3-}$. Дополнительный интерес к металлокомплексным анионам $[M^I(CN)_5NO]^{3-}$ ($M^I = Cr, Mn$) связан с тем, что они обладают одновременно и фотохромными, и магнитными свойствами. В дальнейшем интересно было бы использовать в качестве анионов в органических проводниках биметаллические цианидные комплексы, прародителем которых является берлинская лазурь $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ [57]. При введении иона M' дополнительно к $[M(CN)_6]^{n-}$ могут формироваться двумерные анионные каркасные структуры, аналогичные металлоксалатным. Они также обладают магнитными свойствами, и если анион будет содержать в своем составе NO-группу, можно также получить сочетание магнитных и фотохромных свойств в новом анионе при двумерной структуре, которая хорошо подходит для формирования слоистых органических катион-радикальных солей.

Подводя итог исследованиям, проведенным в диссертационной работе, хочется еще раз отметить, что изучение структуры новых гибридных материалов не только позволяет интерпретировать их физические свойства, но и является необходимым этапом при целенаправленном синтезе новых веществ с уникальными свойствами – перспективных объектов для физики твердого тела.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В системе органических проводников с фотохромными и магнитными анионами идентифицировано 29 новых соединений, которые принадлежат к 20-ти разным фазам. Систематизированы условия синтеза каждой фазы. Определена полная структура 15-ти кристаллов: β'' -(BEDT-TTF)₄A[NP]₂ (A = K, Rb) (**1-3**), β'' -(BEDO-TTF)₄[NP] (**4**), β -(EDT-TTF)₃[NP] (**5**), β -(DOET)₄[NP]_{1.25}·(C₆H₅Cl)_{0.75} (**6**), κ -(BDH-TTP)₄[NP]·C₆H₅NO₂ (**7**), κ -(BDH-TTP)₄[NP] (**8**), (TTT)₃[NP] (**9**), (TSeT)₃[NP] (**10**), κ -(BEDT-TTF)₄[RuBr₅NO]·C₆H₅CN (**11**) и δ -(BEDT-TTF)₄[RuCl₅NO]_{1.33} (**12**), β'' -(BEDT-TTF)₄K_{0.25}(NH₄)_{0.75}[Cr(C₂O₄)₃]·C₃H₇NO (**13**), β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Fe(C₂O₄)₃]·C₃H₇NO (**14**) и β'' -(BEDT-TTF)₄K[Cr(C₂O₄)₃]·C₃H₇NO (**15**). Проведен структурный анализ, выявлены общие закономерности и особенности их строения. Показано, что для соединений данной системы характерна многокомпонентность состава, позволяющая существенно расширить возможности химического модифицирования новых полифункциональных молекулярных материалов с целью изменения их свойств.
2. Дана структурная интерпретация проводящих свойств изученных кристаллов. Стабильные металлы **1-4, 7, 8, 13-15** имеют благоприятную для междонорных взаимодействий и высокой проводимости β'' - или κ -упаковку катион-радикального слоя. Полупроводниковые свойства остальных кристаллов объясняются локализацией заряда в проводящих стопках. Оригинальные структурные данные послужили базой для расчетов электронных зонных структур, которые важны для более глубокого понимания физических свойств.
3. Установлена природа двух фазовых переходов в кристаллах **10**. Показано, что переходы при 285 и 160K связаны в основном с перераспределением заряда между катион-радикалами TSeT в стопке.

4. Впервые среди гибридных материалов рентгеноструктурными методами обнаружено взаимное влияние катионной и анионной подрешеток, обладающих разными физическими свойствами. Показано, что взаимодействие между проводящей органической системой и фотохромным анионом в кристаллах **1-3** выражается, с одной стороны, в изменении молекулярной структуры аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ по сравнению с основным его состоянием в кристаллах $\text{Na}_2[\text{NP}]2\text{H}_2\text{O}$, а с другой стороны, приводит к тому, что два кристаллографически независимых катион-радикала BEDT-TTF, имеющие разное число укороченных контактов с анионом, отличаются по своей геометрии.
5. На примере семейства солей с магнитными металлоксалатными анионами показано, что тип нейтральной гостевой молекулы растворителя, используемой при синтезе и входящей в анионный слой, существенно влияет на физические свойства кристаллов.
6. На основе полученных структурных данных сформулированы некоторые рекомендации к последующим синтезам катион-радикальных солей с фотохромными и магнитными анионами, а также с анионами, сочетающими в себе оба этих свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. I.F. Shchegolev, *Phys. Status Solidi (a)* **12** (1) (1972) 9.
2. И.Ф. Щеголев, *Наука и жизнь* **5** (1985) 104.
3. С.П. Золотухин, В.Ф. Каминский, А.И. Котов, Р.Б. Любовский, М.Л. Хидекель, Р.П. Шибаева, И.Ф. Щеголев, Э.Б. Ягубский, *Письма в ЖЭТФ* **25** (10) (1977) 480.
4. D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **41** (1980) L95.
5. K. Andres, F. Wudl, D.B. McWhan, G.A. Thomas, D. Nalewajek, A.L. Stevens, *Phys. Rev. Lett.* **45** (17) (1980) 1449.
6. T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito "Organic superconductors", Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998) 522p.
7. J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo "Organic superconductors (including fullerenes). Synthesis, structure, properties, and theory", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1992) 400p.
8. M. Mizuno, A.F. Garito, M.P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1978) 18.
9. H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 301.
10. P. Guionneau, D. Chasseau, J.A.K. Howard, P. Day, *Acta Cryst.* **C56** (2000) 453.
11. P. Guionneau, C.J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M.R. Truter, M. Kurmoo, P. Day, *Synth. Met.* **86** (1997) 1973.
12. J.-M. Fabre, *J. Phys. IV France* **10** (2000) Pr3-19.
13. R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *Synth. Met.* **42** (1991) 2093.
14. T. Courcet, I. Malfant, K. Pokhodnia, P. Cassoux, *New J. Chem.* (1998) 585.
15. T. Suzuki, H. Yamochi, G. Srdanov, K. Hincelman, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3108.
16. T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71** (1998) 2509.
17. T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (1999) 179.
18. T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (1999) 2011.
19. В.Ф. Каминский, Т.Г. Прохорова, Р.П. Шибаева, Э.Б. Ягубский, *Письма в ЖЭТФ* **39**(1) (1984) 15.
20. R.P. Shibaeva, V.F. Kaminskii, E.B. Yagubskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119** (1985) 361.
21. Р.П. Шибаева, Р.М. Лобковская, М.А. Симонов, Э.Б. Ягубский, А.А. Игнатъев, *Кристаллография* **31** (6) (1986) 1105.
22. H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro, *Chem. Lett.* (1986) 89.
23. Р.П. Шибаева, Л.П. Розенберг, Э.Б. Ягубский, А.А.Игнатъев, А.И. Котов, *Доклады АН СССР* **292** (6) (1987) 1405.
24. E. Laukhina, J. Vidal-Gancedo, S. Khasanov, V. Tkacheva, L. Zorina, R. Shibaeva, J. Singleton, R. Wojciechowski, J. Ulanski, V. Laukhin, J. Veciana, C. Rovira, *Adv. Mater.* **12** (16) (2000) 1205.
25. Р.П. Шибаева, Л.П. Розенберг, А.Ф. Шестаков, Т.А. Ханнанова, *Журн. структурн. химии* **32** (1) (1991) 98.
26. T. Mori, F. Sakai, G. Saito, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* (1986) 1589.
27. Л.И. Буравов, М.В. Карцовник, П.А. Кононович, В.Н. Лаухин, С.И. Песоцкий, И.Ф. Щеголев, *ЖЭТФ* **91** (6) (1986) 2198.
28. M. Tokumoto, H. Vando, H. Anzai, G. Saito, N. Kinoshima, K. Kajimura, T. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (3) (1985) 869.
29. В.Б. Гиноман, А.В. Гуденко, Л.Н. Жерихина, *Письма в ЖЭТФ* **41** (1) (1985) 41.
30. Р.П. Шибаева, в сборнике «Структурная кристаллография: К столетию со дня рождения академика Н.В. Белова» – М.: Наука, 1992, стр. 41.
31. E. Canadell, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2770.
32. J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J.

- Pyrka, D.M. Watkins, J.M. Kommers, S.J. Boryschuk, A.V. Strieby Crouch, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3262.
33. M. Kurmoo, A.W. Graham, P. Day, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, J.L. Caulfield, J. Singleton, F.L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse, P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 12209.
34. L. Brossard, R. Clerac, C. Coulon, M. Tokumoto, T. Ziman, D. K. Petrov, V. N. Laukhin, M. J. Naughton, A. Audouard, F. Goze, A. Kobayashi, H. Kobayashi, P. Cassoux, *Eur. Phys. J.* **B1** (1998) 439.
35. H. Kobayashi, A. Kobayashi, P. Cassoux, *Chem. Soc. Rev.* **29** (2000) 325.
36. E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature* **408** (2000) 447.
37. P. G. Lacroix, R. Clément, K. Nakatani, J. Zyss, I. Ledoux, *Science* **263** (1994) 658.
38. S. Bénard, P. Yu, T. Coradin, E. Rivière, K. Nakatani, R. Clément, *Adv. Mater.* **9** (1997) 981.
39. K. Sutter, J. Hulliger, P. Günter, *Solid State Commun.* **74** (8) (1990) 867.
40. P. G. Lacroix, K. Nakatani, *Adv. Mater.* **9** (1997) 1105.
41. S. Bénard, E. Rivière, P. Yu, K. Nakatani, J.F. Delouis, *Chem. Mater.* **13** (2001) 159.
42. H. Yu, D. Zhu, *Physica C* **282-287** (1997) 1893.
43. P.П. Шибаева, В.Е. Коротков, Л.П. Розенберг, *Кристаллография* **36** (1991) 1447.
44. P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I.R. Marsden, R.H. Friend, F.L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J. Gaultier, G. Bravic, L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10722.
45. E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, S. Triki, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4671.
46. J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, in *Polyoxometallate Chemistry* (ed. M.T. Pope and A. Müller), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2001, p. 231.
47. F. Palacio, J.S. Miller, *Nature* **408** (2000) 421-422.
48. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Прошин, М.Г. Хусаинов, *УФН* **172** (2) (2002) 113.
49. Sato, E. Ojima, H. Kobayashi, Y. Hosokoshi, K. Inoue, A. Kobayashi, P. Cassoux, *Adv. Mater.* **11** (1999) 1192.
50. E. Ojima, H. Fujiwara, K. Kato, H. Kobayashi, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. Tokumoto, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (23) 5581.
51. H. Fujiwara, E. Fujiwara, Y. Nakazawa, B.Zh. Narymbetov, K. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, M. Tokumoto, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 306.
52. T. Otsuka, A. Kobayashi, Y. Miyamoto, J. Kiuchi, N. Wada, E. Ojima, H. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* (2000) 732.
53. S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka, H. Kobayashi, *Nature* **410** (2001) 908.
54. M. Houzet, A. Buzdin, L. Bulaevskii, M. Maley, *Phys. Rev. Lett.* **88** (22) (2002) 227001-1.
55. Z.-Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.* **100** (47) (1996) 18289.
56. Z.-Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1092.
57. В.И. Овчаренко, Р.З. Сагдеев, *Успехи химии* **68** (1999) 381.
58. U. Hauser, V. Oestreich, H.D. Rohrweck, *Z. Phys.* **A280** (1977) 125.
59. H. Zöllner, W. Krasser, T. Woike, S. Haussühl, *Chem. Phys. Lett.* **161** (1989) 497.
60. T. Woike, H. Zöllner, W. Krasser, S. Haussühl, *Solid State Comm.* **73** (1990) 149.
61. T. Woike, S. Haussühl, *Solid State Comm.* **86** (1993) 333.
62. J.A. Guida, O.E. Piro, P.J. Aumonino, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 4113.
63. D.V. Fomitchev, I. Novozhilova, P. Coppens, *Tetrahedron* **56** (2000) 6813.
64. M.D. Carducci, M.R. Pressprich, P. Coppens, *J. Amer. Chem. Soc.* **119** (1997) 2669.
65. I. Morioka, A. Ishikawa, H. Tomizawa, E. Miki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 781.
66. M. Kawano, A. Ishikawa, Y. Morioka, H. Tomizawa, E. Miki, Y. Ohashi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 2425.
67. J. Schefer, T. Woike, S. Haussühl, M.T. Fernandez Diaz, *Zeitschrift für Crystallographie* **212** (1997) 29.
68. T. Woike, W. Kirchner, H. Kim, S. Haussühl, V. Rusanov, V. Angelov *Hyperfine Interact.* **77**

- (1993) 265.
69. H.-U. Güdel, *Chem. Phys. Letter* **175** (1990) 262.
 70. F. Bottomley, P.S. White, *Acta Cryst.* **B35** (1979) 2193-2195.
 71. A. Navaza, G. Chevrier, P.M. Alzari, P.J. Aymonino, *Acta Cryst.* **C45** (1989) 839.
 72. М.Ю. Антипин, В.Г. Цирельсон, М.П. Флюгге, Ю.Т. Стручков, Р.П. Озеров, *Коопд. химия* **13** (1) (1987) 121.
 73. M.R. Pressprich, M.A. White, Y. Vekhter, P. Coppens, *J. Amer. Chem. Soc.* **116** (1994) 5233.
 74. D.V. Fomitchev, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 7021.
 75. M. Laing, M.J. Nolte, E. Singelton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1975) 660.
 76. M. Kubota, S. Ohba, *Acta Cryst.* **B48** (1992) 627.
 77. A. Cusanelli, D. Sutton, *Organometallics* **15** (1996) 1457.
 78. J.A. Guida, P.J. Aumonino, O.E. Piro, E.E. Castellano, *Spectrochim. Acta* **A49** (1993) 535.
 79. J. Schefer, T. Woike, M. Imlau, B. Delley, *Eur. Phys. J.* **B3** (1998) 349.
 80. M. Rüdinger, J. Schefer, G. Chevrier, N. Furer, H.U. Güdel, S. Haussühl, G. Heder, P. Schweiss, T. Vogt, T. Woike, H. Zöllner, *Z. Phys. B – Condensed matter* **83** (1991) 125.
 81. T. Woike, W. Kirchner, G. Schetter, T. Barthel, K. Hyungsang, S. Haussühl, *Optics Commun.* **106** (1994) 6.
 82. T. Woike, M. Imlau, S. Haussühl, R.A. Rupp, R. Schieder, *Phys. Rev.* **B58**(13) (1998) 8411.
 83. M. Rüdinger, J. Schefer, T. Vogt, T. Woike, S. Haussühl, H. Zöllner, *Physica* **B180-181** (1992) 293.
 84. M. Imlau, T. Woike, R. Schieder, R.A. Rupp, *Phys. Rev. Lett.* **82**(14) (1999) 2860.
 85. M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Fabre, *Synth. Metals* **103** (1999) 2279.
 86. M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 5394.
 87. M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Fabre, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, *J. Solid State Chem.* **168** (2) (2002) 616.
 88. P. Cassoux, C. Faulmann, B. Garreau de Bonneval, I. Malfant, S. Aonuma, M.E. Sanchez, *Synth. Met.* **120** (2001) 1085.
 89. M.E. Sanchez, M.-L. Doublet, C. Faulmann, I. Malfant, P. Cassoux, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2797.
 90. M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, E. Ribera, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Canadell, V. Laukhin, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 3526.
 91. A.W. Graham, M. Kurmoo, P. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2061.
 92. L. Martin, S.S. Turner, P. Day, F.E. Mabbs, E.J.L. McInnes, *Chem. Commun.* (1997) 1367.
 93. P. Day, M. Kurmoo, *Synth. Met.* **85** (1997) 1445.
 94. S.S. Turner, P. Day, K.M.A. Malik, M.B. Hursthouse, S.J. Teat, E.J. MacLean, L. Martin, S.A. French, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 3543.
 95. L. Martin, S.S. Turner, P. Day, *Synth. Met.* **102** (1999) 1638.
 96. S. Rashid, S.S. Turner, P. Day, M.E. Light, M.B. Hursthouse, P. Guionneau, *Synth. Met.* **120** (2001) 985.
 97. L. Martin, S.S. Turner, P. Day, P. Guionneau, J.A.K. Howard, D.E. Hibbs, M.E. Light, M.B. Hursthouse, M. Uruichi, K. Yakushi, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 1363.
 98. S. Rashid, S.S. Turner, P. Day, M.E. Light, M.B. Hursthouse, S. Firth, R.J.N. Clark, *Chem. Commun.*, **2001**, 1462.
 99. C.N.R. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj, R. Vaidhyanathan, *Acta Cryst.* **B57** (2001) 1.
 100. Н. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 6974.
 101. Л.О. Атовмян, Г.В. Шилов, Р.Н. Любовская, Е.И. Жилыева, Н.С. Ованесян, Ю.Г. Морозов, С.И. Пирумова, И.Г. Гусаковская, *Письма в ЖЭТФ* **58** (10) (1993) 818.
 102. S. Decurtins, H.W. Schmalle, H.R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gülich, A. Hauser,

- Inorg. Chim. Acta* **216** (1994) 65.
103. S.G. Carling, C. Mathonière, P. Day, K.M.A. Malik, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 1839.
 104. R. Pellaux, H.W. Schmalle, R. Huber, P. Fischer, T. Hauss, B. Ouladdiaf, S. Decurtins, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 2301.
 105. N.S. Ovanesyan, G.V. Shilov, N.A. Sanina, A.A. Pyalling, L.O. Atovmyan, L. Bottyán, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **335** (1991) 91.
 106. M. Clemente-Leon, E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, *Chem. Commun.* (1997) 1727.
 107. E. Coronado, J.-R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, J. Ensling, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.* **6** (3) (2000) 552.
 108. E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Martinez-Agudo, E. Martinez-Ferrero, J.C. Waerenborgh, M. Almeida, *J. Solid State Chem.* **159** (2001) 391.
 109. S. Bénard, P. Yu, J.P. Audière, E. Rivière, R. Clément, J. Guilhem, L. Tchertanov, K. Nakatani, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 9444.
 110. S. Decurtins, H.W. Schmalle, P. Schneuwly, H.R. Oswald, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 1888.
 111. S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling and P. Gütllich, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 9521.
 112. H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, H. Okawa, S. Iijima, *Chem. Lett.* (1992) 1975.
 113. C. Mathoniere, J. Nuttall, S.G. Carling, P. Day, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 1201.
 114. M. Hernandez-Molina, F. Lloret, C. Ruiz-Perez, M. Julve, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 4131.
 115. E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Martinez-Agudo, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 113.
 116. E. Coronado, M. Clemente-Leon, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, E. Martinez-Ferrero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3955.
 117. Л.О. Атовмян, Г.В. Шилов, Р.Н. Любовская, Е.И. Жилиева, Н.С. Ованесян, О.В. Богданова, С.И. Пирумова, *Координационная химия* **23** (9) (1997) 683.
 118. Г.В. Шилов, Л.О. Атовмян, Н.С. Ованесян, А.А. Пяллинг, Л. Боттыян, *Координационная химия* **24** (4) (1998) 305.
 119. S. Gärtner, I. Heinen, D. Schweitzer, B. Nuber, H.J. Keller, *Synth. Met.* **31** (1989) 199.
 120. P. Wang, S. Bandow, Y. Maruyama, X. Wang, D. Zhu, *Synth. Met.* **44** (1997) 147.
 121. P. Day, J.A.K. Howard, S.S. Turner, P. Guionneau, M. Uruichi, K. Yakushi, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 2731.
 122. S. Rashid, S.S. Turner, P. Day, M.E. Light, M.B. Hursthouse, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 2426.
 123. S. Triki, F. Bérézovsky, J.S. Pala, C.J. Gómez-García, E. Coronado, K. Costuas, J.-F. Halet, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5127.
 124. E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, C. Ruiz-Pérez, S. Triki, *Adv. Mater.* **8** (1996) 737.
 125. В.И. Андрианов, AREN-88. Система программ для решения и уточнения кристаллических структур. Институт кристаллографии АН СССР, Москва, 1988.
 126. G. M. Sheldrick, SHELXS-97 - A program for automatic solution of crystal structures, University of Göttingen, Germany, 1997, Release 97-2.
 127. G. M. Sheldrick, SHELXL-97 - A program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Germany, 1997, Release 97-2.
 128. L. Kushch, L. Buravov, V. Tkacheva, E. Yagubskii, L. Zorina, S. Khasanov, R. Shibaeva *Synth. Met.* **102** (1999) 1646.
 129. M. Gener, E. Canadell, S.S. Khasanov, L.V. Zorina, R.P. Shibaeva, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii, *Solid State Comm.* **111** (1999) 329.
 130. С.С. Хасанов, Л.В. Зорина, Р.П. Шибаева *Координационная химия* **27**(4) (2201) 283.
 131. J.M. Williams, H.H. Wang, T.J. Emge, U. Geiser, M.A. Beno, P.C.W. Leung, K.D. Carlson, R.J. Thorn, A.J. Schultz, *Progr. Inorg. Chem.* **35** (1987) 51.

