

## Новые низкоразмерные молекулярные проводники

### $\alpha''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Cl·3H<sub>2</sub>O и $\theta$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>(Br<sub>0,67</sub>Cl<sub>0,33</sub>)·3H<sub>2</sub>O

Л.В. Зорина, С.В. Симонов, С.С. Хасанов, Р.П. Шibaева

*Институт физики твердого тела РАН  
ул. Академика Осипьяна, 2, г. Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия*

E-mail: zorina@issp.ac.ru; shibaeva@issp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2011 г.

Проведено рентгенодифракционное исследование монокристаллов новых молекулярных проводников  $\alpha''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Cl·3H<sub>2</sub>O и  $\theta$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>(Br<sub>0,67</sub>Cl<sub>0,33</sub>)·3H<sub>2</sub>O. Оба кристалла имеют слоистую структуру, в которой проводящие слои органических  $\pi$ -электронных доноров BEDO-TTF или BDH-TTP разделены комплексными анионными слоями. Анионные слои представляют собой сотоподобные сетки из галоген-анионов Cl<sup>-</sup> (Br<sup>-</sup>) и молекул воды, стабильные за счет формирования водородных связей. Расчеты электронной зонной структуры кристаллов показали, что в органических слоях  $\alpha''$ -BEDO-TTF и  $\theta$ -BDH-TTP можно ожидать проводимость металлического типа.

Проведено рентгенодифракційне дослідження монокристалів нових молекулярних провідників  $\alpha''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Cl·3H<sub>2</sub>O та  $\theta$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>(Br<sub>0,67</sub>Cl<sub>0,33</sub>)·3H<sub>2</sub>O. Обидва кристали мають шарувату структуру, в якій шари органічних  $\pi$ -електронних донорів BEDO-TTF або BDH-TTP розділені комплексними аніонними шарами. Аніонні шари є сотоподібними сітками з галоген-аніонів Cl<sup>-</sup> (Br<sup>-</sup>) і молекул води, які стабільні за рахунок формування водневих зв'язків. Розрахунки електронної зонної структури кристалів показали, що в органічних шарах  $\alpha''$ -BEDO-TTF і  $\theta$ -BDH-TTP можна чекати провідність металевого типу.

PACS: 61.05.cp Рентгеновская дифракция;  
61.66.Hq Структура органических соединений;  
71.20.Rv Зонная структура кристаллических органических соединений.

Ключевые слова: молекулярные проводники, кристаллическая структура, электронная зонная структура.

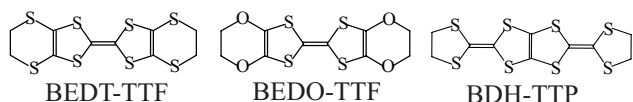
*Посвящается 80-летию  
профессора В.Г. Песчанского*

### Введение

Основным классом низкоразмерных молекулярных проводников являются катион-радикальные соли на основе органических  $\pi$ -электронных доноров, представляющие большой интерес в связи с разнообразием их структурных типов и широкими возможностями варьирования транспортных свойств. Такие материалы обнаруживают широкий спектр проводящих свойств вплоть до сверхпроводимости [1–6]. Это квазидвумерные системы, для кристаллической структуры которых характерно наличие проводящих катион-радикальных слоев,

чередующихся со слоями из анионов. Катионные и анионные слои пространственно разделены в кристалле, образуя две подрешетки. Хотя анионные слои не принимают прямого участия в процессе проводимости, природа и геометрия аниона оказывают большое влияние на структуру катионных слоев и, как правило, на проводящие свойства солей. Большинство органических металлов и сверхпроводников получено на основе бис(этилендитио)тетрафлуорвалена (BEDT-TTF).

Модификация исходных донорных молекул является одним из способов получения новых солей и помо-



гает понять, как влияет природа донора на структуру и свойства органических проводников.

В настоящей статье рассмотрены структуры кристаллов катион-радикальных солей на основе бис(этилендиоксо)тетратиафульвалена (BEDO-TTF) и бис(дитиоланилиден)тетратиапенталена (BDH-TTF) с галоген-гидратами в качестве анионов.

