



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77221 (13) C2
(51) МПК (2006)
C30B 7/00
C25B 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ КАТІОН-РАДИКАЛЬНИХ СОЛЕЙ

1

(21) 20040604303
(22) 03.06.2004
(24) 15.11.2006
(46) 15.11.2006, Бюл. № 11, 2006 р.
(72) Сахненко Микола Дмитрович, Ведь Марина Віталіївна, Штефан Вікторія Володимирівна, Александров Юрій Леонідович, Камарчук Геннадій Васильович, Заїка Олександр Сергійович, Кравченко Андрій Васильович
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР ІМ. Б.І. ВЕРКІНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, ХАРКІВСЬКИЙ

2

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В.Н.КАРАЗІНА
(56) WO 2004/081264, 23.09.2004
EP 0563393, 06.10.1993
EP 0612752 A1, 31.08.1994
US 5159269, 27.10.1992
(57) Спосіб синтезу катіон-радикальних солей, що включає електроліз в апротонних розчинниках, які містять похідні фульваленів і протиіон, який **відрізняється** тим, що перед електролізом попередньо поляризують робочий електрод із швидкістю зміни потенціалу від 5 до 50мВ/с, реєструють струм, фіксують потенціал, що відповідає утворенню катіон-радикала зі ступенем окисненості від 0 до +1, та проводять синтез при цьому потенціалі.

Винахід стосується способу синтезу кристалів органічних струмопровідних (електропровідних) матеріалів на основі похідних фульваленів в апротонних розчинниках, які можуть бути застосовані в електронній та електротехнічній промисловості при виготовленні накопичувачів інформації тощо.

Відомий спосіб синтезу катіон-радикальних солей (КРС) як полі-, так і монокристалічної структури, за яким у комірці розчиняють дві речовини - донор и акцептор, отриманий насичений розчин або охолоджують, або нагрівають до певної температури для досягнення кристалізації продукта [1], причому реакція синтезу кінцевого продукта може відбуватися протягом декількох місяців, особливо для речовин с низькою розчинністю. Якщо систему активувати ультразвуком [2], можна дещо прискорити процес. Однак, і в цьому випадку синтез залишається довготривалим, а його наслідки - непередбачуваними, оскільки при окисненні можуть утворюватись не тільки катіон-радикали, а й двоохарядні катіони (дикатіони).

Відомий електрохімічний метод синтезу [3], який здійснюють у Н-подібній двохелектродній комірці з мембраною, що відділяє анодний і катодний простори, в одному з яких (наприклад, анодному) розчиняють донор, а другий (катодний) заповнюють лише фоновим електролітом. Кристали

(звичайно декілька різних фаз) одержують при пропусканні струму густиною від 0,2 до 1мкА·см² протягом декількох діб або тижнів (залежно від природи матеріалів, концентрації та густини струму). Ріст кристалів контролюють візуально (in situ). Цей метод також є надзвичайно повільним і не забезпечує утворення тільки катіон-радикалів.

Відомий спосіб одержання тривимірних кристалів з визначеною орієнтацією кристалографічних площин [4], який полягає в пропусканні постійного електричного струму через електроліт (розплав), при якому для прискорення й керування процесом синтезу збільшують густину струму на 2-3 порядки величини після досягнення кристалом певної довжини. Однак такий метод керування процесом синтезу є досить наближеним і не є технологічним.

Відомий також, обраний за прототип, спосіб синтезу катіон-радикальних солей електролізом [5], за яким робочий та допоміжний електроди розташовують в комірці з електролітом на основі апротонного розчинника, прикладають різницю потенціалів між електродами, і в результаті реакції електролітичного розкладання на постійному струмі вирощують кристали. Відомий спосіб є гальваностатичним: його проводять при напрузі на комірці від 1 до 3В та силі струму від 1 до 2мкА на робочому електроді розміром

(19) UA (11) 77221 (13) C2

10...15×0,5...1×0,05мм (площа поверхні від 5 до 15мм²).