132. L.V. Zorina, S.S. Khasanov, R.P. Shibaeva, M. Gener, R. Rousseau, E. Canadell, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii, O.O. Drozdova, K. Yakushi, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 2017.
133. S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Sakaguchi, M. Kusunoki, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (36) (1996) 8604.
134. H. Yamochi, K. Tsutsumi, T. Kawasaki, G. Saito, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **488** (1998) 641.
135. E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya, S.A. Torunova, S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, R.B. Lyubovskii, *Synth. Met.* **80** (1996) 91.
136. D. Schweitzer, S. Kahlich, I. Heinen, S.E. Lan, B. Nuber, H.J. Keller, K. Winzer, H.W. Helberg, *Synth. Met.* **56** (1993) 2827.
137. R.P. Shibaeva, S.S. Khasanov, B.Zh. Narymbetov, L.V. Zorina, L.P. Rozenberg, A.V. Bazhenov, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii, C. Rovira, E. Canadell, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 1151.
138. M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Serhani, J.-M. Fabre, L. Ducasse, J. Amiell, R. Canet, P. Delhaes, *J. Mater. Chem.* **3** (11) (1993) 1101.
139. M.A. Beno, H.H. Wang, K.D. Carlson, A.M. Kini, G.M. Frankenbach, J.R. Ferraro, N. Larson, C.D. McCabe, J. Thompson, C. Purnama, M. Vashon, J.M. Williams, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **181** (1990) 145.
140. T. Mori, F. Sakai, G. Saito, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* (1986) 1037.
141. S.S.P. Parkin, E.M. Engler, R.R. Schumaker, R. Lagier, V.Y. Lee, J. Voiron, K. Carneiro, J.C. Scott, R.L. Greene, *J. de Physique* **44** (1983) C3-791.
142. L.I. Buravov, A.G. Khomenko, N.D. Kushch, V.N. Laukhin, A.I. Schegolev, E.B. Yagubskii, L.P. Rozenberg, R.P. Shibaeva, *J. Phys. I. France* **2** (1992) 529.
143. P.П. Шибаева, В.Е. Заводник, *Кристаллография* **38** (2) (1993) 114.
144. H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.* (1986) 789.
145. R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.* (1987) 507.
146. F. Wudl, H. Yamochi, T. Suzuki, H. Isotalo, C. Fite, H. Kasmai, K. Liou, G. Srdanov, P. Coppens, K. Maly, A. Frost-Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2461.
147. E.I. Zhilyaeva, O.A. Bogdanova, R.N. Lyubovskaya, R.B. Lyubovskii, K.A. Lyssenko, M.Yu. Antipin, *Synth. Met.* **99** (1999) 169.
148. S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Matsumoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **284** (1996) 357.
149. S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, J. K. Jeszka, A. Tracz, A. Spoczynska, J. Ulanski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296** (1997) 365.
150. O. Drozdova, H. Yamochi, K. Yakushi, M. Uruichi, S. Horiuchi, G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (18) (2000) 4436.
151. M.A. Beno, H.H. Wang, A.M. Kini, K.D. Carlson, U. Geiser, W.K. Kwok, J.E. Thompson, J.M. Williams, J. Ren, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1599.
152. R.P. Shibaeva, S.S. Khasanov, B.Zh. Narymbetov, L.V. Zorina, A.V. Bazhenov, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii, E. Canadell, *Synth. Met.* **102** (1999) 1650.
153. B.H. Ward, G.E. Granroth, J.B. Walden, K.A. Abboud, M.W. Meisel, P.G. Rasmussen, D.R. Talham, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 1373.
154. L.V. Zorina, M. Gener, S.S. Khasanov, R.P. Shibaeva, E. Canadell, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii, *Synth. Met.* **128** (2002) 325.
155. B. Garreau, D. de Montauzon, P. Cassoux, J.-P. Legros, J.-M. Fabre, K. Saoud, S. Chakroune, *New J. Chem.* **19** (1995) 161.
156. A. Hountas, A. Terzis, G.C. Papavassiliou, B. Hilti, J. Pfeiffer, *Acta Cryst.* **C46** (1990) 220.
157. A. Miyazaki, K. Yamaguchi, T. Enoki, G. Saito, *Synth. Met.* **102** (1999) 1676.
158. I.R. Marsden, M.L. Allan, R.H. Friend, M. Kurmoo, D. Kanazawa, P. Day, G. Bravic, D. Chasseau, L. Ducasse, W. Hayes, *Phys. Rev.* **B50** (4) (1994) 2118.
159. S. Hebrard, G. Bravic, J. Gaultier, D. Chasseau, M. Kurmoo, D. Kanazawa, P. Day, *Acta*

- Cryst. C50* (1994) 1892.
160. J.D. Martin, E. Canadell, J.C. Fitzmaurice, A.M.Z. Slavin, D.J. Williams, J.D. Woolins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 1995.
 161. Р.М. Лобковская, Р.П. Шибаева, Е.Е. Лаухина, А.В. Зварькина, *Кристаллография* **31** (5) (1990) 3.
 162. J. Yamada, S. Tanaka, J. Segawa, M. Hamasaki, K. Hagiya, H. Anzai, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *J. Org. Chem.* **63** (1998) 3952.
 163. J. Yamada, Y. Nishimoto, S. Tanaka, R. Nakanishi, K. Hagiya, H. Anzai, *Tetrahedron Letters* **36** (52) (1995) 9509.
 164. C. Faulmann, P. Cassoux, A.I. Kotov, E.B. Yagubskii, *Acta Cryst. C51* (1995) 149.
 165. A.I. Kotov, L.I. Buravov, S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, E.B. Yagubskii, I. Malfant, T. Courcet, P. Cassoux, J. Akimoto, K. Honda, M. Mizuno, *Synth. Met.* **102** (1999) 1630.
 166. В.В. Гриценко, О.А. Дьяченко, А.И. Котов, Л.И. Буравов, М. Мизуно, *Координационная химия* **27** (6) (2001) 432.
 167. J. Yamada, S. Tanaka, H. Anzai, T. Sato, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *J. Mater. Chem.* **7** (8) (1997) 1311.
 168. A.I. Kotov, L.I. Buravov, V.V. Gritsenko, A.A. Bardin, S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, E.B. Yagubskii, K.V. Van, M. Mizuno, *Synth. Met.* **120** (2001) 861.
 169. Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami, S. Koyanagi, T. Yamabe, M. Shiro, *Chem. Lett.* (1992) 2321.
 170. T. Mori, T. Kawamoto, Y. Misaki, K. Kawakami, H. Fujiwara, T. Yamabe, H. Mori, S. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **284** (1996) 271.
 171. Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, T. Mori, H. Inokuchi, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.* (1993) 1341.
 172. Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami, T. Yamabe, T. Mori, H. Inokuchi, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.* (1993) 2073.
 173. T. Mori, H. Inokuchi, Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.* (1993) 2085.
 174. Y. Misaki, T. Ohta, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *J. Mater. Chem.* **5**(10) (1995) 1571.
 175. Y. Misaki, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (11) (1995) 1222.
 176. Y. Misaki, N. Higuchi, T. Ohta, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **284** (1996) 27.
 177. H. Fujiwara, T. Miura, Y. Misaki, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **284** (1996) 329.
 178. H. Fujiwara, Y. Misaki, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Synth. Met.* **86** (1997) 1813.
 179. Y. Misaki, M. Taniguchi, T. Miura, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Kawamoto, T. Mori, *Adv. Mater.* **9** (8) (1997) 633.
 180. Y. Misaki, K. Kawakami, H. Fujiwara, T. Miura, M. Taniguchi, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296** (1997) 77.
 181. Y. Misaki, T. Miura, M. Taniguchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Adv. Mater.* **9** (9) (1997) 714.
 182. J. Ouyang, K. Yakushi, Y. Misaki, K. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (9) (1998) 3191.
 183. Y. Misaki, T. Kochi, T. Yamabe, T. Mori, *Adv. Mater.* **10** (8) (1998) 588.
 184. Y. Misaki, M. Taniguchi, K. Tanaka, K. Takimiya, A. Morikami, T. Otsubo, T. Mori, *Chem. Lett.* (1999) 859.
 185. A. Deluzet, P. Batail, Y. Misaki, P. Auban-Senzier, E. Canadell, *Adv. Mater.* **12** (6) (2000) 436.
 186. J. Yamada, M. Watanabe, T. Toita, H. Akutsu, S. Nakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *Chem. Commun.* **10** (2002) 1118.
 187. J. Yamada, M. Watanabe, H. Akutsu, S. Nakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi,

- J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 4174.
188. H. Nishikawa, T. Isaka, T. Kodama, I. Ikemoto, K. Kikuchi, J. Yamada, Y. Misaki, *Synth. Met.* **120** (2001) 903.
 189. T. Mori, H. Inokuchi, Y. Misaki, H. Nishikawa, T. Yamabe, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.* (1993) 733.
 190. T. Mori, M. Ashizawa, M. Aragaki, K. Murata, Y. Misaki, K. Tanaka, *Chem. Lett.* (1998) 253.
 191. Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 3650.
 192. F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, O. Hernandez, A. Miyazaki, T. Enoki, T. Toita, J. Yamada, H. Nishikawa, A. Lapinski, R. Swietlik, *Inorg. Chem.* **41** (14) (2002) 3761.
 193. F. Setifi, S. Golhen, L. Ouahab, A. Miyazaki, K. Okabe, T. Enoki, T. Toita, J. Yamada, *Inorg. Chem.* **41** (14) (2002) 3786.
 194. J. Yamada, M. Watanabe, H. Anzai, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (6) (1999) 810.
 195. J. Yamada, M. Watanabe, H. Anzai, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, *Synth. Met.* **102** (1-3) (1999) 1727.
 196. T. Mori, Y. Misaki, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1997) 1809.
 197. T. Kawamoto, M. Aragaki, T. Mori, Y. Misaki, T. Yamabe, *J. Mater. Chem.* **8** (2) (1998) 285.
 198. И.Ю. Шевякова, Л.И. Буравов, Л.А. Куш, Э.Б. Ягубский, С.С. Хасанов, Л.В. Зорина, Р.П. Шибаева, Н.В. Дричко, И. Олейнисчак, *Координационная химия* **28** (7) 520.
 199. Р.П. Шибаева, в сборнике "Итоги науки и техники, серия Кристаллохимия" т.15 – Москва, ВИНТИ, 1981, стр.189.
 200. V.F. Kaminskii, E.E. Kostyuchenko, R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, A.V. Zvarykina, *J. de Physique* **44** (6) (1983) C3-1167.
 201. L.M. Качапина, М.Г. Каплунов, А.И. Котов, Е.В. Ягубский, Ю.Г. Бородко, *Chem. Phys. Lett.* **58** (3) (1978) 394.
 202. Л.М. Качапина, М.Г. Каплунов, А.И. Котов, О.Н. Еременко, Э.Б. Ягубский, Ю.Г. Бородко, *Журн. прикл. спектроскопии* **30** (1) (1979) 84.
 203. A.N. Garg, P.S. Goel, *Inorg. Chem.* **10** (7) (1971) 1344.
 204. C.C. Homes, J.E. Eldridge, *Phys. Rev.* **B42** (15) (1990) 9522.
 205. R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, E. Canadell, S.S. Khasanov, L.V. Zorina, L.A. Kushch, T.G. Prokhorova, I.Yu. Shevyakova, L.I. Buravov, V.A. Tkacheva, M. Gener, *Synth. Met.* **133** (2003) 000.
 206. I.Yu. Shevyakova, L.V. Zorina, S.S. Khasanov, L.I. Buravov, V.A. Tkacheva, R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, E. Canadell, *J. Solid State Chem.* **168** (2) (2002) 514.
 207. Ю.Н. Михайлов, А.С. Канищева, А.А. Светлов, *Журн. неорган. химии* **34** (14) (1989) 2803.
 208. D. Jung, M. Evain, J.J. Novoa, M.-H. Whangbo, M.A. Beno, A.M. Kini, A.J. Schultz, J.M. Williams, P.J. Nigrey, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 4516.
 209. В.Е. Коротков, В.Н. Молчанов, Р.П. Шибаева, *Кристаллография* **37** (6) (1992) 1437.
 210. M.-L. Doublet, E. Canadell, R.P. Shibaeva, *J. Phys. I France* **4** (1994) 1479.
 211. J.T. Veal, D.J. Hodgson, *Acta Cryst.* **B28** (1972) 3525.
 212. В.А. Емельянов, С.А. Громилов, И.А. Байдина, А.В. Вировец, А.В. Беляев, В.А. Логвиненко, *Журн. структурн. химии* **40**(6) (1999) 1091.
 213. M. Luo, T. Ishida, A. Kobayashi, T. Nogami, *Synth. Met.* **96** (1998) 97.
 214. A.J. Schultz, B.N. Figgis, A.N. Sobolev, *Acta Cryst.* **C56** (2000) 1289.
 215. E.E. Castellano, B.E. Rivero, O.E. Piro, J.I. Amalvy, *Acta Cryst.* **C45** (1989) 1207.
 216. E.E. Castellano, O.E. Piro, B.E. Rivero, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 1728.
 217. C. Retzlaff, W. Krumbe, M. Dörffel, S. Haussühl, *Z. Für Kristallographie* **189** (1989) 141.
 218. P. Klüfers, S. Haussühl, *Z. Für Kristallographie* **170** (1985) 289.
 219. A. Navaza, G. Chevrier, J.A. Guida, *J. Solid State Chem.* **114** (1995) 102.
 220. A. Navaza, P. Schweiss, P.M. Alzari, G. Chevrier, G. Heger, J.A. Guida, *J. Solid State*

- Chem.* **89** (1990) 23.
221. A. Navaza, O. Piro, *J. Solid State Chem.* **120** (1995) 1.
222. A. Navaza, G. Chevrier, A. Gukasov, P.J. Aymonino, *J. Solid State Chem.* **123** (1996) 48.
223. H.L. Shyu, H.H. Wei, Yu Wang, *Inorg. Chim. Acta* **258** (1997) 81.
224. С.В. Капельницкий, Э.Б. Ягубский, Л.А. Куш, И.Ю. Шевякова, *Письма в ЖЭТФ* **76** (2002) 199.
225. S. Schmickler, M. Imlau, Th. Woike, E. Coronado, E. Yagubskii, *Z. fur Kristallogr. Suppl. Issue* **16** (1999) 96.
226. Th. Woike, W. Krasser, H. Zöllner, W. Kirchner, S. Haussühl, *Z. Physik* **D25** (1993) 351.
227. T.G. Prokhorova, S.S. Khasanov, L.V. Zorina, L.I. Buravov, V.A. Tkacheva, A.A. Baskakov, R.B. Morgunov, M. Gener, E. Canadell, R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, *Adv. Funct. Mater.* (в печати)
228. E.H. Merrachi, B.F. Mentzen, F. Chassaqueux, *Rev. Chim. Miner.* **23** (1986) 329.
229. E.H. Merrachi, B.F. Mentzen, F. Chassaqueux, J. Bouix, *Rev. Chim. Miner.* **24** (1987) 56.
230. D. Taylor, *Aust. J. Chem.* **31** (1978) 1455.
231. В.Н. Лаухин, Л. Броссар, частное сообщение.
232. A. Deluzet, R. Rousseau, C. Guilbaud, I. Granger, K. Boubekeur, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jerome, *Chem Eur. J.* **8** (2002) 3884.
233. J.H. Enemark, M.S. Quinby, L.L. Reed, M.J. Steuck, K.K. Walthers, *Inorg. Chem.* **9** (11) (1970) 2397.
234. S.M. Holmes, G.S. Girolami, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **305** (1997) 279.
235. A. Tullberg, N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 1462.
236. N. Machida, S. Ohkoshi, Z.J. Zhong, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* (1999) 907.
237. А. Уэллс “Структурная неорганическая химия” т.2, Москва «Мир» 1987, 696с.
238. К. Накамото “Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений” Москва «Мир» 1966, 412с.
239. R.H. Fenn, A.J. Graham, R.D. Gillard, *Nature* **213** (1967) 1012.
240. T. Liss, J. Matuszewski, *Acta Cryst.* **36** (1980) 1938.
241. В.С. Dalzell, K. Eriks, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4298.
242. В.Е. Коротков, Н.Д. Куш, Р.П. Шibaeva, Э.Б. Ягубский, *Кристаллография* **37** (4) (1992) 908.
243. V.E. Korotkov, R.P. Shibaeva, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii, in “The Physics and Chemistry of Organic Superconductors”, Ed. G. Saito and S. Kagoshima, Berlin, Springer-Verlag, 1990, p. 306.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих научных работах:

1. L. Kushch, L. Buravov, V. Tkacheva, E. Yagubskii, L. Zorina, S. Khasanov, R. Shibaeva, "Molecular metals based on radical cation salts of ET and some its analogues with the photochromic nitroprusside anion, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ " *Synth. Met.* **102** (1999) 1646-1649.
2. M. Gener, E. Canadell, S.S. Khasanov, L.V. Zorina, R.P. Shibaeva, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii, "Band structure and Fermi surface of the $(\text{BEDT-TTF})_4\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \dots$) molecular metals containing the photochromic nitroprusside anion" *Solid State Comm.* **111** (1999) 329-333.
3. С.С. Хасанов, Л.В. Зорина, Р.П. Шибеева "Структура органических металлов на основе BEDT-TTF с фотохромным нитропруссидным анионом, $(\text{BEDT-TTF})_4\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$, где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Tl}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ " *Координационная химия* **27** (4) (2001) 283-293.
4. L.V. Zorina, S.S. Khasanov, R.P. Shibaeva, M. Gener, R. Rousseau, E. Canadell, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii, O.O. Drozdova, K. Yakushi, "A new stable organic metal based on the BEDO-TTF donor and the doubly charged nitroprusside anion, $(\text{BEDO-TTF})_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ " *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 2017-2023.
5. L.V. Zorina, M. Gener, S.S. Khasanov, R.P. Shibaeva, E. Canadell, L.A. Kushch, E.B. Yagubskii, "Crystal and electronic structures of the radical cation salt based on EDT-TTF and the photochromic nitroprusside anion, $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ " *Synth. Met.* **128** (2002) 325-332.
6. И.Ю. Шевякова, Л.И. Буравов, Л.А. Куш, Э.Б. Ягубский, С.С. Хасанов, Л.В. Зорина, Р.П. Шибеева, Н.В. Дричко, И. Олейничак, "Катион-радикальные соли тетраиотетрацена и тетраселенотетрацена с фотохромным анионом $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$ " *Координационная химия* **28** (7) (2002) 520-529.
7. I.Yu. Shevyakova, L.V. Zorina, S.S. Khasanov, L.I. Buravov, V.A. Tkacheva, R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, E. Canadell, "The first mixed valence radical cation salts of BEDT-TTF with the photochromic metal mononitrosyl complexes $[\text{RuNOX}_5]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) as counterions" *J. Solid State Chem.* **168** (2) (2002) 514-523.
8. R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, E. Canadell, S.S. Khasanov, L.V. Zorina, L.A. Kushch, T.G. Prokhorova, I.Yu. Shevyakova, L.I. Buravov, V.A. Tkacheva, M. Gener, "Structure-properties relationships in organic molecular conductors based on radical cation salts with octahedral metal complexes as counterions" *Synth. Met.* **133** (2003) 000-000.
9. T.G. Prokhorova, S.S. Khasanov, L.V. Zorina, L.I. Buravov, V.A. Tkacheva, A.A. Baskakov, R.B. Morgunov, M. Gener, E. Canadell, R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, "Molecular metals based on BEDT-TTF radical cation salts with magnetic metal oxalates as counterions: β'' - $(\text{BEDT-TTF})_4\text{A}[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ($\text{A} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+$; $\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$)" *Adv. Funct. Mater.* (в печати)

ПРИЛОЖЕНИЕ

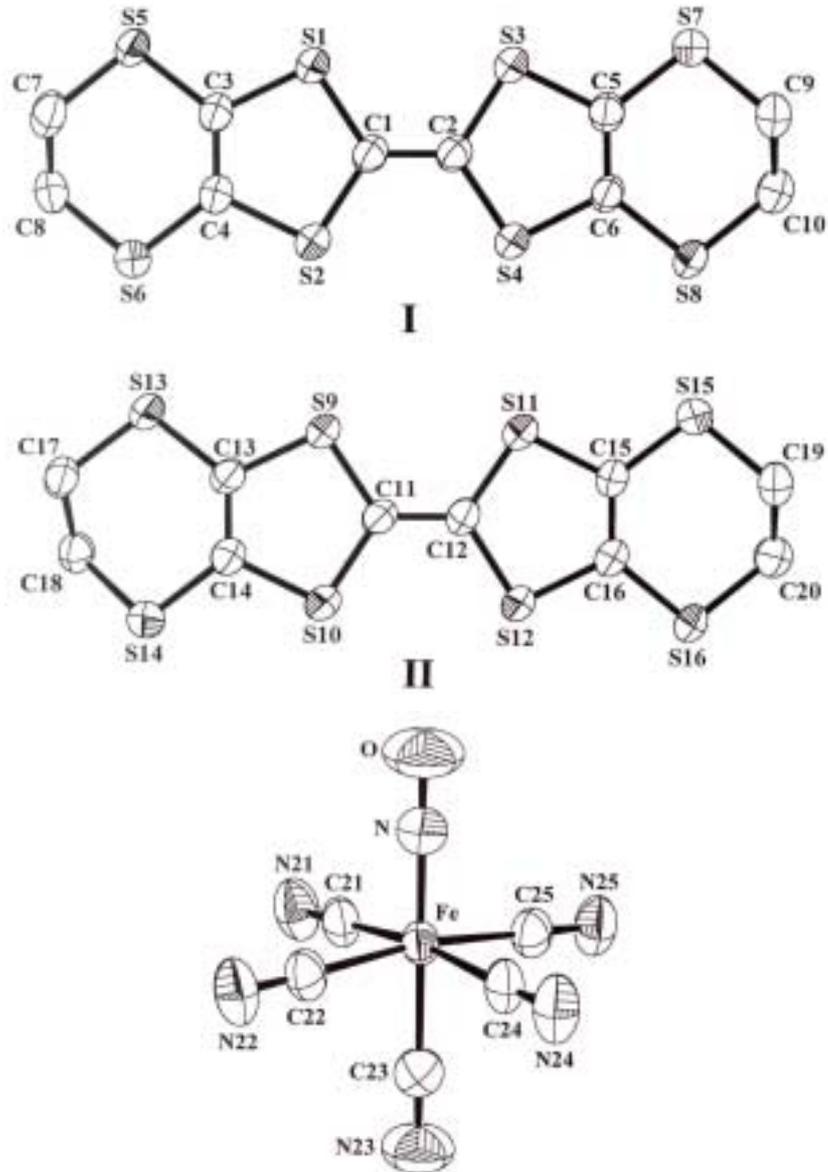


Рис. П1-3. Обозначения атомов в BEDT-TTF I и II и [NP] в структурах 1-3.