Молекула BEDO-TTF является структурным аналогом молекулы BEDT-TTF, в которой атомы серы в периферийных гетероциклах заменены на кислород. Известно, что в кристаллах солей на основе BEDO-TTF, как правило, формируются слои  $\beta''$ -типа вне зависимости от аниона. Направляющей силой в этом случае является образование водородных связей между этиленовыми группами и кислородными атомами соседних молекул BEDO-TTF. Жесткость этих связей и определяет стабильный  $\beta''$ -тип упаковки в слоях. Другая характерная особенность кристаллов катион-радикальных солей BEDO-TTF — плохое сопряжение катионной и анионной подрешеток. Если в случае солей BEDT-TTF структура кристаллов является результатом взаимосогласованного расположения катионов и анионов, то в солях BEDO-TTF доминирует внутренний порядок в катионном слое. Небольшие тетраэдрические анионы типа  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{ReO}_4]^-$  или сферические анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  в сочетании с молекулами воды или гидроксония, а также дискретные или полимерные анионы плоской конфигурации могут образовывать слои, комплементарные двумерной периодической структуре слоев BEDO-TTF [2]. Однако часто периодичность анионного слоя отличается от периодичности катионного слоя, в этом случае образуются либо композитные кристаллы, состоящие из взаимопроникающих несогласованных подрешеток доноров и анионов, либо наблюдается сильный беспорядок в анионных слоях при практически полном упорядочении катион-радикального слоя, что существенно затрудняет структурные исследования кристаллов.

В 1999 году был синтезирован новый  $\pi$ -органический донор — (BDH-TTF), молекула которого является структурным изомером BEDT-TTF [7]. Молекула BDH-TTF более плоская, чем BEDT-TTF, за счет того, что концевые этиленовые группы входят в более жесткие пятичленные циклы, в то время как в BEDT-TTF они являются фрагментами 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 кристаллов с разнообразными типами проводящих слоев и большая

часть из имеющихся органических сверхпроводников. В то же время все известные к настоящему времени катион-радикальные соли на основе BDH-TTF — полупроводники или металлы [8–15].

В настоящей работе проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов новых катион-радикальных солей: **1** —  $\alpha''$ -(BEDO-TTF) $_2\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и **2** —  $\theta$ -(BDH-TTF) $_2(\text{Br}_{0,67}\text{Cl}_{0,33})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , которые были получены в химических реакциях случайно, как и некоторые гидратированные галогениды на основе  $\pi$ -органических доноров [12,16–21].

### Экспериментальная часть

Рентгеноструктурные эксперименты были проведены при комнатной температуре на дифрактометрах Bruker Nonius Kappa CCD ( $\text{Mo K}\alpha$ -излучение,  $\varphi/\omega$  сканирование, графитовый монохроматор) и Enraf Nonius CAD-4F ( $\text{Mo K}\alpha$ -излучение,  $\omega$ -сканирование, графитовый монохроматор) для монокристаллов **1** и **2** соответственно. Массив экспериментальных интенсивностей кристалла был откорректирован с учетом эффекта поглощения эмпирическим методом по программе SADABS [22] для **1** и аналитическим методом с использованием пакета программ WINGX [23] для **2**. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов с использованием пакета программ SHELX'97 [24]. Все неводородные атомы уточнялись в анизотропном приближении. Атомы водорода в молекулах BEDO-TTF (**1**) и BDH-TTF (**2**) были заданы геометрически без уточнения,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ; атомы водорода молекул воды (без желтой заливки) в анионном слое при уточнении структуры не вводились. Структурная информация в виде CIF файлов находится в свободном доступе в Кембриджской базе структурных данных (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/cgi-bin/catreq.cgi>, номера депозитов 832027, 832028).

Основные кристаллографические данные:

(**1**)  $a = 16,530(5)$ ,  $b = 4,044(5)$ ,  $c = 21,153(15)$  Å,  $\beta = 96,28(7)^\circ$ ,  $V = 1406(2)$  Å $^3$ , пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$  для формулы  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ClO}_{11}\text{S}_8$ , диапазон  $\Theta = 3,3^\circ$ – $25,0^\circ$ , число измеренных/независимых рефлексов: 35073/2461 [ $R_{\text{int}} = 0,35$ ], число уточняемых параметров 181, добротность уточнения по  $F^2 = 1,01$ ,  $R [I > 2\sigma(I)] = 0,106$ .

