

УДК 544.022.4:544.654.2

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПРОВОДЯЩЕЙ КАТИОН-РАДИКАЛЬНОЙ СОЛИ С ТРИТИВОВЛЬФРАМАТ-АНИОНОМ

© 2010 О. Н. Кажева, Г. Г. Александров, О. А. Дьяченко, А. В. Кравченко, Б. Л. Конопацкий, А. В. Хоткевич, В. А. Стародуб, В. В. Медведев

Синтезирована соль с анионом WOS_3^{2-} . Проведен электросинтез этой соли с бис(этилендитиоло)тетратиофульваленом (ЕТ) в различных растворителях и получены проводящие монокристаллы. Установлено, что в процессе электрокристаллизации анион WOS_3^{2-} переходит в $W_6O_{19}^{2-}$ и образует катион-радикальную соль (КРС) состава $(ET)_2W_6O_{19}$. Для полученных монокристаллов проведен рентгеноструктурный анализ и измерена проводимость в широком температурном интервале. Соединение является узкозонным полупроводником.

Ключевые слова: катион-радикальные соли, электросинтез, кристаллическая структура, проводимость.

Открытие сверхпроводимости в кристаллах катион-радикальных солей (КРС) на основе бис(этилендитиоло)тетратиофульвалена (ЕТ) (рис. 1) стимулировало большое количество работ по исследованию КРС с анионами изо- и гетерополикислот, которые в принципе способны образовывать проводящие анионные слои, а также структуры с интересными магнитными свойствами [1, 2].

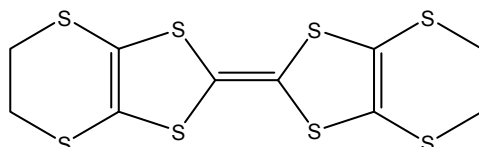


Рис. 1. Структурная формула ЕТ

При попытке синтеза КРС ЕТ состава $(ET)_2(Mo_6O_{19})$ нами [3] были получены кристаллы КРС состава $(ET)_6(Mo_8O_{26})(DMF)_3$ (DMF – диметилформамид). Эта КРС – синтетический металл, в котором ниже 50 К наблюдается переход металл-диэлектрик. КРС, содержащие тиометаллат-ионы, интересны тем, что такие анионы способны к образованию двумерных полимерных структур. В этой связи нами предпринята попытка получения КРС, содержащей тииоксовольфрамат-ион. Однако, как следует из данных РСА, в этом случае образовалась КРС состава $(ET)_2W_6O_{19}$.

Тритиовольфрамат тетраметиламмония получен по методике [4]. Навеску 2 г WO_3 (8.6 ммоль) помещали в колбу с 24 мл раствора $[(CH_3)_4N]OH$ с массовой долей 25%. Колбу помещали на магнитную мешалку и пропускали сероводород в течение 20 часов до тех пор, пока количество осадка больше не увеличивалось. После этого к смеси добавляли 25 мл этанола, выдерживали 2 часа и фильтровали осадок через плотный стеклянный фильтр. $[(CH_3)_4N]_2[WOS_3]$ вновь промывали на фильтре холодным этанолом и сушили в вакуум-эксикаторе. Состав полученного вещества контролировался элементным анализом на вольфрам [5] и серу [6]. Вычислено W – 41.38 %; S – 21.65 %; найдено W – 41.85 %; S – 21.15 %.

Проведен электросинтез проводящих монокристаллов в системе ЕТ ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) – $[(CH_3)_4N]_2WOS_3$ ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) – растворитель (1,1,2-трихлорэтан или диметилформамид). Электрокристаллизация проводилась в гальваностатическом режиме в двухколленной ячейке со стеклянной пористой диафрагмой на гладких платиновых электродах. Сила тока ежедневно дискретно увеличивалась на 0.05 μA от начального значения 0.1 μA до 1.2 μA . Продолжительность процесса 5–6 недель. Анодным окислением получены блестящие черные игольчатые монокристаллы КРС предполагаемого состава $(ET)_xW_6O_{19}$.

