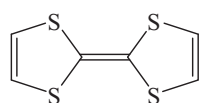


Реферат работы

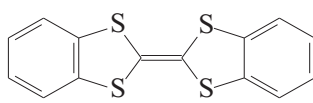
Введение

Низкоразмерные молекулярные проводники класса тетратиафульваленов обладают уникальными свойствами, такими, как квазиодномерная и квазидвумерная металлическая проводимость, фазовые переходы металл-сверхпроводник и металл-изолятор, волны зарядовой и спиновой плотности [1], что делает их актуальными объектами исследования в физике твердого тела и материаловедении.

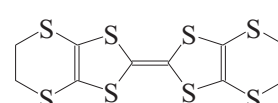
Работы по получению и исследованию молекулярных проводников класса тетратиафульвалена (ТТФ) были начаты в 70-х, после синтеза ТТФ Фредом Вудлом [2].



Тетратиафульвален (ТТФ)



Дибензотетратиафульвален (DB-TTF)



Бис(этилендитио)тетратиафульвален (ЕТ)

Структура большинства низкоразмерных молекулярных проводников характеризуется наличием проводящих стопок или слоёв, состоящих из органических катион-радикалов, разделённых неорганическими анионами. В зависимости от анизотропии межмолекулярных взаимодействий, электронная система таких проводников имеет квазиодномерный или квазидвумерный характер. Как правило, молекулярные металлы на основе ТТФ и DB-TTF проявляют квазиодномерную проводимость [3], при этом катион-радикалы упакованы в стопки, межплоскостные расстояния в которых значительно меньше расстояний между самими стопками.

Молекулярные проводники на основе ЕТ характеризуются квазидвумерной проводимостью [1]. В структуре этих соединений обнаружено большое количество укороченных расстояний между катион-радикалами из соседних стопок.

Анионы не принимают непосредственного участия в процессе проводимости, однако оказывают существенное влияние на упаковку катион-радикалов в проводящем слое и, соответственно, на проводимость кристалла. Роль химической природы аниона, его пространственного строения и объема может быть проиллюстрирована, например, серией катион-радикальных солей $(\text{ET})_4\text{Hg}_{3-\delta}\text{X}_8$ [4]: соединение с $\text{X}=\text{I}$ представляет собой полупроводник, с $\text{X}=\text{Cl}$ – молекулярный проводник с металлической проводимостью, при $\text{X}=\text{Br}$ наблюдается переход в сверхпроводящее состояние.

Использование анионов, обладающих собственными специфическими свойствами, магнитными, оптическими, фотоактивными, позволяет получать гибридные

полифункциональные материалы, в которых электронная проводимость катионных слоев сосуществует с магнитными [5] или фотохромными [6] свойствами, протонной проводимостью [7] или хиральностью [6], проявляемыми анионными слоями.

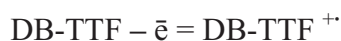
Целью данной работы является получение новых низкоразмерных электропроводящих соединений на основе донорных молекул класса тетрагидрофульвалена, DB-TTF и ET, с анионами $[MX_4]^{2-}$ тетраэдрической геометрии. В задачу работы входит также исследование электропроводящих свойств и спектров ЭПР и сравнение свойств полученных соединений на основе DB-TTF и ET.

Обзор литературы

Квазиодномерные молекулярные проводники на основе DB-TTF.

К настоящему времени получено значительное число катион-радикальных солей на основе электронодонорной молекулы DB-TTF с различной степенью окисления DB-TTF.

В основе реакции получения катион-радикальных солей лежит процесс окисления донорной молекулы:



Основными методами синтеза катион-радикальных солей DB-TTF являются:

- а) метод химического окисления донора соответствующим окислителем [8],
- б) метод электрохимического окисления донора [1] (электрокристаллизация). Большая часть катион-радикальных солей DB-TTF получена методом химического окисления. В качестве окислителя использовались галогены, перекись водорода, галогениды металлов в высших степенях окисления и их комплексы.

В таблице 1 представлены известные к настоящему времени катион-радикальные соли DB-TTF, их удельная проводимость (σ), температура перехода металл-диэлектрик (T_n) и окислители, использованные при синтезе.

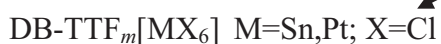
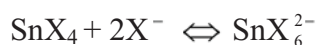
Взаимодействие DB-TTF с хлором и бромом приводит к образованию смесей продуктов $(\text{DB-TTF})\text{Cl}_{0.7-1.0}$ и $(\text{DB-TTF})\text{Br}_{0.8-1.0}$. При соотношении в реакционной смеси DB-TTF:Br = 1:1.2 получено индивидуальное соединение состава $(\text{DB-TTF})\text{Br}$ [3]. При взаимодействии DB-TTF с йодом получены соединения состава $(\text{DB-TTF})_2\text{I}_3$, $(\text{DB-TTF})_2\text{I}$ и $(\text{DB-TTF})\text{I}_3$ [3].

Для структуры $(\text{DB-TTF})\text{I}_3$ характерны смешанные стопки, построенные из чередующихся трех катион-радикалов DB-TTF^{+} и двух линейных анионов I_3^- [9]. В каналах между стопками расположены линейные анионы I_3^- . В стопках найдены укороченные расстояния между катион-радикалами (S...S, 3.50 Å) и между катион-радикалами и анионами I_3^- . Такое

строение отличает соединение (DB-TTF)I₃ от строения остальных катион-радикальных солей DB-TTF, стопки в структуре которых состоят только из катион-радикалов DB-TTF⁺.

Проводимость (DB-TTF)Cl_{0.7-1.0} и (DB-TTF)Br_{0.8-1.0} измерена на таблетках и составляет 10⁻² - 10⁻³ См·см⁻¹. Проводимость монокристаллов (DB-TTF)I₃ при комнатной температуре равна 10⁻⁸ См·см⁻¹ и при понижении температуры носит активационный характер [3].

Для DB-TTF впервые в качестве окислителей были применены галогениды металлов и их комплексы. Особенностью этих реакций является тот факт, что окислитель является одновременно и анионом-комплексобразователем, или же анион может формироваться в процессе реакции [10, 11]. DB-TTF образует катион-радикальные соли, содержащие двухзарядные анионы октаэдрической геометрии, состава (DB-TTF)_m[MCl₆], и (DB-TTF)₃[MBr₆], где M=Sn,Pt,Re,Te. Катион-радикальные соли с анионами [MX₆]²⁻ получены при взаимодействии DB-TTF в кипящем ацетонитриле с избытком соответствующего окислителя MX₄ или [Me₂NH₂]₂[MX₆] (M=Sn, Pt; X=Cl, Br) в виде кристаллов игольчатой формы. Соединение олова(IV), SnX₄ или анион [PtX₆]²⁻ окисляют нейтральную молекулу DB-TTF, давая катион-радикалы DB-TTF⁺, далее образуются плохо растворимые в ацетонитриле комплексы. В общем схему протекания реакций можно представить так [3]:



m = 2.67; 2.73

Удельная проводимость монокристаллов (DB-TTF)_m[MCl₆] (M=Sn,Pt) при комнатной температуре равна 300-500 См·см⁻¹. Проводимость осуществляется по катионным стопкам, состоящим из регулярно расположенных молекул DB-TTF (см. рис.1).

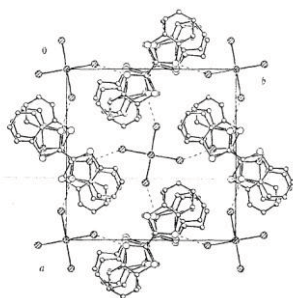


Рис. 1. Структура $(\text{DB-TTF})_{2.67}\text{SnCl}_6$. Проекция вдоль направления катион-радикальных стопок [3].

