

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии
ИПФХ РАН

Синтез новых анионов для проводящих катион- радикальных солей.

Курсовая работа
по неорганической химии
студента 102 группы
*Игнатьева Владислава
Михайловича*

Подпись _____

Научный руководитель:
Старший научный сотрудник,
канд. хим. наук
А. М. Флакина

Подпись _____

Преподаватель:
Научный сотрудник,
канд. хим. наук
Д. М. Цымбаренко

Подпись _____

Москва, 2016

Содержание

	Стр.
Введение	3
1. Обзор литературы	4
1.1. Молекулярные проводники на основе ион- радикальных солей.	4
1.2. Методы получения катион-радикальных солей	6
1.3. Соединения с линейными полисульфидными анионами	8
1.4. Соединения с магнитными анионами	11
Заключение	13
2. Экспериментальная часть	15
2.1. Исходные вещества	15
2.2. Оборудование	15
2.3. Получение электролита и катион-радикальной соли с полисульфидным анионом.	16
2.4. Синтез электролитов на основе малоновой кислоты.	17
3. Результаты и обсуждение	19
3.1. Получение и исследование катион-радикальной соли с полисульфидным анионом.	19
3.2. Получение электролитов на основе малоновой кислоты.	25
Выводы	27
Литература	28

Введение

Молекулярные проводники основе катион-радикальных солей тетрафлуороборатов обладают многими полезными свойствами (проводящие, магнитные, оптические) которые привлекают внимание многих учёных. Они представляют из себя кристаллы, состоящие из стопок или слоёв органических π -доноров, и разделяющих их анионов (акцепторов). В ходе реакций окисления или восстановления соответствующих доноров или акцепторов, эти молекулы образуют комплексы с переносом заряда или катион-радикальные соли. Проводимость кристалла в первую очередь зависит от природы катиона. Анионы в этих солях не влияют на электропроводность, но они влияют на структуру кристалла, а, следовательно, и на свойства. Электронная система этих низкоразмерных молекулярных соединений (квазиодномерных или квазидвумерных) нестабильна, и под воздействием внешних условий, таких как температура, давление, магнитное поле и т.д. они претерпевают фазовые переходы изолятор – металл, металл-сверхпроводник.

Главной особенностью катион-радикальных солей является возможность модифицировать π -доноров и анионы при синтезе, что позволяет получать соединения с заданными свойствами.

1. Обзор литературы

1.1 Молекулярные проводники на основе ион-радикальных солей

Большинство органических соединений является диэлектриками и полупроводниками. Однако ряд соединений проявляет свойства, характерные для металлов, то есть имеют относительно высокие значения электронной проводимости (σ) при комнатной температуре, и их проводимость возрастает с понижением температуры. Эти соединения были названы «органическими металлами».

Предпосылкой к появлению молекулярных проводников был синтез учёными из Токийского университета перилена-бромидного комплекса, одного из первых органических проводников в 1954 году [1]. Строение комплекса перилена-йод представлено на рис. 1.

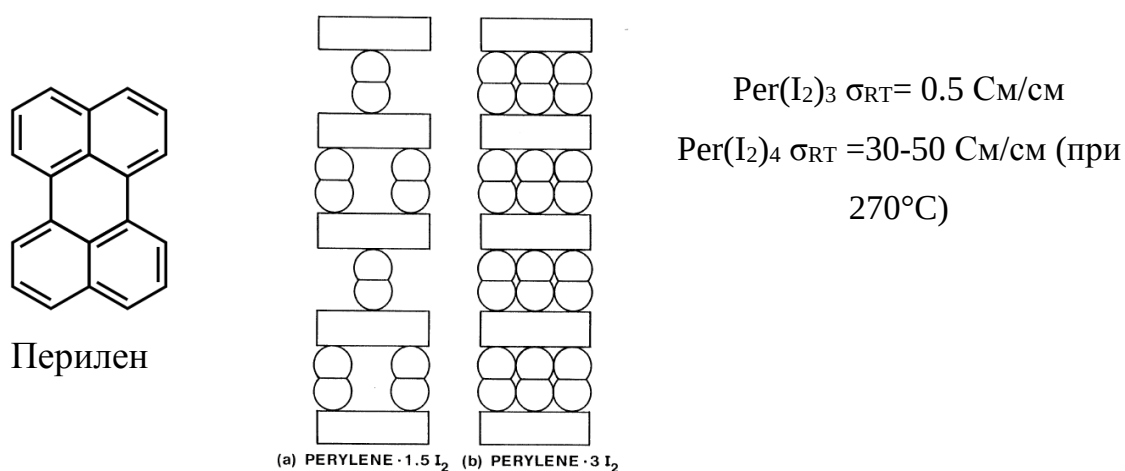
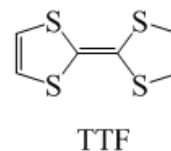
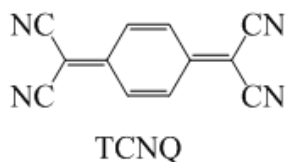
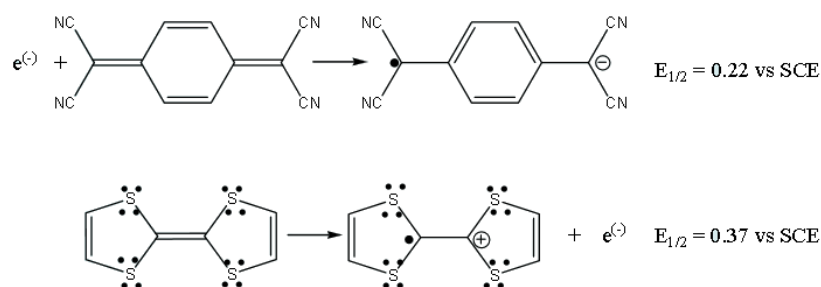


Рис. 1. Молекула перилена, структура комплекса перилена-йод

Следующим шагом в развитии «органических металлов» было получение электронного акцептора 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCNQ) (1962) [2] и электронного донора тетратиафульвалена (TTF) (1970) [3]. На их основе была получена первая катион-радикальная соль TTF-TCNQ [4].

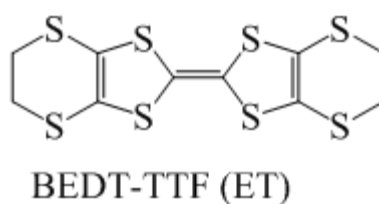




В ходе реакций окисления или восстановления соответствующих доноров или акцепторов, эти молекулы образуют комплексы с переносом заряда или ион-радикальные соли. Структура ион-радикальных солей характеризуется наличием проводящих стопок или слоёв, состоящих из органических ион-радикалов, разделённых органическими или неорганическими противоионами. Анизотропия проводимости в кристалле позволяет разделять проводники такого типа на *квазиодномерные* и *квазидвумерные*.

Кристаллы TTF-TCNQ как и большинство кристаллов солей TTF обладают квазиодномерной проводимостью. Это обусловлено тем, что молекулы в кристалле упакованы в стопки, и межплоскостные расстояния в стопке значительно меньше Ван-дер-Ваальсовых расстояний между молекулами и расстояний между самими стопками, что обеспечивает относительно высокую проводимость вдоль стопок.