..... •1-3.1.
 β'' -(BEDT-TTF)₄K[NP]₂ (1), β'' -(d₈-BEDT-TTF)₄K[NP]₂ (2) • β'' -(BEDT-TTF)₄Rb[NP]₂ (3).

.....	1	2	3
.....-.....	C ₅₀ H ₃₂ Fe ₂ KN ₁₂ O ₂ S ₃₂	C ₅₀ D ₃₂ Fe ₂ KN ₁₂ O ₂ S ₃₂	C ₅₀ H ₃₂ Fe ₂ RbN ₁₂ O ₂ S ₃₂
.....	2009.6	2041.8	2056.0
....., •	293(2)	293(2)	293(2)
.....
•, Å	6.715(1)	6.715(1)	6.7279(4)
b, Å	15.187(5)	15.162(2)	15.289(1)
c, Å	19.586(3)	19.578(2)	19.618(1)
α, °	106.87(2)	106.90(1)	106.924(8)
β, °	97.63(2)	97.74(2)	97.740(9)
γ, °	101.02(2)	100.86(2)	100.99(1)
V, Å ³	1838.1(7)	1834.6(4)	1855.9(2)
••, •••••, Z	• $\bar{1}$, 1	• $\bar{1}$, 1	• $\bar{1}$, 1
ρ...•, •/•• ³	1.815	1.848	1.840
μ, •• ⁻¹	14.12	14.14	19.94
F (000)	1015	1015	1033
..... θ, •••••	2.09÷24.98	2.09÷20.03	2.08÷24.95
.....	-7≤h≤7	0≤h≤6	-7≤h≤0
	-18≤k≤18	-14≤k≤14	-18≤k≤18
	0≤l≤23	-18≤l≤18	-23≤l≤23
.....	4554	1708	5479
.....*	4135	1550	4855
R _{int} , R _σ	0.014, 0.028	0.016, 0.041	0.014, 0.021
.....	512	496	512
..... •• F ²	1.035	1.047	1.041
..... R-..... [I > 2σ(I)]	0.028	0.028	0.030

*
 DIFABS • AREN

..... **1-3.2.** ($\times 10^4$)
 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) **1** (.....), **2**
 (.....), **3** (.....).

....	x/a	y/b	z/c	U...
S1	-770(1) -769(5) -790(1)	1167.6(7) 1169(2) 1153.6(6)	6293.9(4) 6297(2) 6291.6(4)	34.0(2) 32.9(9) 43.6(2)
S2	-5022(1) -5022(5) -5034(1)	1338.3(7) 1340(3) 1324.8(6)	5952.3(5) 5949(2) 5950.9(4)	35.2(2) ₁ 36(1) 44.1(2)
S3	-200(1) -198(5) -220(1)	1092.6(7) 1094(2) 1091.8(7)	4671.5(5) 4671(2) 4672.7(4)	34.7(2) 34.2(9) 44.3(2)
S4	-4435(1) -4432(5) -4452(1)	1281.1(7) 1280(2) 1278.1(7)	4326.7(5) 4326(2) 4329.1(4)	36.6(2) 35.1(9) 45.7(2)
S5	-722(2) -715(5) -742(1)	1365.0(7) 1364(2) 1342.2(6)	7833.2(4) 7836(2) 7828.5(4)	35.8(2) 34.9(9) 44.5(2)
S6	-5883(2) -5880(5) -5898(1)	1509.7(8) 1513(3) 1489.7(7)	7404.2(5) 7407(2) 7401.9(5)	40.8(2) 41(1) 50.2(2)
S7	805(2) 803(5) 786(1)	1118.4(8) 1117(3) 1130.8(7)	3262.3(5) 3259(2) 3266.8(5)	41.3(2) 40(1) 51.4(2)
S8	-4289(2) -4287(5) -4308(1)	1341.7(7) 1342(3) 1348.8(7)	2852.6(5) 2852(2) 2859.3(4)	38.4(2) 37(1) 47.6(2)
C1	-2727(5) -2727(17) -2741(5)	1240(2) 1244(8) 1227(2)	5658(2) 5649(6) 5656(2)	29.5(7) 28(3) 38.5(7)
C2	-2488(5) -2483(16) -2500(5)	1215(2) 1219(8) 1207(2)	4968(2) 4969(6) 4972(2)	28.8(7) 23(3) 37.4(7)
C3	-2127(5) -2118(18) -2138(5)	1329(2) 1333(8) 1298(2)	7007(2) 7016(6) 7003(2)	29.2(7) 27(3) 38.2(7)
C4	-4092(5) -4076(18) -4114(5)	1391(2) 1386(8) 1371(2)	6841(2) 6836(5) 6840(2)	29.6(8) 25(3) 38.9(7)
C5	-1021(5) -1035(17) -1032(5)	1184(2) 1178(8) 1188(2)	3816(2) 3806(6) 3820(2)	30.6(8) 25(3) 41.2(7)
C6	-2964(5) -2943(18) -2986(5)	1270(2) 1268(8) 1270(2)	3651(2) 3664(5) 3658(2)	30.4(8) 22(3) 38.4(7)
C7	-2796(7) -2778(22) -2812(6)	1142(3) 1138(10) 1128(3)	8307(2) 8309(7) 8304(2)	42.7(9) 42(4) 52.6(9)

..... •1-3.2.

C8	-4302(7)	1759(3)	8286(2)	44(1)
	-4307(21)	1746(10)	8286(7)	43(4)
	-4290(7)	1750(3)	8284(2)	55(1)
C9	-859(7)	781(4)	2379(2)	46(1)
	-844(26)	807(11)	2393(8)	52(5)
	-884(6)	801(3)	2380(2)	52.8(9)
C10	-2292(7)	1406(4)	2320(2)	48(1)
	-2309(23)	1382(12)	2317(8)	55(4)
	-2299(7)	1437(3)	2340(2)	56(1)
S9	3648(1)	3637.1(7)	6942.1(5)	37.0(2)
	3644(5)	3639(2)	6944(2)	35.9(9)
	3638(1)	3614.4(7)	6930.7(4)	45.8(2)
S10	-639(1)	3696.5(7)	6550.2(5)	33.5(2)
	-624(5)	3700(2)	6554(2)	30.1(9)
	-641(1)	3675.5(6)	6539.6(4)	42.6(2)
S11	4274(1)	3540.9(7)	5313.4(5)	36.2(2)
	4266(5)	3538(2)	5310(2)	34.3(9)
	4268(1)	3535.2(7)	5307.4(4)	45.4(2)
S12	32(1)	3702.7(7)	4958.5(5)	36.8(2)
	30(5)	3700(2)	4956(2)	36.8(9)
	35(1)	3695.3(7)	4950.7(4)	45.8(2)
S13	3677(2)	3906.7(8)	8481.1(5)	43.2(3)
	3682(5)	3915(3)	8483(2)	41(1)
	3667(1)	3876.0(7)	8468.1(4)	51.4(2)
S14	-1542(1)	3955.0(7)	8009.7(5)	38.1(2)
	-1538(5)	3958(2)	8010(2)	37(1)
	-1546(1)	3920.0(7)	7995.2(5)	47.0(2)
S15	5439(2)	3774.4(8)	3970.2(5)	45.5(3)
	5434(5)	3772(3)	3970(2)	45(1)
	5451(1)	3800.9(8)	3975.9(5)	55.2(3)
S16	291(1)	3939.3(7)	3540.3(5)	37.0(2)
	294(5)	3934(2)	3538(2)	35.9(9)
	315(1)	3965.3(7)	3546.0(4)	46.2(2)
C11	1690(5)	3645(3)	6281(2)	30.9(8)
	1692(18)	3641(8)	6282(6)	29(3)
	1677(5)	3621(2)	6271(2)	39.2(7)
C12	1973(5)	3621(2)	5597(2)	30.4(8)
	1939(16)	3626(7)	5595(5)	27(3)
	1971(5)	3612(2)	5589(2)	39.2(7)
C13	2257(5)	3780(3)	7640(2)	30.3(7)
	2237(18)	3785(8)	7636(5)	29(3)
	2249(5)	3752(2)	7625(2)	39.6(7)
C14	241(5)	3801(2)	7448(2)	28.2(7)
	228(17)	3801(7)	7447(6)	26(3)
	238(5)	3770(2)	7437(2)	37.4(7)
C15	3538(5)	3732(2)	4490(2)	29.8(7)
	3555(20)	3740(7)	4499(6)	31(3)
	3552(5)	3737(2)	4490(2)	40.0(7)
C16	1575(5)	3794(2)	4317(2)	29.2(7)
	1542(18)	3796(8)	4321(6)	31(3)
	1579(5)	3806(2)	4319(2)	37.8(7)
C17	1716(6)	3932(3)	9029(2)	36.4(8)
	1714(22)	3920(10)	9021(6)	39(4)
	1715(6)	3904(3)	9020(2)	46.4(8)

..... •1-3.2.

C18	211(6)	4512(3)	8882(2)	35.1(8)
	226(20)	4508(10)	8886(6)	35(4)
	199(6)	4468(3)	8864(2)	43.1(8)
C19	3826(8)	3475(4)	3084(2)	53(1)
	3836(24)	3482(12)	3088(8)	56(5)
	3835(7)	3490(4)	3089(2)	65(1)
C20	2345(7)	4092(4)	3050(3)	54(1)
	2358(22)	4078(11)	3045(7)	51(4)
	2356(7)	4100(4)	3053(3)	65(1)
K				38.0(3)
K	0	0	0	39(1)
Rb				50.8(1)
	4615.6(8)	2629.4(4)	666.2(3)	27.6(1)
Fe	4618(3)	2626(1)	664.8(9)	28.1(5)
	4618.2(7)	2703.7(3)	684.5(2)	37.4(1)
C21	3548(6)	1759(3)	1158(2)	35.2(8)
	3560(18)	1754(9)	1153(6)	36(3)
	3560(5)	1851(3)	1184(2)	45.2(8)
N21	2862(5)	1227(3)	1426(2)	50.0(9)
	2851(16)	1239(8)	1422(5)	46(3)
	2894(5)	1323(3)	1461(2)	63.6(9)
C22	6657(6)	3399(3)	1544(2)	35.7(8)
	6619(20)	3394(9)	1530(7)	32(3)
	6658(5)	3465(3)	1561(2)	45.8(8)
N22	7802(6)	3856(3)	2068(2)	52.7(9)
	7806(17)	3844(8)	2065(6)	55(3)
	7809(5)	3915(3)	2084(2)	63.8(9)
C23	6631(6)	1878(3)	463(2)	42.8(9)
	6622(19)	1866(9)	472(6)	42(3)
	6613(6)	1950(3)	484(2)	54.3(9)
N23	7806(7)	1428(3)	353(2)	71(1)
	7800(20)	1425(10)	344(7)	75(5)
	7771(6)	1501(3)	366(2)	89(1)
C24	5956(6)	3361(3)	120(2)	36.2(8)
	5961(17)	3346(8)	113(6)	29(3)
	5969(5)	3419(3)	135(2)	46.2(8)
N24	6698(6)	3804(3)	-198(2)	58(1)
	6692(17)	3809(8)	-193(5)	57(3)
	6705(5)	3850(2)	-192(2)	65.0(9)
C25	2917(6)	1752(3)	-239(2)	36.6(8)
	2919(19)	1740(9)	-239(7)	38(3)
	2924(5)	1834(3)	-225(2)	46.3(8)
N25	1881(6)	1222(3)	-770(2)	51.9(9)
	1874(17)	1229(8)	-767(6)	55(3)
	1889(5)	1315(3)	-757(2)	61.2(9)
N	2902(5)	3263(2)	840(2)	44.6(8)
	2911(16)	3253(7)	830(5)	42(3)
	2902(5)	3329(2)	852(2)	54.6(8)
O	1675(6)	3672(3)	954(2)	95(1)
	1721(18)	3680(8)	956(6)	91(4)
	1682(6)	3741(3)	966(2)	105(1)

..... •1-3.3. (d, Å) •-..... BEDT-TTF •

NP 1-3

.....	d_{B1}	d_{B2}	d_{B3}
S1-C1	1.730(3)	1.745(12)	1.728(3)
S1-C3	1.751(3)	1.758(11)	1.748(3)
S2-C1	1.734(3)	1.738(12)	1.736(3)
S2-C4	1.743(3)	1.742(11)	1.747(3)
S3-C2	1.737(3)	1.737(11)	1.736(3)
S3-C5	1.747(3)	1.761(11)	1.745(3)
S4-C2	1.728(3)	1.725(11)	1.736(3)
S4-C6	1.752(3)	1.739(11)	1.747(3)
S5-C3	1.742(3)	1.732(11)	1.736(3)
S5-C7	1.806(4)	1.801(12)	1.809(4)
S6-C4	1.736(3)	1.756(11)	1.735(3)
S6-C8	1.797(4)	1.794(13)	1.805(4)
S7-C5	1.739(3)	1.738(11)	1.740(3)
S7-C9	1.804(4)	1.776(16)	1.815(4)
S8-C6	1.736(3)	1.763(11)	1.742(3)
S8-C10	1.810(4)	1.801(14)	1.807(4)
C1-C2	1.371(4)	1.353(13)	1.366(4)
C3-C4	1.344(5)	1.339(14)	1.358(4)
C5-C6	1.342(5)	1.316(14)	1.349(4)
C7-C8	1.509(6)	1.507(18)	1.505(6)
C9-C10	1.492(6)	1.45(2)	1.495(5)
S9-C11	1.723(3)	1.716(11)	1.723(3)
S9-C13	1.742(3)	1.739(10)	1.739(3)
S10-C11	1.724(3)	1.720(12)	1.722(3)
S10-C14	1.730(3)	1.716(11)	1.735(3)
S11-C12	1.724(3)	1.744(11)	1.723(3)
S11-C15	1.745(3)	1.725(11)	1.743(3)
S12-C12	1.732(3)	1.710(10)	1.731(3)
S12-C16	1.750(3)	1.728(11)	1.745(3)
S13-C13	1.728(3)	1.743(11)	1.734(3)
S13-C17	1.805(4)	1.798(13)	1.810(4)
S14-C14	1.733(3)	1.728(11)	1.734(3)
S15-C15	1.738(3)	1.740(11)	1.736(3)
S15-C19	1.801(5)	1.791(15)	1.802(4)
S16-C16	1.740(3)	1.734(12)	1.741(3)
S16-C20	1.800(4)	1.807(13)	1.798(4)
C11-C12	1.368(5)	1.371(13)	1.375(4)
C13-C14	1.365(5)	1.357(14)	1.361(4)
C15-C16	1.345(5)	1.375(15)	1.356(4)
C17-C18	1.512(5)	1.505(18)	1.511(5)
C19-C20	1.499(6)	1.472(18)	1.496(6)
Fe - N	1.644(3)	1.629(10)	1.642(3)
Fe - C21	1.936(4)	1.931(13)	1.936(4)
Fe - C22	1.948(4)	1.919(14)	1.946(4)
Fe - C23	1.940(4)	1.936(14)	1.937(4)
Fe - C24	1.936(4)	1.936(12)	1.937(3)
Fe - C25	1.932(4)	1.932(13)	1.936(4)
N - O	1.131(4)	1.129(11)	1.133(4)
C21 - N21	1.144(5)	1.131(13)	1.153(4)
C22 - N22	1.141(5)	1.162(13)	1.137(4)
C23 - N23	1.141(5)	1.135(15)	1.136(5)
C24 - N24	1.134(5)	1.134(12)	1.139(4)
C25 - N25	1.150(5)	1.139(13)	1.146(4)

β'' -(BEDO-TTF)₄[NP] (4)

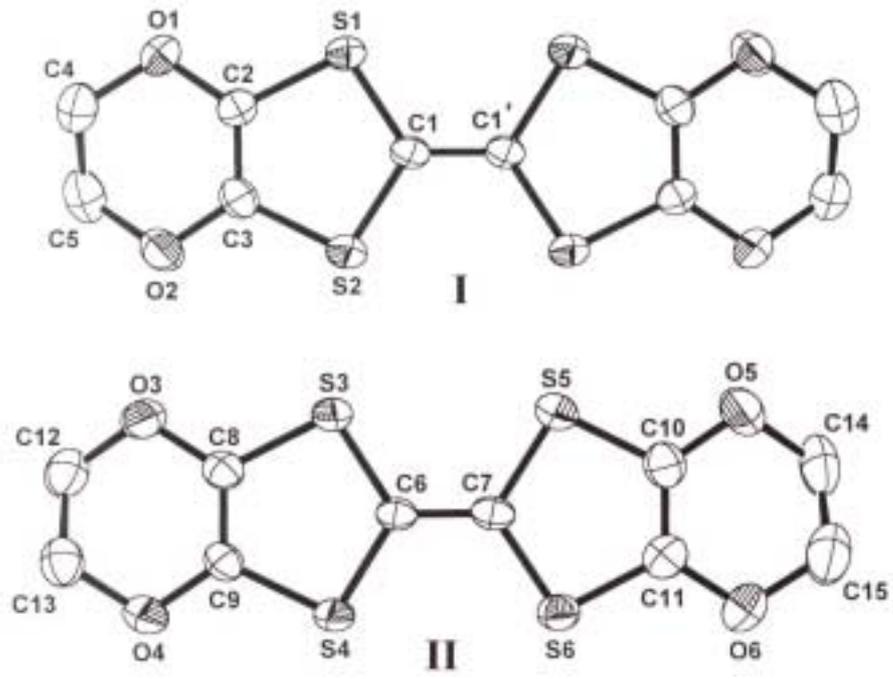


Рис. П4. Обозначения атомов в BEDO-TTF I и II в структуре 4.

••блица П4.1. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для β'' -(BEDO-TTF)₄[NP] (4).

Брутто-формула	$C_{45}H_{32}FeN_6O_{17}S_{16}$
Молекулярный вес	1497.6
Температура, К	293(2)
Сингония	Триклинная
a , Å	4.0251(3)
b , Å	15.266(2)
c , Å	19.259(2)
α , °	97.02(1)
β , °	93.23(1)
γ , °	96.04(1)
V , Å ³	1165.1(2)
Пр. группа, Z	$P\bar{1}$, 3/4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.601
μ , см ⁻¹	8.5
$F(000)$	572
Диапазон Θ , град.	2.14÷25.03
Диапазон индексов	$0 \leq h \leq 4$ $-17 \leq k \leq 17$ $-22 \leq l \leq 22$
Число измеренных рефлексов	3143
Число независимых рефлексов	2735
R_{int} , R_{σ}	0.012, 0.021
Число уточняемых параметров	302
Добротность уточнения по F^2	0.999
Закл. значение R -фактора [$I > 2\sigma(I)$]	0.071

..... •4.2. (×10⁴) •
 (Å²×10³) • 4.

АТОМ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{ЭКВ.}
S(1)	-1220(4)	1072(1)	758(1)	33(1)
S(2)	1814(4)	-582(1)	910(1)	33(1)
O(1)	-827(13)	1454(3)	2140(3)	42(1)
O(2)	2145(13)	-170(4)	2287(3)	45(1)
C(1)	104(15)	104(4)	356(3)	27(1)
C(2)	-216(16)	850(4)	1607(4)	31(2)
C(3)	1218(16)	100(5)	1667(4)	34(2)
C(4)	980(2)	1305(5)	2774(4)	48(2)
C(5)	670(2)	339(6)	2854(4)	52(2)
S(3)	1719(4)	4085(1)	-363(1)	33(1)
S(4)	4693(4)	2415(1)	-232(1)	33(1)
S(5)	2309(5)	4558(1)	1306(1)	36(1)
S(6)	5344(5)	2896(1)	1438(1)	36(1)
O(3)	1213(13)	3661(3)	-1756(3)	42(1)
O(4)	4108(13)	2033(3)	-1626(3)	42(1)
O(5)	2832(15)	4933(4)	2692(3)	54(2)
O(6)	5798(15)	3310(4)	2822(3)	55(2)
C(6)	3389(15)	3383(4)	173(4)	29(2)
C(7)	3648(16)	3584(4)	891(4)	31(2)
C(8)	2196(16)	3396(4)	-1133(4)	34(2)
C(9)	3603(16)	2638(4)	-1077(4)	32(2)
C(10)	3433(18)	4334(5)	2145(4)	41(2)
C(11)	4842(18)	3574(5)	2203(4)	40(2)
C(12)	2620(2)	3162(5)	-2328(4)	49(2)
C(13)	2252(19)	2194(5)	-2248(4)	45(2)
C(14)	4700(2)	4764(7)	3320(4)	64(3)
C(15)	4440(3)	3815(7)	3398(5)	67(3)
Fe*	1391(12)	1810(6)	5253(2)	151(4)
C(20)	-2450(8)	1590(3)	4570(19)	157(18)
N(20)	-4310(7)	1610(2)	4110(15)	106(10)
C(21)	-1750(13)	1870(4)	6020(2)	340(5)
N(21)	-3570(11)	1610(3)	6390(2)	197(19)
C(22)	4390(8)	1800(2)	4489(17)	113(12)
N(22)	6730(9)	2010(3)	4180(2)	143(15)
C(23)	5140(11)	1990(4)	5940(2)	970(14)
N(23)	6980(10)	2490(3)	6330(2)	195(19)
C(24)	1270(12)	2910(16)	5250(3)	280(4)
N(24)	1050(14)	3756(19)	5200(3)	300(3)
N(25)	850(13)	758(16)	5190(2)	280(3)
O(25)	1070(14)	-82(18)	5100(3)	290(3)

* 0.375.