В соединении $(\text{DB-TTF})_{2.67}\text{SnCl}_6$ на три двухзарядных аниона $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ приходится шесть катион-радикальных частиц DB-TTF^{+} и две нейтральные молекулы DB-TTF^0 , таким образом, на каждой молекуле DB-TTF формально локализован заряд $+6/8=0.75e$. Измерения зависимости проводимости от температуры на монокристаллах, проведенные для $(\text{DB-TTF})_{2.67}\text{SnCl}_6$ и $(\text{DB-TTF})_{2.73}\text{PtCl}_6$, показали, что значение проводимости при понижении T увеличивается в $\approx 1,5$ раза, затем наблюдается широкий максимум, ниже 180K начинается падение по активационному закону и соли переходят в диэлектрическое состояние при температуре 113-117K [12]. Измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуры для соединений $(\text{DB-TTF})_m[\text{MCl}_6]$, где $M=\text{Sn,Pt,Re,Te}$ показывают наличие фазового перехода металл-диэлектрик при 115K [12].

Замена $[\text{MCl}_6]^{2-}$ на анионы $[\text{MBr}_6]^{2-}$ большего объема приводит к ряду изоструктурных соединений общей формулы $(\text{DB-TTF})_3\text{MBr}_6$, где $M= \text{Sn,Pt,Re}$. Как показано на примере $(\text{DB-TTF})_3\text{SnBr}_6$ [13], катионная стопка разбивается на тройки с различными расстояниями между молекулами DB-TTF, равными 3,47; 3,44 и 3,44 Å. Проводимость комплексов $(\text{DB-TTF})_3\text{MBr}_6$ на порядок ниже, чем у $(\text{DB-TTF})_m\text{MCl}_6$; для таблеток в случае всех комплексов $\sigma=10^{-2}$ См·см⁻¹, для монокристалла соединения $(\text{DB-TTF})_3\text{SnBr}_6$ при 300K $\sigma=40$ См·см⁻¹ [3, 13].

Замена одного иона Br^- в $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ на диметилсульфидную группу приводит к получению однозарядного аниона $[\text{Br}_5\text{Pt}\{\text{S}(\text{CH}_3)_2\}]^-$, и образуется катион-радикальная соль $(\text{DB-TTF})[\text{Br}_5\text{PtS}(\text{CH}_3)_2]$, для которой проводимость монокристаллических образцов равна 10^{-3} См·см⁻¹ [14].

Окисление DB-TTF солью железа(III), FeCl_3 , привело к получению молекулярного металла с однозарядным анионом тетраэдрической геометрии $(\text{DB-TTF})_{2.5}\text{FeCl}_4$, проявляющего фазовый переход в диэлектрическое состояние при 180 K [15]. При окислении CuCl_2 получен полупроводник состава $(\text{DB-TTF})\text{CuCl}_3$ с димерным анионом $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ [10].

Катион-радикальные соли $(\text{DB-TTF})_{2.33}\text{NbCl}_6$ [16], $(\text{DB-TTF})_{1.64}\text{TaF}_6$, $(\text{DB-TTF})_{1.5}\text{AsF}_6$ и $(\text{DB-TTF})_{1.39}\text{SbF}_6$ [17] получены методом электро-химической кристаллизации. Метод

электрокристаллизации позволяет значительно расширить круг используемых анионов и получать катион-радикальные соли с анионами, которые невозможно ввести в состав соединений при химическом окислении. В качестве источника анионов при электрохимическом окислении используется электролит. При этом получают соединения более высокой чистоты. Важно, что этот метод позволяет выращивать монокристаллы высокого качества, регулируя скорость роста кристаллов условиями проведения электрокристаллизации. Поэтому в настоящее время метод электрохимической кристаллизации широко применяется для получения катион-радикальных солей.

На рис.2 приведена типичная стеклянная H-образная электрохимическая ячейка со стеклянной пористой перегородкой и двумя электродами, применяющаяся для выращивания кристаллов катион-радикальных солей. В качестве рабочего электрода (анода), на котором происходит рост кристаллов, используется платиновая проволока, катод может быть изготовлен из платиновой или молибденовой проволоки.

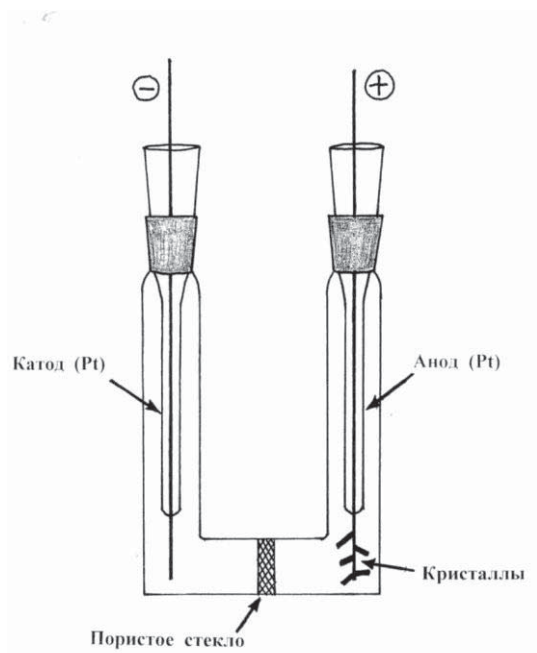


Рис.2. Схема электрохимической ячейки.

При электрохимическом окислении DB-TTF использовались электролиты с однозарядными анионами октаэдрической геометрии PF_6 , TaF_6 , AsF_6 , SbF_6 [17] и NbCl_6 [16]. Проводимости солей DB-TTF с однозарядными анионами октаэдрической геометрии существенно ниже солей $(\text{DB-TTF})_m[\text{MCl}_6]$ $M=\text{Sn}, \text{Pt}$ с двухзарядными анионами. Соединения $(\text{DB-TTF})_{1.64}\text{TaF}_6$, $(\text{DB-TTF})_{1.5}\text{AsF}_6$ и $(\text{DB-TTF})_{1.33}\text{NbCl}_6$ проявляют металлический характер температурной зависимости σ до 240, 140 и 270 К, соответственно. Соединения $(\text{DB-TTF})_{1.39}\text{SbF}_6$ и $(\text{DB-TTF})_2\text{PF}_6(\text{THF})_{0.3}$ – полупроводники.

Квазидвумерные молекулярные проводники на основе ET с анионами $[MCl_4]^{2-}$.

По сравнению с DB-TTF, молекула ET содержит вдвое больше «боковых» атомов серы. Это делает возможным образование укороченных боковых контактов сера...сера между соседними катион-радикалами и приводит к образованию слоев катион-радикалов, где электроны свободно двигаются не только вдоль стопок, но и между стопками. Соседние проводящие слои разделены непроводящими слоями из анионов. Как правило, проводящие слои построены из стопок ET одного или нескольких типов или из взаимно-перпендикулярных димеров или тетрамеров ET (рис.3).

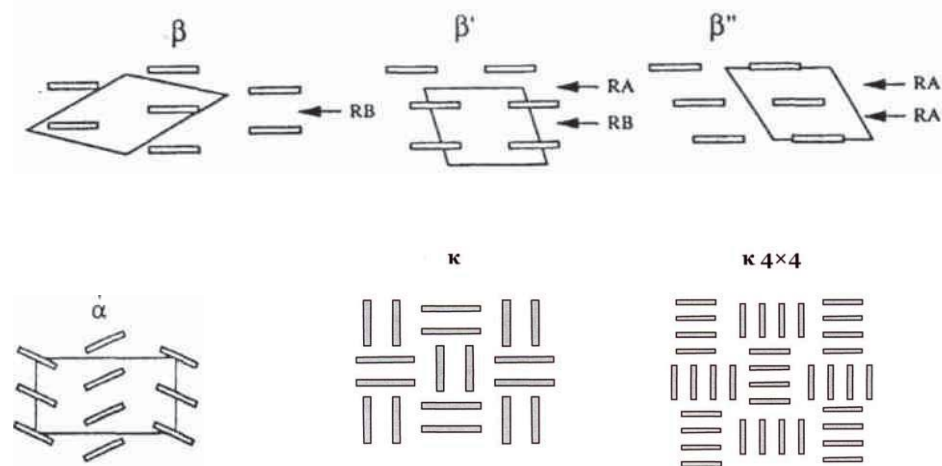


Рис. 3. Схематическое строение проводящего слоя в катион-радикальных солях ET.

