

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1978

УДК 541.64:547.491

## ПОЛИМЕРНЫЕ ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ИОНЕНОВ, ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ОТ СОСТАВА И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ

Мостовой Р. М., Глазкова И. В., Котов Б. В.,  
Вашкевич В. А., Варакина Е. Н., Тверской В. А.,  
Зубов Ю. А., Сафонов С. Н., Гасюк О. В.,  
Праведников А. Н.

В работе получены и исследованы полимерные ион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) на основе ионенов из N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендамина. Показано, что удельное сопротивление ион-радикальных солей в интервале температур от 77 до 400° К значительно изменяется в зависимости от состава и способа получения. Методом рентгенофазового анализа установлено, что полимерные соли, полученные одно- и двухстадийным способом, имеют различную кристаллическую структуру. Спектр ЭПР полимерных солей, полученных двухстадийным способом, представляет собой синглет шириной 1,3 э, а в случае простой соли — 2,2 э; интенсивность сигнала ЭПР сложной соли достигает максимума при соотношении ТЦХМ<sup>0</sup>/ТЦХМ<sup>-</sup>=1,0.

Ион-радикальные соли и комплексы сильного органического акцептора электронов — 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) — представляют в настоящее время предмет интенсивного и всестороннего исследования, что связано прежде всего с их необычными электрическими и магнитными свойствами [1—4]. Менее известны и изучены полимерные ион-радикальные соли ТЦХМ. В большинстве работ, относящихся к этим объектам, как правило, описывается только синтез ион-радикальных солей и приводятся значения электропроводности и лишь в немногих из них [5—8] имеется более детальное исследование свойств полимерных ион-радикальных солей с учетом их особенностей.

Основной особенностью ион-радикальных солей является наличие квазидномерных образований в кристаллической структуре — стопок из анион-радикалов и нейтральных молекул ТЦХМ, в пределах которых и осуществляется процесс электропроводности [2—4]. Есть основания считать, что и в полимерных ион-радикальных солях имеются подобные стопки, хотя структура этих солей практически не исследовалась. Однако если в низкомолекулярных ион-радикальных солях катионы не связаны между собой химическими связями, то в полимерных солях катионы соединены цепочками химических связей, характеризующихся той или иной степенью жесткости, что резко ограничивает варианты упаковки, и можно сказать, что строение поликатиона является определяющим фактором при формировании стопок ТЦХМ [5].

Другой особенностью полимерных ион-радикальных солей является возможность получения объектов с произвольным соотношением анион-радикалов и нейтральных молекул ТЦХМ, а не обязательно с соотношением 1:1 или 1:0,5, как в кристаллах низкомолекулярных ион-радикальных солей ТЦХМ. Возможно также получение полимерных ион-радикальных

солей с неполным замещением галогенид-ионов на анион-радикалы и при различном содержании катионов в макромолекуле (различной степени кватернизации), как это показано в случае ион-радикальных солей из кватернизированного полиэтихлоргидрина [9]. Достаточно подробного исследования зависимости свойств полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ от состава, за исключением работы [8], не проводилось.

Наиболее удобными для этой цели являются ион-радикальные соли на основе ионенов — поликатионных полимеров, образующихся в реакции Меншуткина между третичными диаминами и органическими дигалогенидами. Общий метод получения ионенов позволяет в широких пределах и регулярно изменять строение поликатиона, по способу получения ионены должны иметь 100 %-ную степень кватернизации. Размещение ионизированных четвертичных атомов азота в главной полимерной цепи ионенов позволяет избежать эффектов тактичности поликатионов, отмеченных, например, в случае ион-радикальных солей на основе кватернизированных поливинилпиридинов [10].

В настоящей работе исследована зависимость полупроводниковых и других свойств полимерных ион-радикальных солей ионенов на основе N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамина от состава, способа получения и в меньшей степени от строения поликатиона. Последний вопрос будет рассмотрен в отдельной публикации на более широком круге объектов.

Исходные продукты для синтеза полимерных ион-радикальных солей готовили следующим образом.

ТЦХМ («Хемаполь», ЧССР) перекристаллизовывали из очищенного ацетонитрила; после перекристаллизации он имел т. пл. 293–294° С (с разл.) и использовался для получения Li-соли ТЦХМ по методике [11].