..... •4.3. (d, Å) •-..... BED•-TTF •••
 4.

C.....	d	C.....	d
S(1)-C(1)	1.733(7)	S(5)-C(10)	1.738(8)
S(1)-C(2)	1.744(7)	S(6)-C(11)	1.729(8)
S(2)-C(3)	1.729(7)	S(6)-C(7)	1.737(7)
S(2)-C(1)	1.748(6)	O(3)-C(8)	1.363(8)
O(1)-C(2)	1.345(8)	O(3)-C(12)	1.438(9)
O(1)-C(4)	1.441(9)	O(4)-C(9)	1.355(8)
O(2)-C(3)	1.356(8)	O(4)-C(13)	1.436(9)
O(2)-C(5)	1.452(9)	O(5)-C(10)	1.358(9)
C(1)-C(1)'	1.363(13)	O(5)-C(14)	1.453(10)
C(2)-C(3)	1.349(10)	O(6)-C(11)	1.352(9)
C(4)-C(5)	1.495(11)	O(6)-C(15)	1.441(11)
S(3)-C(6)	1.736(7)	C(6)-C(7)	1.375(10)
S(3)-C(8)	1.743(7)	C(8)-C(9)	1.354(10)
S(4)-C(6)	1.730(6)	C(10)-C(11)	1.359(10)
S(4)-C(9)	1.745(7)	C(12)-C(13)	1.497(10)
S(5)-C(7)	1.751(7)	C(14)-C(15)	1.467(12)

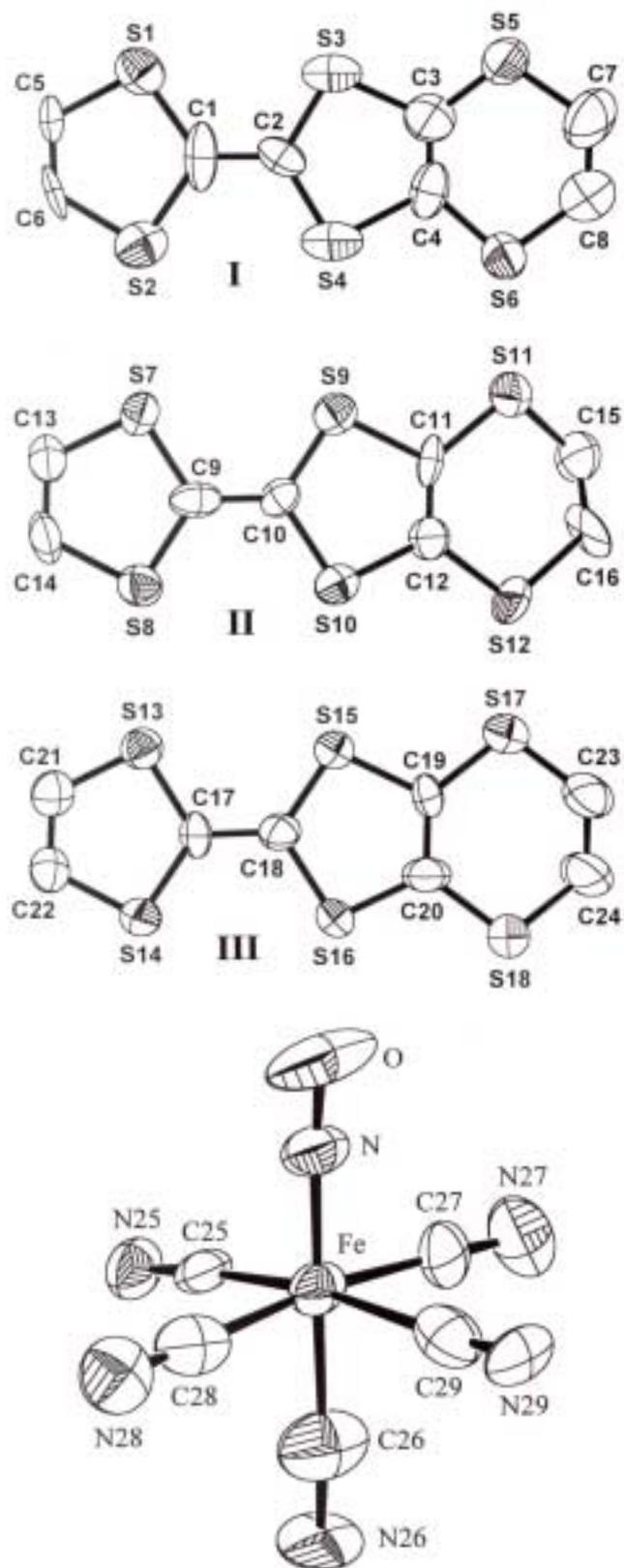
β -(EDT-TTF)₃[NP] (5)


Рис. П5. Обозначения атомов в EDT-TTF I, II, III и [NP] в структуре 5.

Таблица П5.1. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для β -(EDT-TTF)₃[NP] (5).

Брутто-формула	C ₂₉ H ₁₈ FeN ₆ OS ₁₈
Молекулярный вес	1099.4
Температура, К	293(2)
Размеры кристалла, мм ³	0.48×0.08×0.03
Сингония	Триклинная
<i>a</i> , Å	6.623(3)
<i>b</i> , Å	10.487(2)
<i>c</i> , Å	15.951(1)
α , °	109.19(1)
β , °	96.30(2)
γ , °	99.15(3)
<i>V</i> , Å ³	1017.3(5)
Пр. группа, <i>Z</i>	<i>P</i> 1, 1
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.795
μ , см ⁻¹	13.3
<i>F</i> (000)	556
Диапазон θ , град.	2.07+24.99
Диапазон индексов	-7≤ <i>h</i> ≤7 -12≤ <i>k</i> ≤11 0≤ <i>l</i> ≤18
Число измеренных рефлексов	2647
Число независимых рефлексов*	2441
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ	0.015, 0.032
Число уточняемых параметров	496
Добротность уточнения по <i>F</i> ²	1.075
Закл. значение <i>R</i> -фактора [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.040

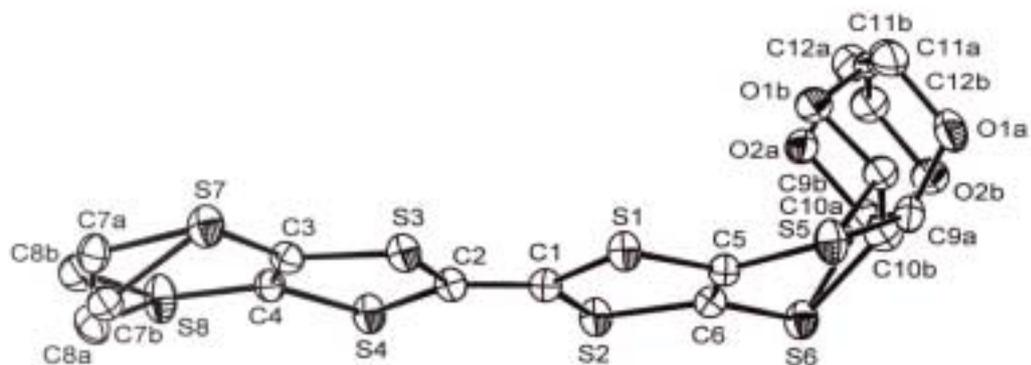
* ,
 DIFABS • AREN

..... •5.2. (×10⁴) •
 (Å²×10³) 5.

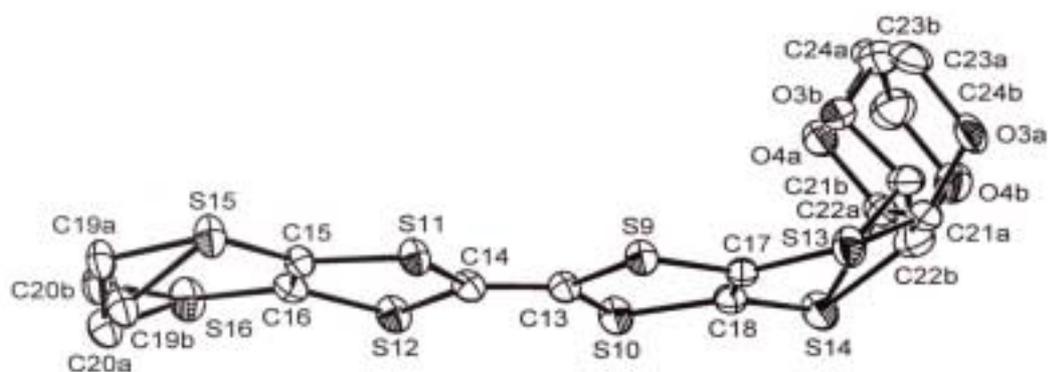
АТОМ	x/a	y/b	z/c	U _{экв.}
S(1)	7407(7)	-611(5)	3266(3)	68(1)
S(2)	2704(7)	-1375(5)	2778(4)	71(1)
S(3)	7003(6)	384(5)	5366(4)	70(1)
S(4)	2445(6)	-329(6)	4887(4)	74(2)
S(5)	7012(8)	1319(6)	7325(4)	77(2)
S(6)	1718(7)	503(6)	6740(3)	70(1)
C(1)	4980(30)	-645(18)	3693(10)	71(6)
C(2)	4832(17)	-236(11)	4577(7)	54(3)
C(3)	5600(20)	659(18)	6322(12)	74(5)
C(4)	3640(20)	387(18)	6109(11)	65(4)
C(5)	6260(30)	-1320(20)	2152(9)	79(6)
C(6)	4270(30)	-1620(30)	1969(9)	97(7)
C(7)	5290(30)	1760(30)	8070(15)	108(8)
C(8)	3200(30)	1160(30)	7847(14)	106(8)
S(7)	2448(6)	2498(5)	3824(3)	53(1)
S(8)	6971(5)	3192(5)	4339(3)	56(1)
S(9)	2004(5)	3525(5)	5907(3)	54(1)
S(10)	6497(6)	4316(5)	6440(3)	57(1)
S(11)	1096(6)	4500(6)	7742(3)	73(2)
S(12)	6525(6)	5576(5)	8388(3)	65(1)
C(9)	4590(20)	3134(19)	4681(12)	53(5)
C(10)	4338(19)	3588(15)	5573(10)	43(4)
C(11)	3030(20)	4335(14)	7079(8)	46(4)
C(12)	5080(20)	4668(17)	7301(11)	52(4)
C(13)	3850(20)	2220(20)	2964(12)	61(5)
C(14)	5930(20)	2470(20)	3188(10)	67(5)
C(15)	2560(30)	5780(20)	8714(12)	89(6)
C(16)	4510(30)	5750(30)	9016(11)	181(15)
S(13)	2398(5)	6717(5)	5607(3)	53(1)
S(14)	6886(5)	7411(5)	6156(3)	52(1)
S(15)	2955(5)	5661(4)	3536(3)	49(1)
S(16)	7442(5)	6453(5)	4063(3)	52(1)
S(17)	2984(6)	4460(6)	1603(3)	70(2)
S(18)	8396(6)	5562(6)	2242(3)	71(1)
C(17)	4860(20)	6800(15)	5301(9)	44(4)
C(18)	5000(20)	6351(17)	4385(11)	48(4)
C(19)	4430(20)	5273(17)	2662(9)	46(4)
C(20)	6540(20)	5709(18)	2934(11)	58(5)
C(21)	3360(20)	7401(16)	6730(10)	52(4)
C(22)	5390(20)	7738(17)	6991(11)	53(4)
C(23)	4870(20)	4470(20)	924(12)	90(6)
C(24)	6980(30)	4370(30)	1160(13)	115(9)
Fe	4(4)	-4(4)	-21(2)	55(1)
C(25)	151(18)	-1030(18)	-1205(11)	50(4)
N(25)	85(19)	-1705(17)	-1977(9)	65(4)
C(26)	-2880(30)	-430(20)	-462(12)	104(6)
N(26)	-4660(20)	-710(20)	-791(9)	102(7)
C(27)	-410(20)	-1640(20)	273(9)	67(5)
N(27)	-700(30)	-2650(20)	446(12)	92(6)
C(28)	50(20)	1660(20)	-305(13)	71(5)
N(28)	150(30)	2620(20)	-492(12)	85(6)
C(29)	-660(20)	1050(20)	1214(13)	67(5)
N(29)	-890(20)	1600(20)	1872(11)	61(5)
N	2525(19)	458(17)	421(10)	66(4)
O	4208(19)	871(19)	805(11)	121(7)

..... •5.3. (d, Å) • EDT-TTF • [NP] 5.

C.....	<i>d</i>	C.....	<i>d</i>
S(1)-C(5)	1.716(15)	C(13)-C(14)	1.34(2)
S(1)-C(1)	1.815(19)	C(15)-C(16)	1.34(3)
S(2)-C(6)	1.724(19)	S(13)-C(21)	1.701(16)
S(2)-C(1)	1.84(2)	S(13)-C(17)	1.750(14)
S(3)-C(2)	1.686(11)	S(14)-C(17)	1.679(15)
S(3)-C(3)	1.836(18)	S(14)-C(22)	1.723(15)
S(4)-C(2)	1.705(12)	S(15)-C(18)	1.682(15)
S(4)-C(4)	1.871(17)	S(15)-C(19)	1.766(14)
S(5)-C(3)	1.627(18)	S(16)-C(20)	1.702(17)
S(5)-C(7)	1.74(2)	S(16)-C(18)	1.750(14)
S(6)-C(4)	1.702(15)	S(17)-C(19)	1.714(15)
S(6)-C(8)	1.78(2)	S(17)-C(23)	1.745(17)
C(1)-C(2)	1.352(18)	S(18)-C(20)	1.730(16)
C(3)-C(4)	1.27(2)	S(18)-C(24)	1.811(18)
C(5)-C(6)	1.28(2)	C(17)-C(18)	1.40(2)
C(7)-C(8)	1.38(3)	C(19)-C(20)	1.374(19)
S(7)-C(13)	1.711(16)	C(21)-C(22)	1.32(2)
S(7)-C(9)	1.733(16)	C(23)-C(24)	1.44(2)
S(8)-C(9)	1.721(15)	Fe-C(25)	1.864(16)
S(8)-C(14)	1.749(16)	Fe-C(26)	1.890(17)
S(9)-C(10)	1.688(14)	Fe-C(27)	1.91(2)
S(9)-C(11)	1.780(13)	Fe-C(28)	1.94(2)
S(10)-C(12)	1.722(15)	Fe-C(29)	2.05(2)
S(10)-C(10)	1.751(14)	Fe-N	1.667(13)
S(11)-C(11)	1.743(14)	C(25)-N(25)	1.193(19)
S(11)-C(15)	1.743(19)	C(26)-N(26)	1.183(18)
S(12)-C(12)	1.759(16)	C(27)-N(27)	1.17(2)
S(12)-C(16)	1.750(15)	C(28)-N(28)	1.14(3)
C(9)-C(10)	1.38(2)	C(29)-N(29)	1.06(2)
C(11)-C(12)	1.322(19)	N-O	1.152(16)

β -(DOET)₄[NP]_{1.25}(CB)_{0.75} (6)


I



II

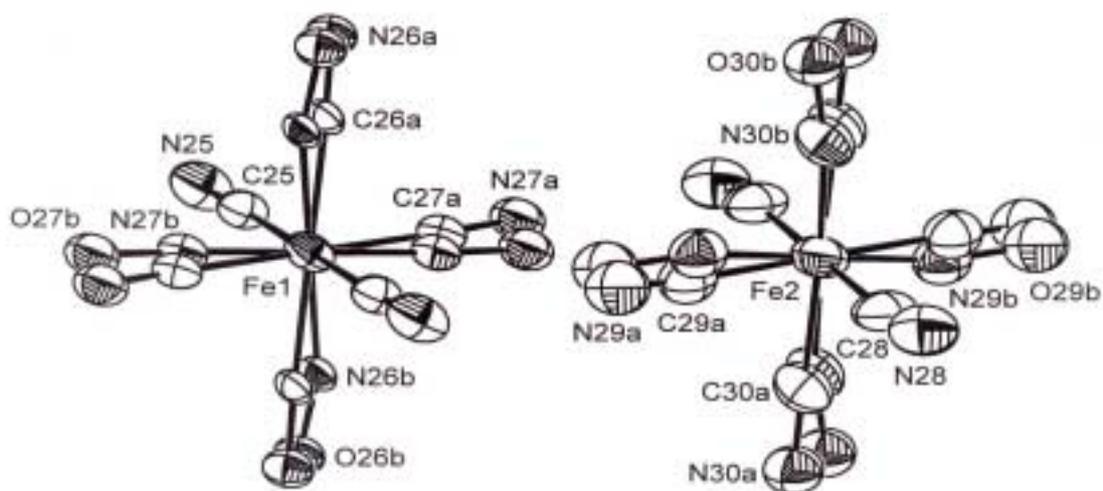
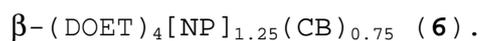


Рис. П6. Обозначения атомов в DOET I и II и анионах [NP] в структуре 6.

••блица П6.1. Кристаллографические данные и параметры эксперимента для



Брутто-формула	$\text{C}_{58.75}\text{H}_{43.75}\text{Cl}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{N}_{7.5}\text{O}_{9.25}\text{S}_{32}$
Молекулярный вес	2125.1
Температура, К	293(2)
Сингония	Триклинная
a , Å	10.398(2)
b , Å	11.168(2)
c , Å	18.499(4)
α , °	103.14(3)
β , °	92.80(3)
γ , °	106.02(3)
V , Å ³	1996.3(7)
Пр. группа, Z	$P\bar{1}$, 1
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.768
μ , см ⁻¹	11.54
$F(000)$	1080
Диапазон Θ , град.	2.53÷24.97
Диапазон индексов	-10≤ h ≤12 -10≤ k ≤13 -21≤ l ≤21
Число измеренных рефлексов	7336
Число независимых рефлексов	6999
R_{int} , R_{σ}	0.012, 0.022
Число уточняемых параметров	706
Добротность уточнения по F^2	1.047
Закл. значение R -фактора [$I > 2\sigma(I)$]	0.056

..... •6.2. (×10⁴) •
 (Å²×10³) • 6.

АТОМ	x/a	y/b	z/c	U _{ЭКВ.}
S(1)	11213(1)	5510(1)	1496(1)	49(1)
S(2)	8742(1)	3366(1)	927(1)	47(1)
S(3)	12531(1)	4648(1)	28(1)	48(1)
S(4)	10133(1)	2447(1)	-557(1)	48(1)
S(5)	10217(1)	6471(1)	2918(1)	58(1)
S(6)	7375(1)	4076(1)	2272(1)	52(1)
S(7)	14146(1)	3966(1)	-1147(1)	59(1)
S(8)	11329(1)	1342(1)	-1873(1)	64(1)
C(1)	10354(4)	4183(3)	778(2)	40(1)
C(2)	10926(4)	3798(3)	153(2)	42(1)
C(3)	12622(4)	3565(3)	-786(2)	41(1)
C(4)	11516(4)	2537(3)	-1064(2)	40(1)
C(5)	9904(4)	5381(3)	2051(2)	40(1)
C(6)	8766(4)	4409(3)	1780(2)	41(1)
C(7A)*	13889(7)	2867(6)	-2039(3)	54(2)
C(8A)*	12458(6)	2277(7)	-2397(3)	57(2)
C(7B)*	13400(3)	3170(3)	-2180(15)	53(8)
C(8B)*	12750(3)	1690(3)	-2268(17)	63(9)
C(9A)*	9100(4)	5625(4)	3519(2)	51(1)
C(10A)*	8272(4)	4242(6)	3157(2)	47(1)
O(1A)*	9873(3)	5695(4)	4177(2)	67(1)
O(2A)*	9061(3)	3393(3)	3050(2)	54(1)
C(11A)*	10647(6)	4803(7)	4082(3)	76(2)
C(12A)*	9749(8)	3447(8)	3756(4)	73(2)
C(9B)*	9710(3)	5380(2)	3516(16)	50(11)
C(10B)*	8240(4)	4640(4)	3229(11)	60(2)
O(1B)*	10560(2)	4600(2)	3369(14)	55(7)
O(2B)*	7920(3)	3920(2)	3765(14)	57(7)
C(11B)*	9970(4)	3900(4)	3880(2)	32(11)
C(12B)*	8570(4)	2930(3)	3670(2)	60(11)
S(9)	16166(1)	1610(1)	-979(1)	47(1)
S(10)	13736(1)	-598(1)	-1490(1)	52(1)
S(11)	14846(1)	2528(1)	531(1)	46(1)
S(12)	12448(1)	313(1)	-13(1)	50(1)
S(13)	17449(1)	973(1)	-2356(1)	62(1)
S(14)	14663(1)	-1532(1)	-2948(1)	65(1)
S(15)	13751(1)	3660(1)	1867(1)	59(1)
S(16)	10886(1)	1064(1)	1193(1)	64(1)
C(13)	14595(4)	771(3)	-800(2)	41(1)
C(14)	14033(4)	1164(3)	-166(2)	44(1)
C(15)	13489(4)	2446(3)	1056(2)	40(1)
C(16)	12381(4)	1419(3)	797(2)	43(1)
C(17)	16104(4)	577(3)	-1845(2)	44(1)
C(18)	14988(4)	-440(3)	-2081(2)	45(1)
C(19A)*	12336(11)	3248(11)	2365(6)	55(3)
C(20A)*	11601(13)	1850(12)	2214(6)	56(3)
C(19B)*	12634(12)	2690(12)	2385(6)	58(3)
C(20B)*	11159(11)	2148(12)	2020(7)	59(3)
C(21A)*	16666(6)	211(6)	-3356(3)	57(2)
C(22A)*	15151(6)	-415(5)	-3510(3)	52(1)
O(3A)*	17019(5)	1124(4)	-3788(2)	63(1)
O(4A)*	14413(4)	466(4)	-3380(2)	55(1)
C(23A)*	16223(8)	2016(6)	-3690(4)	67(2)
C(24A)*	14751(9)	1305(9)	-3877(5)	65(2)

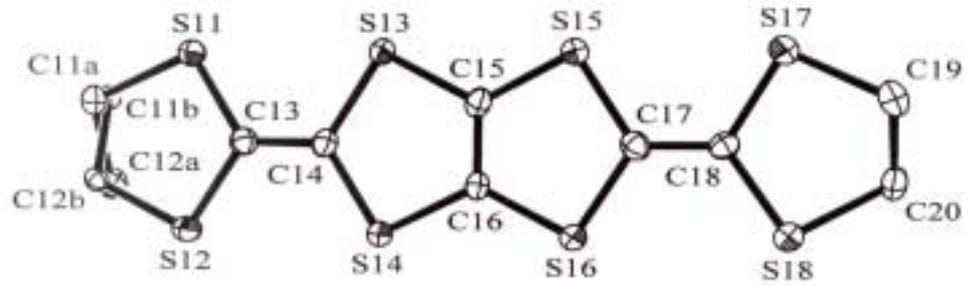
Продолжение Таблицы П6.2.

