

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 3

УДК 541.64 : 547.1'13

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ 7,7',8,8'-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА И НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

*A. A. Берлин, Г. Е. Заиков, В. В. Кузина,
Н. А. Маркова, В. А. Петровская, А. И. Шерле*

В последнее время появилось значительное число работ по исследованию особого типа донорно-акцепторных комплексов — ион-радикальных солей 7,7',8,8'-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) как простых — общей формулы $M^+T\bar{C}X\bar{M}^-$, так и комплексных — $M^+T\bar{C}X\bar{M}^-T\bar{C}X\bar{M}$, где M — металлы [1], органические низкомолекулярные соединения [2—6], а также полимеры [7—9].

Показано, что независимо от природы катиона, соли ТЦХМ обладают полупроводниковыми свойствами с различными значениями электрических параметров.

Однако в основном эти исследования выполнены на низкомолекулярных солях и лишь в незначительной степени на солях, полученных на основе насыщенных аморфных полимеров.

Представляло интерес исследовать структуру и свойства ион-радикальных солей ТЦХМ и ряда насыщенных как аморфных, так и кристаллических полимеров, а также полимеров с системой сопряжения в основной цепи. С этой целью были выбраны полимеры: поли-2-метил-5-этинилпиридин (ПЭП) — полимер с системой сопряжения в основной цепи, поли-2-метил-5-винилпиридин (ПВП) — его гидрированный аналог, поли-4-винилпиридин (П-4-ВП) — аморфные полимеры, поли-1,4-пиридинийдиэтилен — $-\left(-CH_2-CH_2-\text{}\right)_n-$ (ПДЭ) — кристаллический продукт.

Экспериментальная часть

ПЭП получали термической полимеризацией 2-метил-5-этинилпиридина при 170° в течение 12 час. Молекулярный вес $M = 1000$ (определен методом обратной эбулиоскопии).

ПВП получали полимеризацией 2-метил-5-винилпиридина в растворе при 40—60° в присутствии перекиси бензоила. $M = 10^3$ (определен вискозиметрически в бензole). Полимеры дважды переосаждали из бензола петролейным эфиром.

Синтез полимерных четвертичных солей. 9,2 г (0,0017 моля) ПЭП растворяли в 60 мл сухого метилэтилкетона*. При интенсивном перемешивании добавляли 2,14 г (0,017 моля) диметилсульфата. Осадок отделяли, промывали метилэтилкетоном и сушили в вакууме. Полученная четвертичная соль представляла собой порошок светло-желтого цвета. В зависимости от количества алкилирующего агента, введенного в реакцию, получали соли с различным процентом алкилирования, колеблющимся от 30 до 85% (по данным элементного анализа).

Алкилирование ПВП проводили по аналогичной методике. ПДЭ получали непосредственно полимеризацией 4-винилпиридина в воде в присутствии хлоруксусной или бромистоводородной кислот при $pH = 5$ [10]. Молекулярный вес полимера со-

* Здесь и далее все операции проводили в атмосфере инертного газа в очищенных и высушенных растворителях.

ставлял приблизительно 1500—2000. На рентгенограмме полимера, осажденного из реакционной смеси хлорной кислотой, обнаружены дифракционные отражения, дающие межплоскостные расстояния $d = 5,0; 4,57$ и $3,53 \text{ \AA}$ [11].

Синтез простых ион-радикальных солей ТЦХМ. К раствору 0,73 г (0,003 моля) четвертичной соли ПЭП в 15 мл этилового спирта приливали раствор 0,76 г (0,0036 моля) ТЦХМ в 120 мл спирта. Через 3 часа отделяли осадок, промывали метиловым и этиловым спиртом и затем осадок высушивали в вакууме; получено 0,76 г (75%).

Синтез комплексных ион-радикальных солей ТЦХМ. К раствору 0,1 г простой соли в 60 мл кипящего ацетонитрила в токе аргона приливали кипящий раствор ТЦХМ (0,005; 0,015; 0,030 г) в ацетонитриле (2; 6 и 12 мл). Смесь кипятили 15 мин. и оставляли на ночь охлаждаться в аргоне. Ацетонитрил отгоняли на роторном испарителе, остаток промывали эфиром и высушивали в вакууме.