(**2**)  $a = 5,3972(6)$ ,  $b = 9,525(2)$ ,  $c = 15,660(2)$  Å,  $\beta = 93,15(1)^\circ$ ,  $V = 803,8(2)$  Å $^3$ , пр. гр.  $P2_1/a$ ,  $Z = 1$  для формулы  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Br}_{0,67}\text{Cl}_{0,33}\text{O}_3\text{S}_{16}$ , диапазон  $\Theta = 2,5^\circ$ – $26,0^\circ$ , число измеренных/независимых рефлексов: 3143/1575 [ $R_{\text{int}} = 0,029$ ], число уточняемых параметров 91, добротность уточнения по  $F^2 = 1,05$ ,  $R [I > 2\sigma(I)] = 0,030$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1,а показана проекция структуры **1** вдоль направления  $b$ . Характерным для структуры является присутствие катион-радикальных слоев BEDO-TTF,

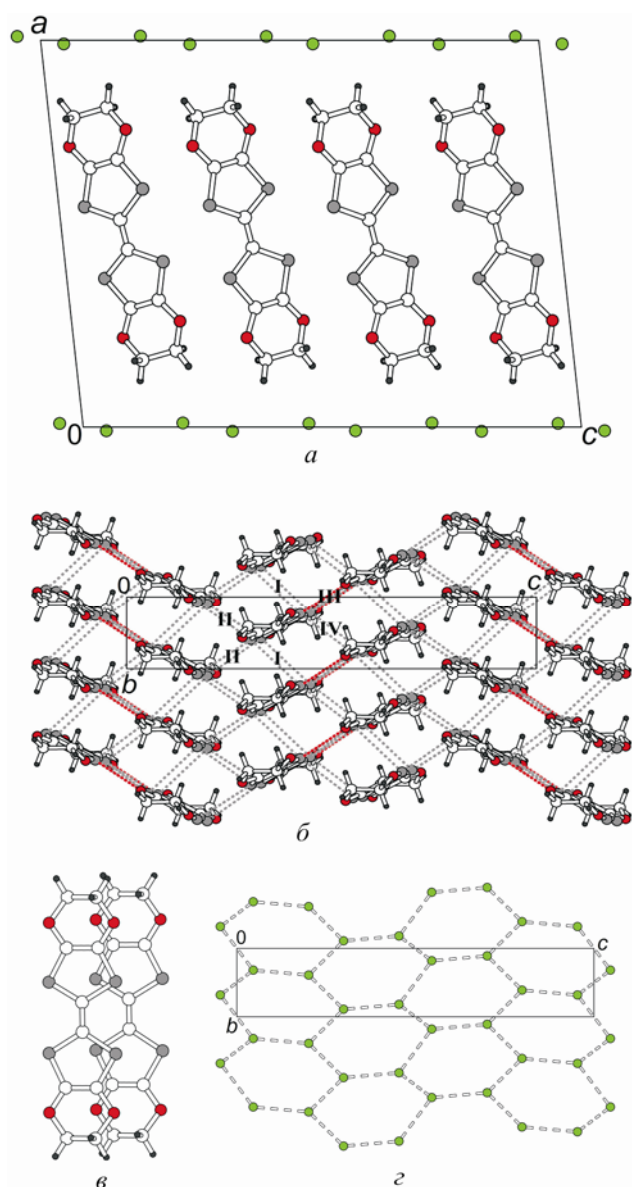


Рис. 1.  $\alpha''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Cl·3H<sub>2</sub>O (1). Проекция структуры вдоль оси *b* (а). Вид проводящего  $\alpha''$ -слоя BEDO-TTF вдоль направления *a* (б). Римские цифры — разные типы межмолекулярных взаимодействий. Величины интегралов перекрытия молекулярных орбиталей  $|\psi_{\text{НОМО}}-\psi_{\text{НОМО}}|$  составляют 0,00643 (I), 0,00857 (II), 0,01475 (III) и 0,01389 (IV) эВ. Перекрытие соседних BEDO-TTF в стопке (в). Проекция анионного слоя вдоль *a* (г).

параллельных плоскости *bc*, которые чередуются вдоль направления *a* со слоями анионов. Катион-радикальный слой (рис. 1,б) сформирован из регулярных стопок, параллельных оси *b*, со средним межплоскостным расстоянием 3,52(1) Å и поперечным сдвигом соседних BEDO-TTF (рис. 1,в). В слое стопки чередуются попарно: в каждой паре стопок все катион-радикалы параллельны, а для BEDO-TTF из соседних пар, связанных друг с другом осью 2<sub>1</sub>, двугранный угол между средними молекулярными

плоскостями составляет 59,2(1)°. Это так называемый  $\alpha''$ -способ упаковки проводящего слоя [25]. Каждый катион-радикал имеет ряд укороченных межстопочных контактов типа S··S (3,439–3,643(5) Å) и S··O (3,258(9) Å), и только два слабоукороченных контакта S··S (> 3,64 Å) внутри стопки. Анионный слой в структуре 1 (рис. 1,г) представляет собой сотообразную полимерную сетку из ионов Cl<sup>-</sup> и молекул воды с межатомными расстояниями в искаженных гексагонах 2,5–3,3 Å. Атомы анионного слоя имеют большие и сильно анизотропные параметры тепловых колебаний, что свидетельствует о значительном позиционном разупорядочении анионного слоя, которое характерно для многих солей на основе BEDO-TTF.