C(21B)*	16636(13)	791(11)	-3268(6)	57(4)
C(22B)*	15796(13)	-613(13)	-3514(6)	63(4)
O(3B)*	15878(11)	1644(9)	-3075(5)	62(3)
O(4B)*	15121(11)	-664(11)	-4204(5)	71(3)
C(23B)*	15200(2)	1550(2)	-3778(13)	72(5)
C(24B)*	14312(18)	180(17)	-4109(11)	83(4)
Fe(1)*	5000	5000	5000	66(1)
C(25)	5252(5)	5329(5)	4040(2)	66(1)
N(25)	5404(6)	5553(5)	3477(2)	98(2)
C(26A)	6010(9)	3819(7)	4797(7)	49(2)
N(26A)	6632(12)	3138(11)	4647(4)	67(2)
C(27A)	3512(13)	3553(14)	4534(11)	64(3)
N(27A)	2655(10)	2695(12)	4227(8)	92(3)
N(26B)	3800(3)	5840(2)	5090(2)	49(2)
O(26B)	3190(3)	6650(3)	5119(14)	67(2)
N(27B)	6510(4)	6240(4)	5330(3)	64(3)
O(27B)	7540(3)	7160(3)	5550(2)	92(3)
Fe(2)*	0	0	5000	99(2)
C(28)	-330(2)	-220(2)	5971(8)	108(8)
N(28)	-430(3)	-450(3)	6532(8)	123(8)
C(29A)	1449(18)	1483(16)	5459(15)	102(8)
N(29A)	2350(3)	2240(3)	5813(19)	125(11)
C(30A)	-1040(3)	1160(2)	5105(17)	100(8)
N(30A)	-1610(3)	1880(3)	5286(18)	104(9)
N(29B)	-1540(3)	-1180(3)	4620(3)	102(8)
O(29B)	-2440(7)	-2210(6)	4450(6)	125(11)
N(30B)	1110(5)	-930(5)	5020(4)	100(8)
O(30B)	2020(6)	-1430(7)	5030(5)	104(9)
Cl(1)*	-710(2)	480(2)	3896(12)	424(11)
C(1S)	-90(2)	181(19)	4681(11)	347(15)
C(2S)	-360(3)	790(2)	5378(12)	274(12)
C(3S)	140(3)	530(2)	6020(11)	254(13)
C(4S)	900(2)	-327(16)	5965(11)	140(7)
C(5S)	1159(18)	-932(17)	5268(12)	249(12)
C(6S)	663(19)	-678(18)	4626(11)	184(7)

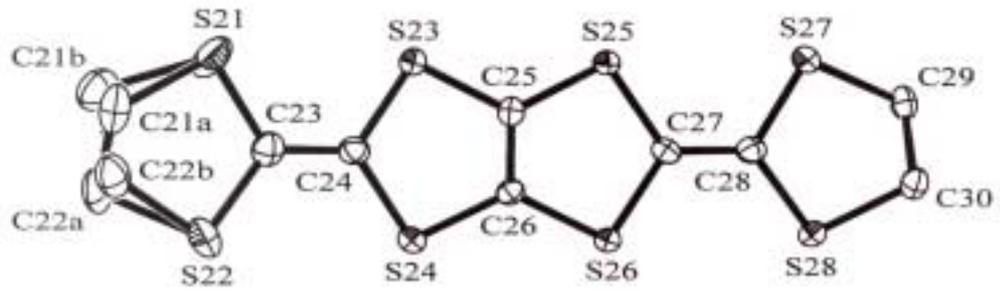
* •(7•), •(8•) 0.82; •(7•), •(8•) 0.18; •(9•)-C(12A) 0.89; C(9B)-C(12B) 0.11; C(19A)-C(20B) 0.5; C(21A)-C(24A) 0.70; C(21B)-C(24B) 0.30. В ячейке анион [NP] Fe(2)-O(30B) и растворитель Cl(1)-C(6S) смешаны с заселенностью 0.25 и 0.75, соответственно. Кроме того, в анионах NO-группы распределены по 4-м позициям: заселенность C(26A)-N(27A) 0.75, N(26A)-O(27A) 0.25; C(29A)-N(30A) 0.19, N(29A)-O(30A) 0.06.

..... 6.3. (d, Å) •-..... DOET •
 [NP] • • 6.

C....	d	C....	d
S(1)-C(1)	1.737(4)	S(13)-C(21A)	1.888(6)
S(1)-C(5)	1.739(4)	S(14)-C(18)	1.734(4)
S(2)-C(6)	1.730(4)	S(14)-C(22A)	1.785(5)
S(2)-C(1)	1.742(4)	S(14)-C(22B)	1.865(9)
S(3)-C(3)	1.728(4)	S(15)-C(15)	1.732(4)
S(3)-C(2)	1.733(4)	S(15)-C(19A)	1.782(10)
S(4)-C(2)	1.729(4)	S(15)-C(19B)	1.824(12)
S(4)-C(4)	1.747(4)	S(16)-C(20B)	1.678(12)
S(5)-C(5)	1.732(4)	S(16)-C(16)	1.736(4)
S(5)-C(9B)	1.814(10)	S(16)-C(20A)	1.907(11)
S(5)-C(9A)	1.865(4)	C(13)-C(14)	1.373(5)
S(6)-C(6)	1.744(4)	C(15)-C(16)	1.356(5)
S(6)-C(10A)	1.790(4)	C(17)-C(18)	1.351(5)
S(6)-C(10B)	1.833(10)	C(19A)-C(20A)	1.49(2)
S(7)-C(3)	1.734(4)	C(19B)-C(20B)	1.54(2)
S(7)-C(7A)	1.775(5)	C(21A)-O(3A)	1.418(6)
S(7)-C(7B)	1.94(3)	C(21A)-C(22A)	1.519(7)
S(8)-C(8B)	1.67(3)	C(22A)-O(4A)	1.394(6)
S(8)-C(4)	1.726(4)	O(3A)-C(23A)	1.448(7)
S(8)-C(8A)	1.818(5)	O(4A)-C(24A)	1.444(9)
C(1)-C(2)	1.362(5)	C(23A)-C(24A)	1.498(10)
C(3)-C(4)	1.360(5)	C(21B)-O(3B)	1.393(9)
C(5)-C(6)	1.347(5)	C(21B)-C(22B)	1.519(9)
C(7A)-C(8A)	1.501(10)	C(22B)-O(4B)	1.409(9)
C(7B)-C(8B)	1.57(5)	O(3B)-C(23B)	1.42(2)
C(9A)-O(1A)	1.400(5)	O(4B)-C(24B)	1.415(14)
C(9A)-C(10A)	1.521(6)	C(23B)-C(24B)	1.52(2)
C(10A)-O(2A)	1.403(6)	Fe(1)-C(25)	1.910(4)
O(1A)-C(11A)	1.431(6)	Fe(1)-C(26A)	1.887(7)
O(2A)-C(12A)	1.439(7)	Fe(1)-C(27A)	1.899(8)
C(11A)-C(12A)	1.509(9)	Fe(1)-N(26B)	1.76(2)
C(9B)-O(1B)	1.403(10)	Fe(1)-N(27B)	1.76(2)
C(9B)-C(10B)	1.524(11)	C(25)-N(25)	1.134(6)
C(10B)-O(2B)	1.406(10)	C(26A)-N(26A)	1.125(9)
O(1B)-C(11B)	1.42(2)	C(27A)-N(27A)	1.125(10)
O(2B)-C(12B)	1.44(2)	N(26B)-O(26B)	1.23(3)
C(11B)-C(12B)	1.52(2)	N(27B)-O(27B)	1.23(3)
S(9)-C(13)	1.734(4)	Fe(2)-C(28)	1.903(9)
S(9)-C(17)	1.736(4)	Fe(2)-C(29A)	1.895(9)
S(10)-C(13)	1.736(4)	Fe(2)-C(30A)	1.892(9)
S(10)-C(18)	1.738(4)	Fe(2)-N(29B)	1.76(2)
S(11)-C(14)	1.728(4)	Fe(2)-N(30B)	1.76(2)
S(11)-C(15)	1.744(4)	C(28)-N(28)	1.130(10)
S(12)-C(16)	1.730(4)	C(29A)-N(29A)	1.126(11)
S(12)-C(14)	1.733(4)	C(30A)-N(30A)	1.128(10)
S(13)-C(17)	1.738(4)	N(29B)-O(29B)	1.23(3)
S(13)-C(21B)	1.792(9)	N(30B)-O(30B)	1.23(3)

κ -(BDH-TTP)₄[NP]·NB (7)


I



II

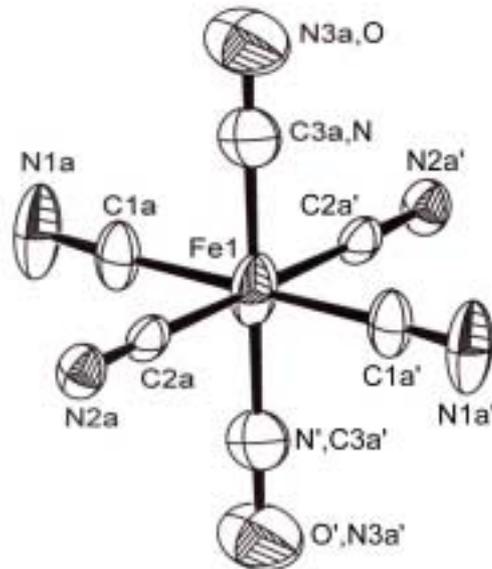


Рис. П7. Обозначения атомов в BDH-TTP I и II и [NP] в структуре 7

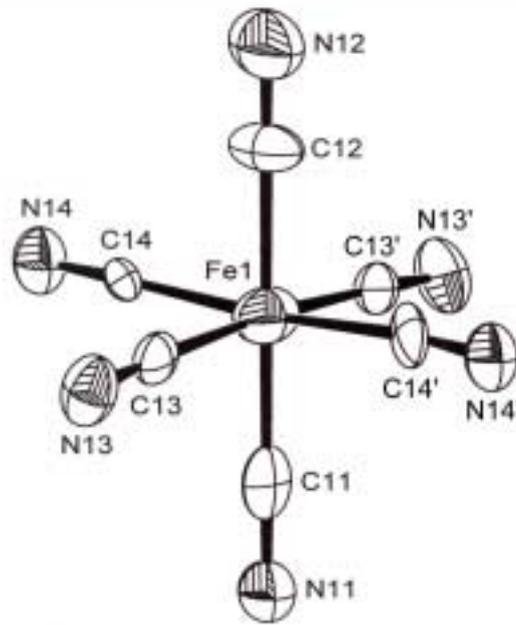
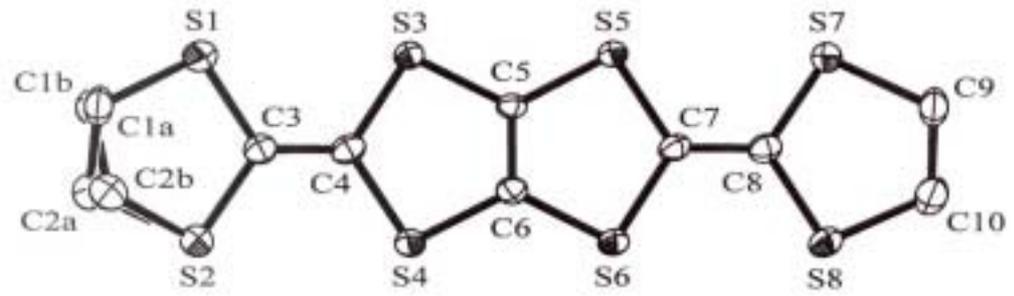
κ -(BDH-TTP)₄[NP] (8)


Рис. П8. Обозначения атомов в BDH-TTP и [NP] в структуре 8

..... 7-8.1.

κ -(BDH-TTP)₄[NP]·NB (7) • κ -(BDH-TTP)₄[NP] (8)

	7	8
.....-.....	C ₅₁ H ₃₇ FeN ₇ O ₃ S ₃₂	C ₄₅ H ₃₂ FeN ₆ OS ₃₂
.....	1877.6	1754.54
....., •	120(2)	153(2)
.....
•, Å	8.210(1)	38.532(10)
b, Å	11.928(2)	8.038(2)
c, Å	18.681(3)	10.836(3)
α, °	103.526(3)	90
β, °	100.759(3)	92.723(6)
γ, °	91.417(3)	90
V, Å ³	1742.9(5)	3352(1)
•••••, Z	• $\bar{1}$, 1	C2/c, 2
ρ... , •/•• ³	1.789	1.738
μ, •• ⁻¹	12.25	12.65
F (000)	954	1780
..... Θ,	1.76÷25.00	3.19÷30.07
.....	-9≤h≤9	-51≤h≤54
	-14≤k≤14	-9≤k≤11
	-22≤l≤22	-15≤l≤15
.....*	11658	12648
.....	6063	4838
R _{int} , R _σ	0.025, 0.047	0.049, 0.082
.....	484	244
..... F ²	1.046	0.996
..... R-..... [I > 2σ(I)]	0.044	0.055

* 7 • 8
 Bruker SMART 1K C•D (λ_{MoKα} = 0.71073Å) ω-

..... •7.2. (×10⁴) •
 (Å²×10³) 7.

Атом	x/a	y/b	z/c	U _{экв.}
S(11)	-78(1)	-996(1)	2369(1)	27(1)
S(12)	2356(1)	-2355(1)	3117(1)	27(1)
S(13)	84(1)	838(1)	3966(1)	20(1)
S(14)	2685(1)	-482(1)	4689(1)	19(1)
S(15)	488(1)	2691(1)	5438(1)	21(1)
S(16)	3111(1)	1385(1)	6165(1)	20(1)
S(17)	1003(1)	4689(1)	6937(1)	25(1)
S(18)	3581(1)	3443(1)	7708(1)	24(1)
C(11A)*	313(9)	-2378(6)	1793(3)	22(2)
C(12A)*	2040(10)	-2693(6)	2094(3)	26(2)
C(11B)*	720(50)	-2090(30)	1728(18)	12(8)
C(12B)*	1490(50)	-2930(30)	2151(19)	16(8)
C(13)	1206(5)	-1137(3)	3196(2)	20(1)
C(14)	1315(5)	-359(3)	3872(2)	19(1)
C(15)	1055(5)	1428(3)	4891(2)	20(1)
C(16)	2239(4)	835(3)	5220(2)	17(1)
C(17)	1958(5)	2625(3)	6248(2)	20(1)
C(18)	2178(4)	3472(3)	6884(2)	19(1)
C(19)	1774(5)	5304(3)	7932(2)	25(1)
C(20)	3546(5)	4989(3)	8112(2)	24(1)
S(21)	2351(2)	3436(1)	1607(1)	54(1)
S(22)	398(1)	1933(1)	2236(1)	37(1)
S(23)	3823(1)	5014(1)	3258(1)	22(1)
S(24)	1756(1)	3591(1)	3919(1)	22(1)
S(25)	4589(1)	6850(1)	4746(1)	20(1)
S(26)	2427(1)	5469(1)	5400(1)	20(1)
S(27)	5236(1)	8854(1)	6235(1)	23(1)
S(28)	3339(1)	7482(1)	6980(1)	26(1)
C(21A)*	688(9)	2436(5)	969(4)	45(2)
C(22A)*	371(10)	1384(6)	1249(3)	41(2)
C(21B)*	1570(20)	2143(11)	896(7)	45(5)
C(22B)*	140(20)	1830(20)	1231(4)	40(5)
C(23)	1769(5)	3154(4)	2403(2)	27(1)
C(24)	2371(5)	3830(3)	3106(2)	23(1)
C(25)	3539(5)	5581(3)	4172(2)	21(1)
C(26)	2595(4)	4936(3)	4466(2)	19(1)
C(27)	3732(5)	6737(3)	5524(2)	20(1)
C(28)	4037(5)	7577(3)	6169(2)	21(1)
C(29)	5409(5)	9401(3)	7243(2)	26(1)
C(30)	3798(5)	9008(3)	7433(2)	27(1)
Fe(1)	5000	0	0	54(1)
C(1A)	6851(6)	-698(4)	470(2)	42(1)
N(1A)	7907(6)	-1132(4)	756(2)	66(1)
C(2A)	5685(5)	1436(4)	694(2)	29(1)
N(2A)	6157(5)	2307(3)	1104(2)	36(1)
C(3A)*	3737(6)	-459(4)	625(2)	48(1)
N(3A)*	2967(6)	-798(4)	1006(2)	81(2)
C(1S)*	3570(7)	5036(7)	38(4)	44(2)
C(2S)	4102(9)	3947(8)	-200(5)	33(2)
C(3S)	5738(12)	3819(10)	-264(7)	49(3)
C(4S)	6843(12)	4779(12)	-90(8)	78(4)
C(5S)	6311(12)	5868(11)	148(8)	85(5)
C(6S)	4674(10)	5996(8)	212(6)	70(4)
N(1S)	1784(7)	5196(7)	55(3)	82(3)
O(1S)	961(8)	4262(7)	-121(3)	135(4)
O(2S)	1498(9)	6145(7)	327(4)	139(4)

* Заселенность позиций C11A, C12A - 0.85(2); C11B, C12B - 0.15(2); C21A, C22A - 0.71(1); C21B, C22B - 0.29(1); C3A = 0.5C + 0.5N, N3A = 0.5N + 0.5O; C1S-O2S - 0.5

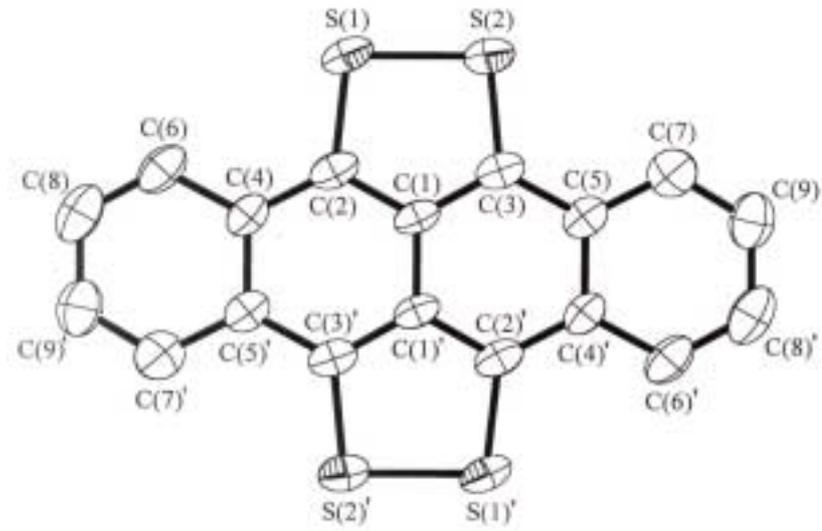
Таблица П8.2. Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) неводородных атомов в структуре 8.

