

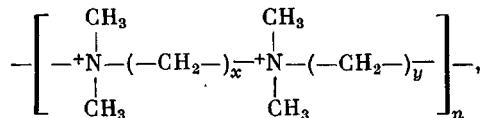
УДК 541.64:537.31

**ОБ «АНОМАЛИЯХ» В ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ  
ПОЛИМЕРНЫХ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ  
7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА ОТ СТРОЕНИЯ  
ПОЛИКАТИОНА АЛИФАТИЧЕСКОГО ИОНЕНА**

*Мостовой Р. М., Берендеев В. И., Вашкевич В. А.,  
Ботов Б. В., Зубов Ю. А., Овчинников С. Ю.,  
Тверской В. А., Праведников А. Н.*

Синтезированы сложные ион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) с поликатионами симметрических алифатических ионенов, исследована их электропроводность в зависимости от содержания нейтрального ТЦХМ и способа получения, изучена температурная зависимость электропроводности. Показано, что сложная соль 6,6-ионена, полученная двухстадийным методом, является достаточно хорошо проводящей ( $\rho=85$  Ом·см при ТЦХМ : ТЦХМ<sup>-</sup> = 1,5). Ранее опубликованные аномально высокие значения  $\rho$  этой соли (до  $10^7$  Ом·см) объясняются химической и фазовой неоднородностью из-за низкой растворимости простой соли 6,6-ионена, отличающейся высокой кристалличностью. Рентгенографическое исследование сложной соли указывает на образование новой кристаллической фазы при добавлении ТЦХМ к простой соли вплоть до отношения ТЦХМ : ТЦХМ<sup>-</sup> = 1,5, выше которого наблюдается выделение ТЦХМ в отдельную фазу. Изменения энергии активации проводимости и предэкспоненциальный множитель с увеличением содержания ТЦХМ качественно объясняются в рамках современной теории электропроводности сильно неоднородных структур.

Полимерные ион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ), в которых высокая электропроводность сочетается с растворимостью и способностью к образованию пленок на подложках, представляют большой интерес как с точки зрения теоретических исследований, так и для практического применения [1]. Среди задач, возникающих при их исследовании, особый интерес вызывает изучение зависимости электрических свойств от строения поликатиона. Наиболее удобными объектами для этой цели являются поликатионы алифатических ионенов ( $x$ ,  $y$ -ионены) типа



получаемые по реакции Меншуткина из третичных алифатических диаминов и алифатических дигалогенидов, что позволяет в широких пределах изменять строение поликатиона.

Синтезу и исследованию полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ на основе алифатических  $x$ ,  $y$ -ионенов посвящено большое число работ, резюмированных в обзоре [1]. Среди полимерных солей ТЦХМ, полученных из  $x$ ,  $y$ -ионенов одностадийным методом [2], аномально высокими значениями удельного сопротивления  $\rho$  выделяются соли 6,6- и 6,8-ионенов ( $5,2 \cdot 10^7$  и  $1,4 \cdot 10^7$  Ом·см соответственно), тогда как для сложных солей других ионенов значения  $\rho$  близки к  $10^2$ – $10^3$  Ом·см. Эти особенности объясняют [2] влиянием конформаций полиметиленовых цепочек в поликатионах ионенов на образование проводящих стопочных структур из молекул и анион-радикалов ТЦХМ, предполагая, что в случае 6,6- и 6,8-ионенов эти конформации не являются благоприятными для формирова-

Таблица 1

**Удельное сопротивление и состав полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ симметричных и несимметричных алифатических ионенов, полученных одностадийным методом**

Ионен	$\rho$ , Ом·см	Степень замещения галогенид-ионов на ТЦХМ $\pm$ , мол. %	Мольное отношение ТЦХМ : ТЦХМ $\pm$
6,6	$5 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^6$	57	0,62
5,5	56	70	0,88
4,4	225	62	0,63
5-O, 5-O	14	69	0,62
6,5	30	82	0,80
6,4	34	48	0,63
6,5-O	8,5	79	0,86

ния стопок. Высокие значения  $\rho$  для сложной ион-радикальной соли 6,6-ионена найдены также в работах [3, 4].