Ацетонитрил очищали по методике, разработанной в [12], путем последовательной обработки KMnO<sub>4</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с перегонкой и отбором средней фракции после каждой стадии, сушки над CaH<sub>2</sub> и перегонки над свежей порцией CaH<sub>2</sub> или над молекулярными ситами 4A. Очищенный растворитель, по данным хроматографического определения, не содержал примесей, однако в УФ-спектрах наблюдали поглощение при 250–270 нм, относящееся к трудно удалимой ароматической примеси, по-видимому, бензолу, которая не влияла на дальнейшую работу с ТЦХМ и его ион-радикальными солями.

N,N-Диметилацетамид очищали от примесей аминов путем отгонки азеотронной смеси, полученной при добавлении 30 мл бензола и 12 мл воды к 250 мл исходного DMAA, затем перегоняли в вакууме, сушили в течение ночи над CaH<sub>2</sub> и повторно перегоняли в вакууме над свежепрокаленными (400° С) молекулярными ситами 4A. Аналогично очищали N,N-диметилформамид.

Метанол перегоняли перед использованием.

Ионены, исходные для синтеза полимерных ион-радикальных солей, получали из N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамина и дигалогенидов в смеси ДМФ – вода (80 : 20) при 25° С в отсутствие воздуха. Реакцию с β,β'-дихлордиэтиловым эфиром проводили при 70° С. Характеристические вязкости ионенов составляли 0,15–0,30 (0,4 M KBr в воде).

Полимерные ион-радикальные соли ТЦХМ получали двухстадийным и одностадийным способами синтеза. Двухстадийный способ заключался в следующем. На первой стадии 1,795 г Li-соли ТЦХМ растворяли в 80 мл DMAA при 80–100° С и продувке инертным газом. К этому раствору добавляли раствор 1,632 г ионена-6,5 в 80 мл метанола, реакционную смесь нагревали 0,5 часа при температуре бани 120–130° С, периодически продувая инертный газ, и после охлаждения выливали в 200 мл измельченного льда, полученного из дистиллированной воды. Смесь, насыщенную инертным газом, оставляли на ночь в закрытом сосуде при 5° С. На следующий день выпавший продукт отфильтровывали, промывали водой, метанолом, небольшими порциями ацетонитрила, снова метанолом и сушили в вакууме при 60–70° С. Анализ продукта на галоген показал практически полное замещение галогенид-ионов на анион-радикалы, что подтверждается также спектрофотометрическим определением. На второй стадии получали сложную ион-радикальную соль путем добавления необходимого количества ТЦХМ к горячему раствору простой ион-радикальной соли в атмосфере инертного газа и удаления затем растворителя из смешанного раствора в роторном испарителе при пониженном давлении и температуре бани 60–70° С.

Состав сложной ион-радикальной соли, по данным спектрофотометрического анализа, соответствовал соотношению реагентов.

Одностадийный способ синтеза представлял собой модификацию способа, использованного в работе [5], отличающуюся тем, что в качестве реакционной среды использовали смесь приблизительно равных по объему количеств ацетонитрила и мета-

пола. Выпавший продукт отфильтровывали, промывали несколько раз ацетонитрилом и метанолом, сушили на воздухе, а после растирания в ступке и дополнительной промывки — в вакууме при 60–70° С в течение нескольких часов.

Спектрофотометрический анализ состава ион-радикальной соли проводили в вакуумированных кварцевых кюветах с использованием растворов, приготовленных в вакууме с предварительно дегазированным ДМАА, при этом использовали следующие мольные коэффициенты экстинкции, определенные для растворов в ДМАА: для анион-радикалов  $4,64 \cdot 10^4$  (850 нм),  $2,40 \cdot 10^4$  (750 нм) и  $1,99 \cdot 10^4$  (400 нм), для ТЦХМ —  $4,30 \cdot 10^4$  (400 нм).

Удельное электрическое сопротивление ион-радикальных солей измеряли на образцах в виде таблеток. Таблетки готовили на лабораторном прессе при расчетном давлении на образец 6500 кГ/см<sup>2</sup>. Перед прессованием порошки ион-радикальных солей хранили в вакууме после тщательного удаления остатков растворителя путем непрерывной откачки при 60–70° С в течение нескольких часов. Предварительно было установлено, что при давлениях прессования выше 3000 кГ/см<sup>2</sup> сопротивление образцов не зависит от давления. На таблетки с обеих сторон напыляли золотые электроды. Сопротивление измеряли по падению напряжения на образце при постоянной величине тока 10 мА. Температурные измерения сопротивления изучали в интервале 77–400° К при скорости нагревания 1,5 град/мин.