Электронная зонная структура, рассчитанная по кристаллографическим данным для проводящего  $\alpha''$ -BEDO-TTF слоя в 1, показана на рис. 2,а. Элементарная ячейка содержит один кристаллографически независимый донор в общем положении, интегралы перекрытия молекулярных орбиталей  $|\psi_{\text{НОМО}}-\psi_{\text{НОМО}}|$  для разных межмолекулярных взаимодействий I–IV (рис. 1,г) вычислены с использованием расширенного метода Хюккеля [26] и приведены в подписи к рис. 1.  $\alpha''$ -упаковка является гибридом  $\beta''$ - и  $\theta$ -фаз, содержащих только параллельные и только наклонные стопки, соответственно. В кристалле 1  $\beta''$ -взаимодействия (III и IV на рис. 1,г) в 1,6–1,7 раз превосходят  $\theta$ -взаимодействие (II), а самое слабое перекрытие НОМО орбиталей наблюдается вдоль стопок (I), что хорошо коррелирует с распределением S··S контактов.

Элементарная ячейка включает 4 молекулы, НОМО орбитали которых формируют четыре наивысшие занятые зоны в кристалле (рис. 2,а). Из-за симметрии кристалла (*P*2<sub>1</sub>/*c*) верхняя и нижняя пары зон вырождаются вдоль направлений *Y*→*M* и *M*→*Z*. Формальный заряд составляет (BEDO-TTF)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, поэтому на четыре зоны приходится 6 электронов, т.е. две верхние зоны являются наполовину заполненными. Сечение ферми-поверхности в плоскости проводящего слоя изображено на рис. 2,б. Ферми-поверхность состоит из открытых, но сильно

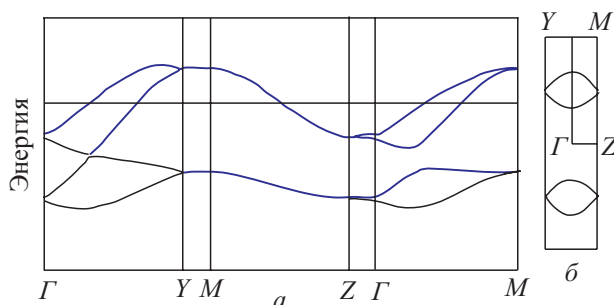


Рис. 2. Рассчитанная зонная структура (а) и сечение поверхности Ферми (б) для проводящего  $\alpha''$ -слоя BEDO-TTF в структуре 1.  $\Gamma = (0, 0)$ ,  $Y = (b^*/2, 0)$ ,  $Z = (0, c^*/2)$ ,  $M = (b^*/2, c^*/2)$ .

гофрированных орбит. Поскольку проводимость в металлах осуществляется в направлении нормали к ферми-поверхности, форма орбит на рис. 2,б свидетельствует о практически изотропном характере проводимости в плоскости BEDO-TTF слоя, т.е. соединение **1** можно охарактеризовать как квазидвумерный молекулярный проводник. Измерения температурной зависимости проводимости показывают, что ниже  $T \sim 200$  К начинается рост сопротивления. Наблюдаемая диэлектризация может быть связана с возникновением волны зарядовой плотности вследствие нестинга ферми-поверхности (две ее части достаточно хорошо совмещаются трансляцией на вектор  $\mathbf{q} \approx 1/2b^*$ ). Плохое качество и малый размер кристаллов не позволяют исследовать структурные изменения при этом переходе.

$\alpha''$ -тип катион-радикального слоя был найден впервые в стабильном органическом металле  $\alpha''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>5</sub>I<sub>6</sub> [27], электронная зонная структура которого [28] очень близка к рассчитанной для соединения **1**. Позднее были открыты еще ряд структур с  $\alpha''$ -упаковкой, в числе которых четыре катион-радикальные соли на основе BEDO-TTF: (BEDO-TTF)<sub>5</sub>[HCP](PhCN)<sub>0,2</sub> (HCP<sup>2-</sup> = трис(дицианометилен)циклопропандиид) [29], (BEDO-TTF)<sub>6</sub>[HCDAN] (HCDAN<sup>2-</sup> = гексацианоадиазгексадиен) [30] и (BEDO-TTF)<sub>4</sub>[M(CN)<sub>4</sub>]H<sub>2</sub>O, где M<sup>II</sup> = Pt [31], Pd [32]. Кристаллы первых двух солей, подобно **1**, имеют период вдоль стопки  $\sim 4$  Å, и элементарная ячейка содержит один слой BEDO-TTF, в то время как вторая пара отличается от них удвоением трансляционного периода вдоль стопок и наличием двух слоев BEDO-TTF в ячейке.