В настоящее время известно около двадцати квазидвумерных проводников на основе ET с одновалентными анионами тетраэдрической геометрии: BF_4^- ; HSO_4^- ; FSO_3^- ; $[Э^{VI}O_4]^-$, $Э=Cl, Br, I, Re$; $[M^{III}X_4]^-$, $M^{III}=Ga, In, Tl, X=Cl, Br, I$ [1]. Для них характерны стехиометрии трех типов: 3:2; 2:1:0.5; и 2:1. Для соединений этого ряда установлено, что электропроводящие свойства катион-радикальных солей коррелируют с размером анионов. Соли с анионами меньших размеров имеют стехиометрию 3:2 и проявляют переход металл-диэлектрик. Проводимость солей с одновалентными анионами промежуточного размера стехиометрии 2:1:0.5 носит металлический характер. Соли с анионами большого размера (от $GaCl_4^-$ до InI_4^- , стехиометрия 2:1) - полупроводники.

Значительно менее изучены катион-радикальные соли ET с двухвалентными анионами тетраэдрической геометрии. Недавно было показано, что использование двухвалентных анионов тетраэдрической геометрии $[MBr_4]^{2-}$ позволяет получать слоистые структуры с различным направлением стопок в соседних проводящих слоях и/или с различным строением соседних проводящих слоев. Так, квазидвумерные органические металлы $(BETS)_4MBr_4(Solv)$ на основе BETS - электронодонорного Se-содержащего аналога ET бис(этилендитио)тетраселенафульвалена построены из проводящих слоев с различным направлением стопок [18-20], а в синтезированном недавно проводнике $ET_4CoBr_4(C_6H_4Cl_2)$

стопки из соседних слоев отличаются и строением, и направлением [21]. Такие слоистые проводники характеризуются металлическим характером проводимости в слоях и полупроводниковым – перпендикулярно слоям [18-21]. Подобные слоистые кристаллы могут служить в качестве нанокompозитов, состоящих из слоев с несколько различающимися свойствами. В них возможны новые электронные эффекты. Это делает органические проводники с двухвалентными тетраэдрическими анионами подобного строения потенциальными материалами для создания наноразмерных полевых транзисторов (FET), одноэлектронных транзисторов (SET), наноразмерных элементов памяти [22].

В таблице 2 представлены известные к настоящему времени катион-радикальные соли ET с двухвалентными анионами тетраэдрической геометрии $[MCl_4]^{2-}$, условия их получения, электрическая проводимость (σ) и энергия активации проводимости (E_a). Для них характерны стехиометрии 3:2; 3:1:1; и 4:1:2.

Таблица 2. Характеристики катион-радикальных солей бис(этилендитио)-тетрагидрофульвалена (ET) с анионами $[MCl_4]^{2-}$, $M=Co, Zn, Mn$.

Состав соли	Условия синтеза		Проводимость (σ), См·см ⁻¹	Энергия активации проводимости, эВ	Литература
	Растворитель	Электролит			
ET ₃ (CoCl ₄) ₂	TCE	K ₂ CoCl ₄ ·6H ₂ O			23
ET ₃ (ZnCl ₄) ₂	TCE	[Bu ₄ N] ₂ ZnCl ₄	0.4		24
ET ₃ (MnCl ₄) ₂	PhCN	[Me ₄ N]MnCl ₃	25	0.04	25
α -ET ₃ CoCl ₄ (TCE)	TCE	[Bu ₄ N] ₂ CoCl ₄	2	металл до 165K	26
β -ET ₃ MnCl ₄ (TCE)	TCE	Mn ₁₂ O ₁₂ Bz ₁₆ (H ₂ O) ₄	35	0.023	27
ET ₄ MnCl ₄ (CH ₂ Cl ₂) ₂	CH ₂ Cl ₂	(Родамин 6Ж) ₂ MnCl ₄	0.74	0.02	28

TCE – 1,1,2-трихлорэтан.

Соединения получены методом электрокристаллизации. В качестве электролитов при их синтезе применялись тетрахлорометаллаты(II) различных органических и неорганических катионов, а также кластер Mn₁₂O₁₂Bz₁₆(H₂O)₄, трансформировавшийся под воздействием электрического тока в трихлорэтано-анион $[MnCl_4]^{2-}$.

Структуры катион-радикальных солей ET с двухвалентными тетраэдрическими анионами слоистые, как и большинства других катион-радикальных солей на основе ET. Строение соединений ET₃(MCl₄)₂ M=Co,Zn,Mn (рис. 4) уникально, поскольку они содержат не только катион-радикальные частицы, но и катионы ET²⁺, не содержащие неспаренных электронов. В структуре этих соединений проводящие слои из стопок катион-радикалов ET⁺ отделены друг от друга тремя непроводящими слоями: из анионов $[MCl_4]^{2-}$, из

двухвалентных катионов ET^{2+} и снова из анионов $[MCl_4]^{2-}$. Все стопки в проводящем слое одинаковы, расстояния в стопке между катион-радикалами ET^+ составляют 3.45 Å и 3.83 Å [23 - 25].

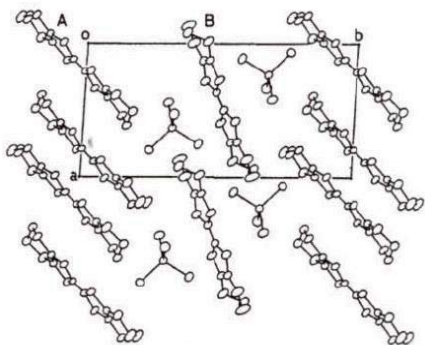


Рис.4. Кристаллическая структура $ET_3(MnCl_4)_2$ [25].

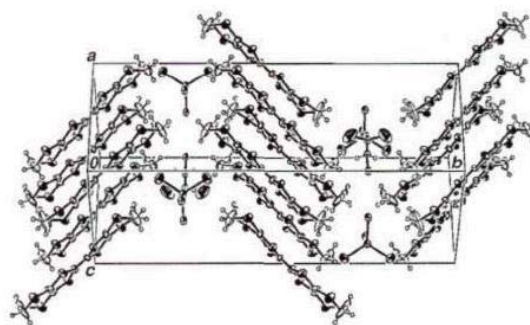


Рис. 5. Кристаллическая структура $\beta-ET_3MnCl_4(TCE)$ [27].

В соли $\beta-ET_3MnCl_4(TCE)$ [27] проводящие слои, также состоящие из стопок одного вида, чередуются с непроводящими слоями, образованными анионами $[MnCl_4]^{2-}$ и молекулами растворителя (рис. 5).

В соли $\alpha-ET_3CoCl_4(TCE)$ проводящие слои построены из стопок двух типов и разделены слоями из анионов и молекул растворителя [26] (рис.6).

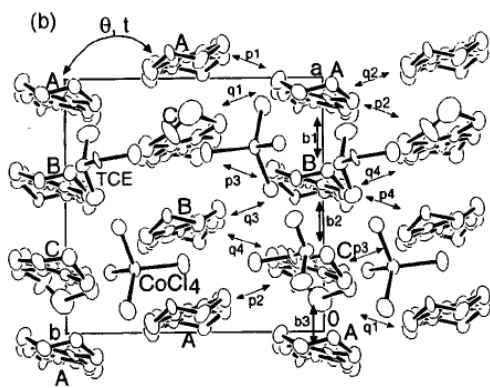


Рис.6. Строение донорных и анионных слоев в соли $\alpha-ET_3CoCl_4(TCE)$ [26]

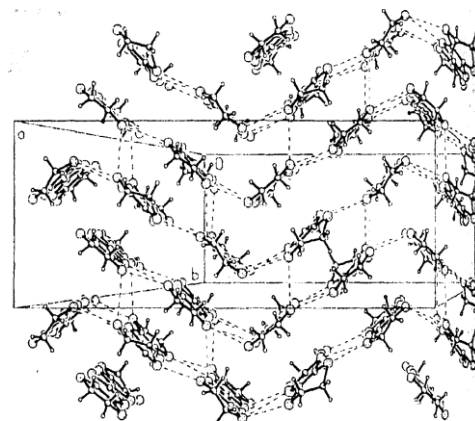


Рис.7. Строение проводящего слоя $ET_4MnCl_4(CH_2Cl_2)_2$ [28].