Таблица 1

Условия получения и некоторые свойства ион-радикальных солей ТЦХМ

Образец, №	Поликатион	Растворитель	Элементный состав, %			Алкилирование, %	Содержание ТЦХМ в полимере, % **	$\frac{D_{842}}{D_{395}}$
			C	N	H			
I	ПЭП ⁺	Вода	72,7	23,01	4,01	78	16	0,85
II	»	Водный спирт	70,94	17,09	5,17	—	—	0,88
III	»	Абсолютный спирт	69,78	—	4,74	78	0	1,3
IV	»	Диметилформамид	71,20	23	4,70	—	—	0,6
V	ПВП ⁺	Сухой ацетонитрил	—	—	—	—	0	1,4
VI	»	Вода	70,90	23,9	4,80	60	14	0,8
VII	ПДЭ ⁺	Диметилформамид*	71,5	23,3	3,8	100	—	0,7
VIII	»	Вода	—	—	—	100	—	0,78

* Осадок осажден водой. ** Состав полученных солей рассчитывали из значений оптических плотностей при 395 и 842 м μ по методу [7]. Для расчета использовали следующие мольные коэффициенты поглощения для молекул ТЦХМ и анион-радикала ТЦХМ⁻ в ацетоне: $\epsilon_{395}^{\text{ТЦХМ}} = 6,15 \cdot 10^4$; $\epsilon_{395}^{\text{ТЦХМ}^-} = 2,65 \cdot 10^4$; $\epsilon_{842}^{\text{ТЦХМ}} = 5,7 \cdot 10^4$.

Ион-радикальные соли ПВП и П-4-ВП получали аналогичным образом. Кроме того, ион-радикальные соли исследуемых полимеров получали также в воде и в водных растворителях.

Условия получения, элементный состав и некоторые характеристики ион-радикальных солей приведены в табл. 1.

Все образцы хранили в вакуумированных запаянных ампулах.

Спектры поглощения снимали в инертной атмосфере в кюветах длиною 10 м μ в растворе ацетона или ацетонитрила при концентрациях 0,001% на спектрофотометре СФД-2.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10, ЭПР-спектры — на спектрофотометре ЭПР-2.

Электрическое сопротивление измеряли мостом U-333 на образцах, приготовленных в виде таблеток; в качестве прижимных электродов использовали никелевую фольгу. Измерения проводили в вакууме 10^{-4} м μ , температурный интервал находился в пределах 20—100°, энергию активации рассчитывали по температурной зависимости сопротивления.

Термогравиметрические кривые снимали на дериватографе фирмы «МОМ». Скорость нагрева $3 \pm 0,1$ град/мин на воздухе.

Рентгенограммы снимали на приборе УРС-55А на плоскую кассету с использованием рентгеновского излучения меди.

Результаты и их обсуждение

Полученные полимерные ион-радикальные соли ТЦХМ представляют собой вещества темно-зеленого и темно-фиолетового цвета, растворимые в диметилформамиде, ацетоне, частично в ацетонитриле и спирте. Из этих растворителей соли дают гомогенные пленки. Как показали исследования на дериватографе, все соли, независимо от природы катиона, практически устойчивы на воздухе до 150—200°.

К статье А. А. Берлина и др., к стр. 529

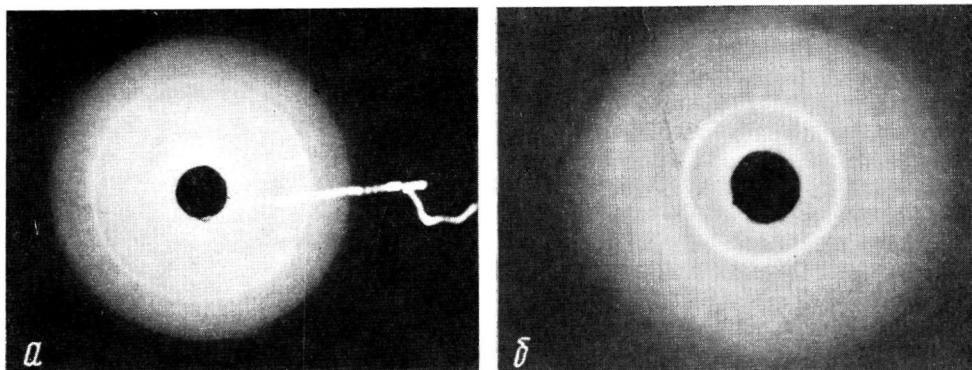


Рис. 1. Рентгенограммы комплексных пон-радикальных солей ТЦХМ, полученных на основе ПВИ (а) и ПЭП (б)