Проекция кристаллической структуры **2** вдоль направления  $a$  приведена на рис. 3,а. В этой структуре катион-радикальные слои с  $\theta$ -типом упаковки донорных молекул BDH-TTF (рис. 3,б) чередуются с сотообразными полимерными слоями из комплексных анионов состава [(Br<sub>0,67</sub>Cl<sub>0,33</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> (рис. 3,в). Катион-радикальный слой состоит из регулярных стопок с межплоскостным расстоянием 3,471(2) Å, двугранный угол между плоскостями молекул BDH-TTF из соседних стопок равен 70,12(1)°. Существует множество укороченных межстопочных контактов S...S (3,430–3,694(1) Å) и один контакт внутри стопки 3,514(1) Å. Анионный слой состоит из почти правильных гексагонов с межатомными расстояниями 3,115 и 3,208(2) Å. Следует отметить, что кристаллы катион-радикальной соли  $\theta$ -(BDH-TTF)<sub>2</sub>(Br<sub>0,67</sub>Cl<sub>0,33</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O изоструктурны кристаллам  $\theta$ -(BDH-TTF)Br<sub>0,88</sub> или  $\theta$ -(BDH-TTF)<sub>2</sub>Br<sub>1,76</sub>:  $a = 5,400$ ,  $b = 9,579$  и  $c = 15,710$  Å,  $\beta = 93,29^\circ$ ,  $V = 811,3$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/a$ ,  $Z = 1$  [12].

Зонная диаграмма для кристалла **2**, показанная на рис. 4,а, имеет простую форму, так как в кристалле присутствуют только два типа взаимодействий, в стопке и между стопками, первое из которых пренебрежимо мало (см. рис. 3,б и подпись к нему). Закрытый вид

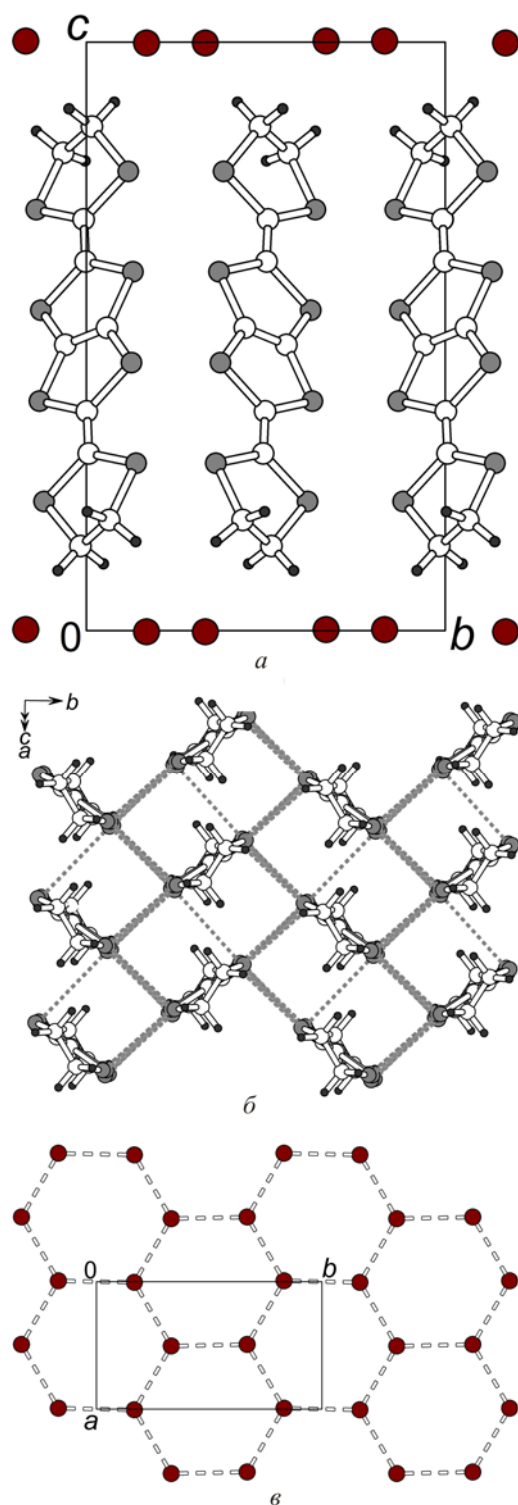


Рис. 3.  $\theta$ -(BDH-TTF)<sub>2</sub>(Br<sub>0,67</sub>Cl<sub>0,33</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O (**2**). Проекция структуры вдоль направления  $a$  (а). Вид проводящего слоя  $\theta$ -типа вдоль длинной оси молекул BDH-TTF. Интегралы перекрытия молекулярных орбиталей  $|\beta_{\text{НОМО-НОМО}}|$  равны 0,00264 эВ в стопке и 0,01417 эВ между стопками (б). Проекция анионного слоя вдоль  $c$  (в).