В 1973 году на основе TTF был получен бис(этилендитиотетра- тиафульвален (BEDT-TTF или ET) [5] что положило начало исследованиям *квазидвумерных* органических проводников. Наиболее многочисленным и изученным классом катион-радикальных солей на данный момент являются проводники на основе ET.



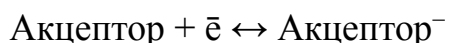
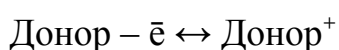
В квазидвумерных проводящих системах имеются укороченные

контакты сера...сера между катион-радикалами из соседних стопок, что позволяет электронам свободно двигаться не только вдоль стопок, но и между стопками. Квазидвумерная электронная структура проводящего слоя стабилизирует металлическое состояние и делает возможной реализацию перехода металл-сверхпроводник.

Анионы, входящие в состав катион-радикальных солей, не принимают непосредственного участия в процессе проводимости, однако они оказывают значительное влияние на структуру солей, а, следовательно, и на свойства.

1.2 Методы получения катион-радикальных солей.

В основе получения катион-радикальных солей лежит окислительно-восстановительный процесс, в результате которого происходит перенос заряда с донорной молекулы на акцепторную:



Основными методами синтеза катион-радикальных солей являются: метод химического окисления и метод электрохимического окисления донора (электрокристаллизация).

В настоящее время основным методом синтеза катион-радикальных солей является метод электрокристаллизации, хорошо зарекомендовавший себя при синтезе проводящих соединений высокой чистоты. На рис. 2 приведена стеклянная U-образная электрохимическая ячейка со стеклянным фильтром и двумя электродами. В качестве рабочего электрода, на котором происходит рост кристаллов (анода), используется платиновая проволока, катод может быть изготовлен из платиновой или молибденовой проволоки. Катодное и анодное пространства разделены пористой стеклянной перегородкой.

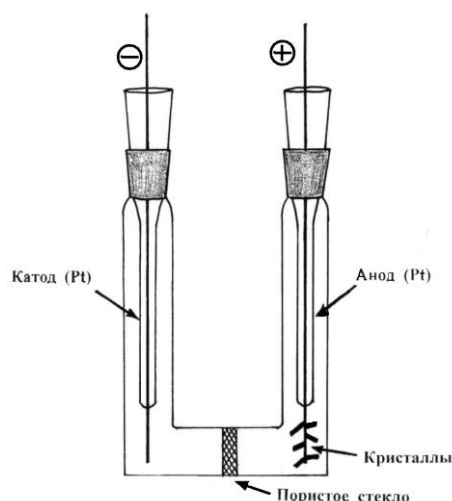


Рис.2. Электрохимическая ячейка.

Катион-радикальные соли получают электрохимическим окислением молекул донора в различных полярных органических растворителях, используя электролит в качестве источника анионов. Используемые электролиты могут быть разделены на две группы – со стабильными и лабильными (диссоциирующими в растворе) анионами. Электролиты со стабильными анионами, такими как BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- и т.п. в ходе электрохимического синтеза не изменяются. Образующиеся на аноде катион-радикальные соли содержат именно эти анионы. Электролиты с лабильными анионами в ходе реакции могут изменяться, это приводит к образованию катион-радикальных солей, которые содержат анионы другого состава.

В ходе работ по синтезу катион-радикальных солей были выделены две основные тенденции получения новых проводящих соединений :

- проведение модификации структуры молекулы донора, что является непосредственной модификацией структуры проводящего слоя получаемых катион-радикальных солей.

- изменение упаковки анионного слоя, оказывающего влияние на упаковку катион-радикалов в проводящем слое, и, соответственно, на проводимость кристалла, путем подбора анионов и условий синтеза солей.

Таким образом, одной из важнейших задач в получении и исследовании молекулярных проводников является *получение новых электролитов и синтез катион-радикальных солей на их основе.*

1.3 Соединения с линейными полисульфидными анионами

Неорганические полисульфиды представляют собой ионные соединения, содержащие цепочки анионов S_n^{2-} . Неорганические полисульфидные анионы S_n^{2-} и соответствующие им анион-радикалы $S_n^{\cdot -}$ играют важную роль в биогеохимическом цикле серы. Они применяются в промышленности, в частности для производства каучуков, сульфидирования стальных изделий, для получения натрий- и литий-серных батарей, также они находят применение в медицине, аналитической химии и так далее. На основе анионов S_n^{2-} получен широкий ряд соединений $X_2S_n^{2-}$, так в солях щелочных металлов $n=2-8$, в полисульфиде водорода $n=2-23$.

В сплавах и полярных растворителях дианионы представляют собой смесь нескольких соединений с разной длиной цепей, находящихся в равновесии, например: $2S_4^{2-} \leftrightarrow S_3^{2-} + S_5^{2-}$ и $2S_5^{2-} \leftrightarrow S_4^{2-} + S_6^{2-}$. Кроме этого в растворах и расплавах происходит равновесная диссоциация дианионов на анион-радикалы: $S_6^{2-} \leftrightarrow 2S_3^{\cdot -}$, $S_5^{2-} \leftrightarrow S_3^{\cdot -} + S_2^{\cdot -}$ [6].

Также нужно отметить, что полисульфидные соединения неустойчивы на воздухе, в присутствии кислорода происходит окисление с образованием тиосульфата и серы: $S_n^{2-} + 3/2 O_2 \rightarrow S_2O_3^{2-} + (n-2)S$.

Наиболее перспективными для синтеза проводящих солей являются полисульфиды с катионами тетраалкиламмония или тетрафенилфосфония, так как они могут использоваться как фоновые электролиты. В литературе описан ряд подобных соединений с различным содержанием атомов серы.

В работе [7] была получена соль, в анионе которой содержится четыре атома серы: $Na(Et_4N)S_4$. Она имеет слоистую структуру (рис. 3) в которой слои катионов тетраэтиламмония чередуются со слоями, состоящими из катионов натрия и цепочек анионов S_4^{2-} .

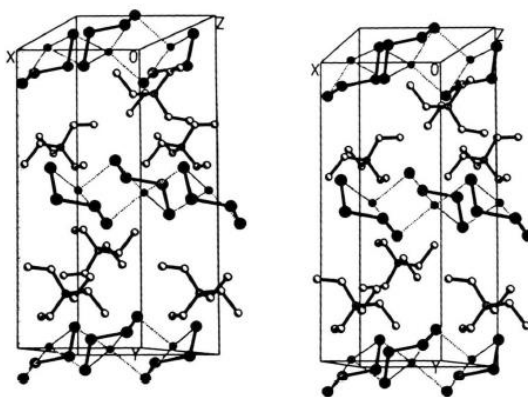


Рис.3. Структура соли $\text{Na}(\text{Et}_4\text{N})\text{S}_4$ [7].

В 1983 впервые синтезировали полисульфид тетрабутиламмония вида $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{S}_6$ [8] при обработке Na_2S_3 , полученного сплавлением серы и Na_2S ($\text{Na}_2\text{S} + 2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$), водным раствором Bu_4NBr . Исследование структуры соли показало наличие цепочек S_6^{2-} (рис. 4а).

