



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248889

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 19 09 85
/21/ PV 6677-85

(51) Int. Cl.⁴

C 07 F 17/00,
C 07 F 15/06

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 01 88

(75)
Autor vynálezu

BENEŠ LUDVÍK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ, KALOUSOVÁ JAROSLAVA ing. CSc.,
KLIKORKA JIŘÍ prof. dr. ing. DrSc., LOŠŤÁK PETR ing. CSc., PARDUBICE,
VOTINSKÝ JIŘÍ ing. CSc., PLCH-STARÉ ZDÁNICE

(54) Chemická sloučenina „interkalát selenid cíničitý-bis(h⁵-cyklopentadienyl)-
kobaltnatý komplex(3:1)“ a způsob její přípravy

Řešení se týká vrstevnatých komplexů
čili interkalátů.

Je popsána nová chemická sloučenina vzor-
ce $3\text{SnSe}_2 \cdot \text{Co/C}_5\text{H}_5/2$, a způsob její přípravy
reakcí pevného práškového selenidu cíničité-
ho SnSe_2 s parami kobaltocenu $\text{Co/C}_5\text{H}_5/2$ ve
vakuu za zvýšené teploty.

U sloučeniny lze předpokládat potenciál-
ně využitelné polovodivé vlastnosti.

vynález se týká dosud nepopsané sloučeniny - interkalátu selenid cínčitý-bis/ h^5 -cyklopentadienyl/ kobaltnatý komplex /3:1/ o vzorci $3SnSe_2 \cdot Co/C_5H_5/2$, a způsobu přípravy této látky.

V posledních letech se velmi rozvíjí výzkum a praktické použití sloučenin označovaných názvem "interkalát" nebo "vrstevnatý komplex". Jejich struktura je neobvyklá a velmi charakteristická. Střídají se v ní tenké /jedno až pětiatomové/ vrstvy původní struktury tzv. hostitele s vrstvami jiných, určitým způsobem uspořádaných molekul nebo atomů.

Funkci hostitelských mřížek zastávají obvykle relativně jednoduché anorganické látky, mající již samy o sobě vrstevnatou strukturu. Hostěnými částicemi jsou buď kovalentní anorganické či organické molekuly, nebo atomy kovů.

Typickým příkladem již dlouhou dobu známých interkalátů jsou hexagonální struktury grafitu, jehož vrstvy se vzdálily a do rovinných Van der Waalových zón vstoupily molekuly /např. $AsCl_3$, $SbCl_3$ aj./ nebo atomy kovů /např. K, Li aj./.

Nejnověji je pozornost věnována interkalátům jiného než grafitového typu, zejména vrstevnatým sloučeninám obecného vzorce $M^{IV}X_2^{II}$ /M je kov ze 4. grupy periodického systému, X je chalcogen/, do jejichž hexagonálních mřížek mohou vstupovat atomy elektropozitivních kovů, některé organické molekuly a jsou popsány i případy vstupu molekul organokovů, zejména metalocenů.

Tvorba interkalátů s alkalickými kovy, především lithiem je funkčně využívána v některých v zahraničí vyráběných elektrických akumulátorech a bateriích.

Interkaláty, obsahující organické molekuly a molekuly metalocenů mají zajímavé elektrické, optické a magnetické vlastnosti. Obzvláštní pozornost výzkumu upoutávají interkaláty, jevící při nízkých teplotách elektrickou supravodivost.

K interkalátům s vrstevnatou hostitelskou mřížkou obecného vzorce $M^{IV}X_2^{II}$ patří předmětná sloučenina - interkalát selenid cínčitý-bis/ h^5 -cyklopentadienyl/kobaltnatý komplex/3:1/. Příprava a existence této sloučeniny nebyly dosud v literatuře popsány.

Předmětem vynálezu je tedy sloučenina - interkalát selenid cínčitý-bis/ h^5 -cyklopentadienyl/kobaltnatý komplex/3:1/ - o vzorci $3SnSe_2 \cdot Co/C_5H_5/2$.

Předmětem vynálezu je také způsob přípravy uvedeného interkalátu, spočívající v tom, že se polykrystalický $SnSe_2$ vystaví ve vakuu a při teplotě asi $120^\circ C$ působení par bis/ h^5 -cyklopentadienyl/kobaltnatého komplexu /tzv. kobaltocenu/ po dobu nejméně 3 dnů. Před ukončením této syntézy se vytvoří v reakčním prostoru krátkodobě /cca 1 h/ teplotní gradient /cca $10^\circ C$ / aby z reakční směsi vysublimoval nadbytečný kobaltocen. Syntéza probíhá s výtěžkem blížícím se 100 %.

U nové sloučeniny lze předpokládat potenciálně využitelné polovodivé vlastnosti.