Структура $ET_4MnCl_4(CH_2Cl_2)_2$ [28] отличается от предыдущих тем, что проводящие слои построены не из стопок, а из взаимно-перпендикулярных тетрамеров ET^+ и проводимость в слое обеспечивается за счет укороченных «боковых» контактов сера...сера (рис.7).

Как видно из таблицы 2, проводимость катион-радикальных солей ET с двухвалентными анионами тетраэдрической геометрии составляет $0,4 \div 35 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Соединение $\alpha-$

ET₃CoCl₄(TCE) проявляет металлический характер температурной зависимости проводимости [26]. Для остальных солей проводимость носит активационный характер с энергиями активации E_a ~ 0.02 ÷ 0.04 эВ. Соль β-ET₃MnCl₄(TCE) [27] при приложении давления 2.9 кбар становится металлом в широком температурном интервале.

Методы получения солей [NR₄]₂[M^{II}Cl₄] и [PR'₄]₂[M^{II}Cl₄].

При электрохимическом получении катион-радикальных солей в качестве источника анионов, как правило, используют соли с органическими тетраалкиламмониевыми или тетрафенилфосфониевыми катионами, которые растворимы в органических растворителях. Поэтому синтез таких соединений важен для получения катион-радикальных солей.

Тетраметил- и тетраэтиламмонийные соли готовят, смешивая растворы галогенидов металлов и галогенидов тетраалкиламмония в безводном этиловом [29] или метиловом [30] спирте с последующим упариванием. Соли тетра(н-пропил)аммония получают в изоамиловом спирте или в октаноле-2 [31].

Тетрахлороманганат бис(бензил-трифенилфосфония) получают смешением этанольных растворов хлорида бензилтрифенилфосфония [BzPh₃P]Cl и тетрагидрата хлорида марганца(II) MnCl₂·4H₂O, нагреванием раствора до кипения и медленным охлаждением.

Тетрабромоманганат(II) тетрабутиламмония получают смешением этанольных растворов MnBr₂ и бромида тетрабутиламмония в молярном соотношении 1:2 и последующей перекристаллизацией из ацетона [32].

В работе [33] ряд тетрабромоманганатов(II) получали без применения растворителя, смешивая органические соли, содержащие бром, с бромидом марганца в молярном соотношении 2:1 при нагревании.

Тетрахлорокобальтат(II) тетраэтиламмония получали взаимодействием CoCl₂ с [(C₂H₅)₄N]Cl в горячем этиловом спирте и двукратной перекристаллизацией из спирта [34]. Тетрабромкобальтат(II) тетраэтиламмония получали смешением этанольных растворов CoBr₂·H₂O и [(C₂H₅)₄N]Br с последующей перекристаллизацией из ацетона [32].

Тетрахлоромеркурат(II) тетрабутиламмония получали смешением HgCl₂ и [(C₂H₅)₄N]Cl в ацетоне при перемешивании до образования прозрачного раствора, с последующим добавлением диэтилового эфира до получения насыщенного раствора и охлаждением до -20°C [35]. Как правило, соли тетрахлороманганатов(II) окрашены в желто-зеленый цвет, тетрахлорокобальтов(II) - в синий, тогда как тетрахлоромеркураты(II) не окрашены.

Тетрахлорометаллаты тетраэтил- и тетраметил- аммония плохо растворимы в органических растворителях, используемых при электрохимическом синтезе катион-радикальных солей, но поскольку методики их синтеза отработаны, они иногда

используются в качестве электролитов. Соли тетрабутиламмония получают в виде масел [25]. В отличие от них, соли тетрафенилфосфония выделяются в виде мелкокристаллических осадков, они хорошо растворимы в органических растворителях, и следовательно, наиболее удобны в качестве исходных электролитов.

Таким образом, катион-радикальные соли с металлокомплексными анионами на основе ET и DBTTF представляют несомненный интерес. Однако до сих пор катион-радикальные соли DBTTF с двухвалентными анионами тетраэдрической геометрии $[MCl_4]^{2-}$ получены не были. Соли ET были изучены недостаточно, поскольку выделены только соли с тетраэдрическими анионами одного размера, $[MnCl_4]^{2-}$, $[CoCl_4]^{2-}$ и $[ZnCl_4]^{2-}$. Не были описаны соединения с анионами большего размера, $[HgCl_4]^{2-}$ и $[HgBr_4]^{2-}$. Важно было синтезировать новые катион-радикальные соли с двухзарядными анионами тетраэдрической геометрии $[MCl_4]^{2-}$ на основе DBTTF и ET и проследить влияние природы и размеров аниона на проводимость и строение.

Целью данной работы является получение катион-радикальных солей DBTTF и ET с двухзарядными анионами тетраэдрической геометрии, объем которых увеличивается в последовательности $[CoCl_4]^{2-} \sim [MnCl_4]^{2-} < [HgCl_4]^{2-} < [HgBr_4]^{2-}$, и исследование их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть.

Состав кристаллов катион-радикальных солей устанавливался методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с применением растрового электронного микроскопа CamScan MV 2300, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром с полупроводниковым Si(Li) детектором с программным обеспечением *INCA Energy 200* при тысячекратном увеличении и энергии электронного пучка 20 кэВ. Глубина проникновения пучка в образец составляла 1-3 мкм. В качестве репера использованы кристаллы $ET_4Hg_2Cl_6(PhCl)$.

Проводимость монокристаллов измеряли стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе (10 мкА) на автоматизированной установке при понижении температуры от 293 К до 80 для всех образцов кроме $ET_4HgBr_4(C_6H_4Cl_2)$. Для $ET_4HgBr_4(C_6H_4Cl_2)$ измерения проводились в интервале 293 - 4,3К. Золотые контакты (диаметром 20 мкм) приклеивали к кристаллу с помощью графитовой пасты.

Спектры ЭПР измеряли на спектрометре RADIOPAN SE/X-2547 с частотой модуляции 100 кГц и мощностью микроволнового поля 100 мВт.

Исходные соединения: гексагидрат хлорида кобальта(II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) фирмы «Sigma-Aldrich» (>98.0%), тетрагидрат хлорида марганца(II) ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) фирмы «Acros Organics» (> 99.9%) и хлорид тетрафенилфосфония ($[\text{PPh}_4]\text{Cl}$) фирмы «Fluka» (>98.0%) использовались без дополнительной очистки.

Тетрахлоромеркурат(II) тетрабутиламмония $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{HgCl}_4$ получен смешением HgCl_2 и $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ в соотношении 1:2 в ацетоне и высаживанием диэтиловым эфиром [27]. Тетрабромомеркурат(II) тетрабутиламмония $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{HgBr}_4$ получен смешением HgBr_2 и $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ 1:2 в ацетоне и высаживанием диэтиловым эфиром.

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{CoCl}_4$ получен добавлением 0,119 г (0,5-ммоля) ало-розового порошка $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к раствору 0,375 г (1 ммоль) хлорида тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ в 4 мл смеси хлороформ/ацетон (1:1) при перемешивании на магнитной мешалке. Цвет раствора меняется на темно-голубой, образуется голубой осадок. Через 30 минут продукт отфильтровывали и сушили. Получено 0,285 г соли. Выход 65%. Найдено (%): С, 64.86; Н, 4.37; Cl, 16.28. $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{CoCl}_4$. Вычислено (%): С, 65.54; Н, 4.58; Cl, 16.12.