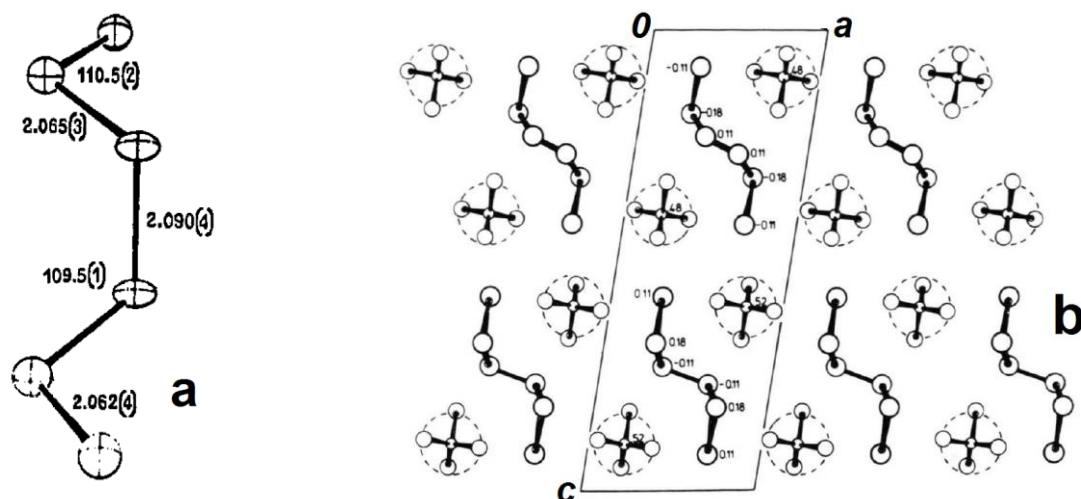


Рис. 4. Проекция аниона вдоль оси симметрии кристалла в соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{S}_6$ (а) [8]; проекция кристаллической структуры $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{S}_6$ в плоскости ac (b). [9]

Синтез тетраметиламмониевой соли $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{S}_6$ происходит также в воде, но не из Na_2S_3 , а из Na_2S_5 и Me_4NCl [9]. Показано, что в большинстве исследованных солей анионные цепи находятся в транс-конформациях, а величина двугранных углов меняется между 63 и 93 градусами, и скорее всего, зависит от размера катиона (рис. 4b).

Если при синтезе используются Na_2S_5 и Pr_4NBr , то получается соль $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{S}_7$ [10]. В кристаллах соли анионные цепочки разупорядочены по двум

положениям атомов серы и подобно гексасульфидам имеют транс-конформацию (рис.5).

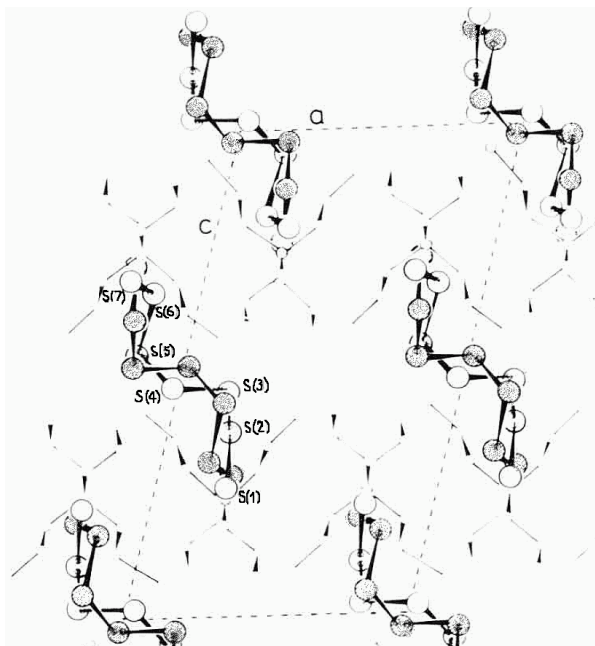


Рис.5. Проекция структуры соли $(\text{Pr}_4\text{N})_2\text{S}_7$ на плоскость ac .

Для получения $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{S}_7$ используется смесь $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_9$, диэтилдитиосарбамата натрия и Ph_4PCl в CH_3CN [11]. Соль $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{S}_8$ [12] получается взаимодействием Na_2S_4 и Ph_4PCl в этаноле:



Структура изолированных полисульфидных анионов S_n^{2-} ($n=2-8$) была исследована с помощью квантово-механических методов [13]. Оказалось, что небольшие дианионы не могут существовать как отдельные частицы, они либо распадаются на два анион-радикала, либо теряют один электрон. Было показано, что минимальное число атомов серы в цепочке для существования двухзарядного аниона равно 7, при этом заряды в дианионе локализованы на концевых атомах.

Представляется интересным получить электролит на основе полисульфидного соединения и использовать его для синтеза катион-радикальной соли.

1.4 Соединения с магнитными анионами.

Координационные соединения переходных металлов с органическими лигандами имеют много полезных свойств, таких как каталитическая активность, электропроводность, магнитные и оптические свойства, и так далее. Выбор лиганда определяет структуру соединений и, следовательно, функциональные возможности. Кроме того, одна пара металл - лиганд может привести к широкому ряду соединений благодаря разнообразным способам координации и гибкости лиганда.

Исследования в области органических проводников с металлокомплексными анионами начались с открытия катион-радикальных солей с комплексными металлооксалатными анионами $[\text{BEDT-TTF}]_4\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3(\text{Solv})$ в 1995 году [14]. Далее были получены соль, сочетающая в себе металлическую проводимость и ферромагнетизм $(\text{BEDT-TTF})_3[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [15], и соль, имеющая протонные каналы, что обеспечивает её электронной и ионной проводимостью (β'' - $(\text{BEDTTTF})_4(\text{H}_3\text{O})[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2[(\text{H}_3\text{O})_2(18\text{-crown-6})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [16]).

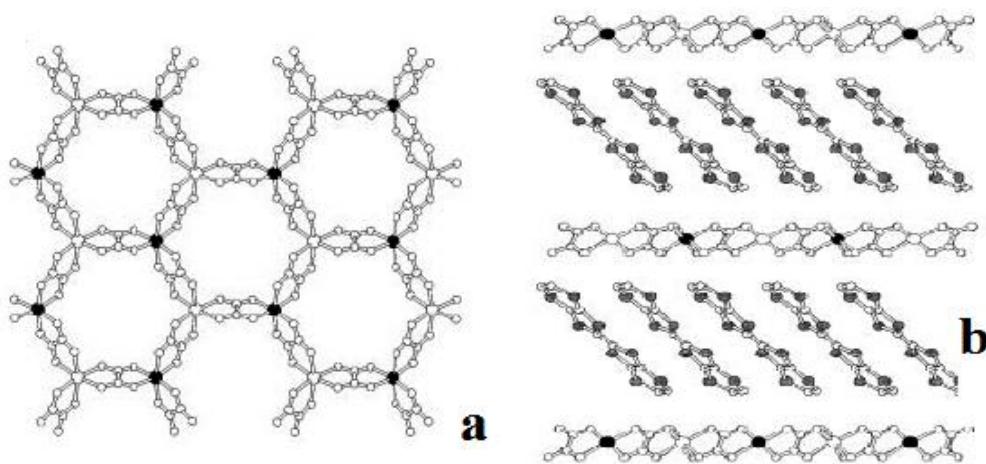


Рис. 6. Кристаллическая структура биметаллического слоя $[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ (a)
Общий вид структуры катион-радикальной соли вдоль оси c (b)

Во всех вышеперечисленных соединениях анионный слой представляет собой сотообразную структуру образованную трис(оксалато)металлатами (рис. 6).