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ.}}$
S(1)	1115(1)	-956(2)	5952(1)	36(1)
S(2)	932(1)	1596(2)	4096(1)	42(1)
S(3)	1931(1)	-396(1)	5538(1)	22(1)
S(4)	1750(1)	2069(1)	3556(1)	24(1)
S(5)	2692(1)	-338(1)	4829(1)	21(1)
S(6)	2509(1)	2132(1)	2837(1)	22(1)
S(7)	3501(1)	-46(1)	4145(1)	28(1)
S(8)	3299(1)	2205(1)	2081(1)	27(1)
C(3)	1260(1)	447(5)	4861(3)	24(1)
C(4)	1602(1)	673(5)	4672(3)	24(1)
C(5)	2259(1)	250(4)	4603(3)	18(1)
C(6)	2177(1)	1369(5)	3710(3)	20(1)
C(7)	2832(1)	944(5)	3639(3)	21(1)
C(8)	3171(1)	1012(5)	3326(3)	22(1)
C(9)	3817(1)	234(5)	2983(4)	34(1)
C(10)	3762(1)	1909(6)	2376(4)	34(1)
C(1A)*	657(1)	-736(13)	5534(13)	34(2)
C(2A)*	584(2)	993(13)	5038(9)	37(2)
C(1B)*	660(2)	-420(20)	5762(10)	39(3)
C(2B)*	590(2)	190(14)	4455(10)	38(3)
Fe(1)*	5000	331(3)	2500	46(1)
C(11)	5000	-1969(19)	2500	38(3)
N(11)	5000	-3483(15)	2500	46(3)
C(12)	5000	2657(17)	2500	44(3)
N(12)	5000	4085(18)	2500	73(4)
C(13)	5268(2)	223(10)	1138(8)	31(2)
N(13)	5428(2)	92(10)	270(7)	46(2)
C(14)	5395(2)	443(11)	3561(11)	47(3)
N(14)	5624(2)	423(10)	4329(7)	42(2)

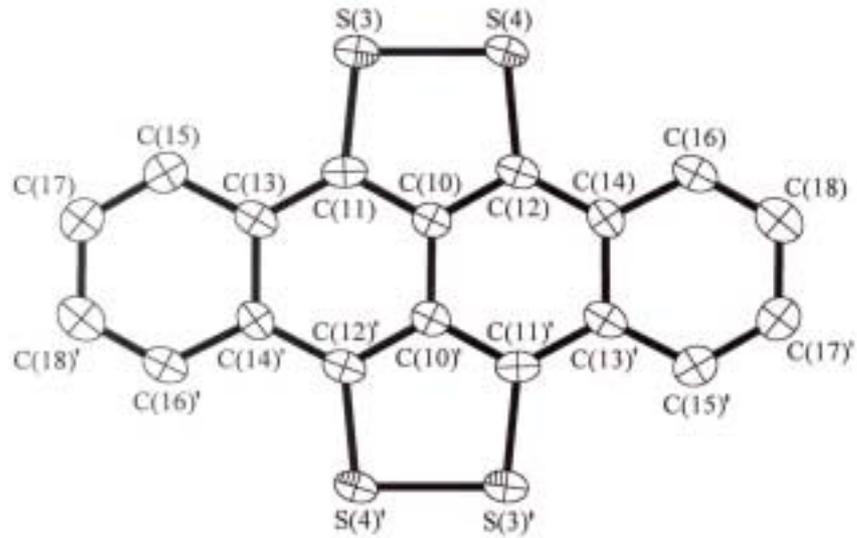
* •1•, •2• - 0.54(1); •1•, •2• - 0.46(1); Fe1 - 0.50; C11 - C14 = 0.42C + 0.08N, N11 - N14 = 0.42N + 0.08O

..... •7-8.3. (d, Å) • BDH-TTP • [NP] • 7 • 8

(BDH-TTP) ₄ [NP]·NB (7)				(BDH-TTP) ₄ [NP] (8)	
BDH-TTP I		BDH-TTP II			
.....	d	d	d
S11 C11A	1.817(5)	S21 C21A	1.831(4)	S1 C1A	1.792(4)
S11 C11B	1.78(3)	S21 C21B	1.798(5)	S1 C1B	1.793(5)
S11 C13	1.745(4)	S21 C23	1.744(4)	S1 C3	1.744(4)
S12 C12A	1.824(6)	S22 C22A	1.803(4)	S2 C2A	1.792(5)
S12 C12B	1.78(3)	S22 C22B	1.825(5)	S2 C2B	1.793(5)
S12 C13	1.744(4)	S22 C23	1.750(4)	S2 C3	1.742(4)
S13 C14	1.764(4)	S23 C24	1.761(4)	S3 C4	1.765(4)
S13 C15	1.734(4)	S23 C25	1.744(4)	S3 C5	1.736(3)
S14 C14	1.757(4)	S24 C24	1.766(4)	S4 C4	1.765(4)
S14 C16	1.738(3)	S24 C26	1.735(4)	S4 C6	1.740(4)
S15 C15	1.738(4)	S25 C25	1.736(4)	S5 C5	1.740(4)
S15 C17	1.769(4)	S25 C27	1.759(4)	S5 C7	1.756(3)
S16 C16	1.738(4)	S26 C26	1.745(3)	S6 C6	1.738(3)
S16 C17	1.768(4)	S26 C27	1.777(4)	S6 C7	1.766(4)
S17 C18	1.756(4)	S27 C28	1.760(4)	S7 C8	1.736(4)
S17 C19	1.815(4)	S27 C29	1.820(4)	S7 C9	1.807(4)
S18 C18	1.750(4)	S28 C28	1.743(4)	S8 C8	1.746(4)
S18 C20	1.825(4)	S28 C30	1.815(4)	S8 C10	1.813(4)
•11• •12•	1.516(9)	•21• •22•	1.504(7)	•1• •2•	1.512(5)
•11• •12•	1.49(5)	•21• •22•	1.50(1)	•1• •2•	1.511(5)
C13 C14	1.368(5)	C23 C24	1.365(5)	C3 C4	1.353(5)
C15 C16	1.356(5)	C25 C26	1.350(5)	C5 C6	1.347(5)
C17 C18	1.348(5)	C27 C28	1.354(5)	C7 C8	1.367(5)
C19 C20	1.508(5)	C29 C30	1.523(5)	C9 C10	1.509(6)
NP					
Fe1 C1A	1.918(5)			Fe1 C11	1.849(16)
Fe1 C2A	1.890(4)			Fe1 C12	1.869(14)
Fe1 C3A	1.861(5)			Fe1 C13	1.844(8)
C1A N1A	1.133(6)			Fe1 C14	1.865(11)
C2A N2A	1.146(5)			C11 N11	1.217(16)
C3A N3A	1.165(5)			C12 N12	1.148(16)
				C13 N13	1.153(10)
				C14 N14	1.184(11)

$(\text{TTT})_3[\text{NP}]$ (9)

TTT I



TTT II

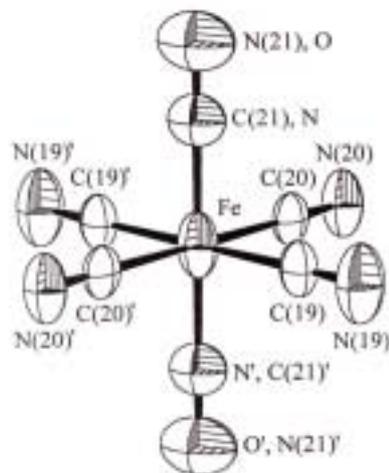


Рис. П9. Обозначения атомов в ТТТ I и II и [NP] в структуре 9.

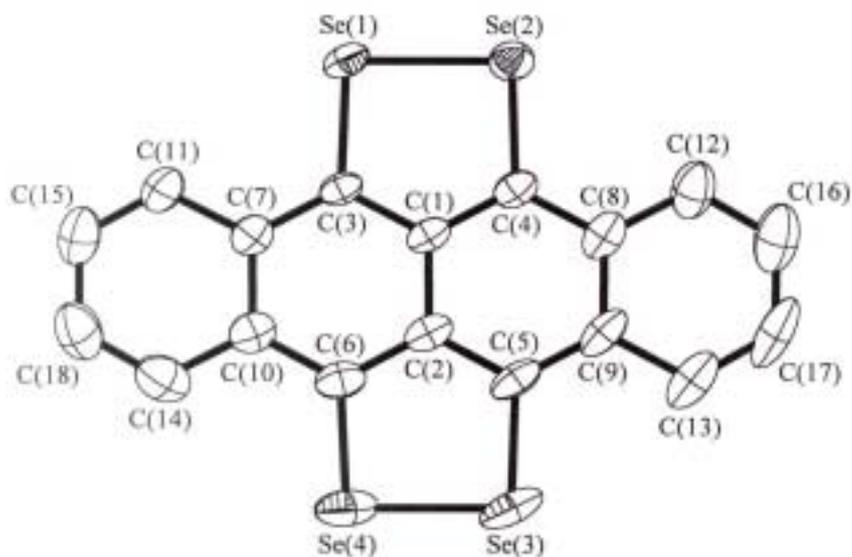
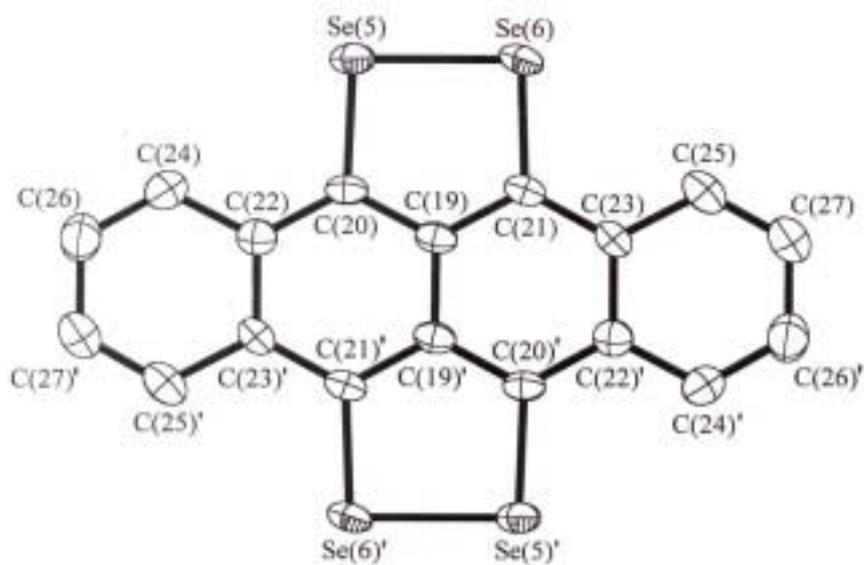
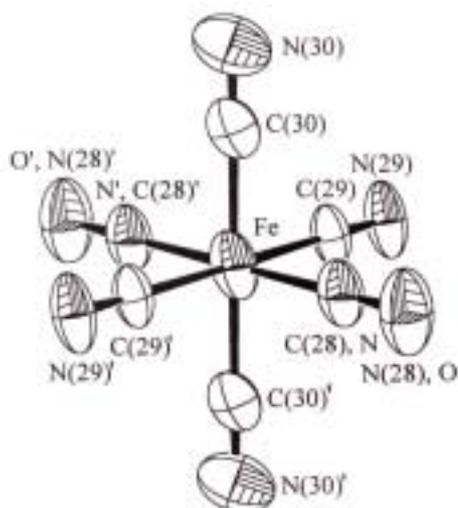
(TSeT)₃[NP] (10)**TSeT I****TSeT II**

Рис. П10. Обозначения атомов в TSeT I и II и [NP] в структуре 10.

..... 9-10.1. (TTT)₃[NP] (9) • (TSeT)₃[NP] (10).

.....	9	10		
	 1 2 3
.....-.....	C ₅₉ H ₂₄ FeN ₆ OS ₁₂		C ₅₉ H ₂₄ FeN ₆ OSe ₁₂	
..... ..	1273.41		1836.22	
....., .	293(2)	293(2)	240(2)	300(2)
.....	
•, Å	14.902(1)	10.568(1)	10.530(2)	10.496(2)
b, Å	10.3260(8)	11.281(1)	11.228(2)	10.553(2)
c, Å	16.636(2)	13.312(1)	13.206(2)	12.833(3)
α, °	90	75.36(1)	75.91(1)	83.12(3)
β, °	102.991(9)	67.447(9)	67.66(1)	68.38(3)
γ, °	90	63.798(9)	64.66(1)	77.84(3)
V, Å ³	2494.4(4)	1308.3(3)	1299.2(3)	1290.4(4)
II-5., Z	I2/m, 2	•1̄, 1	•1̄, 1	•1̄, 1
ρ(....), e/Å ³	1.695	2.331	2.347	2.363
μ, e ⁻¹	8.59	86.87	87.48	88.07
F ² (000)	1292	862	862	862
..... Θ,	2.08–24.89	2.02–30.00	2.02–26.26	2.12–26.97
.....	-17 ≤ h ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 0	-13 ≤ h ≤ 0	-143 ≤ h ≤ 0
	0 ≤ k ≤ 11	-15 ≤ k ≤ 14	-13 ≤ k ≤ 10	-13 ≤ k ≤ 13
	-18 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ l ≤ 17	-16 ≤ l ≤ 13	-16 ≤ l ≤ 15
.....	2191	5777	3764	5839
.....	1286	5079	3613	5536
R _{int} , R _σ	0.030, 0.045	0.027, 0.037	0.015, 0.031	0.053, 0.101
.....	224	395	395	359
..... F ² (GOOF)	1.003	1.026	1.054	1.030
..... R-..... [I > 2σ(I)]	0.035	0.036	0.028	0.045

..... 9.2. (×10⁴) •
 (Å²×10³) 9.

.....	x/a	y/b	z/c	U_{\dots}
S(1)	2064.4(8)	3348(1)	6230.6(7)	42.7(3)
S(2)	2216.1(8)	3361(1)	5027.1(7)	42.7(3)
C(1)	483(3)	3299(4)	5143(2)	32(1)
C(2)	867(3)	3308(4)	5984(3)	36(1)
C(3)	1051(3)	3307(4)	4579(3)	34(1)
C(4)	314(3)	3285(4)	6572(2)	34(1)
C(5)	671(3)	3281(4)	3717(2)	34(1)
C(6)	686(4)	3248(5)	7428(3)	46(1)
C(7)	1218(4)	3231(5)	3120(3)	50(1)
C(8)	141(4)	3180(5)	7978(3)	56(1)
C(9)	821(4)	3181(5)	2307(3)	57(1)
S(3)	46(1)	0	3015.2(9)	33.2(4)
S(4)	-1330(1)	0	3106.6(9)	32.4(4)
C(10)	-147(4)	0	4564(3)	26(1)
C(11)	513(4)	0	4078(3)	28(1)
C(12)	-1083(4)	0	4186(3)	26(1)
C(13)	1460(4)	0	4444(4)	30(1)
C(14)	-1755(4)	0	4658(3)	27(1)
C(15)	2151(5)	0	3972(4)	38(2)
C(16)	-2712(4)	0	4315(4)	37(2)
C(17)	3057(5)	0	4344(4)	43(2)
C(18)	-3348(5)	0	4782(4)	43(2)
Fe	0	0	0	53.9(5)
C(19)	1058(4)	0	889(4)	45(2)
N(19)	1691(4)	0	1435(4)	79(2)
C(20)	745(4)	0	-810(4)	39(2)
N(20)	1170(4)	0	-1296(3)	55(2)
C(21)*	0	1768(8)	0	54(2)
N(21)*	0	2870(8)	0	87(2)

* (21) = 0.5C + 0.5N; N(21) = 0.5N + 0.5O.

..... •10.2. (×10⁴) •
 (Å²×10³) • 10 (..... 1 -
, 2 -, 3 -

....	x/a	y/b	z/•	U...
Se(1)	2968(1)	1620(1)	5577(1)	36(1)
	2929(1)	1642(1)	5532(1)	27(1)
	2118(1)	1730(1)	5547(1)	27(1)
Se(2)	1588(1)	2778(1)	7106(1)	39(1)
	1521(1)	2842(1)	7050(1)	30(1)
	974(1)	3188(1)	6956(1)	28(1)
Se(3)	629(1)	8401(1)	3969(1)	54(1)
	804(1)	8382(1)	3811(1)	40(1)
	2072(1)	8050(1)	3212(1)	32(1)
Se(4)	1958(1)	7246(1)	2440(1)	55(1)
	2163(1)	7183(1)	2295(1)	47(1)
	3037(1)	6585(1)	1796(1)	36(1)
C(1)	1945(4)	4390(4)	5113(3)	30(1)
	1963(5)	4403(4)	5021(4)	23(1)
	1950(8)	4349(7)	4786(7)	23(2)
C(2)	1722(4)	5622(4)	4423(4)	33(1)
	1793(5)	5619(4)	4316(4)	25(1)
	2176(8)	5416(7)	3965(7)	25(2)
C(3)	2776(4)	3198(4)	4628(3)	28(1)
	2793(5)	3194(4)	4569(3)	22(1)
	2416(8)	3086(7)	4436(7)	21(2)
C(4)	1310(4)	4420(4)	6246(4)	32(1)
	1296(5)	4458(4)	6165(4)	24(1)
	1255(8)	4612(7)	5920(7)	25(2)
C(5)	884(5)	6822(4)	4907(4)	37(1)
	967(5)	6827(4)	4781(4)	30(1)
	1731(8)	6688(7)	4330(7)	26(2)
C(6)	2349(5)	5601(4)	3278(4)	37(1)
	2458(5)	5559(4)	3171(4)	29(1)
	2878(8)	5142(7)	2827(7)	27(2)
C(7)	3422(5)	3164(4)	3480(3)	33(1)
	3470(5)	3144(4)	3408(4)	25(1)
	3112(8)	2797(7)	3301(7)	27(2)
C(8)	457(4)	5624(4)	6742(4)	38(1)
	455(5)	5680(5)	6634(4)	30(1)
	733(8)	5909(7)	6284(7)	24(2)
C(9)	238(5)	6848(4)	6047(4)	41(1)
	274(5)	6886(5)	5923(4)	31(1)
	971(8)	6954(7)	5470(7)	25(2)
C(10)	3195(5)	4394(4)	2803(4)	36(1)
	3296(5)	4346(5)	2710(4)	30(1)
	3373(8)	3865(7)	2476(7)	27(2)
C(11)	4284(5)	1979(5)	2981(4)	41(1)
	4341(5)	1923(5)	2928(4)	31(1)
	3582(9)	1518(8)	2930(7)	33(2)
C(12)	-166(6)	5667(6)	7890(5)	55(1)
	-212(6)	5761(6)	7790(5)	41(1)
	-5(9)	6189(8)	7416(7)	34(2)
C(13)	-643(6)	8066(5)	6543(6)	56(2)
	-603(6)	8106(5)	6399(5)	41(1)
	474(8)	8254(7)	5827(7)	29(2)

Продолжение Таблицы П10.2

C(14)	3842(7)	4340(6)	1654(4)	55(1)
	3983(7)	4260(6)	1566(4)	44(1)
	4089(9)	3578(9)	1344(7)	39(2)
C(15)	4913(6)	1973(6)	1882(5)	54(1)
	4992(6)	1903(6)	1825(5)	41(1)
	4227(10)	1293(9)	1838(8)	44(2)
C(16)	-979(6)	6865(7)	8323(6)	70(2)
	-1020(6)	6973(7)	8199(5)	52(2)
	-498(9)	7450(8)	7734(7)	38(2)
C(17)	-1223(6)	8044(6)	7648(7)	72(2)
	-1217(6)	8141(6)	7489(6)	53(2)
	-261(9)	8473(9)	6925(8)	39(2)
C(18)	4698(7)	3168(7)	1214(5)	62(2)
	4811(7)	3075(6)	1140(5)	48(2)
	4528(10)	2333(9)	1011(8)	44(2)
Se(5)	7115(1)	3120(1)	2771(1)	32(1)
	7143(1)	3096(1)	2776(1)	27(1)
	6735(1)	2744(1)	2943(1)	31(1)
Se(6)	6908(1)	1706(1)	4383(1)	32(1)
	6870(1)	1707(1)	4400(1)	26(1)
	5956(1)	1664(1)	4678(1)	31(1)
C(19)	5442(4)	4434(4)	4692(3)	25(1)
	5444(4)	4427(4)	4697(3)	19(1)
	5296(8)	4373(6)	4730(6)	20(2)
C(20)	5971(4)	4644(4)	3540(3)	27(1)
	6013(5)	4622(4)	3536(3)	20(1)
	5982(7)	4369(7)	3577(6)	21(2)
C(21)	5766(4)	3147(3)	5242(3)	26(1)
	5735(5)	3159(4)	5252(4)	22(1)
	5157(8)	3241(7)	5418(7)	28(2)
C(22)	5651(4)	5933(4)	2986(3)	28(1)
	5721(5)	5897(4)	2980(3)	25(1)
	6127(8)	5523(8)	2897(7)	27(2)
C(23)	5228(4)	2949(4)	6395(3)	28(1)
	5159(5)	2961(4)	6414(4)	24(1)
	4464(8)	3258(7)	6585(7)	25(2)
C(24)	6168(5)	6167(5)	1826(4)	40(1)
	6282(6)	6129(5)	1811(4)	35(1)
	6851(9)	5527(9)	1732(7)	39(2)
C(25)	5543(5)	1649(4)	6969(4)	38(1)
	5443(5)	1685(5)	6995(4)	30(1)
	4290(8)	2098(8)	7280(8)	31(2)
C(26)	5839(6)	7419(5)	1315(4)	47(1)
	5972(7)	7379(5)	1297(4)	42(1)
	7006(10)	6661(9)	1106(8)	44(2)
C(27)	5024(5)	1473(5)	8078(4)	42(1)
	4900(6)	1515(5)	8105(4)	36(1)
	3584(9)	2149(9)	8401(8)	42(2)
Fe				55(1)
	0	0	0	39(1)
				41(1)
C(28)*	-701(6)	1838(5)	-122(3)	55(1)
	-641(5)	1788(5)	-107(3)	38(1)
	-252(8)	1739(7)	-18(6)	35(2)
C(29)	1020(5)	-49(4)	-1544(3)	44(1)
	1099(6)	-33(4)	-1549(4)	32(1)
	1259(9)	27(7)	-1540(7)	29(2)

Продолжение Таблицы П10.2

C(30)	-1706(6)	98(5)	-211(4)	49(1)
	-1704(6)	106(5)	-291(4)	35(1)
	-1572(10)	225(7)	-495(7)	35(2)
N(28)*	-1132(6)	2970(4)	-181(4)	86(2)
	-1057(6)	2914(4)	-133(4)	63(1)
	-473(9)	2847(7)	-22(7)	60(2)
N(29)	1662(5)	-105(4)	-2457(3)	60(1)
	1758(5)	-78(4)	-2457(3)	45(1)
	1999(9)	19(7)	-2439(6)	46(2)
N(30)	-2713(6)	133(6)	-340(4)	77(2)
	-2708(6)	157(5)	-466(4)	58(1)
	-2500(9)	420(8)	-802(7)	49(2)

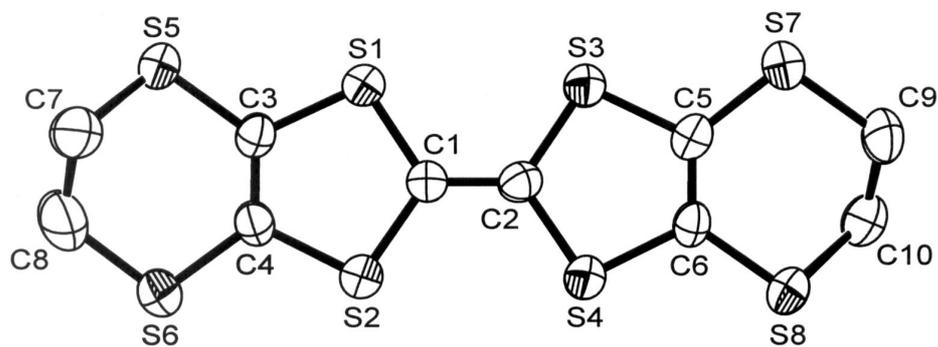
* (28) = 0.5C + 0.5N; N(28) = 0.5N + 0.5O

..... 9.3. TTT [NP] 9.