В настоящей работе исследованы синтез, состав и свойства полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ 6,6-ионена и других симметричных алифатических ионенов (4,4-, 5,5- и 5-O,5-O-ионены).

Методики синтеза исходных ионенов, одно- и двухстадийного синтеза ион-радикальных солей ТЦХМ, их спектрофотометрического и рентгенографического исследования и изучения их электрических свойств были такими же, как в работе [5]. Ионены 6,6, 5,5 и 4,4 были получены в бромидной форме, их  $[\eta]$  были 0,36; 0,09 и 0,08 соответственно (0,4 М KBr в воде, 25°); 5-O,5-O-ионен получен в хлоридной форме с  $[\eta]=0,175$  (0,4 М KCl, 25°). Последний был получен из  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилового эфира и N,N,N',N'-тетраметил- $\beta,\beta'$ -диаминодиэтилового эфира.

Значения удельного сопротивления и составы сложных ион-радикальных солей ТЦХМ указанных ионенов, полученных одностадийным методом, приведены в табл. 1; здесь даны также характеристики солей некоторых алифатических ионенов несимметричного строения. Как можно видеть из этих данных, полимерные ион-радикальные соли, полученные одностадийным методом, характеризуются относительно низкими значениями  $\rho$  (исключение составляет только соль 6,6-ионена); особенно хорошо проводящими являются соли кислородсодержащих ионенов. Рентгенограммы всех солей указывают на четко выраженную кристалличность. Состав продуктов одностадийного синтеза определяется их растворимостью в смеси использованных для реакции растворителей (в данном случае смесь примерно равных по объему количеств ацетонитрила и метанола) и существенно изменяется при переходе от одного поликатиона к другому. Мольное отношение нейтральных молекул и анион-радикалов ТЦХМ (ТЦХМ $^\pm$ ) во всех случаях существенно ниже типичного для сложных солей отношения, равного 1. Таким образом, сложные ион-радикальные соли, полученные одностадийным методом, содержат значительные количества звеньев простой соли и исходного ионена.

В отличие от других ионенов одностадийный синтез сложной ион-радикальной соли 6,6-ионена приводит к образованию продукта с высоким  $\rho=2 \cdot 10^6$  Ом·см. Свойства соли 6,6-ионена при таком методе получения, однако, сильно зависят от небольших вариаций в условиях синтеза и выделения продукта, и в ряде случаев были получены образцы с гораздо более низкими значениями  $\rho$  (до  $5 \cdot 10^3$  Ом·см). Эти результаты дают основание предположить, что аномально высокие значения  $\rho$  сложной ион-радикальной соли 6,6-ионена, наблюдавшиеся в ряде работ [2-4], объясняются тривиальными причинами: прежде всего химической неоднородностью продуктов одностадийного синтеза, а не какими-либо особенностями молекулярной структуры поликатиона.

При двухстадийном методе синтеза на первой стадии путем обменной реакции с литиевой солью ТЦХМ получают простую ион-радикальную

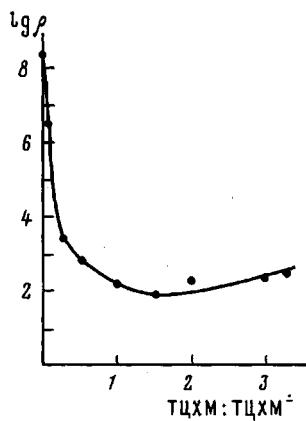


Рис. 1

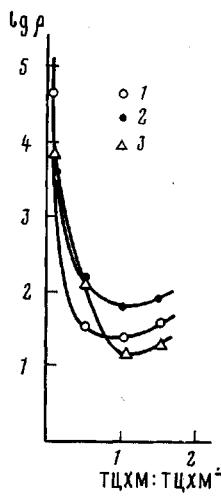


Рис. 2

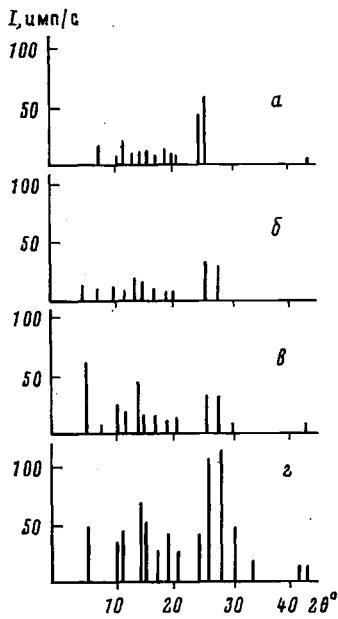


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления ион-радикальной соли 6,6-ионена от содержания нейтрального ТЦХМ