Структуру катион-радикальных солей классифицируют по катион-радикальному слою: α , α' , α'' , β , β' , β'' , θ и т.д. Наиболее интересной из данных модификаций является β'' -фаза, так как она обеспечивает наилучшую проводимость. Кристаллы металлооксалатных солей обладают разной симметрией: моноклинной, триклинной и ромбической. Кристаллы одного и того же состава могут иметь различные типы симметрии, и, соответственно, свойства. Наиболее изученными из металлооксалатных органических проводников являются соли с моноклинной кристаллической решёткой β'' упаковкой катион-радикального слоя. К этой группе относятся все сверхпроводники, такие как: β'' -(BEDT-TTF)₄[A·Fe(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂, β'' -(BEDT-TTF)₄[A·Cr(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂ [16] (A=H₃O⁺ или NH₄⁺ с T_c=6.2 и T_c=5.8 K, соответственно) и (BEDT-TTF)₄[(H₃O)Fe(C₂O₄)₃]·C₆H₅Br (T_c=4.0 K) [17].

Сверхпроводящие слои BEDT-TTF в кристаллической структуре этих солей чередуются с парамагнитными анионными слоями, представляющими собой сотоподобные сетки, образованными трис(оксалато)металлатными (III) анионами [M(C₂O₄)₃]³⁻, однозарядными катионами (H₃O, K, Na или NH₄)⁺ и гостевыми молекулами растворителя (например C₆H₅NO₂ или C₆H₅Br), находящимися в гексагональных каналах (рис. 6b).

Относительно недавно начались исследования нового класса органических проводников с металлокомплексными анионами – соли на основе малоновой кислоты. Эти соединения, так же как и металлооксалаты, проявляют магнитные свойства. Так, в 2005 году у соли Na₂Cu(H₂C₃O₄)₂·2H₂O были обнаружены слабые ферромагнитные взаимодействия [18], а совсем недавно при изучении ряда соединений типа Na₂M(H₂C₃O₄)₂·2H₂O (M = Mn, Fe, Co и Ni) было обнаружено, что в зависимости от металла M данные соли образуют различные магнитные структуры [19].

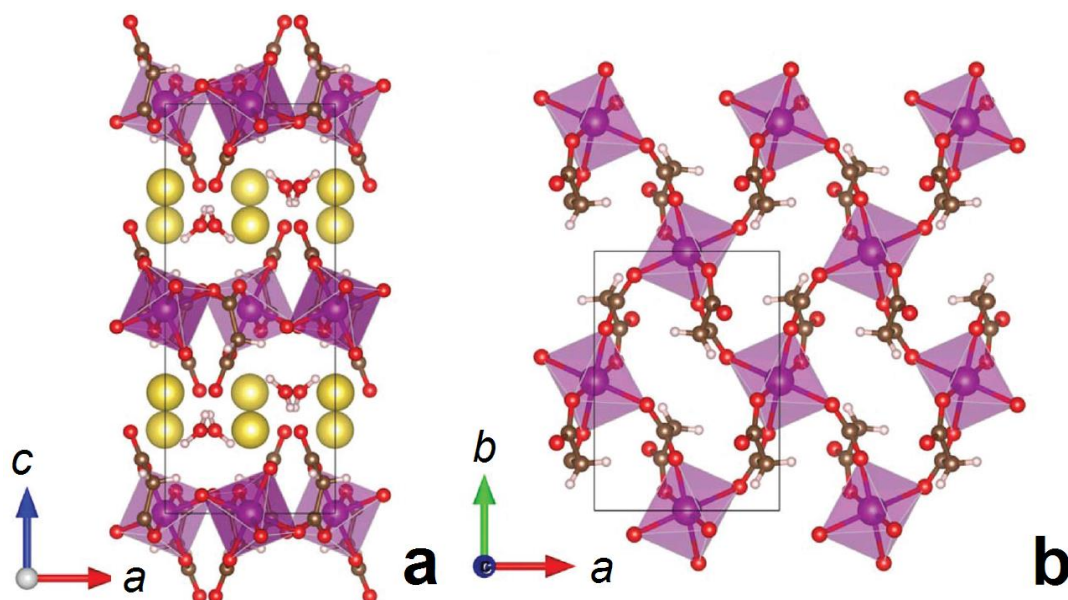


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси b (а), проекция анионного слоя вдоль оси c (b) [19].

Исследование структуры монокристалла $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показало, что слои катионов натрия и воды в кристаллической структуре этих солей чередуются с анионными слоями, образованными анионами малоновой кислоты и катионами переходного металла (рис. 7). Подобное строение анионного слоя характерно и для проводящих катион-радикальных солей щавелевой кислоты.

Таким образом, использование электролитов на основе комплексных солей малоновой кислоты для получения катион-радикальных солей дает возможность получать полифункциональные соединения, обладающие как проводящими, так и магнитными свойствами.

Заключение

Важной задачей в области получения проводящих соединений является поиск новых анионов. Поэтому нам представляется интересным получить электролит на основе полисульфидного соединения и использовать его для синтеза проводящих солей.

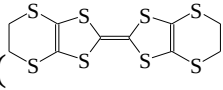
Получено и исследовано большое количество проводящих солей ЕТ на основе комплексных металлосодержащих анионов щавелевой кислоты. Однако, подобные соединения ее гомолога— малоновой кислоты до настоящего времени не описаны.

Целью данной работы является:

1. Получение электролитов с двухзарядными полисульфидными анионами и комплексными металлосодержащими анионами малоновой кислоты
2. Синтез катион-радикальных солей ЕТ и исследование их физико-химических свойств.

2. Экспериментальная часть.

2.1. Исходные вещества

1. Толуол (C_7H_8) – осч. «Химмед». Перед каждым использованием кипятили с металлическим натрием и дважды перегоняли над натрием.
2. Ацетон (CH_3COCH_3) осч. «Химмед». Использовали без предварительной очистки
3. Гексан (C_6H_{14}) чда «Химмед». Использовали без предварительной очистки
4. Натрий металлический (Na) - чда.
5. Сера элементарная (S) - чда.
6. Бромид тетрабутиламмония (Bu_4NBr) фирмы «Acros Organics» (> 99.9%)
7. Бис(этилендитио)тетратиафульвален (ET) () фирмы «Aldrich» (98%)
8. Тетрагидрат хлорида марганца(II) ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) фирмы «Acros Organics» (> 99.9%)
9. Гексагидрат хлорида кобальта(II) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ - фирмы «Acros Organics» (> 99.9%)
10. Хлорид натрия (NaCl) - чда.
11. Тригидрат ацетата натрия ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) - чда.
12. Малоновая кислота ($H_4C_3O_4$) - чда.