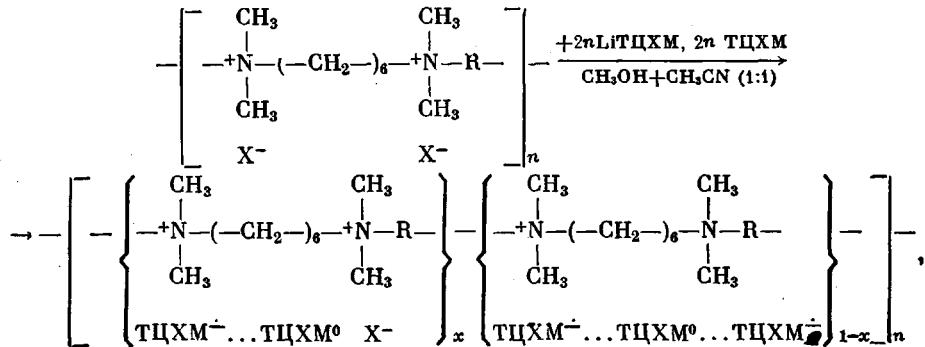
Рентгенографический фазовый анализ полимерных ион-радикальных солей проводили на дифрактометре ДРОН-1 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Монокроматизацию первичного рентгеновского пучка осуществляли с помощью асимметричного фокусирующего кварцевого монокроматора [13]. Применили съемку «на прохождение».

Спектры диффузного отражения измеряли на образцах, полученных растиранием ион-радикальных солей с КBr в весовом соотношении 1:700, с использованием спектрофотометра «Shimadzu MPS-50L». Из данных по отражению строили спектры поглощения с помощью функции Кубелки-Мунка  $f(R)$ , согласно [14, 15]. Спектр поглощения простой ион-радикальной соли ионена-бис снимали непосредственно с использованием очень тонкой пленки ион-радикальной соли, полученной на кварцевой пластинке из раствора, на спектрофотометре «Perkin — Elmer-450».

Спектры ЭПР измеряли на радиоспектрометре «Рубин».

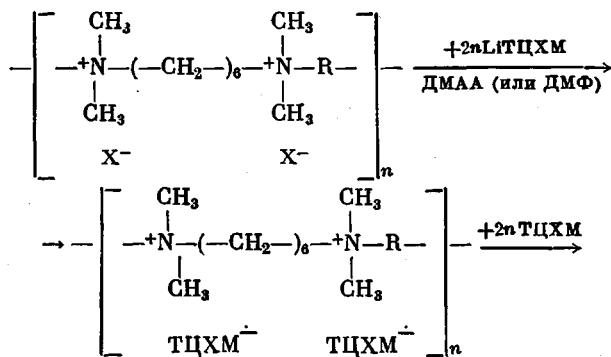
Реакции синтеза и строение полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ на основе ионенов могут быть представлены следующим образом:

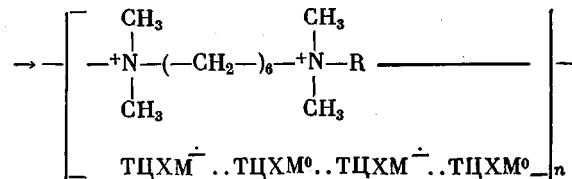
одностадийный способ



где  $X^-$  — галогенид-ионы ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ );

двухстадийный способ





Ион-радикальные соли, полученные одно- и двухстадийным способами, существенно различаются по составу и свойствам, а также, как показано ниже, и по кристаллической структуре. При одностадийном синтезе ион-радикальные соли самопроизвольно осаждаются из реакционного раствора. Их состав, согласно спектрофотометрическому определению, указывает на весьма неполное (60–70%) замещение галогенид-ионов на анион-радикалы ТЦХМ и на недостаточное количество нейтрального ТЦХМ (75–80% от числа анион-радикалов) и приближенно может быть выражен приведенной выше структурной формулой, при  $x$ , близком к 0,5–0,6.

В двухстадийном синтезе первоначально получается простая ион-радикальная соль с практически полным ( $88 \pm 5\%$  по спектрофотометрическим данным) замещением галогенид-ионов на анион-радикалы. На второй стадии к простой соли прибавляли необходимое количество нейтрального ТЦХМ.