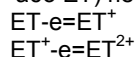
Недоліками цього способу є низька швидкість формування КРС та непередбачувані наслідки електролізу. Густина струму на робочому електроді за способом-прототипом може знаходитись в межах від 7 до 40мкА·см⁻². Така густина струму зумовлює низьку швидкість окиснення, так що кінцевий продукт синтезується протягом 30 діб після початку електролізу. При надто тривалому процесі синтезу стає можливим утворення побічних продуктів у приелектродному просторі й зміна складу електроліту. Зокрема, в ході тривалого електролізу зменшується концентрація донора в електроліті, так що врешті решт при фіксованій силі струму може початися утворення дикатіонів, а не катіон-радикалів, які забезпечують формування цільового продукту. Формування нової електропровідної фази катіон-радикальної солі призводить до зростання фактичної поверхні робочого електрода, внаслідок чого змінюється істинна густина струму, яка відбиває швидкість утворення катіон-радикалів. В умовах гальваностатування (підтримки постійного струму) це рівнозначно зниженню швидкості процесу синтеза.

В основу винаходу поставлено задачу - досягнення заданного ступеня окиснення катіон-радикала й скорочення часу синтезу цільового продукту.

Поставлена задача досягається тим, що в способі синтезу катіон-радикальних солей, що включає електроліз в апротонних розчинниках, які містять похідні фуль-валенів і протион, відповідно з винаходом, перед електролізом попередньо поляризують робочий електрод із швидкістю зміни потенціалу від 5 до 50мВ/с, реєструють струм, фіксують потенціал, що відповідає утворенню катіон-радикала зі ступенем окиснення від 0 до +1, та проводять синтез при цьому потенціалі.

Попередня поляризація робочого електрода й реєстрація струму дозволяють встановити режим проведення електролізу (значення потенціалу і густини струму робочого електрода) в електроліті даного складу та підготувати поверхню електрода. Поляризація електрода із швидкістю зміни потенціалу від 5 до 50мВ/с дозволяє більш точно визначити потенціал або інтервал потенціалів, при яких відбувається окиснення донора до заданого ступеня окиснення (від 0 до +1), тобто отримати цільовий продукт - катіон-радикальну сіль.

Залежність струму I від потенціалу E відбиває сукупність і послідовність окисно-відновних реакцій на електроді. Так, наприклад, реакція окиснення біс(етилендітіо)тетратіафульвалена (BEDT-TTF або ET) перебігає через дві послідовні стадії



перша з яких відповідає утворенню катіон-радикала, а друга - дикатіона. Кожній стадії окиснення відповідає хвиля на залежності I(E), головним параметром якої є потенціал напівхвилі E_{1/2}. Цей потенціал є індивідуальною кількісною характеристикою окисно-відновного процесу за участю даної речовини. Зокрема, необхідною умовою перебігу процесу синтезу електропровідних сполук вважається отримання катіон-радикала ET⁺, який одержують при потенціалі, близькому до E_{1/2} першої хвилі.

При формуванні нової фази, особливо електропровідної, змінюється (головним чином - зростає) площа поверхні робочого електрода S, тому, якщо синтез проводять у гальваностатичних умовах, то істинна густина струму на робочому електроді (j=I/S) падає (швидкість реакції істотно знижується). Зниження швидкості процесу призводить до зменшення поляризації і зсуву потенціалу електрода, наслідком чого може стати зміна природи електродної реакції. При потенціостатуванні - підтриманні постійного потенціалу, який відповідає окисно-відновному потенціалу даної стадії реакції (наприклад, окиснення ET до катіон-радикала), - остання відбувається із швидкістю, що визначається концентрацією електродно активної речовини в розчині, типом розчинника й температурою, тобто в режимі, який підтримується навіть за умов зміни площі поверхні робочого електрода при формуванні нової фази КРС. Відміна наслідків електролізу залежно від його режиму (гальвано- або потенціостатичного) обумовлена тим, що потенціал електрода забезпечує енергію, необхідну для перебігу реакції, навіть при зміні складу електроліту, тоді як струм є мірою швидкості реакції й, таким чином, не може не залежати від умов синтезу.

Крім того, попередня поляризація забезпечує підготовку поверхні робочого електрода до синтезу. Ступінь активації поверхні електрода (утворення центрів кристалізації катіон-радикальної солі) в електроліті визначеного складу зростає із збільшенням кількості пропущеної електрики (таблиця 1). Однак, водночас значна кількість електрики витрачається на окиснення вихідної речовини до дикатіона, що збільшує витрати реагенту на побічну реакцію та знижує вихід кінцевого продукту.