Рентгеноструктурное исследование этой КРС показало, что её состав – $(ET)_2W_6O_{19}$. Исследование проведено на дифрактометре «Bruker SMART APEX2 CCD», Mo-K α излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование. Кристаллическая структура решена прямыми методами и последующими Фурье-синтезами по программе SHELXS-97 [7]. Структура уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении для всех неводородных атомов по программе

SHELXL-97 [8]. Поглощение учтено с помощью программы APEX2 [9]. Атомы водорода рассчитаны из геометрических условий. Основные кристаллографические данные соединения приведены в приложении в табл. 1. Длины связей и валентные углы приведены в приложении в табл. 2.

Измерения электропроводности полученных монокристаллов проведены по четырехконтактной схеме на переменном токе в температурном интервале 300 – 77 К. При комнатной температуре удельная электропроводность кристаллов КРС (σ_{RT}) равна $0.76 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, что характерно для узкозонных полупроводников. Температурная зависимость электросопротивления описывается простой активационной моделью (коэффициент корреляции – 0.998 %); с шириной запрещенной зоны $\approx 0.05 \text{ эВ}$.

Кристаллическая структура соединения образована катионом ET, расположенным в общей позиции и анионом $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ в частной centrosymmetric позиции (рис. 2).

Соединение, таким образом, характеризуется соотношением простой соли 2:1 и имеет формулу $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$, как и ранее исследованные соли BET-TTF - $(\text{BET})_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (рис. 3) [10].

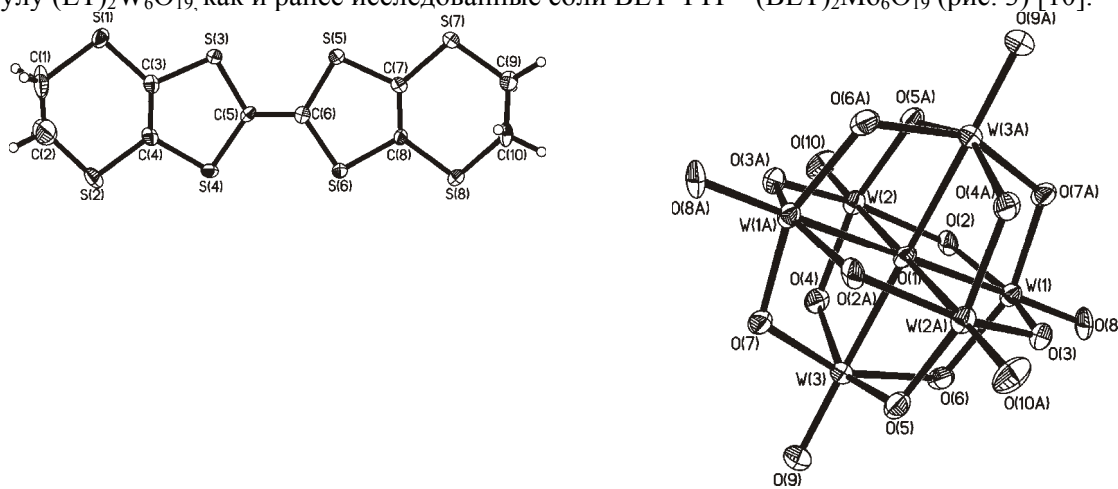


Рис. 2. Обозначения атомов в молекуле $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$

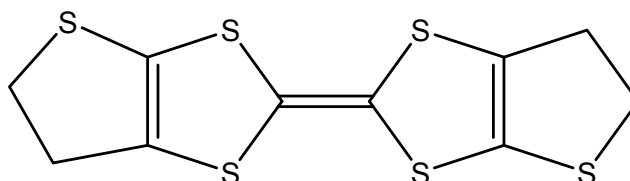


Рис. 3. Структурная формула BET-TTF

Кристаллическая структура также аналогична солям BET-TTF и характеризуется зигзагообразным расположением анионов $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ и стопок из димеризованных катион-радикалов ET (рис. 4, 5).