К статье М. Михайлова и др., к стр. 632

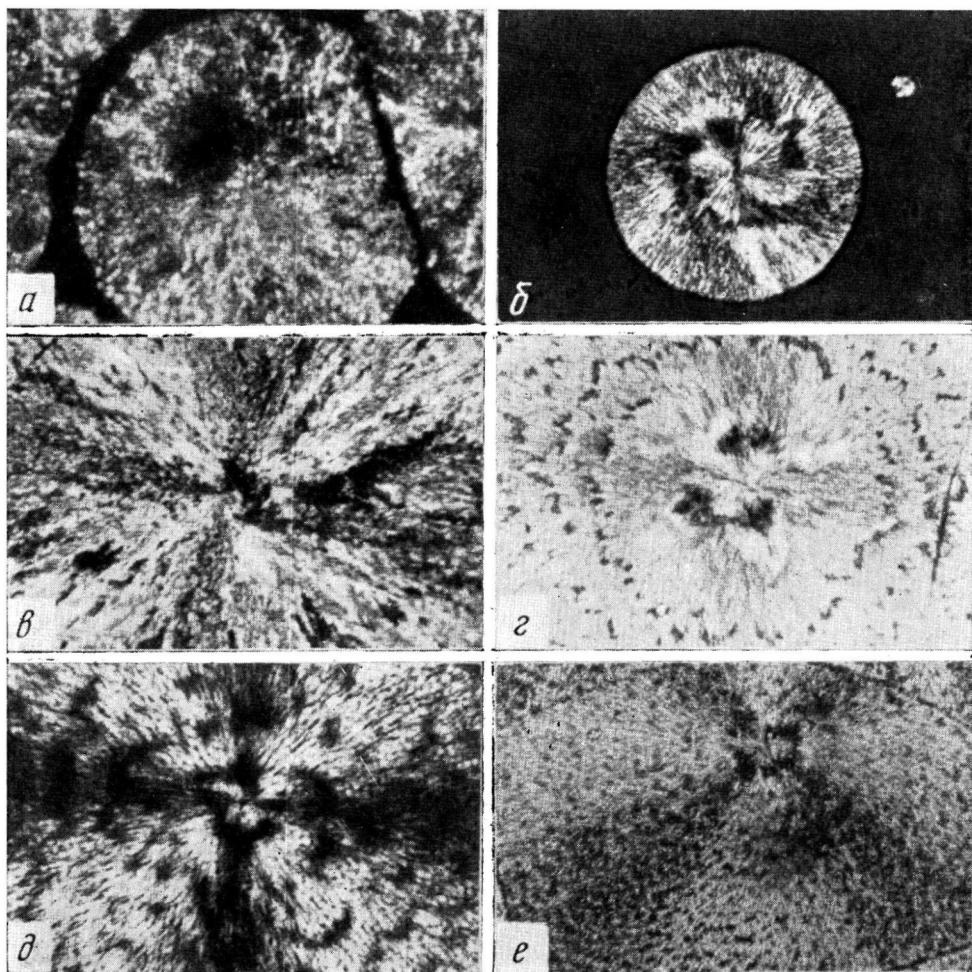


Рис. 1. Оптические микротографии надмолекулярных структур ПОМДА, образующихся при изотермической (а—е) и неизотермической кристаллизации ПОМДА (д, е) с добавками 0,5 (а) и 3% ФУПС (б, в, д), 0,5% ФУФ (в, е) при 160,5—162 (а); 160—163,5 (б), 161,5—163 (в); 158,5—162 (в); 158° (д, е); увеличение 80

Степень осушки растворителей оказывает существенное влияние на соотношение TЦХМ^+ : TЦХМ в комплексе. Так, если при проведении реакции в сухих растворителях образуются простые соли (табл. 1, образцы III, V), то в присутствии воды — сложные (образцы I, II, IV, VI—VIII).

Источником образования нейтрального TЦХМ является реакция диспропорционирования ион-радикала TЦХМ^+ под влиянием кислоты, возни-кающей в результате частичного гидролиза алкилированного полимера [4].

В спектрах поглощения полученных солей наблюдаются полосы погло-щания как ион-радикала TЦХМ^+ (интенсивные при 400 и 842, слабые при 744, 725, 680 мкм), так и нейтральной молекулы TЦХМ (395 мкм) *.

Как было ранее показано [3], для простых солей отношение интенсив-ности при 842 и 395 мкм $D_{842}/D_{395} > 1$, для комплексных — < 1 .

Из табл. 1 видно, что при получении ион-радикальных солей в присут-ствии воды образуются комплексные соли, в то время как в абсолютных растворителях — простые.