2.2. Оборудование

Состав кристаллов катион-радикальных солей устанавливался методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с применением универсального аналитического автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25.

Проводимость монокристаллов измеряли стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе (10 мкА) на автоматизированной установке при понижении температуры от 293 до 76 К.

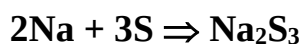
Золотые контакты (диаметром 20 мкм) приклеивали к кристаллу с помощью графитовой пасты.

ИК-спектры монокристаллов полученных соединений исследовались на ИК Фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 100 в диапазоне 4000-675 см⁻¹.

2.3 Получение электролита и катион-радикальной соли с полисульфидным анионом.

2.3.1.1. Синтез трисульфида натрия (Na₂S₃):

В 500мл чистого толуола, обезвоженном перегонкой с натрием, при продувании аргоном и при кипячении с обратным холодильником растворили 2 г. (0,062 моль) тонкоизмельчённого порошка серы (что больше эквимольного количества в 1,3 раза). После добавили в колбу 0,95 г. (0,041 моль) металлического натрия. Раствор кипятили в течении 2,5 часов, до полного завершения реакции (растворения натрия). Продукт отфильтровали, промыли 500 мл кипящего толуола (для растворения избытка серы) и поместили в вакуумный эксикатор. Получено 2,87 г. соли, выход 98%. Вычислено (%): Na 32.39; S 67.61. Найдено (%): S 65.76; Na 31.24.



2.3.1.2. Синтез гексасульфида тетрабутиламмония ((Bu₄N)₂S₆):

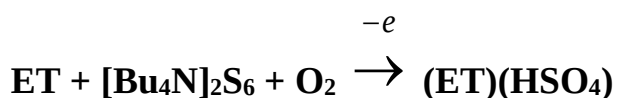
0,855 г. (0,006 моль) трисульфида натрия растворили в 5 мл воды. В полученный раствор добавили 3,877 г. (0,012 моль) бромида тетрабутиламмония, при этом выпадает оранжево-красный осадок. Кристаллы осаждали при постоянном перемешивании около 12 часов. Продукт перекристализовали из ацетона и осушили в вакуумном эксикаторе. Получили 1,308 г. соли (0,0033 моль), выход 56%. Вычислено (%): C 56.77; S 28.36; N 4.15, H 10.72. Найдено (%): C 56.24; S 27.90; N 3.88, H 9.91; брома не обнаружено.



2.3.1.3. Синтез катион-радикальной соли ЕТ и гексасульфида тетрабутиламмония:

Предварительно электрохимическую ячейку продували аргоном для удаления воздуха, растворение исходных веществ также проводили в токе аргона. В анодную часть ячейки помещали раствор 5 мг (0.013·ммоль) ЕТ в 4 мл 1,2-С₆Н₄Cl₂. Раствор 51 мг (0.075 ммоль) электролита в 7 мл дихлорбензола и 1 мл ацетона распределяли между катодным и анодным пространствами до выравнивания уровня. Ячейку помещали в морозильное отделение холодильника (t = -15°C) и подключали к источнику постоянного тока I = 0.66 мкА. Сrostки мелких кристаллов росли в течение 14 дней. Образовавшийся на электроде продукт снимали, промывали ацетоном, сушили на воздухе.

Состав продукта был определен элементным анализом: найдено (%): С 24.76; Н 2.4. С помощью рентгеноспектрального микроанализа в образце было качественно определено содержание кислорода (количественное его определение затруднительно, так как погрешность определения кислорода составляет почти 30%). Исходя из этих данных, сделан вывод, что продукт реакции имеет состав (ЕТ)(HSO₄).

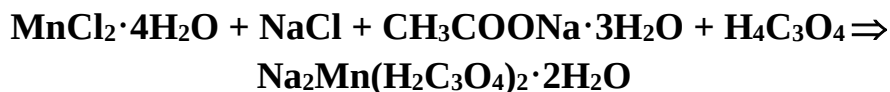


2.4 Синтез электролитов на основе малоновой кислоты.

2.4.1. Получение дигидрата малоната марганца(II)-натрия:

В ампуле запаяли кристаллогидраты хлорида марганца (II) (0,51 г. (0,0026 моль)) и ацетата натрия (2,1 г. (0,0154 моль)), хлорид натрия (2,1 г. (0,036 моль)) и малоновую кислоту (0,8 г. (0,0077 моль)) с 5 мл воды и нагревали в печи в автоклаве 160 минут при 140°C. После охлаждения полученный раствор вылили в 200 мл метанола, при этом образуется светло-розовый осадок. Осадок отфильтровали и промывали до исчезновения

качественной реакции на хлор ($\text{AgNO}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{NO}_3^-$). Выход 55%.
Вычислено (%): С 20.87; Н 2.32. Найдено (%): С 21.23; Н 2.61; Cl 0.61%.



2.4.2 Синтез дигидрата натриевой соли малоната кобальта(II):

В стеклянную ампулу поместили 0.5 г (2.1 ммоль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.715 г (29.4 ммоль) NaCl , 1.714 г (12.6 ммоль) трехводного ацетата натрия и 0.655 г (6.3 ммоль) малоновой кислоты. Добавили 5 мл воды, ампулу запаяли и поместили в автоклав. Нагревали в печи 2.5 часа при 120°C . После охлаждения полученный раствор вылили в 200 мл метанола, при этом образуется светло-розовый осадок. Осадок отфильтровали и промыли до исчезновения качественной реакции на хлор. Выход 55%. Вычислено (%): С 20.87; Н 2.32. Найдено (%): С 21.23; Н 2.61; Cl 0.94%.



3. Результаты и обсуждение

3.1 Получение и исследование катион-радикальной соли с полисульфидным анионом.

Для получения катион-радикальных солей с полисульфидными анионами в качестве противоиона нами был выбран двухзарядный анион S_6^{2-} . В настоящей работе был синтезирован электролит – $(Bu_4N)_2S_6$ для получения с ним катион-радикальной соли ЕТ. Известно, что полисульфидные соединения неустойчивы на воздухе, в присутствии кислорода происходит их окисление с образованием тиосульфата и серы: $S_n^{2-} + 3/2 O_2 \rightarrow S_2O_3^{2-} + (n-2)S$, особенно быстро реакция протекает в растворах. Поэтому мы предпринимали меры предосторожности против попадания воздуха в реакционные смеси, однако процедуры взвешивания проводились на воздухе.

На первом этапе работы мы синтезировали трисульфид натрия (Na_2S_3). Для этого использовали метод взаимодействия металлического натрия с элементарной серой ($2Na + 3S \rightarrow Na_2S_3$) в кипящем толуоле [20]. Из литературы известно, что трисульфид натрия очень нестабилен, в отличие от K_2S_3 или натриевых солей другого состава и разлагается на смесь Na_2S_2 и Na_2S_4 , к тому же перед проведением элементного анализа вещество некоторое время находилось на воздухе и, скорее всего, немного окислилось. Поэтому элементный анализ данного соединения дал не очень хорошие результаты.