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления ион-радикальных солей 5,5-(1), 4,4-(2) и 5-O,5-O-ионенов (3) от содержания нейтрального ТЦХМ

Рис. 3. Штрих-диаграммы ион-радикальных солей 6,6-ионена: простой соли (а) и сложной соли, полученной двухстадийным методом, с мольным соотношением ТЦХМ : ТЦХМ<sup>+</sup> = 0,5 (б), 1,5 (в), 2,5 (г)

соль, к которой на второй стадии добавляют необходимое количество ТЦХМ; это позволяет получить сложные ион-радикальные соли определенного состава и исследовать соответствующие электрические и другие свойства. Использование на второй стадии амидного растворителя в качестве реакционной среды обеспечивает получение сложной полимерной соли нужного состава и позволяет избежать выделения простой соли и ТЦХМ в отдельные фазы.

Простая соль 6,6-ионена отличается от простых солей других ионенов очень низкой растворимостью в метаноле и даже в амидных растворителях. Эта ее особенность не дает возможности достигнуть степени замещения ионов Br<sup>-</sup> на ТЦХМ<sup>+</sup> выше 70 мол. % даже при использовании в качестве среды смесей метанол — амидный растворитель. При проведении второй стадии синтеза особое внимание обращалось на контролирование полноты растворения простой соли. По спектрофотометрическим данным простая соль 6,6-ионена совершенно не содержала нейтрального ТЦХМ, однако, простые соли других симметричных ионенов имели небольшие примеси ТЦХМ, что учитывалось при получении из них сложных ион-радикальных солей.

На рис. 1, представлена зависимость удельного сопротивления соли 6,6-ионена от содержания нейтрального ТЦХМ, можно видеть характерное для полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ резкое снижение  $\rho$  при добавлении сравнительно небольших количеств ТЦХМ и последующий постепенный спад при дальнейшем увеличении содержания ТЦХМ в системе. Минимальное  $\rho$  наблюдается при отношении ТЦХМ : ТЦХМ<sup>+</sup> = 1,5. Для сложных солей других симметричных ионенов (рис. 2) минимальные значения достигаются при ТЦХМ : ТЦХМ<sup>+</sup> = 1,0. В табл. 2 приведены минимальные значения  $\rho$ , соответствующие им энергии активации проводимости  $E$  и характеристики состава сложных солей симметричных ионенов. Приведенные в табл. 2 и на рис. 1 данные показывают, что сложная ион-радикальная соль 6,6-ионена, полученная двухстадийным

Таблица 2

Характеристики проводимости и состава сложных полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ симметрических алифатических ионенов, полученных двухстадийным методом

Ионен	$\rho_{\text{миним.}}$ , Ом·см	$E \cdot 10^{19}$ *, Дж	Степень замещения галогенид-ионов на ТЦХМ $\pm$ , мол. %	Мольное отношение ТЦХМ : ТЦХМ $\pm$ **
6,6	85	0,13(0,08) ***	69	1,5
5,5	26	0,11(0,07)	84	1,0
5-O, 5-O	16	0,12(0,08)	64	1,0
4,4	62	0,15(0,10)	58	1,0

\* По уравнению (1).

\*\* В минимуме зависимости  $\rho$  от соотношения ТЦХМ : ТЦХМ  $\pm$  (рис. 1, 2).

\*\*\* В скобках приведены значения  $E$  в эВ.

методом, является достаточно хорошо проводящей и по электрическим свойствам не выделяется среди других хорошо проводящих солей ТЦХМ [1]; полученные значения  $\rho$  на несколько порядков ниже значений, опубликованных ранее [2–4].