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{MnCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ получен добавлением раствора 0,099 г (0,5-ммоля) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 7 мл этанола к раствору 0,375 г (1 ммоль) хлорида тетрафенилфосфония $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ в 10 мл этанола при перемешивании на магнитной мешалке 30 минут и высаживанием 170 мл диэтилового эфира. Продукт отфильтровывали и сушили. Получено 0,263 г соли. Выход 60%. Найдено (%): С, 65.85; Н, 4.81; Cl, 14.96. Вычислено (%): С, 65.17; Н, 5.03; Cl, 15.39.

Катион-радикальные соли DB-TTF с анионами $[\text{MX}_4]^{2-}$. В анодную часть электрохимической ячейки помещали раствор 6.1мг (0.02 ммоль) DB-TTF в 4мл хлорбензола. Раствор 0.04ммоль электролита в 6.8 мл смеси хлорбензол/этиловый спирт (10 об.% EtOH) распределяли между катодным и анодным пространствами до выравнивания уровня. Ячейку помещали в термостатированный шкаф ($t = 18^\circ\text{C}$) и подключали к источнику постоянного тока $I = 0.5$ мкА. Рост кристаллов происходил в течение 7 дней. Образовавшиеся на электроде кристаллы снимали с электрода, промывали ацетоном, сушили на воздухе.

Катион-радикальные соли ET с анионами $[\text{MX}_4]^{2-}$. В анодную часть электрохимической ячейки помещали раствор 7.7мг (0.02-ммоль) ET в 4-6мл растворителя (CH_2Cl_2 , 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ или 1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$). Раствор 0.05 ммоль электролита в 6 мл соответствующего растворителя распределяли между катодным и анодным пространствами до выравнивания уровня. Ячейку помещали в термостатированный шкаф ($t = 18^\circ$ или 23°C) и подключали к источнику постоянного тока $I = 0.5$ мкА. Кристаллы вырастали в течение 7 дней. Образовавшиеся на электроде кристаллы снимали с электрода, промывали ацетоном или эфиром, сушили на воздухе. Составы и условия синтеза полученных солей представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Составы, условия синтеза и характеристики синтезированных катион-радикальных солей бис(этилендитио)тетрафлуальвалена (ET)

Состав соли	Условия синтеза		Проводимость См·см ⁻¹	Энергия активации проводимости, эВ	параметры ЭПР
	Растворитель	Электролит			
ET ₂ [PPh ₄](CoCl ₄)	C ₆ H ₃ Cl ₃	[PPh ₄] ₂ CoCl ₄	30	0.02	Нет
ET ₄ CoCl ₄ ·3CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	[PPh ₄] ₂ CoCl ₄	0.2	0.03	g=2.0040 ΔH=26.62
ET ₄ CoCl ₄ ·CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	[PPh ₄] ₂ CoCl ₄	0.2	0.05	g=2.0037 ΔH=64.8
ET ₄ CoCl ₄ ·DCB	DCB	[PPh ₄] ₂ CoCl ₄	0.02	0.17	Нет
ET ₄ MnCl ₄ (CH ₂ Cl ₂)	CH ₂ Cl ₂	[PPh ₄] ₂ MnCl ₄	0.2	0.05	g=2.005 ΔH=52.8
ET ₄ MnCl ₄ ·DCB	DCB	[PPh ₄] ₂ MnCl ₄	0.01	0.18	Нет
ET ₅ Hg ₂ Cl ₇	CH ₂ Cl ₂	[NBu ₄] ₂ HgCl ₄	0.6	0.06	g=2.0056 ΔH=20.4
ET ₄ Hg _{2.8} Cl ₈	DCB	[NBu ₄] ₂ HgCl ₄	6.8	Металл	g=2.006 ΔH=85
ET ₂ HgCl ₄	DCB	[NBu ₄] ₂ HgCl ₄	10 ⁻⁶		g=2.003 ΔH=11.3
ET ₄ HgBr ₄ ·DCB	DCB	[NBu ₄] ₂ HgBr ₄	20	Металл	g=2.005 ΔH=75

DCB – дихлорбензол

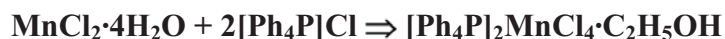
Таблица 4. Характеристики синтезированных катион-радикальных солей дибензотетрафлуальвалена (DB-TTF) с анионами [MCl₄]²⁻, M=Co, Hg, Mn.

Состав соли	Условия синтеза		Проводимость См·см ⁻¹	Энергия активации проводимости, эВ	параметры ЭПР
	Растворитель	Электролит			
(DB-TTF) _{2.2} HgCl ₄	PhCl	[Bu ₄ N] ₂ HgCl ₄	0.05	0.24	g=2.003 ΔH=1.15
(DB-TTF) ₂ MnCl ₄	PhCl	[PPh ₄] ₂ MnCl ₄	<10 ⁻⁶		g=2.009 ΔH=326.2
(DB-TTF) ₂ CoCl ₄	PhCl	[PPh ₄] ₂ CoCl ₄	0.04	0.16	Нет
(DB-TTF) ₃ HgBr ₄	DCB	[Bu ₄ N] ₂ HgBr ₄	<10 ⁻⁶		Нет

Результаты и обсуждение

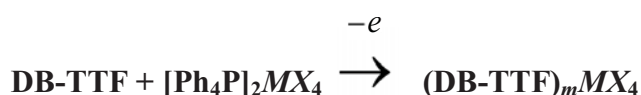
Особенности синтеза

Для синтеза катион-радикальных солей были выбраны анионы возрастающего объема $[\text{MnCl}_4]^{2-} \sim [\text{CoCl}_4]^{2-} < [\text{HgCl}_4]^{2-} < [\text{HgBr}_4]^{2-}$. Все катион-радикальные соли получены методом электрохимического окисления. Электролиты $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{CoCl}_4$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{MnCl}_4$ синтезированы в настоящей работе.



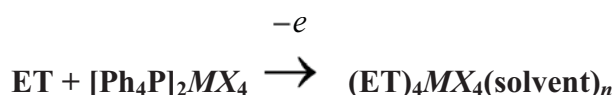
При синтезе $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{CoCl}_4$ наблюдался резкий переход розовой окраски, свойственной октаэдрическим комплексам кобальта(II), в ярко-синюю, характерную для тетраэдрических комплексов. Электролиты $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{HgCl}_4$ и $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{HgBr}_4$ были синтезированы ранее.

При окислении DB-TTF получена серия новых катион-радикальных солей (DB-TTF) $_m$ MX $_4$.

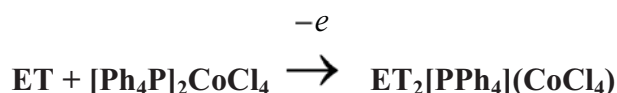


С увеличением объема аниона значение индекса m возрастает от $m=2$ до $m=3$, причем для аниона $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ m имеет нецелочисленное значение $m=2.2$. Ранее нецелочисленные значения m и возрастание m с объемом аниона наблюдалось в солях DB-TTF с анионами октаэдрической геометрии [3].

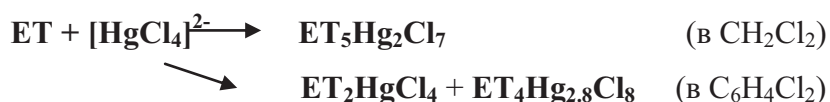
При окислении ET в присутствии анионов $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ и $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ получены сольваты стехиометрии 4:1: n , $\text{ET}_4\text{MX}_4(\text{solvent})_n$, $n = 1 \div 3$, solvent = CH_2Cl_2 и 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$:



Увеличение размера молекулы растворителя $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < 1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 < 1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ приводит, при переходе к трихлорбензолу, к образованию новой соли $\text{ET}_2[\text{PPh}_4]\text{CoCl}_4$, содержащей одновременно два различных катиона, ET^+ и $[\text{PPh}_4]^+$:



Анион $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ существенно отличается от остальных исследованных анионов. В его присутствии электрохимическое окисление ET приводит к соединениям ET_2HgCl_4 , $\text{ET}_5\text{Hg}_2\text{Cl}_7$ и $\text{ET}_4\text{Hg}_{2.8}\text{Cl}_8$:



Это позволяет заключить, что в растворах в CH_2Cl_2 и дихлорбензоле анион $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ подвергается трансформации, вероятно, за счет отщепления Cl-лиганда.