Несмотря на несовершенный химический состав ион-радикальных солей, полученных одностадийным способом, они, как правило, обнаруживают более низкое сопротивление, чем более совершенные по составу сложные соли, полученные двухстадийным способом. В таблице приведены значения удельного сопротивления ион-радикальных солей ионенов, полученных одностадийным способом, измеренные при комнатной температуре. Для сравнения даны также характеристики соли ионена-6,5, полученной в две стадии.

#### Электрические свойства ион-радикальных солей ТЦХМ различных ионенов

Ионен	—R—	$\rho_0$ , Ом·см	$E$ , эВ	$\rho_0$ , Ом·см	ТЦХМ <sup>0</sup> /ТЦХМ <sup>+</sup> , моль/моль		Замеще- ние X <sup>-</sup> на ТЦХМ <sup>0</sup> , %
					при син- тезе	в ион- радикаль- ной соли	
6,5	—(—CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	28,7	0,095	0,924	1	0,76	72
6,5	—(—CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	104	0,096	2,44	1,5	1,15	55
6,5 *	—(—CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	35,1	0,087	0,937	1	1	88±5
6,5 *	—(—CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	32,4	0,083	1,20	1,5	1,5	88±5
6,6	—(—CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	5·10 <sup>3</sup>	—	—	1	—	—
6,4	—(—CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	31,6	—	—	1	—	—
6,4-ин	—CH <sub>2</sub> —C≡C—CH <sub>2</sub> —	7–8	0,074	0,547	1	0,83	62
6,5-0	—(—CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —O—(—CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	10–11	0,085	0,316	1	—	—

\* Получена двухстадийным способом.

Для всех ион-радикальных солей в интервале температур 77–350° К хорошо выполняется характерная для полупроводников зависимость удельного сопротивления от температуры:  $\rho = \rho_0 e^{E/kT}$ .

При более высоких температурах наблюдается отклонение графика ( $\lg \rho$ , 1/T) от линейной зависимости, связанное, вероятно, со структурными изменениями в образцах.

Полученные результаты показывают значительную зависимость  $\rho$  от строения поликатиона ионена, но являются недостаточно полными для детального обсуждения этого вопроса. Следует заметить, что найденные нами величины удельного сопротивления ион-радикальных солей ионен-

нов отличаются существенно в сторону более низких значений от полученных Рембаумом и сотр. [5]. Особенно резкое отличие ( $5 \cdot 10^3$  и  $5 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) наблюдается в случае ион-радикальной соли ионена-6,6. Это связано, по-видимому, не только с некоторыми изменениями в способе получения, но также и с тем, что в работе [5] уделено мало внимания контролю за составом полученных солей.

Необходимо также отметить очень низкие значения удельного сопротивления ион-радикальных солей на основе ионенов-6,4-ин и 6,5-0 (7–8 и 10–11  $\text{Ом} \cdot \text{см}$  соответственно), по-видимому, самые низкие среди всех известных к настоящему времени полимерных солей ТЦХМ.

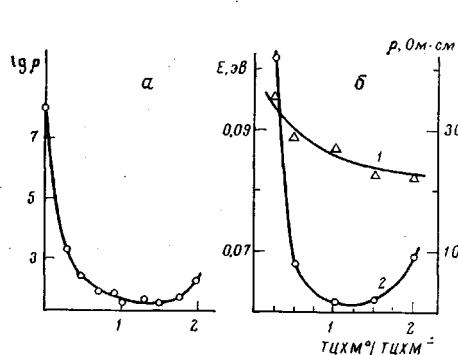


Рис. 1

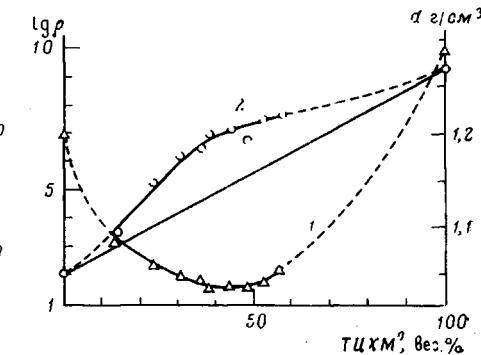


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления  $\rho$  (а), энергии активации  $E$  (1) и предэкспоненциального множителя  $\rho_0$  (2) (б) для ион-радикальной соли ионена-6,5 от соотношения ТЦХМ<sup>0</sup>/ТЦХМ<sup>-</sup>

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления (1) и плотности (2) сложных ион-радикальных солей ионена-6,5 от состава

Для соли ионена-6,5, полученной двухстадийным способом, исследована зависимость удельного сопротивления от содержания нейтрального ТЦХМ, представленная на рис. 1, а. При введении ТЦХМ наблюдается сначала резкое, затем постепенное понижение удельного сопротивления с минимумом ( $32\text{--}36 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) в области соотношений ТЦХМ<sup>0</sup>/ТЦХМ<sup>-</sup> 1,0–1,5. При дальнейшем увеличении содержания ТЦХМ сопротивление снова начинает возрастать. Области минимума электрического сопротивления соответствуют области максимальных отклонений плотности пресованных образцов ион-радикальных солей от аддитивной прямой, построенной в предположении механических смесей простой соли ионена-6,5 и ТЦХМ (рис. 2).