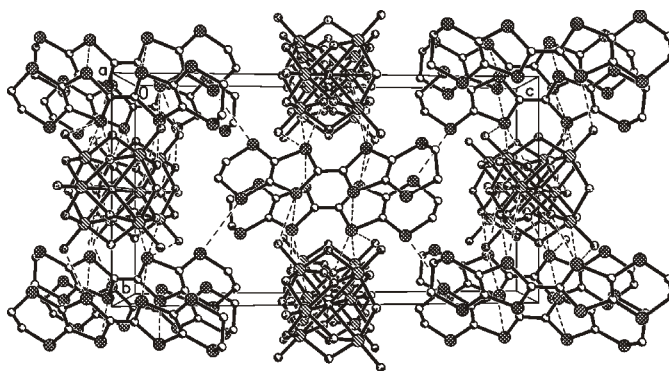
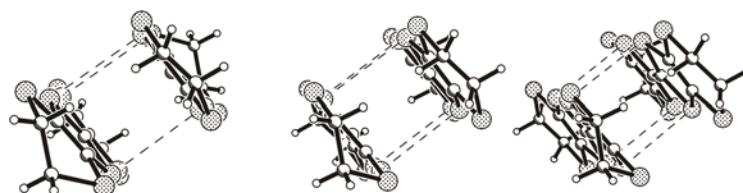


Рис. 4. Кристаллическая структура $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$


Рис. 5. Димеры в стопке $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ вдоль оси a

Катион-радикал ET характеризуется максимальным выходом атома S из усредненной плоскости, проведенной через атомы серы, равным 0.18 Å (атом S(2)), выход терминальных углеродных атомов C(1), C(2), C(9) и C(10) из этой плоскости равен соответственно 0.34, 0.14, 0.21 и 0.89 Å.

Приложения

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$

Формула	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{19}\text{S}_{16}\text{W}_6$
M_r	2176.39
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	8.897(1)
$b/\text{Å}$	11.338(1)
$c/\text{Å}$	21.157(1)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	96.37(1)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	2121.0(3)
Z	2
$\lambda/\text{Å}$	0.71073
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^{-3}$	3.41
$\mu/\text{мм}^{-1}$	17.064
Общее число отражений	18874
Число независимых отражений	4685
Число отражений с $[F_0 > 4\sigma(F_0)]$	3522
Число уточняемых параметров	278
$(2\theta)_{\text{max}}, ^\circ$	54.96
R	0.069

Таблица 2. Длины связей (Å) и валентные углы ($^\circ$) в $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$

W(1)-O(8)	1.706(12)	W(1)-O(6)	1.916(12)
W(1)-O(2)	1.930(11)	W(1)-O(3)	1.929(11)
W(1)-O(7)#1	1.940(12)	W(1)-O(1)	2.3256(6)
W(2)-O(10)	1.714(13)	W(2)-O(4)	1.909(12)
W(2)-O(5)#1	1.924(12)	W(2)-O(2)	1.942(11)
W(2)-O(3)#1	1.949(11)	W(2)-O(1)	2.3398(7)
W(3)-O(9)	1.715(13)	W(3)-O(5)	1.927(11)
W(3)-O(7)	1.932(11)	W(3)-O(6)	1.939(10)
W(3)-O(4)	1.953(12)	W(3)-O(1)	2.3265(6)
S(1)-C(3)	1.729(17)	S(1)-C(1)	1.84(3)