Спектры ЭПР

Полученные соединения исследовались методом ЭПР при комнатной температуре. Большая часть изучаемых соединений парамагнитна. Для них наблюдались сигналы ЭПР с различной шириной линии в диапазоне 1÷90 Гс, обусловленные неспаренным электроном катион-радикала. Спектры ЭПР солей $(\text{DB-TTF})_{2,2}\text{HgCl}_4$ и $\text{ET}_4\text{CoCl}_4 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ представлены на рис.8. Ширина линии (ΔH_{pp}) для соли $(\text{DB-TTF})_{2,2}\text{HgCl}_4$ очень узкая, 1,15 Гс. Такие значения ΔH_{pp} типичны для **квазиодномерных** солей на основе тетраафульвалена [1]. ΔH_{pp} соли $\text{ET}_4\text{CoCl}_4 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ на порядок шире, 26 Гс, что типично для **квазидвумерных** солей на основе ET.

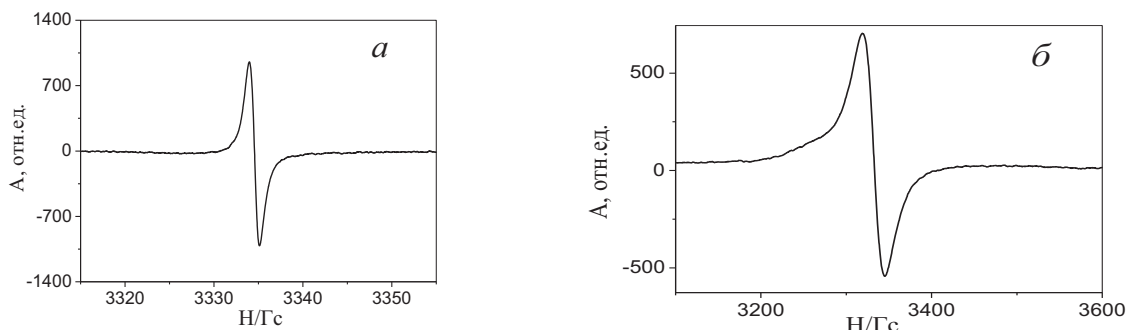


Рис.8. Спектры ЭПР $(\text{DB-TTF})_{2,2}\text{HgCl}_4$ (а) и $\text{ET}_4\text{CoCl}_4 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (б).

Ширины линии синтезированных солей ET (Таблица 3) существенно различаются, от 11 до 90 Гс. Это указывает на различное строение проводящих слоев в полученных соединениях, поскольку известно, что ширина линии ЭПР катион-радикальных солей на основе ET связана со структурной упаковкой катион-радикалов в слое [1]. На рис.9 представлена взаимосвязь ΔH_{pp} и строения проводящего слоя по данным [1].

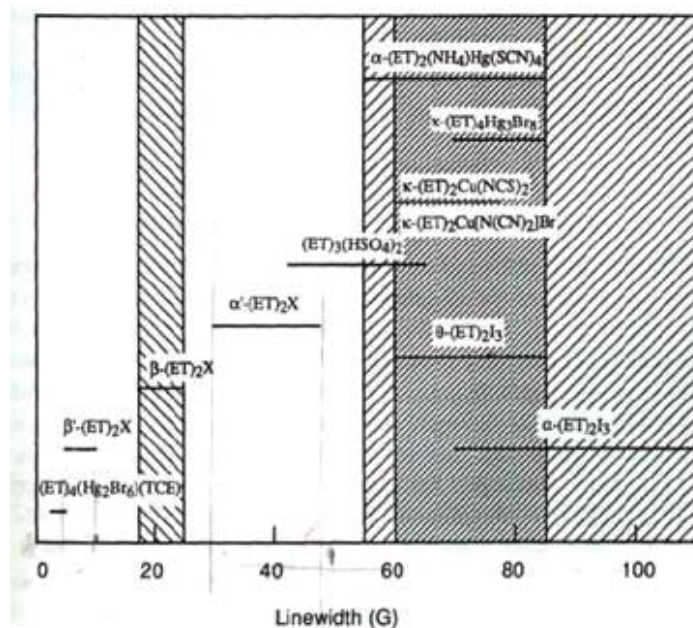


Рис.9. Диапазоны ширины линии ЭПР, соответствующие различным структурным фазам. Горизонтальные линии указывают диапазоны ширин линий.

Эти данные позволяют по значению ширины линии ЭПР предположить мотив упаковки катион-радикалов в проводящем слое ET:

в солях $ET_4CoCl_4 \cdot 3CH_2Cl_2$ и $ET_5Hg_2Cl_7$ проводящие слои построены из стопок одного типа (так называемый β -тип упаковки, см. рис.3);

в ET_2HgCl_4 – из сильно димеризованных стопок одного типа (β' -тип).

Ширина линии кристалла $ET_4Hg_{2.8}Cl_8$, с взаимно-перпендикулярными димерами в проводящем слое [3], ~ 85 Гс, хорошо согласуется с данными рис.11 для упаковки κ -типа.

В $ET_4HgBr_4(1,2-C_6H_4Cl_2)$, согласно рентгеноструктурному анализу, проводящие слои построены из катион-радикальных стопок двух типов, что хорошо согласуется с $\Delta H_{pp} \sim 75$ Гс, это так называемый α -тип упаковки.

Исходя из величины ΔH_{pp} , соль $ET_4MnCl_4(CH_2Cl_2)$ вероятно аналогична синтезированной в работе [28] $ET_4MnCl_4(CH_2Cl_2)_2$ с взаимно-перпендикулярными тетрамерами ET в проводящем слое.

Параметр ΔH_{pp} может быть использован также для идентификации различных кристаллических фаз катион-радикальных солей ET. Кристаллы $ET_4CoCl_4(CH_2Cl_2)_3$ и $ET_4CoCl_4(CH_2Cl_2)$, отличающиеся по форме, отличаются и шириной линии ЭПР (табл.3), а, следовательно, строением проводящих слоев.

Что касается локализованных спинов Mn(II) и Co(II), только для одной из синтезированных катион-радикальных солей, $(DB-TTF)_2MnCl_4$, наблюдался широкий сигнал ЭПР $\Delta H_{pp} \sim 326$ Гс ($g \sim 2$), вероятно обусловленный локализованным спином Mn(II), аналогично соединению $ET_3(MnCl_4)_2$ описанному в работе [25] ($\Delta H_{pp} \sim 360$ Гс). Мы не

обнаружили ЭПР сигнала от локализованных спинов Co(II) и Mn(II) в других солях ET, что, вероятно, связано с дипольным взаимодействием близко расположенных в одном слое ионов металла $[M^{II}Cl_4]^{2-}$, приводящим к сильному уширению линий ЭПР. В катион-радикальных солях $(EDT)_4CoCl_4$ удавалось наблюдать такой сигнал [36] при низких температурах ~ 35 К.

Проводимость

Проводимость при комнатной температуре (σ) изученных соединений варьирует в широком интервале, от $30 \text{ См}\cdot\text{см}$ до $10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Соли $ET_4HgBr_4(C_6H_4Cl_2)$ и $ET_4Hg_{2.8}Cl_8$ при понижении температуры проявляют **металлический** характер температурной зависимости (рис.10). Соединения $(DB-TTF)_2MnCl_4$, $(DB-TTF)_3HgBr_4$ и ET_2HgCl_4 – диэлектрики с проводимостью ниже $10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ уже при комнатной температуре. Остальные соли проявляют активационный характер температурной зависимости проводимости.