Анализ температурных зависимостей сопротивления ион-радикальной соли ионена-6,5 различного состава представлен на рис. 1, б. Энергия активации при увеличении содержания нейтрального ТЦХМ в исследованном ряду соотношений ТЦХМ<sup>0</sup>/ТЦХМ<sup>-</sup> (от 0,25 до 2,0) непрерывно уменьшается на небольшую величину ( $\sim 0,01 \text{ эВ}$ ), и основные изменения удельного сопротивления связаны с уменьшением предэкспоненциального множителя  $\rho_0$ .

Эти результаты достаточно хорошо объяснимы в рамках сложившихся представлений о механизме электропроводности ион-радикальных солей ТЦХМ [2, 3, 16]. В простой ион-радикальной соли процесс электро проводности осуществляется путем переноса электрона от анион-радикала к соседнему анион-радикалу с образованием дианиона ТЦХМ



что является энергетически весьма невыгодным вследствие сильного кулоновского отталкивания двух электронов на одном молекулярном цен-

тре и приводит к большей энергии активации электропроводности ( $0,56 \text{ эВ}$  [5]). Добавление нейтрального ТЦХМ создает вакантные состояния для переноса электрона в электрическом поле, происходящего следующим образом:



и требующего много меньше энергии для преодоления кулоновского отталкивания электронов на соседних молекулах в стопке. Последующее увеличение содержания  $\text{ТЦХМ}^0/\text{ТЦХМ}^+ = 1,0 - 1,5$  только увеличивает число возможных электронных переходов типа (2), что и выражается в малом изменении энергии активации и резком уменьшении  $\rho$ .

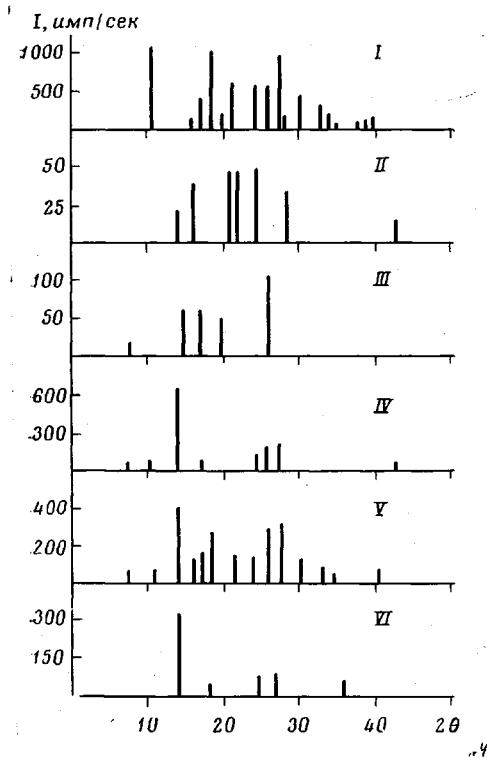


Рис. 3

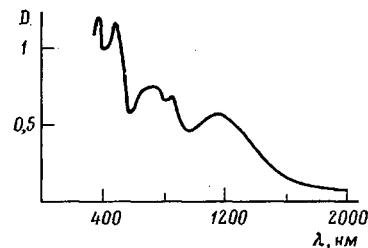


Рис. 4

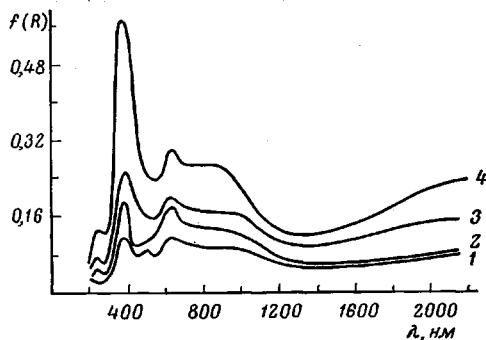


Рис. 5

Рис. 3. Дифракционные штрих-диаграммы ТХЦМ (I), исходного ионена-6,5 (II), простой (III) и сложных (IV, V, VI) ион-радикальных солей ионена-6,5