поверхности Ферми (рис. 4,б) говорит о двумерном характере электронной структуры кристаллов **2**.



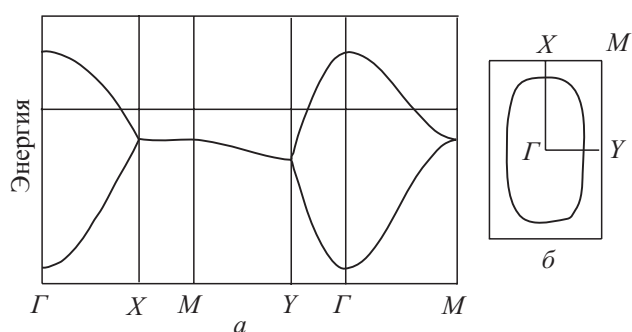


Рис. 4. Рассчитанная зонная структура (а) и сечение поверхности Ферми (б) для проводящего  $\theta$ -слоя BDH-TTF в структуре 2.  $\Gamma = (0, 0)$ ,  $X = (a^*/2, 0)$ ,  $Y = (0, b^*/2)$ ,  $M = (a^*/2, b^*/2)$ .

### Заключение

Изученные молекулярные проводники  $\alpha''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Cl $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O (1) и  $\theta$ -(BDH-TTF)<sub>2</sub>(Br<sub>0,67</sub>Cl<sub>0,33</sub>) $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O (2) являются новыми членами семейства катион-радикальных солей с галоген-анионами. Анионная часть в обеих структурах представлена комплексным анионом [X $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> и имеет вид сотообразных гексагональных сеток (рис. 1,2 и 3,б). Появление в кристаллах таких комплексных анионов, по-видимому, обусловлено склонностью молекул воды к самоорганизации за счет формирования водородных связей между соседними молекулами. Анионы X = Cl<sup>-</sup> (Br<sup>-</sup>) и молекулы H<sub>2</sub>O образуют в катион-радикальных солях несколько видов комплексных структур, стабилизированных водородными связями O—H $\cdots$ O и O—H $\cdots$ X. Анионные сотообразные полимерные сетки, подобные найденным в 1 и 2, существуют в кристаллах стабильных органических металлов  $\theta$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Cl<sub>1,28</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>0,28</sub> $\cdot$ 2,44H<sub>2</sub>O [17–19] и  $\theta$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Br $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O (BEDO-TTF — бис(этилентиио)тетраиофульвален) [33]. Полимерные цепочки ионов Cl<sup>-</sup> (Br<sup>-</sup>) и молекул воды (или катионов гидроксония) были найдены в структуре катион-радикальных солей:  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O [34,35],  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cl $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O [36],  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> $\cdot$ 6D<sub>2</sub>O [37],  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>3</sub>Cl<sub>2,5</sub>(H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>) [38], (BEDT-TTF)<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> $\cdot$ 5H<sub>2</sub>O [39],  $\beta''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Cl $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O [20],  $\beta''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Br $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O [21] и  $\delta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Br $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O [40,41]. Дискретные кластеры найдены в анионной части кристаллов  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O [34,42] и  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O [43,44]. Отметим, что в случае йодидов, X =  $\Gamma$ , не наблюдается образование гидратированных комплексных анионов. Известные йодиды BEDO-TTF содержат линейные анионы I<sub>3</sub><sup>-</sup> и имеют другую стехиометрию:  $\beta''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>0,83</sub> [45], (BEDO-TTF)(I<sub>3</sub>) [46] и (BEDO-TTF)(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [46].

Кристаллы  $\alpha''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Cl $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O являются первой  $\alpha''$ -фазой среди гидратированных молекулярных

металлов на основе галогенидов BEDO-TTF, в дополнение к ранее известным  $\theta$ - и  $\beta''$ -модификациям. Можно полагать, что различия во внутренней структуре проводящих слоев соответствующих катион-радикальных солей индуцируются различными типами комплексных анионов: полимерные цепочки в  $\beta''$ , сотообразные почти правильные гексагональные сетки с расстояниями 2,92–2,98 Å в  $\theta$  и сотообразные сетки из сильно искаженных гексагонов с расстояниями 2,5–3,3 Å в  $\alpha''$ .