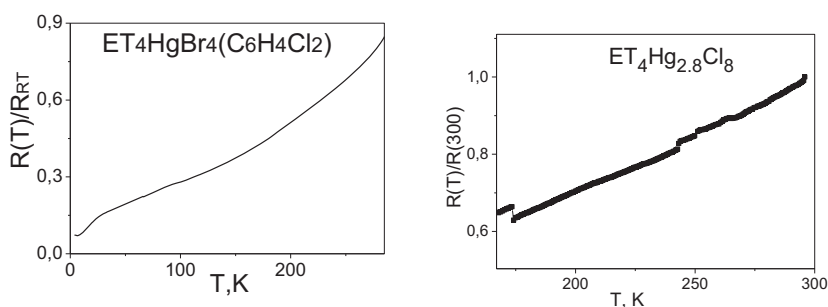


Рис. 10. Металлический характер сопротивления соединений $ET_4HgBr_4(C_6H_4Cl_2)$ и $ET_4Hg_{2.8}Cl_8$.

Соли ET, содержащие небольшие молекулы растворителя CH_2Cl_2 или вовсе не содержащие растворитель, характеризуются низкими энергиями активации проводимости (E_a) $0.02-0.05$ эВ (рис.11) и проводимостью $\sigma \sim 0.2-0.6 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Смешанная соль $ET_2[PPh_4](CoCl_4)$ проявляет высокую $\sigma \sim 30 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

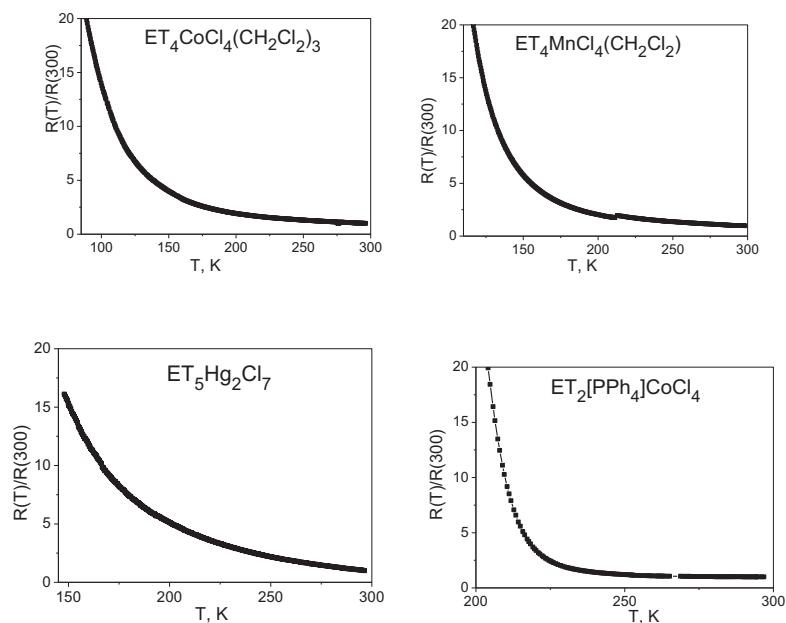


Рис.11. Полупроводниковый характер температурной зависимости сопротивления солей $ET_4CoCl_4(CH_2Cl_2)_3$, $(ET)_4MnCl_4(CH_2Cl_2)$, $(ET)_5Hg_2Cl_7$ и $ET_2[PPh_4](CoCl_4)$ с низкими энергиями активации $E_a \sim 0.02-0.05$ эВ.

E_a солей ET, содержащих молекулу растворителя дихлорбензола, $ET_4CoCl_4(C_6H_4Cl_2)$ и $ET_4MnCl_4(C_6H_4Cl_2)$ выше на порядок и составляет 0.16-0.17 эВ (рис 12).

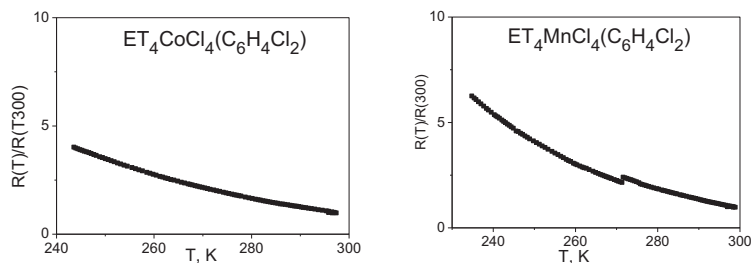


Рис.12. Полупроводниковый характер сопротивления солей $ET_4CoCl_4(C_6H_4Cl_2)$ и $ET_4MnCl_4(C_6H_4Cl_2)$ с энергиями активации 0.16-0.17 эВ.

DB-TTF образует с анионами $[CoCl_4]^{2-}$ и $[HgCl_4]^{2-}$ полупроводники с проводимостью $\sigma \sim 0.05$ См·см⁻¹, а с анионами $[MnCl_4]^{2-}$ и $[HgBr_4]^{2-}$ - диэлектрики. E_a солей $(DB-TTF)_{2.2}HgCl_4$ и $(DB-TTF)_2CoCl_4 \sim 0.16-0.24$ эВ..

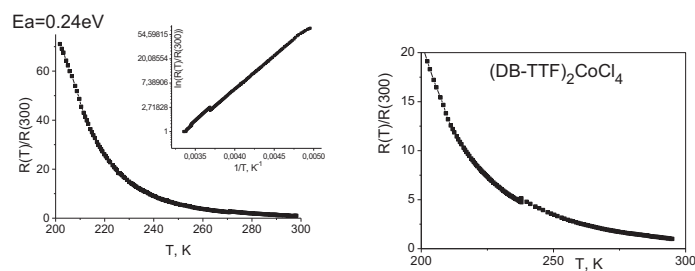


Рис. 13. Полупроводниковый характер сопротивления соединений $(\text{DB-TTF})_{2.2}\text{HgCl}_4$ (слева) и $(\text{DB-TTF})_2\text{CoCl}_4$ (справа). Вставка: прямо пропорциональная зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры.

Таким образом, среди синтезированных солей с **двухзарядными тетраэдрическими анионами на основе ET** обнаружены молекулярные металлы, полупроводники с низкими энергиями активации 0.02-0.05 эВ и полупроводники с энергиями активации 0.16-0.17 эВ. Для соли $\text{ET}_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ с самым большим анионом наблюдается проводимость металлического типа до $T=4.3\text{K}$. Для полупроводников $\text{ET}_4\text{MX}_4(\text{solvent})_n$ $M=\text{Co}, \text{Mn}$, показано, что замена растворителя CH_2Cl_2 на $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ понижает проводимость и увеличивает энергию активации. Замена молекулы растворителя на объемный 1,2,4-трихлорбензол приводит к образованию соли нового состава $\text{ET}_2[\text{PPh}_4]\text{CoCl}_4$ с высокой проводимостью и низкой E_a [37].

В отличие от солей ET, **DB-TTF** образует с **тетраэдрическими двухзарядными анионами** только полупроводники и диэлектрики с низкой проводимостью $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [37].

Выводы

Синтезированы новые электролиты $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{CoCl}_4$ и $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{MnCl}_4$.

Получена серия новых соединений DBTTF с тетраэдрическими анионами $[\text{MX}_4]^{2-}$ состава $(\text{DB-TTF})_m\text{MX}_4$. Значение m возрастает с увеличением объема аниона $[\text{MX}_4]^{2-}$. Ширина линии сигнала ЭПР соли $(\text{DB-TTF})_{2.2}\text{HgCl}_4$ узкая, что типично для квазиодномерных солей класса тетраафульвалена. Проводимость солей $(\text{DB-TTF})_m\text{MX}_4$ составляет $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и носит активационный характер.

Получена серия новых $\text{ET}_4\text{MX}_4(\text{solvent})_n$ соединений ET с тетраэдрическими анионами $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ и $[\text{HgBr}_4]^{2-}$. Замена молекулы растворителя на объемный 1,2,4-трихлорбензол приводит к образованию новой соли $\text{ET}_2[\text{PPh}_4]\text{CoCl}_4$, содержащей одновременно два различных катиона, ET^+ и $[\text{PPh}_4]^+$.