Рис. 4. Электронный спектр поглощения пленки простой ион-радикальной соли ионена-6,5

Рис. 5. Электронные спектры сложных ион-радикальных солей ионена-6,5, построенные по спектрам диффузного отражения для различных соотношений  $\text{ТЦХМ}^0/\text{ТЦХМ}^+$ : 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 1,5; 4 - 2,0

Большинство хорошо проводящих низкомолекулярных ион-радикальных солей ТЦХМ имеет состав, соответствующий соотношению  $\text{ТЦХМ}^0/\text{ТЦХМ}^+ = 1$  [1, 11]. Можно предположить, что это имеет место и в случае ион-радикальных солей ионена-6,5. Дальнейшее незначительное уменьшение сопротивления при изменении отношения  $\text{ТЦХМ}^0/\text{ТЦХМ}^+$  от 1,0 до 1,5, которое скорее можно представить как размытый максимум, можно объяснить тем, что избыточные молекулы ТЦХМ увеличивают вероятность межстопочных переходов типа (2) в этом поликристаллическом материале. При отношении  $\text{ТЦХМ}^0/\text{ТЦХМ}^+ > 1,5$  избыточный ТЦХМ образует отдельную непроводящую фазу, что увеличивает

удельное сопротивление. Наибольшее отклонение плотности от аддитивной прямой (рис. 2) в области отношений  $T\text{ЦХМ}^0/T\text{ЦХМ}^- = 1,0 - 1,5$  объясняется тем, что при этих составах достигается максимальное число пар  $\text{TЦХМ}^- \dots \text{TЦХМ}^0$ , связанных обменным взаимодействием, на единицу объема.

Для проведения рентгеновского фазового анализа на основании дифрактометрических измерений построены штрих-диаграммы  $\text{TЦХМ}$  (I), исходного ионена-6,5 (II), простой ион-радикальной соли (III), сложных солей, полученных в две стадии с соотношением  $T\text{ЦХМ}^0/T\text{ЦХМ}^- = 1,0$  и  $2,0$  (IV и V соответственно) и сложной ион-радикальной соли, полученной одностадийным способом (VI), приведенные на рис. 3.

Штрих-диаграмма сложной ион-радикальной соли с соотношением  $T\text{ЦХМ}^0/T\text{ЦХМ}^- = 1,0$  совершенно отличается от штрих-диаграмм  $\text{TЦХМ}$  и простой соли, что свидетельствует об образовании новой кристаллической фазы и об отсутствии фаз  $\text{TЦХМ}$  и простой ион-радикальной соли. В случае сложной ион-радикальной соли с соотношением  $T\text{ЦХМ}^0/T\text{ЦХМ}^- = 2,0$  появляются максимумы, совпадающие с главными максимумами  $\text{TЦХМ}$  при  $2\theta = 10,75^\circ$  ( $8,17 \text{ \AA}$ ),  $18,44^\circ$  ( $4,79 \text{ \AA}$ ),  $30,08^\circ$  ( $2,97 \text{ \AA}$ ) и др., наряду с максимумами, характерными для сложной соли с отношением  $T\text{ЦХМ}^0/T\text{ЦХМ}^- = 1,0$  при  $2\theta = 7,43^\circ$  ( $11,90 \text{ \AA}$ ),  $14,03^\circ$  ( $6,29 \text{ \AA}$ ),  $24,63^\circ$  ( $3,63 \text{ \AA}$ ),  $25,59^\circ$  ( $3,48 \text{ \AA}$ ) и  $27,43^\circ$  ( $3,21 \text{ \AA}$ ), что указывает на наличие двух фаз —  $\text{TЦХМ}$  и сложной ион-радикальной соли состава 1:1.

Штрих-диаграмма сложной ион-радикальной соли ионена-6,5, полученной одностадийным способом (VI), имеет вид, отличный от штрих-диаграмм ион-радикальных солей, полученных в две стадии (IV и V), и характеризуется следующими максимумами:  $18,16^\circ$  ( $4,88 \text{ \AA}$ ),  $26,80^\circ$  ( $3,33 \text{ \AA}$ ) и  $36,17^\circ$  ( $2,47 \text{ \AA}$ ), что указывает на совершенно иную кристаллическую структуру. Это различие в структуре (и составе), несомненно, связано с различием условий, прежде всего природы растворителей, в которых формируются ион-радикальные соли в ходе синтеза. Максимумы при  $14,08^\circ$  ( $6,29 \text{ \AA}$ ) и  $24,61^\circ$  ( $3,16 \text{ \AA}$ ) являются общими как для исходного ионена, так и для сложных солей, полученных обоими способами, и могут рассматриваться как характерные для данного поликатиона.

