АНОТАЦІЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В процесі досліджень нам вдалось вперше одержати нові монокристали з галоген-заміщеним біс(дикарболідом) Феруму (III) $D_n[8,8'–X_2–3,3'–Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$ (де D = *BEDT-TTF* – біс(етилендітіон)тетратіафульвален, *EOTT* – 4,5 -етилендитіо-4',5'-(2-оксатриметилендитіо)-тетратіафульвален, *BPDT-TTF* – біс(пропілен-дітіон)-тетратіафульвален; *X = Cl, Br, I; n =1,2*). Подібно своїм структурним аналогам, ці сполуки складаються з провідних катіон-радикальних шарів, які мають характерний β-тип пакування, та аніонних шарів. Структурною особливістю цих ***КРС*** є наявність в провідному шарі димерів молекули донору, в яких присутні укорочені міжмолекулярні S···S контакти. Також присутні чисельні укорочені міжмолекулярні S···S контакти, як в стопках димерів типу «face to face», так і між ними – типу «side by side». Дослідження електропровідності ***КРС*** показало, що в ряду солей $(BEDT-TTF)_x[8,8'–Hal_2–3,3'–Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2])$ із збільшенням розміру галогену провідність катіон-радикальної солі знижується (5, 2 та $1\cdot10^{-6}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, відповідно) , що пов'язано з «розпушуванням» структури. В той же час, в йод-похідній ***КРС*** з біс(етилендитіо)тетратіафульваленом виявлені укорочені міжмолекулярні контакти в системі «аніон – катіон-радикал» (I···S), це не призвело до збільшення її електропровідності.

Проведений аналіз отриманих ***КРС*** в ряду *(D)$_2$[8,8'–Cl$_2$–3,3'–Fe(1,2-C$_2$B$_9$H$_{11}$)$_2$])* (де D = *BEDT-TTF, EOTT, BPDT-TTF*) показав, що із збільшенням радикалу конформація молекули донору змінюється від майже планарної до конформації «крісло». Таким чином, ущільнюється пакування в середині димерів, внаслідок чого збільшується відстань між самими димерами і структура стає більш розпушена. Дослідження питомого опору підтверджують цей ефект, і в ряду ***КРС*** з *BEDT-TTF, EOTT, BPDT-TTF* – електропровідність зменшується ($б_{RT}$ 0.5, 0.2 та 0.05 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, відповідно).

Використання більш планарного донору, дибензотетратіафульвалену (*DB-TTF*), призвело до одержання нових ***КРС*** *DB-TTF* з біс(дикарболідами) Ферруму (III) та Хрому (III). Характерною особливістю кристалічних структур споріднених сполук є спосіб перекривання катіон-радикалів в стопці – довгі осі сусідніх молекул повернені відносно одна одної на ~30°. Електрофізичні вимірювання солей показали, що ці сполуки є напівпровідниками. В той же час провідність солі *(DB-TTF)$_2$[3,3'-Cr(1,2-C$_2$B$_9$H$_{11}$)$_2$]* приблизно в 500 разів більша аніж у її аналога з *BEDT-TTF*. Такий ефект пояснюється тим, що в структурі *(DB-TTF)$_2$[3,3'-Cr(1,2-C$_2$B$_9$H$_{11}$)$_2$]* стопки катіон-радикалів регулярні, тоді як *(BEDT-TTF)$_2$[3,3'-Cr(1,2-C$_2$B$_9$H$_{11}$)$_2$]* характеризується димерними стеками катіон-радикалів. Це, ще раз підкреслює важливу роль донорної молекули, *DB-TTF*, у формуванні провідного шару катіон-радикальної солі.

Інтенсивні дослідження солей Бечгаарда і Фабре показали широкий спектр їх властивостей від діелектричних до надпровідних. При низьких температурах в цих солях відбуваються переходи метал – діелектрик. Нами було синтезовано ***КРС*** тетраметилтетрахалькогенофульваленів з метало-карборановими аніонами. В результаті проведених електрофізичних вимірювань було встановлено, що солі тетраметилтетратіафульвалену з *[3,3'-M(1,2-C$_2$B$_9$H$_{11}$)$_2$] (M = Fe, Cr)* є діелектриками (провідність кристалів за кімнатної температури становить менше 10^{-10} Ом$^{-1}$см$^{-1}$). Низьке значення електропровідності узгоджується зі стехіометрією та нешарованою

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

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

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

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