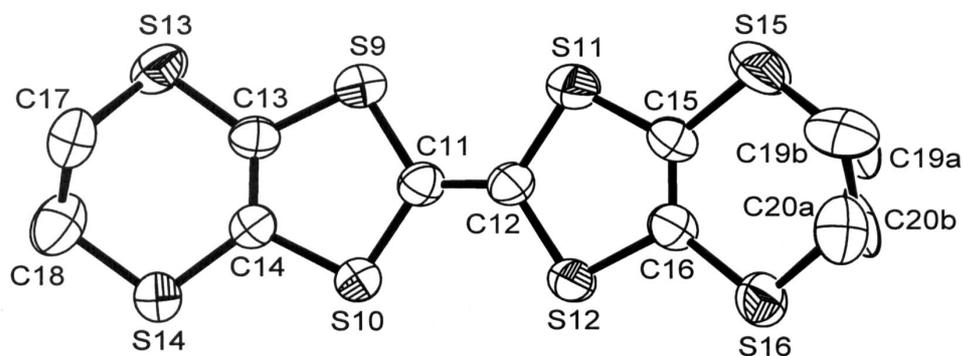
.....	d	d
S1 S2	2.0649(17)	C10 C10'	1.417(11)
S1 C2	1.739(4)	C10 C11	1.407(8)
S2 C3	1.729(4)	C10 C12	1.395(8)
C1 C1'	1.413(8)	C11 C13	1.406(8)
C1 C2	1.386(6)	C12 C14	1.405(8)
C1 C3	1.398(6)	C13 C14	1.459(8)
C2 C4	1.415(6)	C13 C15	1.429(9)
C3 C5	1.419(5)	C14 C16	1.412(8)
C4 C5	1.439(6)	C15 C17	1.352(9)
C4 C6	1.408(6)	C16 C18	1.354(9)
C5 C7	1.419(6)	C17 C18	1.421(9)
C6 C8	1.356(7)	Fe C19	1.904(7)
C7 C9	1.350(7)	Fe C20	1.929(7)
C8 C9	1.406(8)	Fe C21*	1.826(9)
S3 S4	2.091(2)	C19 N19	1.153(8)
S3 C11	1.748(5)	C20 N20	1.133(8)
S4 C12	1.751(6)	C21 N21	1.137(9)

..... •10.3. • TSeT • [NP] 10.

.....	d (Å) (..... 1)	d (Å) (..... 2)	d (Å) (..... 3)
Se1 Se2	2.3160(7)	2.3187(8)	2.3169(15)
Se1 C3	1.883(4)	1.876(4)	1.884(7)
Se2 C4	1.880(4)	1.877(4)	1.880(8)
Se3 Se4	2.3113(9)	2.3140(9)	2.3186(16)
Se3 C5	1.875(4)	1.882(5)	1.896(8)
Se4 C6	1.868(4)	1.877(4)	1.886(7)
C1 C2	1.436(5)	1.437(6)	1.441(10)
C1 C3	1.399(5)	1.394(6)	1.387(10)
C1 C4	1.399(6)	1.407(6)	1.399(11)
C2 C5	1.406(5)	1.401(6)	1.402(10)
C2 C6	1.412(6)	1.409(7)	1.406(11)
C3 C7	1.417(6)	1.428(6)	1.405(11)
C4 C8	1.417(5)	1.417(6)	1.429(10)
C5 C9	1.407(7)	1.407(7)	1.413(11)
C6 C10	1.406(6)	1.403(7)	1.402(10)
C7 C10	1.427(6)	1.420(6)	1.449(10)
C7 C11	1.403(6)	1.424(6)	1.412(10)
C8 C9	1.433(6)	1.431(7)	1.420(11)
C8 C12	1.417(7)	1.425(7)	1.406(11)
C9 C13	1.431(6)	1.421(7)	1.427(10)
C10 C14	1.420(7)	1.412(7)	1.403(11)
C11 C15	1.356(7)	1.355(7)	1.339(12)
C12 C16	1.373(8)	1.372(8)	1.375(11)
C13 C17	1.358(10)	1.338(9)	1.355(12)
C14 C18	1.356(8)	1.359(8)	1.363(12)
C15 C18	1.393(8)	1.387(8)	1.432(13)
C16 C17	1.383(10)	1.400(9)	1.399(12)
Se5 Se6	2.3278(7)	2.3241(8)	2.3172(15)
Se5 C20	1.889(4)	1.883(4)	1.875(7)
Se6 C21	1.886(4)	1.886(4)	1.891(8)
C19 C19'	1.436(7)	1.440(8)	1.474(13)
C19 C20	1.413(6)	1.417(6)	1.387(10)
C19 C21	1.407(5)	1.396(6)	1.398(10)
C20 C22	1.410(5)	1.402(6)	1.412(10)
C21 C23	1.413(5)	1.419(6)	1.404(11)
C22 C23'	1.427(5)	1.436(6)	1.430(11)
C22 C24	1.424(6)	1.429(7)	1.405(11)
C23 C25	1.429(5)	1.415(6)	1.428(10)
C24 C26	1.356(6)	1.361(7)	1.363(12)
C25 C27	1.358(7)	1.354(7)	1.356(12)
C26 C27'	1.410(7)	1.399(8)	1.391(13)
Fe C28	1.855(5)	1.812(5)	1.796(7)
Fe C29	1.922(4)	1.931(5)	1.932(8)
Fe C30	1.881(6)	1.924(6)	1.937(10)
C28 N28	1.143(6)	1.143(6)	1.144(9)
C29 N29	1.145(5)	1.135(6)	1.128(10)
C30 N30	1.124(7)	1.141(7)	1.151(11)

κ -(BEDT-TTF)₄[RuNOBr₅]·BN (11)


I



II

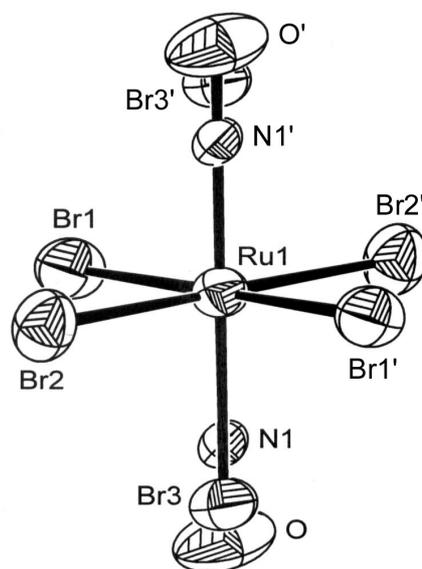


Рис. П11. Обозначения атомов в BEDT-TTF I и II и анионе [RuBr₅NO] в структуре 11.

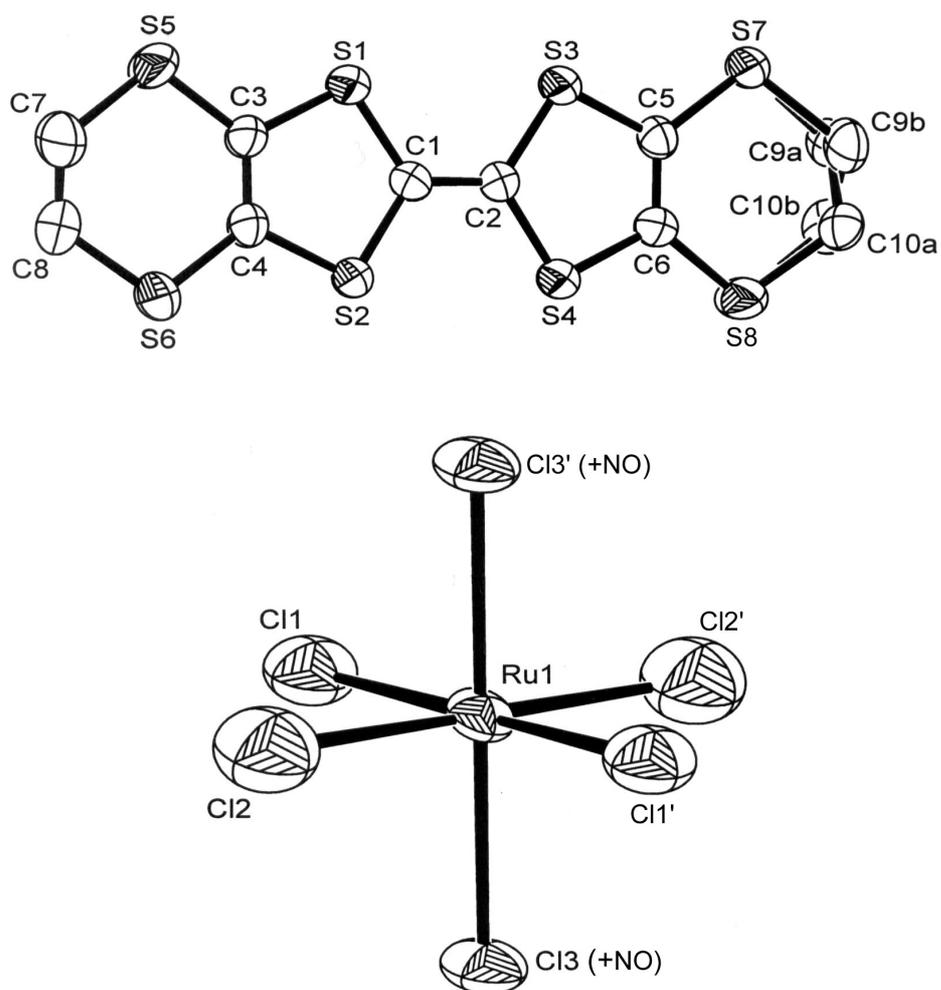
δ -(BEDT-TTF)₄[RuNOCl₅]_{1.33} (12)

Рис. П12. Обозначения атомов в BEDT-TTF и анионе [RuCl₅NO] в структуре 12 (NO-группа не локализована)

..... **11-12.1.**

... κ -(BEDT-TTF)₄[RuNOBr₅]·BN (**11**) • δ -(BEDT-TTF)₄[RuNOCl₅]_{1.33} (**12**)

	11	12
.....-.....	C ₄₇ H ₃₇ Br ₅ N ₂ ORuS ₃₂	C ₄₀ H ₃₂ Cl _{6.65} N _{1.33} O _{1.33} Ru _{1.33} S ₃₂
.....	2172.3	1948.7
....., .	293(2)	293(2)
.....
•, Å	8.747(2)	6.721(1)
b, Å	12.088(1)	15.016(2)
c, Å	17.300(2)	35.386(3)
α , °	95.63(1)	92.804(8)
β , °	91.93(2)	90
γ , °	94.79(2)	90
V, Å ³	1812.4(5)	3567.0(8)
... .., Z	• $\bar{1}$, 1	I/2c, 2
ρ ... , •/• ³	1.990	1.814
μ , •• ⁻¹	39.34	15.10
F (000)	1072	1951
..... Θ ,	2.17÷24.99	2.72÷20.00
.....	0≤h≤10	-6≤h≤6
	-14≤k≤13	0≤k≤14
	-20≤l≤20	-33≤l≤33
.....	3662	2878
.....*	3402	1496
R _{int} , R _σ	0.021, 0.048	0.011, 0.013
.....	476	216
..... •• F ²	1.135	1.113
..... R-..... [I > 2σ(I)]	0.044	0.035
*	11
.....	DIFABS • AREN	

..... •11.2. (×10⁴) •
 (Å²×10³) •e 11.

....	x/a	y/b	z/c	U _{эКВ.}
S(1)	5838(3)	682(2)	3507(1)	56(1)
S(2)	8224(3)	2491(2)	3374(1)	58(1)
S(3)	7284(3)	263(2)	5175(1)	53(1)
S(4)	9720(3)	2051(2)	5053(1)	53(1)
S(5)	4219(3)	932(2)	2009(1)	56(1)
S(6)	7005(4)	3113(2)	1893(2)	76(1)
S(7)	8524(3)	-462(2)	6614(1)	56(1)
S(8)	11337(3)	1695(2)	6538(2)	61(1)
C(1)	7464(10)	1468(7)	3924(5)	47(2)
C(2)	8095(9)	1280(7)	4622(5)	44(2)
C(3)	5695(10)	1415(7)	2691(5)	42(2)
C(4)	6796(10)	2248(7)	2629(5)	47(2)
C(5)	8746(10)	453(7)	5911(5)	44(2)
C(6)	9836(9)	1281(7)	5859(4)	39(2)
C(7)	5025(17)	1350(12)	1159(7)	87(4)
C(8)	5624(18)	2509(11)	1152(7)	116(5)
C(9)	9835(15)	182(12)	7401(6)	75(4)
C(10)	10289(13)	1367(9)	7388(6)	61(3)
S(9)	5044(3)	2777(2)	5791(2)	56(1)
S(10)	3546(3)	4637(2)	6566(1)	51(1)
S(11)	3694(3)	3336(2)	4134(2)	60(1)
S(12)	2188(3)	5197(2)	4902(1)	54(1)
S(13)	6154(3)	1976(2)	7257(2)	65(1)
S(14)	4321(4)	4145(2)	8152(2)	78(1)
S(15)	2389(4)	3527(3)	2579(2)	89(1)
S(16)	688(3)	5810(3)	3486(2)	74(1)
C(11)	3901(10)	3881(7)	5701(5)	46(2)
C(12)	3349(10)	4116(7)	5001(5)	48(2)
C(13)	5197(10)	2953(7)	6802(5)	46(2)
C(14)	4480(10)	3791(7)	7156(5)	43(2)
C(15)	2514(10)	4039(8)	3554(5)	50(2)
C(16)	1866(10)	4903(8)	3897(5)	51(2)
C(17)	4984(14)	1932(10)	8100(7)	69(3)
C(18)	5023(16)	2984(10)	8594(8)	78(4)
C(19A)*	1620(5)	4710(4)	2160(15)	75(9)
C(20A)*	280(4)	5160(3)	2553(17)	73(9)
C(19B)*	1040(6)	4230(5)	2170(3)	76(13)
C(20B)*	1060(9)	5480(4)	2460(2)	74(17)
Ru(1)	0	0	0	40(1)
Br(1)	-1937(1)	1051(1)	-676(1)	57(1)
Br(2)	2143(1)	941(1)	-703(1)	62(1)
Br(3)*	368(9)	1554(6)	1034(4)	59(2)
N(1)*	260(3)	1113(18)	744(12)	44(6)
O*	420(6)	1820(4)	1210(3)	89(18)
C(21)	-500(3)	6038(11)	147(8)	108(6)
C(22)	1570(2)	4895(13)	-32(8)	97(4)
C(23)	1050(2)	5929(12)	129(9)	106(5)
C(24)*	2920(3)	4880(2)	-15(14)	79(8)
N(2)*	4180(3)	4770(2)	17(13)	119(9)

*..... •(19•), •(20•) - 0.61; C(19B), C(20B) - 0.39; Br(3),
 N(1), O, C(24), N(2) - 0.5

..... •12.2. (×10⁴) •
 (Å²×10³) •e 12.

АТОМ	x/a	y/b	z/c	U _{ЭКВ.}
S(1)	6566(2)	3385(1)	1978(1)	52(1)
S(2)	10708(2)	2967(1)	1802(1)	49(1)
S(3)	7826(2)	4026(1)	2827(1)	49(1)
S(4)	12009(2)	3765(1)	2630(1)	51(1)
S(5)	5029(2)	2899(1)	1222(1)	67(1)
S(6)	9979(3)	2387(1)	1006(1)	71(1)
S(7)	8574(2)	4756(1)	3601(1)	54(1)
S(8)	13575(2)	4514(1)	3350(1)	79(1)
C(1)	9010(8)	3375(3)	2132(1)	41(1)
C(2)	9553(8)	3684(3)	2488(1)	40(1)
C(3)	7083(8)	2964(4)	1520(2)	45(1)
C(4)	8985(9)	2774(3)	1437(1)	44(1)
C(5)	9567(8)	4351(3)	3168(1)	42(1)
C(6)	11499(8)	4246(4)	3076(2)	44(1)
C(7)	6095(13)	2476(8)	778(2)	130(4)
C(8)	8092(13)	2707(8)	688(2)	122(4)
C(9A)*	10780(3)	5166(11)	3855(4)	49(4)
C(10A)*	12490(4)	4538(12)	3815(6)	46(5)
C(9B)*	10720(3)	4559(14)	3911(4)	62(4)
C(10B)*	12580(4)	4998(14)	3771(7)	56(6)
Ru(1)*	0	0	0	49(1)
Cl(1)	2007(4)	1234(2)	213(1)	84(1)
Cl(2)	2338(6)	-1023(2)	246(1)	119(1)
Cl(3)	-1754(4)	78(2)	578(1)	71(1)

*..... •(9•), C(9B), •(10•), C(10B) - 0.5; - 0.667

..... •11.3. (d,Å) • BEDT-TTF • [RuBr₅NO] •e 11

C....	d	C....	d
S(1)-C(1)	1.737(9)	S(12)-C(16)	1.749(9)
S(1)-C(3)	1.745(8)	S(13)-C(13)	1.737(9)
S(2)-C(1)	1.735(9)	S(13)-C(17)	1.813(12)
S(2)-C(4)	1.751(9)	S(14)-C(14)	1.747(9)
S(3)-C(2)	1.750(9)	S(14)-C(18)	1.805(12)
S(3)-C(5)	1.759(8)	S(15)-C(19B)	1.69(5)
S(4)-C(2)	1.737(8)	S(15)-C(15)	1.736(9)
S(4)-C(6)	1.755(8)	S(15)-C(19A)	1.83(3)
S(5)-C(3)	1.743(8)	S(16)-C(20A)	1.74(3)
S(5)-C(7)	1.753(12)	S(16)-C(16)	1.749(9)
S(6)-C(4)	1.729(8)	S(16)-C(20B)	1.83(4)
S(6)-C(8)	1.789(12)	C(11)-C(12)	1.352(11)
S(7)-C(5)	1.726(9)	C(13)-C(14)	1.343(11)
S(7)-C(9)	1.820(12)	C(15)-C(16)	1.328(12)
S(8)-C(6)	1.740(8)	C(17)-C(18)	1.46(2)
S(8)-C(10)	1.817(11)	C(19A)-C(20A)	1.49(6)
C(1)-C(2)	1.358(11)	C(19B)-C(20B)	1.54(9)
C(3)-C(4)	1.349(11)	Ru(1)-Br(1)	2.5236(10)
C(5)-C(6)	1.336(11)	Ru(1)-Br(2)	2.5203(11)
C(7)-C(8)	1.46(2)	Ru(1)-Br(3)	2.457(9)
C(9)-C(10)	1.46(2)	Ru(1)-N(1)	1.76(2)
S(9)-C(11)	1.749(9)	N(1)-O	1.11(6)
S(9)-C(13)	1.742(9)	C(21)-C(23)	1.38(2)
S(10)-C(11)	1.727(9)	C(21)-C(22)'	1.40(2)
S(10)-C(14)	1.744(8)	C(22)-C(24)	1.18(3)
S(11)-C(15)	1.742(9)	C(22)-C(23)	1.37(2)
S(11)-C(12)	1.742(9)	C(24)-N(2)	1.13(3)
S(12)-C(12)	1.737(9)		

..... •12.3. (d,Å) • BEDT-TTF • [RuCl₅NO] •e 12

C....	d	C....	d
S(1)-C(1)	1.732(6)	S(7)-C(9B)	1.85(2)
S(1)-C(3)	1.745(5)	S(8)-C(6)	1.736(6)
S(2)-C(1)	1.726(5)	S(8)-C(10B)	1.76(3)
S(2)-C(4)	1.748(5)	S(8)-C(10A)	1.80(2)
S(3)-C(2)	1.730(5)	C(1)-C(2)	1.369(7)
S(3)-C(5)	1.734(6)	C(3)-C(4)	1.339(8)
S(4)-C(2)	1.728(5)	C(5)-C(6)	1.346(8)
S(4)-C(6)	1.735(5)	C(7)-C(8)	1.426(12)
S(5)-C(3)	1.736(5)	C(9A)-C(10A)	1.49(3)
S(5)-C(7)	1.812(8)	C(9B)-C(10B)	1.51(3)
S(6)-C(4)	1.739(5)		
S(6)-C(8)	1.778(8)	Ru(1)-Cl(1)	2.384(3) ₁
S(7)-C(5)	1.752(5)	Ru(1)-Cl(2)	2.391(4) ₁
S(7)-C(9A)	1.83(2)	Ru(1)-Cl(3)	2.357(2)