Авторы благодарят Л.И. Буравова за информацию о транспортных свойствах и признательны А.В. Казаковой и Т.Г. Прохоровой за предоставление кристаллов.

Работа частично поддержана грантом РФФИ (проект 09-02-00241), а также Программой Президиума РАН.

1. T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1998).
2. J.M. Williams, J.R. Ferraro, and R.J. Thorn, *Organic Superconductors (Including Fullerenes). Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1992).
3. Р.П. Шибаева, *Структурная кристаллография*, Наука, Москва (1992).
4. Е.В. Yagubskii, in: *Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics*, L. Ouahab and E. Yagubskii (eds.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht/Boston/London (2003), p. 45.
5. R.P. Shibaeva and E.V. Yagubskii, *Chem. Rev.* **104**, 5347 (2004).
6. Р.П. Шибаева, С.С. Хасанов, Л.В. Зорина, С.В. Симонов, *Кристаллография* **51**, 1014 (2006) [*Crystallogr. Rep.* **51**, 949 (2006)].
7. J. Yamada, M. Watanabe, H. Anzai, H. Nishikawa, I. Ikemoto, and K. Kikuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 810 (1999).
8. J. Yamada, H. Nishikawa, and K. Kikuchi, *J. Mater. Chem.* **9**, 617 (1999).
9. K. Kikuchi, H. Nishikawa, I. Ikemoto, T. Toita, H. Akutsu, S. Nakatsuji, and J. Yamada, *J. Solid State Chem.* **168**, 503 (2002).
10. F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, O. Hernandez, A. Miyazaki, T. Enoki, T. Toita, J. Yamada, H. Nishikawa, A. Lapinski, and R. Swietlik, *Inorg. Chem.* **41**, 3761 (2002).
11. F. Setifi, S. Golhen, L. Ouahab, A. Miyazaki, K. Okabe, T. Enoki, T. Toita, and J. Yamada, *Inorg. Chem.* **41**, 3787 (2002).
12. J. Yamada, *J. Phys. IV France* **114**, 439 (2004).
13. J. Yamada, H. Akutsu, H. Nishikawa, and K. Kikuchi, *Chem. Rev.* **104**, 5057 (2004).
14. I. Shevyakova, L. Buravov, V. Tkacheva, L. Zorina, S. Khasanov, S. Simonov, J. Yamada, E. Canadell, R. Shibaeva, and E. Yagubskii, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 660 (2004).
15. N.D. Kushch, A.V. Kazakova, L.I. Buravov, E.V. Yagubskii, S.V. Simonov, L.V. Zorina, S.S. Khasanov, R.P. Shibaeva,