S(2)-C(2)	1.72(3)	S(2)-C(4)	1.745(17)
S(3)-C(5)	1.709(15)	S(3)-C(3)	1.743(16)
S(4)-C(5)	1.746(17)	S(4)-C(4)	1.750(17)
S(5)-C(6)	1.727(16)	S(5)-C(7)	1.738(16)
S(6)-C(6)	1.721(15)	S(6)-C(8)	1.770(16)
S(7)-C(7)	1.746(16)	S(7)-C(9)	1.796(18)
S(8)-C(8)	1.754(15)	S(8)-C(10)	1.795(18)
O(1)-W(1)#1	2.3256(6)	O(1)-W(3)#1	2.3265(6)
O(1)-W(2)#1	2.3398(7)	O(3)-W(2)#1	1.949(11)
O(5)-W(2)#1	1.924(12)	O(7)-W(1)#1	1.940(12)
C(1)-C(2)	1.24(4)	C(3)-C(4)	1.34(2)
C(5)-C(6)	1.37(2)	C(7)-C(8)	1.33(2)
C(9)-C(10)	1.50(3)	O(8)-W(1)-O(6)	103.4(6)
O(8)-W(1)-O(2)	105.3(5)	O(6)-W(1)-O(2)	87.0(5)
O(8)-W(1)-O(3)	100.8(5)	O(6)-W(1)-O(3)	88.4(5)
O(2)-W(1)-O(3)	153.9(5)	O(8)-W(1)-O(7)#1	103.2(6)
O(6)-W(1)-O(7)#1	153.4(5)	O(2)-W(1)-O(7)#1	86.7(5)
O(3)-W(1)-O(7)#1	86.0(5)	O(8)-W(1)-O(1)	177.7(4)
O(6)-W(1)-O(1)	76.6(3)	O(2)-W(1)-O(1)	77.0(3)
O(3)-W(1)-O(1)	76.9(3)	O(7)#1-W(1)-O(1)	76.8(3)
O(10)-W(2)-O(4)	103.8(6)	O(10)-W(2)-O(5)#1	103.8(6)
O(4)-W(2)-O(5)#1	152.4(5)	O(10)-W(2)-O(2)	104.8(6)
O(4)-W(2)-O(2)	86.9(5)	O(5)#1-W(2)-O(2)	87.4(5)
O(10)-W(2)-O(3)#1	102.5(6)	O(4)-W(2)-O(3)#1	85.9(5)
O(5)#1-W(2)-O(3)#1	86.9(5)	O(2)-W(2)-O(3)#1	152.6(5)
O(10)-W(2)-O(1)	178.5(5)	O(4)-W(2)-O(1)	76.9(3)
O(5)#1-W(2)-O(1)	75.5(3)	O(2)-W(2)-O(1)	76.4(3)
O(3)#1-W(2)-O(1)	76.2(3)	O(9)-W(3)-O(5)	102.5(6)
O(9)-W(3)-O(7)	103.6(6)	O(5)-W(3)-O(7)	87.2(5)
O(9)-W(3)-O(6)	103.3(6)	O(5)-W(3)-O(6)	85.7(5)
O(7)-W(3)-O(6)	153.1(5)	O(9)-W(3)-O(4)	105.2(6)
O(5)-W(3)-O(4)	152.2(5)	O(7)-W(3)-O(4)	87.8(5)
O(6)-W(3)-O(4)	86.5(5)	O(9)-W(3)-O(1)	178.2(5)
O(5)-W(3)-O(1)	75.8(3)	O(7)-W(3)-O(1)	77.0(4)
O(6)-W(3)-O(1)	76.1(4)	O(4)-W(3)-O(1)	76.4(3)
C(3)-S(1)-C(1)	100.8(13)	C(2)-S(2)-C(4)	99.3(12)
C(5)-S(3)-C(3)	96.6(8)	C(5)-S(4)-C(4)	94.6(8)
C(6)-S(5)-C(7)	95.6(8)	C(6)-S(6)-C(8)	94.9(8)
C(7)-S(7)-C(9)	103.0(9)	C(8)-S(8)-C(10)	97.1(8)
W(1)-O(1)-W(1)#1	180.00(2)	W(1)-O(1)-W(3)	90.07(2)

W(1)#1-O(1)-W(3)	89.94(2)	W(1)-O(1)-W(3)#1	89.94(2)
W(1)#1-O(1)-W(3)#1	90.06(2)	W(3)-O(1)-W(3)#1	180.00(2)
W(1)-O(1)-W(2)#1	90.11(2)	W(1)#1-O(1)-W(2)#1	89.89(2)
W(3)-O(1)-W(2)#1	90.28(2)	W(3)#1-O(1)-W(2)#1	89.72(2)
W(1)-O(1)-W(2)	89.89(2)	W(1)#1-O(1)-W(2)	90.11(2)
W(3)-O(1)-W(2)	89.72(2)	W(3)#1-O(1)-W(2)	90.28(2)
W(2)#1-O(1)-W(2)	180.00(4)	W(1)-O(2)-W(2)	116.7(5)
W(1)-O(3)-W(2)#1	116.7(6)	W(2)-O(4)-W(3)	116.9(5)
W(2)#1-O(5)-W(3)	118.4(6)	W(1)-O(6)-W(3)	117.2(6)
W(3)-O(7)-W(1)#1	116.3(6)	C(2)-C(1)-S(1)	122(2)
C(1)-C(2)-S(2)	137(3)	C(4)-C(3)-S(1)	130.2(13)
C(4)-C(3)-S(3)	115.7(13)	S(1)-C(3)-S(3)	114.1(10)
C(3)-C(4)-S(2)	128.0(14)	C(3)-C(4)-S(4)	118.0(12)
S(2)-C(4)-S(4)	113.9(10)	C(6)-C(5)-S(3)	121.2(12)
C(6)-C(5)-S(4)	123.7(12)	S(3)-C(5)-S(4)	115.1(9)
C(5)-C(6)-S(6)	124.7(12)	C(5)-C(6)-S(5)	119.5(12)
S(6)-C(6)-S(5)	115.7(9)	C(8)-C(7)-S(5)	117.2(12)
C(8)-C(7)-S(7)	128.9(13)	S(5)-C(7)-S(7)	113.9(9)
C(7)-C(8)-S(8)	128.2(13)	C(7)-C(8)-S(6)	116.6(12)
S(8)-C(8)-S(6)	115.2(9)	C(10)-C(9)-S(7)	114.1(13)
C(9)-C(10)-S(8)	114.6(12)		