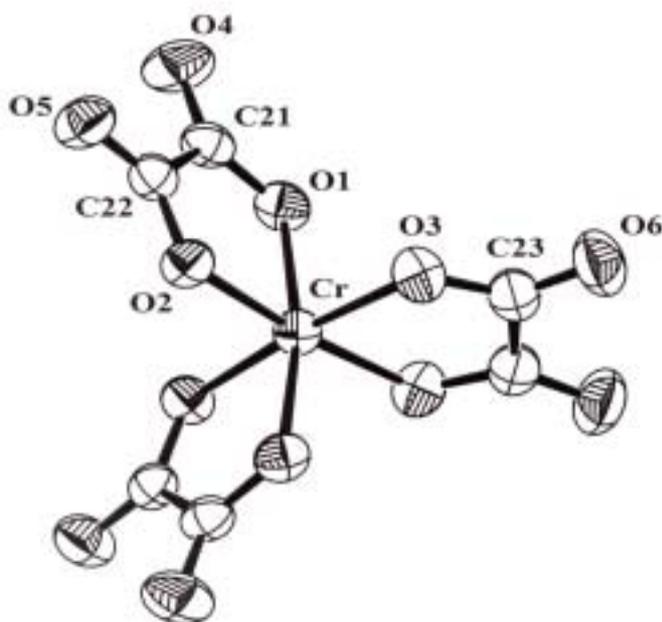
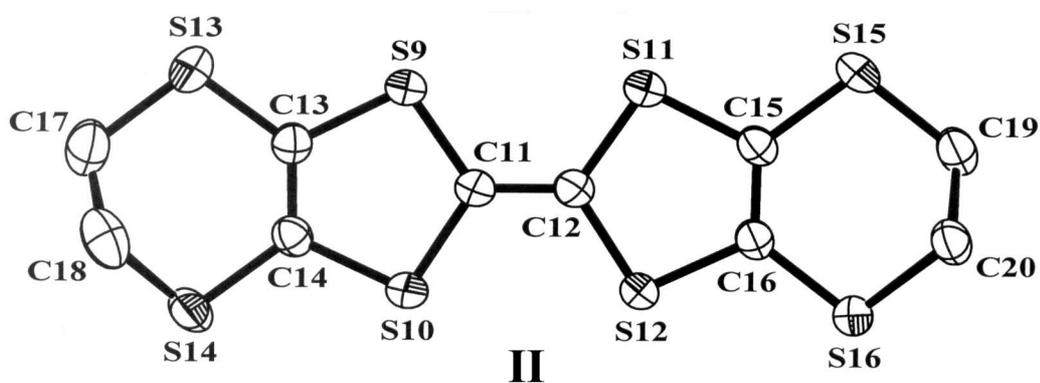
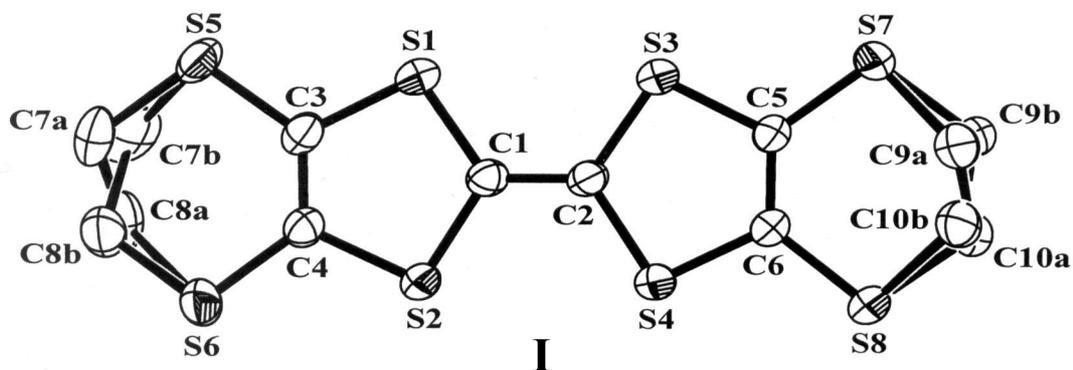


Рис. П13-15. Обозначения атомов в BEDT-TTF I и II и анионе $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ в структурах 13-15

..... •13-15.1.

... β'' -(BEDT-TTF)₄K_{0.25}(NH₄)_{0.75}[Cr(C₂O₄)₃]·DMF (13),

β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Fe(C₂O₄)₃]·DMF (14) • β'' -(BEDT-TTF)₄K[Cr(C₂O₄)₃]·DMF (15)

	13	14	15
.....-.....	C ₄₉ H ₄₂ •rK _{0.25} N _{1.75} O ₁₃ S ₁₂	C ₄₉ H ₄₃ FeN ₂ O ₁₃ S ₃₂	C ₄₉ H ₃₉ CrKNO ₁₃ S ₃₂
.....	1951.0	1949.6	1966.8
....., •	293(2)	293(2)	293(2)
.....
•, Å	10.307(1)	10.3143(8)	10.2807(8)
b, Å	19.888(2)	20.029(2)	19.880(3)
c, Å	34.825(4)	34.823(3)	35.009(2)
β , °	92.635(9)	92.613(8)	92.455(9)
V, Å ³	7131(1)	7186(1)	7149(1)
... .., Z	C2/c, 4	C2/c, 4	C2/c, 4
ρ_{\dots} , •/•• ³	1.817	1.802	1.827
μ , •• ⁻¹	11.73	12.00	12.13
F (000)	3972	3972	3996
..... Θ ,	3.11÷24.97	2.03÷24.97	2.05÷19.91
.....	0≤h≤12	-12≤h≤12	0≤h≤5
	-19≤k≤23	-19≤k≤23	-18≤k≤15
	-41≤l≤41	0≤l≤41	-31≤l≤32
.....	7455	8268	2480
.....	4554	5326	1162
R _{int} , R _σ	0.014, 0.022	0.031, 0.031	0.029, 0.043
.....	520	523	282
..... •• F ²	1.062	1.067	1.138
..... R-.....	0.028	0.034	0.067
[I > 2σ(I)]			

..... •13-15.2. (×10⁴) •
 (Å²×10³) • 13 (.....), 14
 (.....), 15 (.....).

АТОМ	x/a	y/b	z/c	U _{ЭКВ.}
S(1)	6142(1)	5448(1)	5398(1)	39(1)
	6141(1)	5450(1)	5397(1)	40(1)
	6156(8)	5441(3)	5392(2)	42(3)
S(2)	8496(1)	6198(1)	5631(1)	40(1)
	8478(1)	6208(1)	5630(1)	40(1)
	8485(8)	6188(3)	5623(2)	43(3)
S(3)	7395(1)	5131(1)	4576(1)	38(1)
	7416(1)	5123(1)	4579(1)	39(1)
	7412(7)	5135(3)	4573(2)	36(3)
S(4)	9715(1)	5900(1)	4825(1)	40(1)
	9718(1)	5899(1)	4827(1)	41(1)
	9715(8)	5892(3)	4820(2)	42(3)
S(5)	4796(1)	5716(1)	6107(1)	49(1)
	4784(1)	5723(1)	6104(1)	49(1)
	4773(8)	5707(3)	6095(2)	47(3)
S(6)	7584(1)	6574(1)	6397(1)	53(1)
	7554(1)	6588(1)	6392(1)	54(1)
	7556(8)	6561(3)	6387(2)	54(3)
S(7)	8303(1)	4823(1)	3803(1)	47(1)
	8327(1)	4816(1)	3807(1)	49(1)
	8321(8)	4827(3)	3808(2)	49(3)
S(8)	11088(1)	5703(1)	4119(1)	56(1)
	11094(1)	5702(1)	4121(1)	58(1)
	11083(8)	5711(3)	4114(2)	57(3)
C(1)	7651(3)	5743(1)	5275(1)	32(1)
	7652(2)	5746(1)	5276(1)	33(1)
	7630(30)	5725(10)	5271(6)	26(7)
C(2)	8182(2)	5610(1)	4932(1)	32(1)
	8189(2)	5611(1)	4933(1)	33(1)
	8160(30)	5602(9)	4920(6)	24(7)
C(3)	6169(3)	5840(1)	5845(1)	36(1)
	6156(3)	5847(1)	5842(1)	35(1)
	6160(30)	5819(10)	5836(6)	26(7)
C(4)	7251(3)	6179(1)	5955(1)	35(1)
	7233(3)	6190(1)	5953(1)	37(1)
	7230(30)	6183(10)	5938(6)	28(7)
C(5)	8630(2)	5197(1)	4251(1)	32(1)
	8647(2)	5191(1)	4253(1)	33(1)
	8660(30)	5201(10)	4261(6)	25(7)
C(6)	9697(3)	5546(1)	4369(1)	34(1)
	9706(3)	5545(1)	4370(1)	35(1)
	9760(30)	5549(10)	4369(6)	30(7)
C(7A)*	5190(7)	6047(4)	6582(2)	50(2)
C(7A)*	5177(7)	6052(4)	6580(2)	54(2)
C(7)	5340(50)	5870(18)	6562(11)	141(15)
C(8A)*	6586(17)	6007(5)	6690(4)	49(3)
C(8A)*	6602(15)	6044(6)	6690(4)	53(3)
C(8)	6530(40)	6087(14)	6696(8)	84(10)
C(7B)*	5660(10)	5646(5)	6566(2)	63(2)
	5648(8)	5661(4)	6568(2)	52(2)
C(8B)*	6421(18)	6279(6)	6701(5)	56(4)
	6334(14)	6289(6)	6688(4)	52(3)

..... •13-15.2.

C(9A)*	9454(7)	5326(5)	3523(2)	50(2)
C(9A)*	9489(7)	5314(5)	3528(2)	54(2)
C(9)	9630(50)	5110(20)	3542(12)	167(18)
C(10A)*	10829(9)	5311(5)	3681(3)	44(2)
C(10A)*	10861(12)	5289(6)	3693(3)	52(3)
C(10)	10640(40)	5437(16)	3650(9)	102(12)
C(9B)*	9779(6)	4866(4)	3575(2)	38(1)
	9819(5)	4860(3)	3582(2)	36(1)
C(10B)*	10403(12)	5559(5)	3628(3)	46(2)
	10462(11)	5537(5)	3627(3)	51(2)
S(9)	9588(1)	2458(1)	5753(1)	39(1)
	9575(1)	2463(1)	5753(1)	39(1)
	9581(8)	2451(3)	5745(2)	37(3)
S(10)	7219(1)	1733(1)	5504(1)	38(1)
	7212(1)	1738(1)	5505(1)	39(1)
	7218(8)	1734(3)	5499(2)	39(3)
S(11)	10787(1)	2151(1)	4918(1)	39(1)
	10783(1)	2150(1)	4921(1)	40(1)
	10773(8)	2150(3)	4915(2)	39(3)
S(12)	8381(1)	1437(1)	4692(1)	37(1)
	8386(1)	1437(1)	4693(1)	38(1)
	8383(8)	1438(3)	4691(2)	39(3)
S(13)	8734(1)	2780(1)	6521(1)	53(1)
	8716(1)	2787(1)	6521(1)	53(1)
	8756(8)	2768(3)	6515(2)	60(3)
S(14)	5892(1)	1945(1)	6226(1)	45(1)
	5885(1)	1954(1)	6227(1)	46(1)
	5891(8)	1943(3)	6220(2)	50(3)
S(15)	12051(1)	1944(1)	4191(1)	44(1)
	12061(1)	1938(1)	4198(1)	46(1)
	12061(8)	1945(3)	4193(2)	50(3)
S(16)	9139(1)	1115(1)	3908(1)	43(1)
	9161(1)	1109(1)	3912(1)	43(1)
	9153(8)	1116(3)	3911(2)	45(3)
C(11)	8757(3)	2018(1)	5389(1)	32(1)
	8743(2)	2020(1)	5390(1)	33(1)
	8740(30)	2009(10)	5385(6)	31(7)
C(12)	9254(3)	1888(1)	5044(1)	33(1)
	9252(2)	1888(1)	5046(1)	33(1)
	9250(30)	1893(10)	5033(6)	25(7)
C(13)	8348(3)	2416(1)	6077(1)	33(1)
	8332(3)	2422(1)	6077(1)	34(1)
	8360(30)	2389(10)	6069(6)	26(7)
C(14)	7259(3)	2089(1)	5960(1)	33(1)
	7245(3)	2097(1)	5961(1)	34(1)
	7240(30)	2084(10)	5950(6)	30(7)
C(15)	10679(3)	1811(1)	4454(1)	33(1)
	10682(2)	1808(1)	4459(1)	34(1)
	10690(30)	1798(10)	4445(6)	25(7)
C(16)	9561(3)	1485(1)	4349(1)	32(1)
	9569(2)	1483(1)	4353(1)	32(1)
	9530(30)	1491(11)	4342(6)	32(7)
C(17)	7333(4)	2593(2)	6796(1)	65(1)
	7324(4)	2597(2)	6797(1)	67(1)
	7280(30)	2556(12)	6799(7)	66(9)
C(18)	6668(4)	1940(2)	6696(1)	61(1)
	6671(4)	1944(2)	6698(1)	62(1)
	6680(30)	1931(12)	6694(7)	59(8)

..... •13-15.2.

C(19)	11472(3)	1698(2)	3713(1)	43(1)
	11490(3)	1688(2)	3719(1)	44(1)
	11470(30)	1706(11)	3719(6)	43(8)
C(20)	10703(3)	1053(2)	3701(1)	41(1)
	10733(3)	1045(2)	3709(1)	42(1)
	10750(30)	1049(10)	3695(6)	40(7)
Cr	5000	4141(1)	7500	34(1)
Fe	5000	4150(1)	7500	33(1)
Cr	5000	4140(3)	7500	79(3)
O(1)	3452(2)	4236(1)	7812(1)	42(1)
	3460(2)	4293(1)	7823(1)	42(1)
	3470(20)	4227(8)	7817(4)	61(5)
O(2)	4078(2)	4821(1)	7181(1)	40(1)
	4006(2)	4804(1)	7165(1)	40(1)
	4060(20)	4804(8)	7193(4)	65(6)
O(3)	4222(2)	3390(1)	7199(1)	46(1)
	4255(2)	3380(1)	7192(1)	46(1)
	4230(20)	3371(9)	7201(5)	76(6)
C(21)	2656(3)	4695(2)	7693(1)	40(1)
	2655(3)	4735(2)	7696(1)	41(1)
	2720(40)	4662(14)	7726(7)	56(9)
C(22)	3006(3)	5031(1)	7310(1)	38(1)
	2968(3)	5035(1)	7302(1)	37(1)
	2900(40)	5036(15)	7312(8)	84(11)
C(23)	4498(3)	2800(2)	7328(1)	45(1)
	4509(3)	2798(2)	7324(1)	43(1)
	4500(30)	2792(17)	7319(8)	93(11)
O(4)	1682(2)	4878(1)	7851(1)	63(1)
	1692(2)	4929(1)	7856(1)	67(1)
	1580(20)	4875(9)	7839(5)	87(7)
O(5)	2289(2)	5451(1)	7158(1)	54(1)
	2250(2)	5452(1)	7148(1)	55(1)
	2260(20)	5472(10)	7173(5)	100(7)
O(6)	4067(3)	2270(1)	7202(1)	67(1)
	4064(3)	2272(1)	7202(1)	67(1)
	4020(20)	2261(10)	7197(5)	101(7)
K+N(11)	0	5953(19)	7500	58(6)
N(11)	0	5950(2)	7500	54(1)
K	0	5911(5)	7500	110(4)
C(25)*	9640(10)	2307(5)	7575(4)	88(4)
	9656(10)	2361(5)	7580(3)	85(3)
	9490(50)	2434(18)	7588(16)	140(30)
N	10000	2918(2)	7500	67(1)
	10000	2961(3)	7500	69(1)
	10080(40)	2981(14)	7478(14)	89(12)
O(7)	10000	1791(3)	7500	145(3)
	10000	1840(3)	7500	143(3)
	9690(60)	1876(16)	7545(17)	155(19)
C(24A)*	11172(8)	3040(6)	7258(3)	88(3)
	11169(8)	3082(6)	7263(3)	86(3)
	11220(40)	2964(18)	7245(13)	80(20)
C(24B)*	10627(11)	3489(6)	7382(4)	127(5)
	10658(11)	3532(6)	7385(5)	127(5)
	10840(50)	3474(15)	7332(14)	80(20)

*..... •(7•)-•(8•) - 0.52 (13), 0.5 (14); C(7B)-C(8B) - 0.48 (13), 0.5 (14); •(9•)-•(10•) - 0.52 (13), 0.48 (14); C(9B)-C(10B) - 0.48 (13), 0.52 (14); •(25), •(24•), C(24•) - 0.5 (13-15); N, O(7) - 0.5 (15)

..... •13-15.3. (d, Å) • BEDT-TTF • 13-15

C.....	d • 13	d • 14	d • 15
S(1)-C(1)	1.733(3)	1.736(3)	1.69(3)
S(1)-C(3)	1.742(3)	1.743(3)	1.72(2)
S(2)-C(1)	1.738(3)	1.733(3)	1.75(2)
S(2)-C(4)	1.746(3)	1.746(3)	1.73(3)
S(3)-C(2)	1.736(3)	1.739(3)	1.69(2)
S(3)-C(5)	1.747(3)	1.746(3)	1.73(2)
S(4)-C(2)	1.738(3)	1.735(3)	1.75(3)
S(4)-C(6)	1.738(3)	1.739(3)	1.72(2)
S(5)-C(3)	1.735(3)	1.737(3)	1.74(3)
S(5)-C(7A)	1.808(7)	1.810(8)	1.74(4)
S(5)-C(7B)	1.798(9)	1.812(8)	
S(6)-C(4)	1.749(3)	1.743(3)	1.76(2)
S(6)-C(8A)	1.861(15)	1.822(16)	1.81(3)
S(6)-C(8B)	1.735(17)	1.767(15)	
S(7)-C(5)	1.746(3)	1.745(3)	1.77(2)
S(7)-C(9A)	1.860(7)	1.866(8)	1.76(5)
S(7)-C(9B)	1.749(6)	1.759(5)	
S(8)-C(6)	1.739(3)	1.737(3)	1.69(3)
S(8)-C(10A)	1.725(10)	1.712(12)	1.75(3)
S(8)-C(10B)	1.843(11)	1.839(11)	
C(1)-C(2)	1.361(4)	1.365(4)	1.39(3)
C(3)-C(4)	1.344(4)	1.348(4)	1.35(3)
C(5)-C(6)	1.349(4)	1.349(4)	1.36(3)
C(7A)-C(8A)	1.47(2)	1.503(18)	1.36(4)
C(7B)-C(8B)	1.545(18)	1.495(17)	
C(9A)-C(10A)	1.496(12)	1.504(13)	1.27(5)
C(9B)-C(10B)	1.528(14)	1.514(12)	
S(9)-C(11)	1.735(3)	1.738(3)	1.73(2)
S(9)-C(13)	1.746(3)	1.747(3)	1.74(2)
S(10)-C(11)	1.747(3)	1.740(3)	1.72(3)
S(10)-C(14)	1.740(3)	1.742(3)	1.72(2)
S(11)-C(12)	1.740(3)	1.739(3)	1.72(3)
S(11)-C(15)	1.750(3)	1.748(3)	1.79(2)
S(12)-C(12)	1.737(3)	1.737(3)	1.72(2)
S(12)-C(16)	1.745(3)	1.742(3)	1.74(2)
S(13)-C(13)	1.738(3)	1.741(3)	1.77(2)
S(13)-C(17)	1.806(4)	1.803(4)	1.90(3)
S(14)-C(14)	1.743(3)	1.740(3)	1.73(3)
S(14)-C(18)	1.790(4)	1.795(4)	1.82(3)
S(15)-C(15)	1.740(3)	1.742(3)	1.72(3)
S(15)-C(19)	1.810(3)	1.815(3)	1.80(2)
S(16)-C(16)	1.741(3)	1.742(3)	1.71(2)
S(16)-C(20)	1.801(3)	1.803(3)	1.85(3)
C(11)-C(12)	1.352(4)	1.358(4)	1.38(3)
C(13)-C(14)	1.344(4)	1.342(4)	1.35(3)
C(15)-C(16)	1.357(4)	1.356(4)	1.38(3)
C(17)-C(18)	1.501(6)	1.503(6)	1.43(3)
C(19)-C(20)	1.507(4)	1.506(4)	1.50(3)
Cr(Fe)-O(1)	1.9794(19)	2.0084(19)	1.973(19)
Cr(Fe)-O(2)	1.9662(19)	2.0043(19)	1.936(17)
Cr(Fe)-O(3)	1.975(2)	2.011(2)	1.997(18)
O(1)-C(21)	1.285(3)	1.279(4)	1.19(3)
O(2)-C(22)	1.282(3)	1.278(3)	1.36(3)
O(3)-C(23)	1.284(4)	1.276(4)	1.25(3)
C(21)-C(22)	1.547(4)	1.547(4)	1.65(3)
C(21)-O(4)	1.221(3)	1.224(3)	1.32(3)
C(22)-O(5)	1.221(3)	1.224(3)	1.18(3)
C(23)-C(23)	1.548(6)	1.554(6)	1.60(6)
C(23)-O(6)	1.217(3)	1.218(4)	1.23(3)