Таблиця 1

Склад розчину	Швидкість зміни потенціалу, В/с	Кількість електрики, мкА·с	Вихід катіон-радикала, %	Ступінь активації електрода, %
ДХМ, (C ₄ H ₉) ₄ NCIO ₄ , ET	2	12816	10	10
	5	6010	60	8
	20	1848	80	7
	50	1482	75	5,5
	100	979	73	2,7
ДМФ, NaCIO ₄ , (C ₄ H ₉) ₄ W ₆ O ₁₉ , ET	5	11028	7	15
	20	5453	54	9
	50	1589	83	7,5
	100	1307	69	6
		765	70	2,5

Запропонований спосіб здійснюють наступним чином.

В комірці для електролізу, заповненій електролітом на основі апротонного розчинника, який містить донор і протиіон, розташовують робочий, допоміжний електроди й електрод порівняння, попередньо поляризують робочий електрод із швидкістю зміни потенціалу від 5 до 50мВ/с та реєструють відповідні значення струму (за допомогою серійних приладів). Із залежності струму від потенціалу робочого електрода визначають потенціал, що відповідає реакції окиснення донора до катіон-радикала, та проводять синтез при цьому значенні потенціалу.

Приклад 1

Синтез катіон-радикальної солі ЕТ проводили з електроліту складу: розчинник - дихлорметан (ДХМ),

фонова сіль і протиіон - тетрабутиламонію перхлорат $(C_4H_9)_4NClO_4$ - 0,01моль/дм³,
донор - ЕТ - 0,001моль/дм³.

Попередню поляризацію здійснювали зі швидкостями зміни потенціалу від 5 до 50мВ/с, із залежності струму від потенціалу робочого електрода знайшли інтервал потенціалів, у якому відбувається тільки перша стадія окиснення ЕТ з віддачею одного електрона й утворенням катіон-радикала. Синтез проводили в інтервалі потенціалів робочого електрода від +0,635 до +0,685В за аргентумхлоридним електродом порівняння. Через 1 годину електролізу на електроді утворюються кристали катіон-радикальної солі, а сила струму зростає в

10 разів. Через 2 години електролізу розміри кристалів збільшуються та продовжується зростання струму. Швидкість росту кристалів становить 0,2мм/год.

Приклад 2

Проводили синтез катіон-радикальної солі ЕТ з електроліту складу:

розчинник - диметилформамід (ДМФ),
фонова сіль - натрію перхлорат $NaClO_4$ - 0,01моль/дм³,

донор - ЕТ - 0,001моль/дм³,

протиіон - тетрабутиламонію оксовольфрамат $(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$ - 0,002моль/дм³.

За залежністю струму від потенціалу робочого електрода після попередньої поляризації із швидкістю зміни потенціалу від 5 до 50мВ/с визначили потенціал синтезу в інтервалі від +0,57 до +0,68В за аргентумхлоридним електродом порівняння. В цьому інтервалі потенціалів відбувається тільки перша стадія окиснення ЕТ з утворенням катіон-радикала. Через 1 годину електролізу на електроді утворюються кристали, а сила струму зменшується в 3 рази. Через 2 години електролізу розміри кристалів зростають, а значення струму залишається незмінним. Швидкість росту кристалів становить 0,05мм/год.

Результата синтезу за прикладами 1 і 2, а також за способом-прототипом наведено в таблиці 2, де I_p - струм робочого електрода у гальваностатичних умовах, E_p - потенціал робочого електрода.

Таблиця 2

Склад електроліту	Спосіб синтезу	Режим електролізу	Ступінь окиснення донора	Швидкість росту кристалів. мм/год	Електрична провідність КРС, См/см	Нотатки
ДХМ, $(C_4H_9)_4NClO_4$, ЕТ	прототип	$I_p=1-2\text{мкА}$	від 0 до +2	0,001	не визначали	E_p змінюється в межах 0,62-0,72В
	що заявляється	$E_p=0,65\text{В}$	від 0 до +1	0,2	$5,6 \cdot 10^{-2}$	
ДМФ, $NaClO_4$, $[(C_4H_9)_4N]_2W_6O_{19}$, ЕТ	що заявляється	$E_p=0,88\text{В}$	від +1 до +2		діелектрик	КРС не утворюється
		$E_p=0,60\text{В}$	від 0 до +1	0,05	не визначали	
		$E_p=0,76\text{В}$	від 0 до +2		діелектрик	КРС не утворюється

Таким чином, спосіб, що заявляється, дозволяє прискорити процес синтезу катіон-радикальних солей більш, ніж у 10 разів у порівнянні з прототипом.

Запропонований спосіб дозволяє прогнозувати імовірність формування катіон-радикальних солей в електролітах різного складу та значно скоротити термін їх синтезу.