Таким образом, данные рентгенофазового анализа согласуются с рассмотренными выше предположениями, объясняющими зависимость свойств ион-радикальных солей от состава и способа получения. Следует сказать, что состав полимерных ион-радикальных солей, соответствующий минимуму электрического сопротивления, необязательно должен быть 1:1 и определяется строением поликатиона. Например, в случае ион-радикальной соли поли-N-метил-4-винилпиридиния [8], в которой имеется близкое расположение катионных группировок вдоль полимерной цепи, этот минимум находится при отношении  $T\text{ЦХМ}^0/T\text{ЦХМ}^- = 0,5$ . В работах [7, 9] вообще не найдено минимума сопротивления при увеличении содержания  $\text{TЦХМ}$ , что, возможно, связано со структурной неупорядоченностью поликатионов, имеющих объемистые катионные группировки в качестве боковых заместителей и значительное количество незамещенных звеньев.

Известно [17], что электронные переходы типов (1) и (2) проявляются в оптических спектрах поглощения твердых ион-радикальных солей  $\text{TЦХМ}$  в виде широких полос в ближней и средней ИК-областях соответственно. На рис. 4 приведен спектр поглощения пленки простой ион-радикальной соли ионена-6,5. Кроме полос в видимой области, относящихся к локальным (внутримолекулярным) переходам в анион-радикале, в спектре имеется бесструктурная полоса, простирающаяся вплоть до  $2000 \text{ nm}$  с максимумом вблизи  $1150 \text{ nm}$ , которую по аналогии с известными данными для низкомолекулярных ион-радикальных солей  $\text{TЦХМ}$  [16, 17] следует отнести к переходам типа (1). Спектры поглощения сложных ион-радикальных солей вследствие методических трудностей не были полу-

чены, однако качественно они могут быть воспроизведены спектрами, построенными с помощью функции Кубелки-Мунка из спектров диффузного отражения [13, 15]. Характерной деталью этих спектров (рис. 5) является широкая и интенсивная электронная полоса в ИК-области, которую следует отнести к электронным переходам типа (2) в сложных ион-радикальных солях [15, 17]. Наличие этой полосы можно рассматривать как указание на образование стопок из анион-радикалов и нейтральных молекул ТЦХМ в полимерных ион-радикальных солях [8], подобных имеющимся в низкомолекулярных солях, кристаллическая структура которых известна [4].

Спектр ЭПР простой ион-радикальной соли ионена-6,5 представляет собой синглет шириной 2,2 э. В сложных ион-радикальных солях при отношении  $T\text{ЦХМ}^0/T\text{ЦХМ}^- = 0,25$  наблюдается сужение спектра до 1,3 э, и дальнейшее увеличение содержания ТЦХМ практически не изменяет ширину сигнала и приводит только к увеличению его интенсивности. Как в простой ион-радикальной соли, так и в сложных солях разного состава, спектр ЭПР в основном относится к термически заселяемым триплетным состояниям, возникающим в результате попарного взаимодействия спинов анион-радикалов в стопках [18, 19], на что указывают: 1) близкий к экспоненциальному рост интенсивности сигнала с температурой; 2) наличие в случае простой ион-радикальной соли характерного для триплетов сигнала при  $g=4$ , в сложных солях этот сигнал не наблюдается, по-видимому, из-за интенсивных обменных эффектов [18]. На рис. 6 представлено изменение числа парамагнитных центров в расчете на 1 моль анион-радикала для ион-радикальной соли ионена-6,5 в зависимости от ее состава; измерения проводили при комнатной температуре. Число парамагнитных центров достигает максимального значения в той же области отношений  $T\text{ЦХМ}^0/T\text{ЦХМ}^-$ , как и электропроводность (рис. 1).