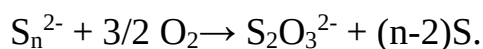
Для получения $(Bu_4N)_2S_6$ трисульфид натрия смешивали с водным раствором бромид тетрабутиламмония, как описано в работе [8]. Реакцию проводили в токе аргона. Получающийся при этом красный кристаллический продукт перекристаллизовывали из ацетона для очистки от бромида натрия. Полученный продукт не содержит примесей бромида и его состав отвечает рассчитанному.

Получение катион-радикальной соли ЕТ с $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{S}_6$.

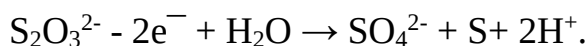
Все работы по синтезу катион-радикальной соли ЕТ проводили в атмосфере аргона. Известно, что полисульфиды неустойчивы в растворах, поэтому мы проводили электрохимическую кристаллизацию при низкой температуре -15°C .

Небольшого количества воздуха, попавшего в ячейку, хватило чтобы S_6^{2-} окислился до тиосульфата, а в дальнейшем до гидросульфата. При этом мы наблюдали изменение окраски раствора от темно-коричневой, обусловленной смешением оранжевого раствора ЕТ и сине-зеленого раствора $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{S}_6$, синий цвет которому придают анион-радикалы $\text{S}_3^{\cdot-}$, до светло-оранжевой (ЕТ). Если бы произошло простое окисление полисульфидного аниона, то мы наблюдали бы образование в ячейке элементарной серы, однако она отсутствовала. Мы предполагаем, что в электрохимической ячейке протекали следующие реакции:

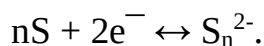
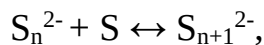
1. окисление полисульфидного аниона кислородом воздуха:



2. В дальнейшем тиосульфат окисляется до гидросульфата в присутствии воды, которая в небольшом количестве содержалась в растворителях:



3. Образующаяся элементарная сера могла, как растворяться в растворе полисульфида, так и восстанавливаться:



Исходя из данных элементного и рентгеноспектрального микроанализа, нами был определен состав продукта - $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$.

Из литературных данных известны соли ЕТ с гидросульфатным анионом. Соль состава $\gamma\text{-(ET)}_3(\text{HSO}_4)_2$ получается при электрохимическом окислении ЕТ в присутствии $(\text{NBu}_4)(\text{HSO}_4)$ в 1,1,2-трихлорэтаноле [21]. Определение структуры этой соли показало, что катион-радикалы образуют

стопки, связанные многочисленными укороченными контактами S...S, а анионы расположены между ними (рис. 8).

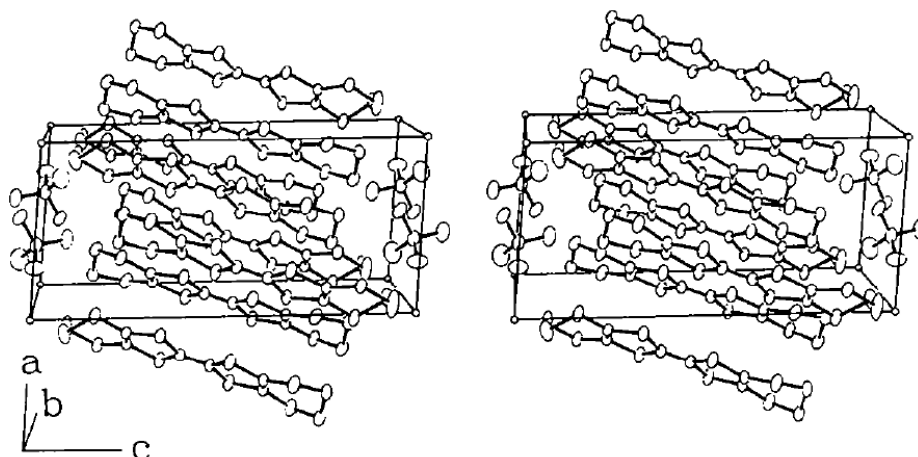


Рис. 8. Проекция кристаллической структуры $(\text{ET})_3(\text{HSO}_4)_2$ вдоль оси b [22].

Эта соль также была получена при электрокристаллизации ET с $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{S}_6$ в тетрагидрофуране при температуре 40 °C [22]. Исследование электропроводящих свойств показало, что это соединение имеет проводимость при комнатной температуре 20-50 См/см и переходит в металлическое состояние при 130 К.

В 2011 году китайскими исследователями при электрохимической кристаллизации ET с $(\text{Bu}_4\text{N})_2(\text{MoS}_4)$ в 1,1,2-трихлорэтано при добавлении небольшого количества воды была получена соль состава $\beta\text{-(ET)(HSO}_4)$ [23]. Катион-радикалы ET в данной соли имеют упаковку β -типа, анионы расположены в пространствах между ними (рис. 9).

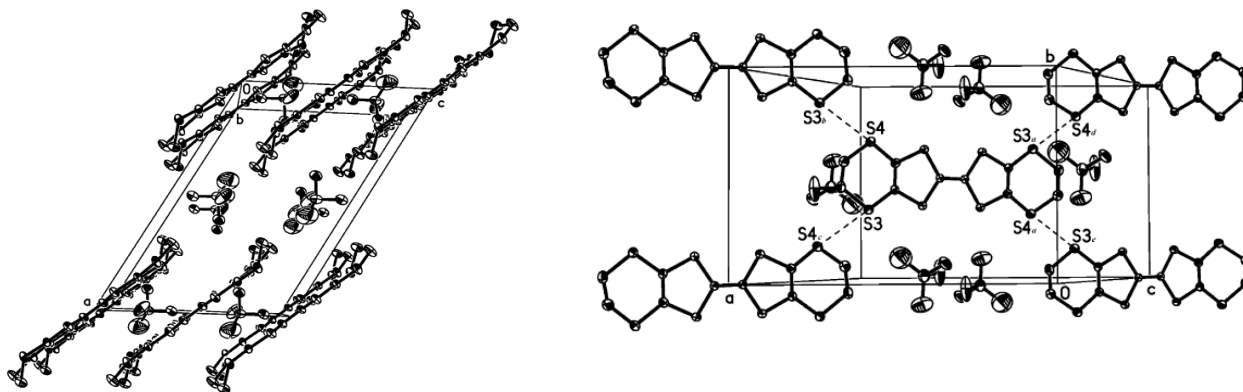


Рис. 9. Проекция кристаллической структуры $\beta\text{-(ET)(HSO}_4)$ вдоль оси b (слева); проекция вдоль плоскости ac (справа) [23].

Так как в данной соли заряд на доноре равен +1, то в отличие от $(\text{ET})_3(\text{HSO}_4)_2$ она является полупроводником вплоть до 100К с проводимостью 1См/см и $E_a=0.26\text{эВ}$.