Исследование ИК-спектров показало, что полоса поглощения группы $\text{C}\equiv\text{N}$, наблюдаящаяся для TЦХМ и LiTЦХМ в области 2200 см^{-1} , в случае всех синтезируемых комплексов, претерпевая расщепление на 2–3 полу-полосы, батохромно сдвинута, что указывает, по-видимому, на неравноценность нитрильных групп в комплексе.

Ниже приведено положение полосы поглощения группы CN в ИК-спек-трах ион-радикальных солей TЦХМ .

Соединение	TЦХМ	TЦХМ^+	I	V
Полосы поглощения группы $\text{C}\equiv\text{N}$, см^{-1}	2220	2210	2208; 2193; 2180	2200; 2185

Рентгенографическое исследование изучаемых полимеров показало, что в процессе синтеза ион-радикальных солей TЦХМ происходит изменение ближнего порядка в структуре исходных образцов. Так, исходный ПЭП аморфный (на его рентгенограмме имеется широкое диффузное кольцо при $\theta = 10^\circ$). На рентгенограмме же алкилированного на 78% полимера на фоне этого же диффузного кольца появляются два максимума с углом 90° , указывающих на установление слабо выраженного порядка в одном нап-равлении. Замена метилсульфатного иона на TЦХМ^+ сопровождается по-явлением на рентгенограмме дифракционного отражения, дающего меж-плоскостное расстояние $d = 4,4 \text{ \AA}$. На рентгенограммах комплексных солей обнаружено несколько четких колец, свидетельствующих о кристаллиза-ции солей в различных направлениях (рис. 1).

Как показали данные рентгеноструктурного анализа, симметрия кри-сталлов ион-радикальных солей отличается от симметрии LiTЦХМ^+ и нейтрального TЦХМ . Это свидетельствует о том, что кристалличность по-лученных солей не связана с механической примесью этих соединений **. Отсюда следует, что нейтральная молекула TЦХМ в комплексных солях присутствует только в связанном состоянии, образуя, по-видимому, через TЦХМ^+ с молекулой простой соли своеобразный тройной донорно-акцеп-торный комплекс. Для доказательства возможности образования такого комплекса мы исследовали влияние различных по силе акцепторов элек-tronов: кислорода, бром- и хлоранила *** на кинетику гибели анион-ради-калов TЦХМ^+ , образующихся при взаимодействии TЦХМ с полимерами пиридинового ряда в растворах [15].

* Поликатионы насыщенных поливинилипиридинов не поглощают в видимой об-ласти спектра, в УФ-спектрах ПЭП⁺ наблюдается характерный для полиенов бато-хромный спад. Наблюдающийся перегиб в области 260 мкм обусловлен наличием пи-ридиновых групп.

** Об отсутствии примесей LiTЦХМ свидетельствуют также данные элементного анализа.

*** Энергии сродства к электрону E_A для кислорода, броманила, хлоранила и TЦХМ составляют 0,6 [12], 1,37 [13], 1,35 [14] и 1,7 эв [13] соответственно.

Оказалось, что при введении в систему с накопленным количеством ТЦХМ кислорода резко меняется ее электронный спектр поглощения. Интенсивность полос поглощения при 850 и 750 мкм, характеризующих TCXM^+ , уменьшается с одновременным возникновением максимумов при 550 и 670 мкм (рис. 2).

При замене кислорода на более сильный акцептор, например броманил, расход TCXM^+ протекает с гораздо большей скоростью. Так, если константа скорости реакции кислорода с TCXM^+ в начальный момент времени $k = 3 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек, то в случае бромамила — 6,3 л/моль·сек (рис. 3). Исчезновение полосы поглощения TCXM^+ в присутствии акцеп-

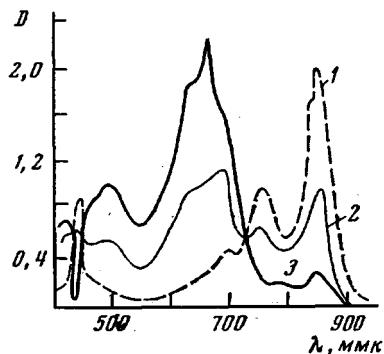


Рис. 2. Изменение спектра поглощения ион-радикальной соли ТЦХМ с П-4-ВП под влиянием кислорода:

1 — спектр исходного образца в вакууме, 2 — через 10, 3 — 36 час. после введения кислорода