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. В максимуме число парамагнитных центров на 1 моль анион-радикалов составляет приблизительно треть числа Авогадро, что свидетельствует о весьма малой величине синглет-триплетной щели в сложной ион-радикальной соли ионена-6,5. В простой соли щель заметно больше. С увеличением содержания нейтрального ТЦХМ, т. е. с увеличением содержания фазы сложной соли в образце, растет заселенность триплетного уровня, достигающая максимума вблизи отношения  $T\text{ЦХМ}^0/T\text{ЦХМ}^-$ , когда весь образец представляет собой сложную ион-радикальную соль состава 1:1. При дальнейшем увеличении содержания ТЦХМ должно наблюдаться постоянство числа парамагнитных центров, однако, как видно из рис. 7, имеет место уменьшение этой величины, что затруднительно объяснить по имеющимся данным. Результаты более детального исследования спектров ЭПР этой и других полимерных ион-радикальных солей будут опубликованы отдельно.

Авторы выражают глубокую благодарность Т. А. Федоровой за помощь в синтезе и очистке веществ, А. А. Овчинникову и В. Я. Кривнову за весьма полезное обсуждение результатов работы.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

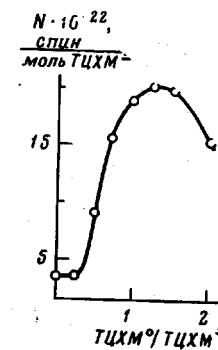


Рис. 6. Зависимость числа парамагнитных центров от соотношения  $T\text{ЦХМ}^0/T\text{ЦХМ}^-$  для ион-радикальной соли ионена-6,5

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Беспалов, В. В. Тицов, Успехи химии, 44, 2249, 1975.
2. J. F. Shechegolev, Phys. Stat. Sol., A12, 9, 1972.
3. A. F. Garito, A. J. Heeger, Accounts Chem. Res., 7, 232, 1974.
4. Р. П. Шибаева, Л. О. Автомян, Ж. структ. химии, 13, 546, 1972.
5. V. Hadek, H. Noguchi, A. Rembaum, Macromolecules, 4, 494, 1971.
6. A. Rembaum, A. M. Hermann, F. E. Stewart, F. Gutmann, J. Phys. Chem., 73, 513, 1969.
7. А. А. Берлин, Г. Е. Заиков, В. В. Кузина, Н. А. Маркова, В. А. Петровская, А. И. Шерле, Высокомолек. соед., A15, 527, 1973.
8. K. Nakatani, T. Sakata, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 657, 1975.
9. В. И. Берендейев, В. А. Тверской, Р. М. Мостовой, Б. В. Котов, А. Н. Прядеников, Высокомолек. соед., B19, 27, 1977.
10. D. W. Bonniface, M. J. Braithwait, D. D. Eley, R. G. Evans, R. Pethig, M. R. Willis, Disc. Faraday Soc., 51, 131, 1971.
11. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3374, 1962.
12. Е. В. Пыхтина, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1974.
13. Ю. А. Зубов, В. Н. Селихова, В. С. Ширец, А. Н. Озерин, Высокомолек. соед., A16, 1681, 1974.
14. Г. Коргюм, В. Браун, Г. Герцог, Успехи физ. наук, 85, 365, 1965.
15. J. Yida, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 71, 637, 1969.
16. O. H. Leblanc, J. Chem. Phys., 42, 4307, 1965.
17. J. Tanaka, M. Tanaka, T. Kawai, T. Takabe, O. Maki, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2358, 1976.
18. D. B. Chesnut, W. D. Phillips, J. Chem. Phys., 35, 1002, 1961.
19. S. Flandrois, P. Dupuis, P. Delhaes, J. Amiolle, J. Neel, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 69, 1305, 1972.

---

### POLYMERIC ION-RADICAL SALTS OF 7,7,8,8-TETRACYANOQUINODIMETHANE ON THE BASIS OF ALIPHATIC IONENES. DEPENDENCE OF THEIR PROPERTIES ON THE COMPOSITION AND METHOD OF PREPARATION

*Mostovoi R. M., Glazkova I. V., Kotov B. V., Vashkevich V. A.,  
Varakina E. N., Tverskoi V. A., Zubov Yu. A., Safronov S. N.,  
Gas'yuk O. V., Pravedntkov A. N.*

#### Summary

Polymeric ion-radical salts (IRS) of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane on the basis of N,N,N',N'-tetramethylhexamethylenediamine have been prepared and investigated. It has been found that in the temperature range 77-400° K the specific resistance of IRS varies depending on the composition and method of preparation. The x-ray phase analysis has shown that polymeric IRS obtained by one- and two-stage methods have different crystalline structures.