Рентгенографическое исследование, результаты которого в виде штрих-диаграмм представлены на рис. 3, позволяет проследить изменения фазового состава при добавлении нейтрального ТЦХМ к простой соли 6,6-ионена. Простая соль характеризуется ярко выраженной кристалличностью (рис. 3, a), ее дифракционные максимумы намного интенсивнее, чем у исходного 6,6-ионена, который также кристалличен. Высокая кристалличность обусловливает очень низкую растворимость простой соли. Добавление ТЦХМ приводит к сильным изменениям, указывающим на образование новой кристаллической фазы (рис. 3, б, в): появляется и возрастает пропорционально содержанию ТЦХМ вплоть до ТЦХМ : ТЦХМ $\pm$  = 1,5 новый максимум при  $2\theta = 5,13^\circ$  (1,72 нм), одновременно уменьшается характерный для простой соли максимум при  $2\theta = 7,35^\circ$  (1,20 нм). Наблюдается появление и изменение ряда других максимумов. Штрих-диаграмма соли с ТЦХМ : ТЦХМ $\pm$  = 1,5 (рис. 3, в) совершенно отличается от штрих-диаграммы простой соли и ТЦХМ и должна быть отнесена к сложной ион-радикальной соли этого состава. При увеличении отношения ТЦХМ : ТЦХМ $\pm$  до 2,5 максимумы, характерные для сложной соли, несколько уменьшаются по интенсивности и наблюдается появление или усиление максимумов при  $2\theta = 10,75^\circ$  (0,817 нм),  $18,44^\circ$  (0,479 нм),  $25,47^\circ$  (0,345 нм),  $27,54^\circ$  (0,324 нм),  $30,08^\circ$  (0,297 нм) и др. (рис. 3, г), совпадающих с характерными максимумами ТЦХМ [5], что указывает на выделение ТЦХМ в отдельную фазу. Изменения, характеризующие образование кристаллической фазы ТЦХМ, наблюдаются и в не приведенной здесь рентгенограмме соли с отношением ТЦХМ : ТЦХМ $\pm$  = 2,0.

Штрих-диаграммы соли 6,6-ионена, полученной одностадийным методом, и сложной соли, синтезированной двухстадийным методом, сильно отличаются и их интерпретация затруднена наложением ряда максимумов. Слабый максимум при  $2\theta = 5,13^\circ$ , характерный для сложной соли, указывает на низкое содержание последней. Наряду с этим могут быть выделены максимумы, соответствующие ТЦХМ и простой соли.

На высокое содержание ТЦХМ в виде отдельной кристаллической фазы в продукте одностадийного синтеза указывают также спектры, построенные с помощью функции Кубелки-Мунка по данным диффузного отражения [5], в которых максимум при 400 нм, относящийся к ТЦХМ, примерно на порядок превосходит по интенсивности остальные максимумы. В соответствующем спектре сложной соли, полученной двухстадийным методом, интенсивности всех остальных максимумов близки.

На основе приведенных выше данных можно сделать вывод о том, что продукт одностадийного синтеза соли 6,6-ионена представляет собой

смесь ТЦХМ, простой и сложной солей, по-видимому, с преобладанием двух первых, что и объясняет высокое значение его удельного сопротивления. Эти же результаты дают основание предположить, что аномально высокие значения  $\rho$  соли 6,6-ионена в работах [2–4] вызваны химической и фазовой неоднородностью полученных продуктов, что в свою очередь может быть связано с очень низкой растворимостью простой соли 6,6-ионена, затрудняющей синтез сложной соли.

Сложная ион-радикальная соль 6,6-ионена с отношением ТЦХМ : ТЦХМ<sup>+</sup>=1,5 образуется в виде отдельной фазы даже при низком содержании ТЦХМ, на что указывает отсутствие качественных изменений