- E. Canadell, H. Song, and J. Yamada, *Synth. Met.* **155**, 588 (2005).
16. E.I. Zhilyaeva, S.A. Torunova, R.N. Lyubovskaya, S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, R.B. Lyubovskii, and S.I. Pesotskii, *Synth. Met.* **83**, 7 (1996).
17. T. Mori, K. Oshima, H. Okuno, K. Kato, H. Mori, and S. Tanaka, *Phys. Rev.* **B51**, 11110 (1995).
18. D. Schweitzer, S. Kahlich, I. Heinen, S.E. Lan, B. Nuber, H.J. Keller, K. Winzer, and H.W. Helberg, *Synth. Met.* **55–57**, 2827 (1996).
19. R.P. Shibaeva, S.S. Khasanov, B.Z. Narymbetov, L.V. Zorina, L.P. Rozenberg, A.V. Bazhenov, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii, C. Rovira, and E. Canadell, *J. Mater. Chem.* **8**, 1151 (1998).
20. R.P. Shibaeva, S.S. Khasanov, B.Z. Narymbetov, L.V. Zorina, A.V. Bazhenov, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii, and E. Canadell, *Synth. Met.* **102**, 1650 (1999).
21. S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, J.K. Jeszka, A. Tracz, A. Sroczynska, and J. Ulanski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **296**, 365 (1997).
22. G.M. Sheldrick, *SADABS - Bruker Nonius Area Detector Scaling and Absorption Correction*, **V210** (2003).
23. L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **32**, 837 (1999).
24. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. A* **64**, 112 (2008).
25. T. Mori, H. Mori, and S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 179 (1999).
26. H. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 627 (1984).
27. Р.П. Шибаева, Р.М. Лобковская, *Кристаллография* **33**, 408 (1988) [*Sov. Phys. Crystallogr.* **33**, 241 (1988)].
28. T. Mori and H. Inokuchi, in: *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*, G. Saito and S. Kagoshima (eds.), Springer, Berlin (1990), p. 204.
29. S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Sakaguchi, and M. Kusunoki, *J. Amer. Chem. Soc.* **118**, 8604 (1996).
30. H. Yamochi, K. Tsutsumi, T. Kawasaki, and G. Saito, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **488**, 641 (1997).
31. E.I. Zhilyaeva, R.N. Lyubovskaya, S.A. Torunova, S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, and R.B. Lyubovskii, *Synth. Met.* **80**, 91 (1996).
32. H. Yamochi, T. Kawasaki, and G. Saito, *Synth. Met.* **135**, 605 (2003).
33. E. Laukhina, E. Ribera, J. Vidal-Gancedo, S. Khasanov, L. Zorina, R. Shibaeva, E. Canadell, V. Laukhin, M. Honold, M.-S. Nam, J. Singleton, J. Veciana, and C. Rovira, *Adv. Mater.* **12**, 54 (2000).
34. R.P. Shibaeva, R.M. Lobkovskaya, L.P. Rozenberg, L.I. Buravov, A.A. Ignat'ev, N.D. Kushch, E.E. Laukhina, M.K. Makova, E.B. Yagubskii, and A.V. Zvarykina, *Synth. Met.* **27**, A189 (1988).
35. Р.П. Шибаева, Л.П. Розенберг, А.Ф. Шестаков, Т.А. Ханнанова, *Журн. структур. химии* **32**, 98 (1991).
36. M.B. Inoue, M.A. Bruck, M. Carducci, and Q. Fernando, *Synth. Met.* **38**, 353 (1990).
37. G. Bravic, D. Chasseau, J. Gaultier, M.J. Rosseinsky, M. Kurmoo, P. Day, and A. Filhol, *Synth. Met.* **42**, 2035 (1991).
38. H. Mori, I. Hirabayashi, S. Tanaka, and Y. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 2156 (1993).
39. B. Zhang, Y.X. Yao, and D.B. Zhu, *Synth. Met.* **120**, 671 (2001).
40. M. Luo, T. Ishida, A. Kobayashi, and T. Nogami, *Synth. Met.* **96**, 97 (1998).
41. Q. Zhang, P. Wu, Y. Li, and D. Zhu, *Synth. Met.* **98**, 129 (1998).
42. T. Mori and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **16**, 1657 (1987).
43. H. Urayama, G. Saito, T. Sugano, M. Kinoshita, A. Kawamoto, and J. Tanaka, *Synth. Met.* **27**, A401 (1988).
44. S.S. Khasanov, L.V. Zorina, R.P. Shibaeva, S.I. Pesotskii, M.V. Kartsovnik, L.F. Veiros, and E. Canadell, *Synth. Met.* **131**, 41(2002).
45. T. Suzuki, H. Yamochi, G. Srdanov, K. Hinkelmann, and F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3108 (1989).
46. S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, and K. Matsumoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **284**, 357 (1996).

New low-dimensional molecular conductors  
 $\alpha''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Cl·3H<sub>2</sub>O  
 and  $\theta$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>(Br<sub>0.67</sub>Cl<sub>0.33</sub>)·3H<sub>2</sub>O

L.V. Zorina, S.V. Simonov, S.S. Khasanov,  
 and R.P. Shibaeva

X-ray single crystal diffraction study of two new molecular conductors  $\alpha''$ -(BEDO-TTF)<sub>2</sub>Cl·3H<sub>2</sub>O and  $\theta$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>(Br<sub>0.67</sub>Cl<sub>0.33</sub>)·3H<sub>2</sub>O has been carried out. Both crystals have a layered structure: conducting layers of organic  $\pi$ -electron donors BEDO-TTF or BDH-TTP are separated by complex anion layers. The anion part is presented by honeycomb-like network composed by hydrogen-bonded halogen anions Cl<sup>-</sup> (Br<sup>-</sup>) and the water molecules. According to the electronic band structure calculations, a metal-like behavior of conductivity is expected within the organic  $\alpha''$ -BEDO-TTF and  $\theta$ -BDH-TTP layers.

PACS: 61.05.cp X-ray diffraction;  
 61.66.Hq Structure of organic compounds;  
 71.20.Rv Band structure of crystalline organic compounds.

Keywords: molecular conductors, crystal structure, electronic band structure.