Для соли $\text{ET}_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ с самым большим анионом при понижении температуры наблюдается проводимость металлического типа в широком температурном интервале, проводимость остальных соединений носит активационный характер.

Анализ ширины линии сигнала ЭПР говорит о том, что полученные соединения имеют различные типы структурной упаковки катион-радикалов в слое.

Образование солей $\text{ET}_5\text{Hg}_2\text{Cl}_7$ и $\text{ET}_4\text{Hg}_{2.8}\text{Cl}_8$ при окислении ET в присутствии аниона $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ позволяет заключить, что анион $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ подвергается трансформации, вероятно, за счет отщепления Cl-лиганда.

Литература

1. Williams J.M., Ferraro J.R., Thorn R.J., Carlson K.D., Geiser U., Wang H.H., Kini A.M., and Whangbo M.-H. Organic Superconductors (including Fullerenes). Synthesis, Structure, Properties and Theory. - Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992. – P. 11.
2. Wudl F., Smith G.M., Hujnagel E. // J. Chem. Commun. – 1970. – P. 1453.
3. Любовская Р.Н. // Успехи химии. – 1983. – Т. LII. – В.6. – С. 1301.
4. Lyubovskii R. B., Lyubovskaya R. N., Dyachenko O. A. // Phys. I. France. – 1996. – V. 6. – P. 1609.
5. Coronado E., Day P. // Chem. Rev. – 2004. – V. 194. – P. 5419.
6. Шибеева Р.П., Хасанов С.С., Зорина Л.В., Симонов С.В. // Кристаллохимия. – 2006. – Т. 51. – №6. – С.1014.
7. Akutsu-Sato A., Akutsu H., Turner S.S., Day P., Probert M. R., Howard J. A. K., Akutagawa T., Takeda S., Nakamura T., Moil T. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – V. 44. – P. 292.
8. Хидекель М.Л., Жилеева Е.И. // ЖВХО им.Д.И. Менделеева. – 1978. - Т. 23. - №5. - С. 506.
9. Любовский Р.Б., Мержанов В.А. // ЖЭТФ - 1982. - Т. 83.-С. 284.
10. Алдошина М.З., Веретенникова Л.С., Любовская Р.Н., Хидекель М.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1978. - С. 940.
11. Веретенникова Л.С., Любовская Р.Б., Розенберг Л.П., Симонов М.Ф., Шибеева Р.П. // Докл. АН СССР. - 1978. - Т.241. - С. 862.
12. Любовская Р.Н., Любовский Р.Б., Мержанов В.А., Хидекель М.Л. // ЖЭТФ. - 1979. - Т.76. - С. 1414.
13. Шибеева Р.П., Розенберг Л.П., Лобковская Р.М. // Кристаллография. - 1980. - Т.25. - С. 507.
14. Aldoshina M.Z., Veretennikova L.S., Lyubovskaya R.N., Khidel M.L. // Transition Met. Chem. - 1980. - V.5. - P. 63.
15. Алдошина М.З., Любовская Р.Н., Ларкина Т.Н., Хидекель М.Л. // Изв. АН СССР. - Сер. хим. - 1979. - С. 2377.
16. Гольденберг Л.М., Лобковская Р.М., Любовская Р.Н., Любовский Р.Б., Мержанов В.А., Шибеева Р.П., Хидекель М.Л. // ДАН. – 1983. - Т.273. - № 1. - С.119.
17. Johansen J., Bechgaard K., Mortensen K., Jacobsen C. // Chem. Commun. - 1983. – P. 294.
18. Lyubovskii R.B., Pesotskii S.I., Konovalikhin S.V., Shilov G.V., Kobayashi A., Kobayashi H., Nizhankovskii V.I., Perenboom J.A.A.J., Bogdanova O.A., Zhilyaeva E.I., Lyubovskaya R.N. // Synth. Met. – 2001. - V.123. - P. 149.
19. D. Vignolles, A. Audouard, R.B. Lyubovskii, S.I. Pesotskii, J. Beard, E. Canadell, G.V. Shilov, O.A. Bogdanova, E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya. // Solid State Sci. – 2007. – V.9. – P.1140.

20. E.I. Zhilyaeva, O.A. Bogdanova, G.V. Shilov, R.B. Lyubovskii, S.I. Pesotskii, S.M. Aldoshin, A. Kobayashi, H. Kobayashi, R.N. Lyubovskaya, Synth. Met. – 2009. - V.159. – P. 1072.
21. Shilov G.V., Zhilyaeva E.I., Flakina A.M., Torunova S.A., Lyubovskii R.B., Aldoshin S.M., Lyubovskaya R.N. Phase transition at 320 K in new layered organic metal (BEDT-TTF)₄CoBr₄(C₆H₄Cl₂). // CrystEngComm. - 2010. - DOI:10.1039/C0CE00409J.
22. Жилиева Е.И., Богданова О.А., Флакина А.М., Шилов Г.В., Любовский Р.Б., Любовская Р.Н. Органические проводники с некоррелированными электронными переходами между проводящими наноразмерными слоями. // Международный форум по нанотехнологиям “Rusnanotech-09”. (6-8 октября 2009 г., Москва). Сборник тезисов докладов участников Второго международного форума по нанотехнологиям. Москва. 2009. С. 385-388.
23. Zhao F., Li P., Zhu X., Dong L. // Acta Crystallogr., Sect. E. - 2008. - V. 64. - P. 1516.
24. Коротков В.Е., Шубаева Р.П. // Кристаллография. - 1989. - Т.34. - 1442.
25. Mori T., Inokuchi H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1988. – V.61. - P. 591.
26. Mori H., Kamiya M., Hamori M., Suzuki H., Tanaka S., Nishio Y., Kajita K., Moriyama H. // J. Am.Chem.Soc. – 2002. - V.124. – No.7.
27. Naito T., Inabe T., Takeda K., Awaga K., Akutagawa T., Hasegawa T., Nakamura T., Kakiuchi T., Sawa H., Yamamoto T., Tajima H. // J. Mater. Chem. - 2001. – No.11. - P.2221.
28. Xu W., Shen R., Liu C.-M., Zhang D., Zhu D. // Synth. Met. - 2003. – V. 133-134. - P. 349.
29. Sabatini A., Sacconi L. // J. Am. Chem. Soc. – 1964. - V. 86. – No.1. - P. 17.
30. Chanolka B.P., Deshmukh N.G., Sahu R.B., Verma A.K. // Crystal Research Technology. - 1986. - V. 21. – No 12. - P. 1559.
31. Gill N.S., Nyholm R.S. // J. Chem. Soc. - 1959. - P. 3997.
32. Styczen E., Warnke Z., Wyrrykowski D., Hlak J, Mrozinski J., Sikorski A. // Struct. Chem. - 2010. - V. 21. - P. 269.
33. Patent Abstracts of Japan. // 1986. - V.10. - No. 358. - P. 522.
34. Fujiwara E., Gritsenko V., Fujiwara H., Tamura I., Kobayashi H., Tokumoto M., Kobayashi A. // Inorg. Chem. - 2002. - V. 41. - P.3230.
35. Goggin P.L., Kings P., McEwan D.M., Graham E., Tayla E., Woodward P., Sandstöm U. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1982. - No. 5. - P. 875.
36. Mori H., Sakurai N., Tanaka S., Moriyama H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1999. – No. 72. – P. 683.
37. Дзюба К.А., Флакина А.М., Жилиева Е.И., Юданова Е.И., Любовская Р.Н. Новые низкоразмерные проводники на основе DB-TTF и ET с тетраэдрическими анионами [MCl₄]²⁻. // XXII Всероссийский симпозиум «Современная химическая физика». (24 сентября-5 октября 2010 г., Туапсе). Тезисы докладов. Туапсе. 2010. С. 74.