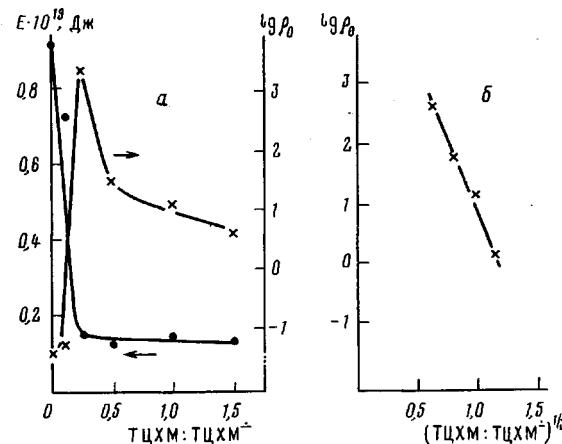


Рис. 4. Зависимость аррениусовских параметров проводимости ион-радикальной соли 6,6-ионена от содержания нейтрального ТЦХМ (комментарии в тексте)

в рентгенограммах при увеличении содержания ТЦХМ именно до этого отношения.

Все исследованные полимерные ион-радикальные соли, как простые, так и сложные, обнаруживают типичную для полупроводников экспоненциальную зависимость удельного сопротивления от обратной температуры

$$\rho = \rho_0 e^{E/kT} \quad (1)$$

с энергиями активации, постоянными в интервале температур 77–320 К. Результаты анализа температурной зависимости  $\rho$  для соли 6,6-ионена с различным содержанием нейтрального ТЦХМ представлены на рис. 4, а.

Прибавление небольших количеств ТЦХМ (10 мол. %) к простой соли вызывает заметное уменьшение энергии активации  $E$ . Дальнейшее увеличение содержания ТЦХМ до 25 мол. % приводит к резкому уменьшению  $E$  до постоянного значения, практически не изменяющегося с последующим ростом содержания ТЦХМ; величина  $\rho_0$  при этом возрастает почти на 5 порядков и затем падает по экспоненциальному закону от корня кубического из отношения ТЦХМ : ТЦХМ<sup>+</sup> (рис. 4, б).

Такое поведение качественно хорошо объясняется на основе представлений современной теории электропроводности сильно неоднородных структур (теория переколяции [6]), применимость которой к данному случаю вполне обоснована ввиду большой разницы в электропроводности простой и сложной солей, составляющих систему, более чем на 6 порядков. Приближенно можно представить, что электропроводность соли 6,6-ионена до отношения ТЦХМ : ТЦХМ<sup>+</sup>=1,5 осуществляется по двум параллельным каналам – низкоомному (сложная соль) и высокоомному (простая соль); соответственно удельная электропроводность складывается из двух членов

$$\sigma = \frac{1}{\rho_0} e^{-E/kT} = C_1 \frac{1}{\rho_0^{nc}} e^{-E^{nc}/kT} + C_2 \frac{1}{\rho_0^{cc}} e^{-E^{cc}/kT},$$

где  $E^{nc}$ ,  $\rho_0^{nc}$ ,  $E^{cc}$ ,  $\rho_0^{cc}$  — энергии активации проводимости и предэкспоненты простой и сложной соли соответственно,  $c_1$  и  $c_2$  — коэффициенты, определяющие эффективные сечения соответствующих каналов и зависящие от содержания нейтрального ТЦХМ в образце.

При низком содержании ТЦХМ ( $\sim 10$  мол. %) сквозной канал проводимости сложной соли (от электрода к электроду) отсутствует, проводимость низка, и ее температурная зависимость определяется в основном энергией активации простой соли. Образующаяся фаза сложной соли, однако, включается в канал простой соли и понижает его сопротивление. При увеличении содержания ТЦХМ до  $\sim 25$  мол. % образуется сквозной канал проводимости (сквозной кластер) сложной соли, который практически полностью определяет величину  $\sigma$  образца. Электропроводность резко возрастает, энергия активации  $E$  становится равной  $E^{cc}$ , но в силу того, что сквозной канал сложной соли имеет очень узкое эффективное сечение ( $c_2$  очень мал),  $\rho_0$  одновременно увеличивается на несколько порядков. При дальнейшем увеличении содержания ТЦХМ величина  $E$  остается постоянной, а  $\rho_0$  экспоненциально уменьшается с увеличением (ТЦХМ : ТЦХМ $^-$ )<sup>n</sup>.