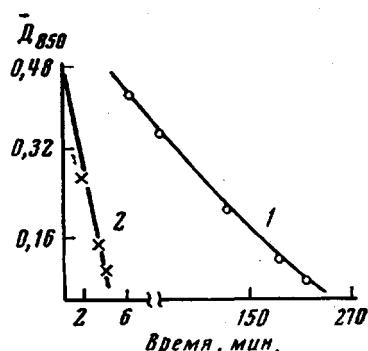


Рис. 3. Влияние *n*-бромамила (1) и кислорода (2) на изменение интенсивности полосы поглощения TCXM^+ при 850 мкм

торов электронов свидетельствует о том, что последние оттягивают электрон от TCXM^+ , находящегося в комплексе, и образуют с ним связь. О возможности такого рода связи TCXM^+ с кислородом было показано ранее на примере солей ТЦХМ с металлами [1]. Очевидно, что, если возможна связь TCXM^+ с различными акцепторами, то она возможна и с ТЦХМ, E_A которого превосходит величины этого параметра для бромамила и кислорода. Возникновение связи ТЦХМ с TCXM^+ приводит к образованию своеобразного тройного донорно-акцепторного комплекса, каким, по нашему мнению, и являются комплексные ион-радикальные соли ТЦХМ.

Итак, при переходе от нейтрального ПЭП к заряженному действием диметилсульфата в структуре последнего появляется порядок в одном направлении. При замене противоиона CH_3SO_4^- на TCXM^+ происходит дальнейшая кристаллизация полимера.

Комплексные ион-радикальные соли обнаружили большую степень кристалличности, чем простые (рис. 1). По-видимому, взаимодействие между TCXM^+ и ТЦХМ и стремление создать для этого более выгодную регулярную структуру способствуют кристаллизации полимера.

Таким образом, с одной стороны, полимер является матрицей для создания стопочной структуры TCXM^+ и ТЦХМ, с другой — именно стремление молекул ТЦХМ создать такую структуру способствует кристаллизации полимера. Что же касается исходного кристаллического ПДЭ, то кристалличность его сохраняется и в ион-радикальных солях ТЦХМ.

Все комплексы, независимо от способа получения и природы поликатионов, обладают полупроводниковыми свойствами. Их спектры ЭПР характеризуются одиночной симметрической линией интенсивностью $8 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{20}$ спин/г (табл. 2), шириной 5–7 э и *g*-фактором свободного электрона.

Проводимость всех солей, как и описанных ранее, подчиняется экспоненциальному закону $\sigma = \sigma_0 \exp^{\Delta E/kT}$ и в зависимости от состава колеблется от 10^{-11} до $10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при энергиях активации проводимости $0,95\text{--}0,17$ эВ (табл. 2).

Как видно из данных табл. 2, использование в качестве поликатиона полимера с системой сопряжения в основной цепи не оказывает существенного влияния на σ и E ион-радикальных солей. Самым существенным фактором, влияющим на величины этих параметров, для солей ТЦХМ является содержание в них нейтральных молекул ТЦХМ.

Таблица 2

Электрические и магнитные свойства некоторых ион-радикальных солей ТЦХМ

Образец, №	Мол. вес полимера	Алкилирование, %	ТЦХМ, вес. %	$\sigma_{293^\circ \text{ K}}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$E, \text{эВ}$	$\text{ЭПР} \cdot 10^{-19}, \text{спин/г}$
I	1000	78	16	$1 \cdot 10^{-5}$	0,2	5
III	1000	78	0	$1 \cdot 10^{-10}$	—	0,8
VI	10^6	60	14	$3 \cdot 10^{-6}$	0,23	4
VII		100	—	10^{-6}	0,2	1
VIII		100	—	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,17	2

Действительно, если σ простой соли ПЭП составляет $10^{-11} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, то введение 30 вес. % ТЦХМ увеличивает σ до $10^{-5\text{--}4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Рост σ с увеличением содержания нейтрального ТЦХМ согласуется с данными, опубликованными ранее [9]. Однако, в отличие от [9], мы не обнаружили экстремальной зависимости σ от содержания нейтральной молекулы ТЦХМ. Возможно, однако, что это связано с тем, что мы не дошли до тех концентраций ТЦХМ, когда это имеет место.