Оптические свойства монокристаллов $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$. Монокристаллы полученного при электрокристаллизации продукта были исследованы методом ИК-спектроскопии в интервале $4000\text{--}675\text{ см}^{-1}$ (рис. 10). В таблице 1 приведены частоты основных колебаний в кристаллах соли $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$. Так как в спектре происходит наложение полос, относящихся к катион-радикалу ET и к аниону, точное отнесение колебаний не всегда возможно. Из литературных данных [24] известны характеристические частоты в ИК-спектрах гидросульфатов натрия и калия (табл. 2). Нами сделано возможное отнесение типов колебаний в соли $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$.

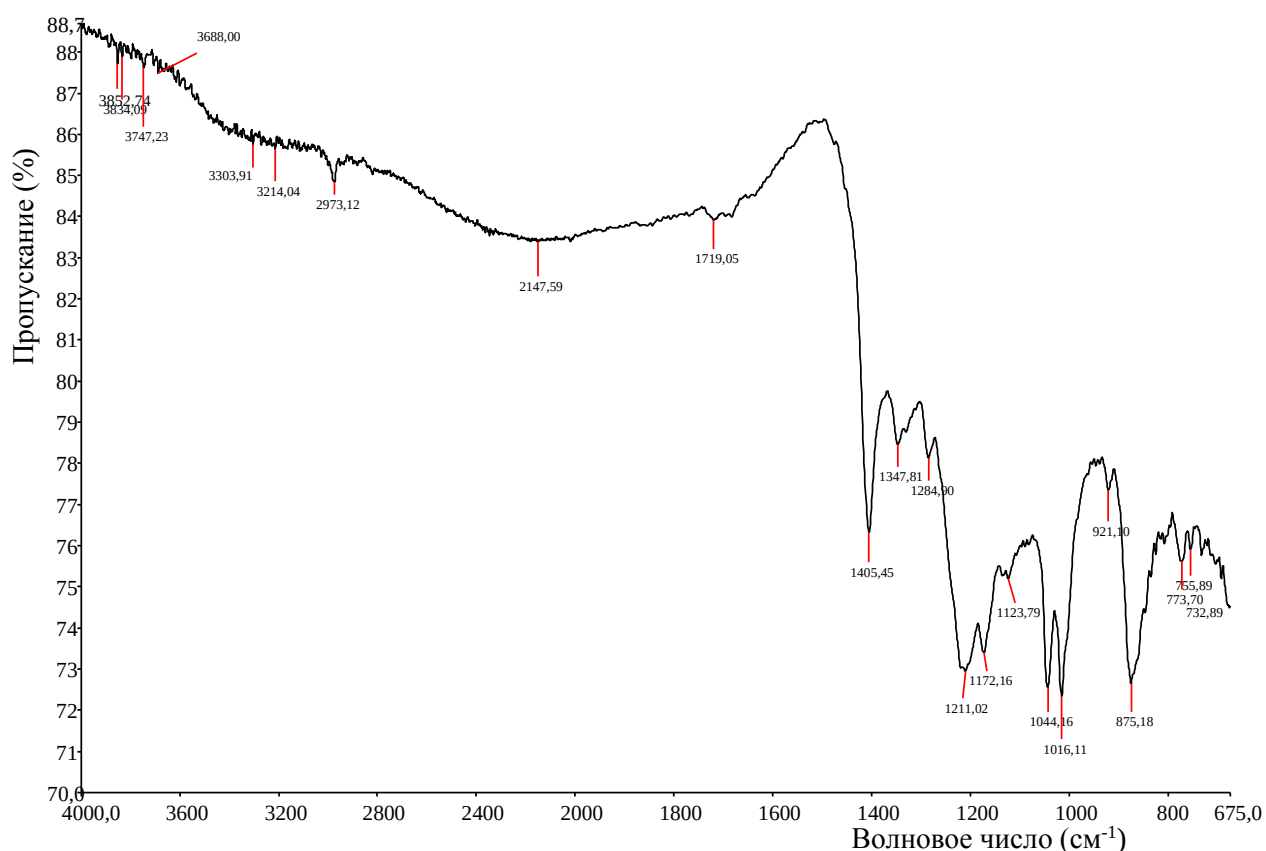


Рис. 10. ИК-спектр кристаллов $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$.

Таблица 1. Характеристические частоты в ИК-спектре (ЕТ)(HSO₄).

Волновое число, см ⁻¹	Тип колебания
732.89; 755.89; 773.70	S-C-S (деф.)
875.18	деформационные колебания кольца, СН (деф.),
921.1	C-H, C-S(вал.),
1016.11; 1044.16	SO ₄ (вал. симм.)
1123.79; 1172.16	CH ₂ (деф.), C-S(вал.), C=C (вал.), SO ₄ (вал. ассим.)
1211.02	SO ₂ (вал.),
1284.90	CH ₂ (деф.), S-O-H (деф.)
1347.81	C=C (вал.)
1405.45	SO ₂ (вал.); C=C (вал.)
1719.05	C=C (деф.)
2973.12	C-H (вал.)
3214.04; 3303.91; 3688; 3747.23; 3834.09; 3852.74	О-Н-группа аниона (вал.), водородные связи Н...О

Таблица 2. Характеристические частоты колебаний в спектрах кристаллических гидросульфатов натрия и калия [24].

NaHSO ₄	KHSO ₄
Волновое число, см ⁻¹ (тип колебания)	Волновое число, см ⁻¹ (тип колебания)
865	840
1045; 1075 (SO ₄ вал. сим.)	880 (S-O-H деф.)
1120 (SO ₄ вал. ассим.)	1000, 1060 (SO ₄ вал. сим.)
1620	1170 (SO ₄ вал. ассим.)
2920	1280 (S-O-H деф.)
3420 (O-H)	1630
	3410 (O-H)

Известно, что для солей ЕТ характерно наличие группы полос в области 1100-1405 см⁻¹, относящихся к взаимодействию колебаний С=С-связи молекулы донора с проводящими электронами (табл. 1). Они перекрываются с очень сильными полосами при 1016-1044 см⁻¹ и с менее выраженной полосой при 1123 см⁻¹, которые относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям SO₄-группы, соответственно.

Сильную полосу при 875 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям кольца, полосу при 2973 см^{-1} к колебаниям CH_2 -группы. Многочисленные полосы, наблюдаемые в области $3200\text{--}3850\text{ см}^{-1}$, относятся как к колебаниям О-Н-связи аниона, так и к колебаниям возможных водородных связей аниона с катион-радикалом.

Исследование электрической проводимости монокристаллов $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$.

Мы исследовали электрическую проводимость монокристаллов полученной нами соли катион-радикальной соли $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$. Из литературных данных известны две соли ET с гидросульфатным анионом, одна из которых является полупроводником до температуры жидкого азота ($(\text{ET})(\text{HSO}_4)$) [23], а у другой наблюдается переход полупроводник-металл при 130 К ($(\text{ET})_3(\text{HSO}_4)_2$) [22].