Литература

1. L.Ouahab, *Coord. Chem. Rev.*, **178-180**, 1501 (1998).
2. P.Day, *Coord. Chem. Rev.*, **190-192**, 827 (1999).
3. A.Lapinski, M.Golub, A.Kravchenko et al., *Synthetic Metals*, **138**, 483 (2003).
4. A.B.M.Sh. Rahman, H.Boller, K.O.Klepp, *Inorg. Chim. Acta*, **305**, 91 (2000).
5. К.Г.Бурцева, Л.А.Воропанова. Физико-химические основы практического использования изо- и гетерополисоединений. Сб. научн. трудов. – Днепропетровск: ДГУ. (1983). 180 с.
6. А.И.Бусев, Л.М.Симонова, Аналитическая химия. М.: Наука, 1975. 272 с.
7. G. M. Sheldrick. SHELXS 97, Program for Crystal Structure, Determination, University of Goettingen, Germany, 1997.
8. G.M. Sheldrick, SHELXL 97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
9. APEX2 Software Package, Bruker AXS Inc., 5465, East Cheryl Parkway, Madison, Wisconsin, USA, 2005.
10. E.Coronado, C.Gimenez-Saiz, C.J.Gomez-Garsia, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1776 (2005).

Поступила в редакцию 30 августа 2010 г.

О. М. Кажева, Г. Г. Александров, О. А. Дьяченко, А. В. Кравченко, Б. Л. Конопацький, А. В. Хоткевич, В. О. Стародуб, В. В. Медведєв. Електросинтез провідної катион-радикальної соли з тритиовольфрамат-анионом.

Синтезовано сіль із аніоном WOS_3^{2-} . Проведено електросинтез цієї соли з біс(етилентіоло)тетратиофульваленом (ЕТ) у різних розчинниках та отримано провідні монокристали. Встановлено, що в процесі електрокристалізації аніон WOS_3^{2-} переходить в $W_6O_{19}^{2-}$ і утворює катион-

радикальну сіль (КРС) складу $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$. Для отриманих монокристалів проведено рентгеноструктурний аналіз та виміри провідності в широкому температурному інтервалі. Сполука є вузькозонним напівпровідником.

Ключові слова: катіон-радикальні солі, електросинтез, кристалічна структура, провідність.

O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, A. V. Kravchenko, B. L. Konopatskyi, A. V. Khotkevich, V. A. Starodub, V. V. Medvedev. Electrosynthesis of conducting cation-radical salt with participation of tritiotungstate-anion.

The salt with anion WOS_3^{2-} has been synthesized. Electrosynthesis of this salt containing bis(ethyleneditiolo)tetratiofulvalen (ET) has been made in different solvents and conductive single crystals have been obtained. During the process of electrical crystallization anion WOS_3^{2-} transforms into $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ and forms radical-cation salt (CRS) $(\text{ET})_2\text{W}_6\text{O}_{19}$. The X-ray structure analysis has been performed and electroconductive properties have been measured in a wide temperature range. Compound is a narrow band semiconductor.

Key words: radical-cation salts, electrical crystallization, crystalline structure, conductivity.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).