Příklad syntézy interkalátu:

Do skleněné ampule objemu 50 cm^3 bylo naváženo 1,5 g /5,4 mmol/ selenidu cínčitého $SnSe_2$ o velikosti částic 10 až $20\text{ }\mu\text{m}$. Poté, pod ochranou inertního plynu, bylo vneseno 0,5 g /2,6 mmol/ resublimovaného kobaltocenu $Co/C_5H_5/2$. Ampule byla krátce /10 min/ evakuována rotační olejovou vývěvou, zatavena a vložena do elektrické pece temperované na $120^\circ C$ /nehomogenita teplotního pole v peci nesmí být větší než odpovídá teplotnímu gradientu $0,1^\circ C\text{ cm}^{-1}$. Za těchto podmínek byla reakce ukončena během 3 dnů /úplné vymizení difrakčních linií struktury $SnSe_2$ v práškovém difraktogramu/. Na závěr syntézy byl jeden konec ampule 45 minut temperován na teplotu o $10^\circ C$ nižší / $110^\circ C$ /, aby došlo ko kondenzaci nadbytečného

kobaltocenu v této chladnější části ampule. Interkalát byl připraven s výtěžkem 97 %. Vlastnosti a charakterizace interkalátu selenid cínčitý-bis / h^5 -cyklopentadienyl/kobaltnatý komplex/3:1/.

Vzhled a stabilita interkalátu:

Připravený interkalát je černý prášek nerozpustný ve vodě a běžných organických rozpouštědlech, je relativně stálý na vzduchu /během 5 dnů při 25 °C nedochází k pozorovatelným změnám složení/. Zahříván ve vakuu /na teplotu větší než 50 °C/ uvolňuje kobaltocen. Obdobný záhřev na vzduchu vede ke vzniku rozkladných produktů kobaltocenu /cyklopentadien, uhlovodíky C_1-C_3 , karbid a oxid kobaltnatý/ a zpětné tvorbě $SnSe_2$. Teplotu tání sloučeniny nelze stanovit, rychlý a spontánní rozklad nastává na vzduchu při teplotě nad 70 °C.

Složení interkalátu:

Stanovení obsahu Sn a Co metodou atomové absorpční analýzy poskytlo výsledky uvedené v tabulce I.

T a b u l k a I

Obsah Sn a Co [hmot. procenta] v interkalátu $3SnSe_2 \cdot Co/C_5H_5/2$ a molární poměr $n/Sn/n/Co/$

	% Sn	% Co	$n/Sn/n/Co/$
vypočteno	34,94	5,78	3,000
nalezeno	34,99	5,67	3,064

Molární poměr $n/SnSe_2/n/Co/C_5H_5/2$ byl zjištěn metodou rtg - fázové analýzy a nalezena hodnota $3,07 \pm 0,03$.

Rtg prášková analýza interkalátu:

Z pořízeného rtg - difraktogramu vyplývá, že strukturu interkalátu lze vyjádřit hexagonální elementární buňkou s parametry $a = 0,3933$ nm, $c = 1,1511$ nm, $V = 0,15418$ nm³ a $Z[SnSe_2 \cdot 1/3Co/C_5H_5/2] = 1$.

Nalezené linie rtg - difraktogramu spolu s jejich indexováním uvádí tabulka II.

T a b u l k a II

Rentgenový práškový difraktogram interkalátu $3\text{SnSe}_2\cdot\text{Co}/\text{C}_5\text{H}_5/2$

$2\theta_{\text{exp.}}$ /°/	I/I_0 /%/	$d_{\text{exp.}}$ /nm/	$\Delta 2\theta^*/$ /°/	h	k	l
7,68	100	1,151	0,000	0	0	1
15,38	92	0,5761	-0,014	0	0	2
23,17	3	0,3839	-0,010	0	0	3
27,28	1	0,3269	-0,026	1	0	1
30,50	1	0,2931	0,003	1	0	2
31,08	1	0,2877	0,005	0	0	4
47,33	20	0,1919	-0,011	0	0	6
47,65	5	0,1907	0,014	1	0	5
55,87	17	0,1644	0,010	0	0	7
64,72	12	0,1439	-0,009	0	0	8
74,06	1	0,1279	0,002	0	0	9

$$*/ \Delta 2\theta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |2\theta_{\text{exp}_i} - 2\theta_{\text{vyp}_i}|$$

Infračervené spektrum interkalátu:

V infračerveném absorpčním spektru sejmutém při teplotě místnosti na vzorku interkalátu dispergovaném v nujolu, resp. upraveném do formy KBr tablety, byly v oblasti 200 až 4 000 cm^{-1} nalezeny pásy charakteristické pro kobaltoceniový ion a odlišné od vibračních módů molekuly kobalceonu. Pořízené spektrum interkalátu je uvedeno v tabulce III.

T a b u l k a III

Infračervené absorpční spektrum interkalátu $3\text{SnSe}_2\cdot\text{Co}/\text{C}_5\text{H}_5/2$

nujol		KBr		Přiřazené vibrace
vlnočet	intenzita	vlnočet	intenzita	
3091	m	3093	m	symetrická valenční C-H
1414	s	1413	s	valenční C-C
-	-	1111	w	symetrická dýchací kruhu
1006	m	1005	m	rovinná derormační C-H
858	s	856	s	mimorovinná deformační C-H
497	w	500	w	mimorovinná deformační kruhů
458	s	460	s	valenční kruh-kov-kruh

označení intenzit: s - silná, m - střední, w - slabá

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Sloučenina - interkalát selenid cíničitý - bis/ h^5 -cyklopentadienyl/kobaltnatý komplex /3:1/ - o vzorci $3\text{SnSe}_2 \cdot \text{Co}/\text{C}_5\text{H}_5/2$.
2. Způsob přípravy sloučeniny podle bodu 1, vyznačený tím, že se selenid cíničitý SnSe_2 nechá reagovat ve vakuu s parami kobaltocenu $\text{Co}/\text{C}_5\text{H}_5/2$