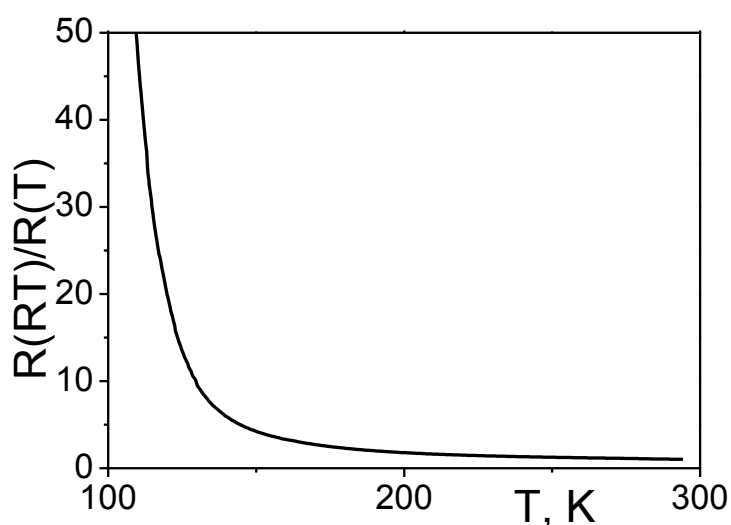


Рис. . Зависимость относительно сопротивления монокристалла $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$ от температуры.

На рисунке приведен график относительно сопротивления монокристалла соли от температуры. Видно, что соль является полупроводником, её проводимость при комнатной температуре составляет $3\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Была рассчитана энергия активации проводимости (E_a) равная $0,3$

эВ. Таким образом, исследование проводимости подтверждает образование соли $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$ при электрохимическом окислении ЕТ в присутствии $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{S}_6$ в смеси дихлорбензол-ацетон при пониженной температуре (-15°C).

3.2 Получение электролитов на основе малоновой кислоты.

Малоновая (пропандионовая) кислота является ближайшим гомологом щавелевой кислоты, на основе металлокомплексных соединений которой получен ряд катион-радикальных соединений, обладающих интересными проводящими и магнитными свойствами. Целью нашей работы было получить электролиты на основе комплексных металломалонатных солей и попытаться использовать их для синтеза катион-радикальных солей. Для этого нами были выбраны гетерометаллические комплексы $\text{Na}_2\text{M}(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$).

Для получения этих солей мы использовали метод гидротермального синтеза, предложенный в работе [25], для получения солей на основе щавелевой и малоновой кислоты. Согласно этому методу в ампулу помещают небольшое количество воды, а также смесь исходных соединений $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_4\text{C}_3\text{O}_4$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и NaCl в молярном соотношении 1:3:6:14. Затем ампулу запаивают, помещают в автоклав и нагревают 2-3 часа при температуре $120-160^\circ\text{C}$. После охлаждения раствора при получении оксалатных соединений выпадающий осадок промывают водой от избытка NaCl и сушат.

Присутствие в смеси большого избытка катионов Na^+ необходимо, для того чтобы происходило образование комплексных солей $\text{Na}_2\text{M}(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а не малонатов $\text{M}(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4)_2$.

Оказалось, что комплексные соли малоновой кислоты очень хорошо растворяются в воде, поэтому продукт высаживали при добавлении метилового спирта, которым в дальнейшем его промывали от NaCl . Несмотря на то, что качественная реакция показала отсутствие хлорид анионов при промывке, элементным анализом было определено, что небольшое

количество хлора все-таки остается. Авторы работы [26] также сообщают о том, что при помощи гидротермального синтеза практически невозможно получить свободные от NaCl продукты.

Полученные комплексные соли малоновой кислоты в дальнейшем планируется использовать в качестве электролитов для синтеза молекулярных проводников.

Выводы

1. Синтезированы полисульфидные соединения: Na_2S_3 , $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{S}_6$.
2. Методом электрохимического окисления ЕТ в присутствии $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{S}_6$ в смеси дихлорбензол-ацетон при температуре -15°C получена катион-радикальная соль $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$.
3. Исследованы ИК-спектр и электрическая проводимость монокристаллов катион-радикальной соли $(\text{ET})(\text{HSO}_4)$.
4. Предложен возможный механизм образования гидросульфатных анионов из полисульфидных в процессе электрохимического окисления ЕТ.
5. Получены электролиты состава $\text{Na}_2\text{M}(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}=\text{Co}$ и Mn .

Литература

1. Akamatu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. // Nature, 1954, 173, 168.
2. Melby L., Harder R., Hertler W. et al. // J. Am. Chem. Soc. –1962. –V. 84. – P. 3374.
3. Wudl F., Smith G.M., Hujnagel E. // J. Chem. Communs. – 1970. – P. 1453.
4. John Ferraris, D.Cowan, V. Walatka, Jr. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1973,95, 948.
5. Mizuno M., Garito A., Cava M., «Organic metals: alkylthio substitution effects in tetrathiafulvalene–tetracyanoquinodimethane charge-transfer complexes» // J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, 18.
6. W. Giggensbach // Inorg. Chem., 1972, 11, 1201.
7. I. Sens, D. Bacher, U. Muller, Z. // Naturforsch. Part B, 1992, 47, 819.
8. R.G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter // Inorg. Chem., 1983, 22, 1809.
9. P. Bottcher, W. Flamm, Z. // Naturforsch Part B 1986, 41, 405.
10. P. Bottcher, W. Flamm, Z. // Naturforsch Part B, 1986, 41, 1000.
11. M.G. Kanatzidis, N. C. Baenziger, D. Coucouvanis // Inorg. Chem., 1983, 22, 290.
12. B. Czeska, K. Dehnicke, Z. // Naturforsch. Part B, 1985, 40, 120.
13. V. Berghof, T. Sommerfeld, L.C. Cederbaum // J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 5100.
14. M. Kurmoo, A.W. Graham, P. Day et al. // Am. Chem. Soc. 117 (1995) 12209.
15. E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia et al. // Nature 408 (2000) 447.
16. S. Rashid, S.S. Turner, P. Day et al. // Chem. Commun., 2001, 1462.
17. E. Coronado, S. Curreli, C. Gimenez-Saiz et al. // Chem., 2005, 15, 1429–1436.
18. D. Ghoshal, T. Kumar Maji, T. Mallah et al. // Inorg. Chim. Acta, 2005, 358, 1027– 1033.

19. G. Rousse, G. Radtke, Y. Klein et al. // Dalton Trans., 2016, 45, 2536-2548.
20. Брауэр Г., Руководство по препаративной неорганической химии/
Брауэр Г. – Москва: Изд. иностр. лит., 1956 г.
21. R. Porter, H.H. Wang, M.M. Muller et al. // Acta Cryst. C, 1987, 43, 2201.
22. N.D. Kushch, E.B. Yagubskii, V.E. Korotkov et al. // Synth. Met., 1991, 41-43, 2131.
23. H.-Y. Chen, Q. Fang, P. Li et al. // Synth. Met., 2011, 161, 365–368.
24. A. Periasamy, S. Muruganand, M. Palaniswamy et al. // J. Chem., 2009, 2 (4), 981-989.
25. D.J. Price, A.K. Powell, P.T. Wood // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 3566-3569.
26. H. Ahouari, G. Rousse, Y. Klein et al. // Solid State Sci., 2015, 42, 6–13.