Высокая электропроводность низкомолекулярных солей ТЦХМ объясняется наличием в их кристаллической структуре бесконечных квазидимерных стопок из анион-радикалов и молекул ТЦХМ, обеспечивающих возможность переноса электронов в электрическом поле [7, 8]. Хотя существование проводящих стопок в полимерных ион-радикальных солях ТЦХМ непосредственными структурными исследованиями пока не показано, по-видимому, нет оснований сомневаться в их присутствии и в данном случае [1]. В среднепроводящих солях ТЦХМ, к которым по величине  $\rho$  можно отнести и большинство полимерных солей [1], стопки обнаруживают микроструктуру и состоят из тетрад, триад и других подобных образований, расстояния между которыми в стопках несколько больше, чем между молекулами и ион-радикалами внутри них.

Микроструктура стопок непосредственно связана с соотношением ТЦХМ : ТЦХМ $^-$  в соли, хотя определяется не только им. Можно предположить, что в случае сложной соли 6,6-ионена проводящие стопки состоят из пентад, включающих два анион-радикала и три формально нейтральные молекулы ТЦХМ; стопки подобной структуры обнаружены в случае некоторых низкомолекулярных сложных солей ТЦХМ [9]. Для сложных солей других исследованных симметричных ионенов, в которых минимуму  $\rho$  соответствует отношение ТЦХМ : ТЦХМ $^-$  = 1, более вероятными могут быть стопки, состоящие из тетрад или диад. Расстояние между катионами в цепи ионена определяет расстояние между анион-радикалами в ионной решетке и должно оказывать решающее влияние на формирование стопок с определенной микроструктурой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Праведников А. Н., Котов Б. В., Тверской В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 5, с. 524.
2. Hadek V., Noguchi H., Rembaum A. Macromolecules, 1971, v. 4, № 4, p. 494.
3. Mizoguchi K., Suzuki T., Tsuchida E., Shinohara I. Nippon Kagaku Kaishi, 1973, № 9, p. 1756.
4. Дулов А. А., Шерле А. И., Кушнерев М. Я., Развадовский Е. Ф., Кузина В. В., Абрамова Л. А., Берлин А. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 2, с. 83.
5. 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. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1042.
6. Шкловский Б. И., Эфрос А. А. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, с. 100.
7. Беспалов Б. П., Титов В. В. Успехи химии, 1975, т. 44, № 12, с. 2249.
8. Шибаева Р. П., Агоянян Л. О. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, № 3, с. 546.
9. Ashwell G. J., Eley D. D., Drew N. J., Wallwork S. C., Willis M. R. Acta crystallogr., B. 1978, v. 34, p. 3608.

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

Поступила в редакцию  
13.XI.1980

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

ON ANOMALIES IN THE DEPENDENCE OF ELECTRICAL  
CONDUCTIVITY OF POLYMERIC ION-RADICAL SALTS  
OF 7,7,8,8-TETRACYANOQUINODIMETHANE  
ON THE STRUCTURE OF POLYCATION  
OF ALIPHATIC IONENE

*Mostovot R. M., Berendyaev V. I., Vashkevitch V. A.,  
Kotov B. V., Zubov Yu. A., Ovtchinnikov S. Yu.,  
Tverskoi V. A., Pravednikov A. N.*

S u m m a r y

The complex ion-radical salts of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCQM) with polycations of symmetrical aliphatic ionenes have been synthesized, their electrical conductivity as a function of content of neutral TCQM, method of synthesis and temperature has been studied. The high conductivity of the complex salt of 6,6-ionene synthesized by two-stage method was shown ( $\rho=85 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$  for  $\text{TCQM} : \text{TCQM}^+ = 1.5$ ). The anomalously high  $\rho$  values of this salt (up to  $10^7 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ ) published earlier are explained by chemical and phase heterogeneity due to the low solubility of the simple salt of 6,6-ionene having high crystallinity. X-ray study of the complex salt proves the formation of the new crystalline phase during the addition of TCQM to the simple salt up to the ratio  $\text{TCQM} : \text{TCQM}^+ = 1.5$ , above this value the separation of TCQM into the new phase is observed. The changes of the activation energy of conductivity and of the preexponent with increasing of TCQM content are qualitatively well explained in the framework of the modern theory of electrical conductivity of very heterogeneous structures.