Наличием нейтральных молекул ТЦХМ в солях, полученных в водных средах, следует объяснить их более высокие электропроводящие свойства, сравнительно с солями, синтезируемыми в сухих растворителях (ср. образцы I и III табл. 1 и 2). В полимерных ион-радикальных солях ТЦХМ роль нейтральной молекулы, по-видимому, сводится к тому, что она, будучи акцептором по отношению к ион-радикалу ТЦХМ⁺, служит своеобразным мостиком для перескока электронов проводимости. При этом, чем совершеннее упаковка полимерной соли, тем легче осуществляется этот переход. А значит электропроводность ион-радикальных солей ТЦХМ будет зависеть, в первую очередь, от соотношения ТЦХМ⁺ и ТЦХМ и их упаковки в кристалле. Природа же поликатиона будет влиять лишь в той степени, в какой этот поликатион определяет регулярность упаковки ТЦХМ⁺ и ТЦХМ.

Выводы

1. Получены простые и комплексные ион-радикальные соли 7,7',8,8'-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) на основе полимеров поли-2-метил-5-этинилпиридина и поли-2-метил-5-винилпиридина, а также кристаллического поли-1,4-пиридинийдиизопропиленена.

2. С помощью электронных спектров поглощения, ИК-спектров, а также данных рентгеноструктурного анализа показано, что нейтральная молекула ТЦХМ в комплексных солях находится не в виде примеси, а связана межмолекулярными силами с молекулой простой соли, образуя, по-видимому, тройной комплекс.

3. Показано, что введение анион-радикала ТЦХМ⁺ в аморфный полимер как насыщенный, так и полимер с системой сопряжения, приводит к кристаллизации последнего. При введении ТЦХМ в кристаллический полимер кристалличность последнего сохраняется.

4. Показано, что наличие сопряжения в основной цепи поликатиона не оказывает существенного влияния на величину удельной электропроводности ион-радикальных солей ТЦХМ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Власова, Т. И. Гришаева, Л. Д. Розенштейн, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 659; Р. М. Власова, И. А. Смирнов, Л. С. Сочава, А. И. Шерле, Физика твердого тела, 10, 2290, 1968.
2. Н. Г. Kepler, R. E. Biersted, R. E. Merifield, Phys. Rev. Letters, 5, 503, 1960.
3. W. J. Siemons, J. Chem. Phys., 39, 3523, 1963.
4. L. R. Melby, R. I. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3374, 1962.
5. Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель, И. Ф. Щеголев, Л. И. Буравов, Р. Е. Любовский, В. К. Стрюков, Ж. общ. химии, 38, 992, 1968.
6. M. Nata no, H. Nomori, S. Kambara, Reports on Progr. Polymer Phys. in Japan, 7, 321, 1964.
7. A. Rembaum, A. M. Hermann, F. E. Stewart, F. Gutmann, J. Amer. Chem. Soc., 73, 513, 1969; A. Rembaum, W. Baumgarther, A. Eisenberg, J. Polymer Sci., B6, 159, 1968.
8. H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 1608, 1964.
9. J. H. Lupinski, K. D. Kopple, J. J. Hertz, J. Polymer Sci., C16, 1561, 1967.
10. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., А13, 348, 1971.
11. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., Б10, 797, 1968.
12. K. Curran, J. Chem. Phys., 35, 1849, 1961.
13. G. Brileb, Angew. Chemie, 76, 326, 1964.
14. G. Brileb, J. Czeckalla, Angew. Chemie, 72, 401, 1960.
15. Н. А. Маркова, И. Г. Орлов, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1051.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ION-RADICAL SALTS OF 7,7',8,8'-TETRACYANOQUINODIMETHANE AND SOME NITROGEN-CONTAINING POLYMERS

A. A. Berlin, G. E. Zaikov, V. V. Kuzina,
N. A. Markova, V. A. Petrovskaya, A. I. Sherle

Summary

Some ordinary and complex salts of 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane (TCQM) have been prepared from amorphous polymers of poly-2-methyl-5-etylpyridine and poly-2-methyl-5-vinylpyridine, and also crystalline poly-1,4-pyridinium-diyl-ethylene. The electron absorption spectra, IR-spectra and X-ray diffraction patterns show that a neutral TCQM molecule is not present in complex salts as an impurity, but is bound by intermolecular forces with an ordinary salt molecule, forming, apparently, a triple complex. Introduction of the anion-radical of TCQM into an amorphous polymer, both a saturated one and one with a conjugation system, leads to crystallization of polymer. When TCQM is introduced into a crystalline polymer, it retains its crystallinity. The electrical conductivity value for the compounds obtained ranges from 10^{-5} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ to 10^{-11} ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ and does not depend on the presence of conjugation in the main polycation chain.