

文章编号: 0529-6579 (2000) 03-0119-03

联二吡啶 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ 与 TCNQ 电荷转移络合盐的制备和导电性研究^{*}

宋化灿¹, 潘文龙², 英柏宁¹

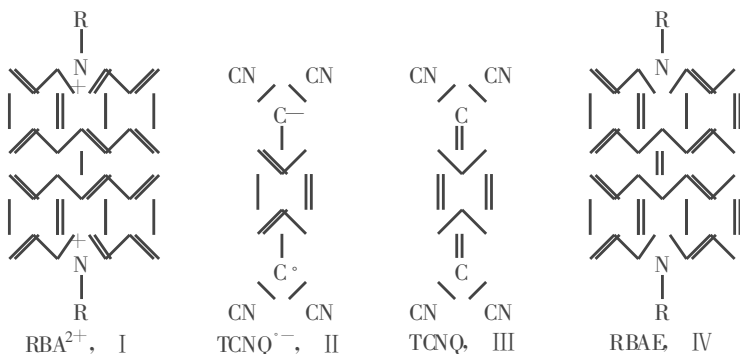
(1. 中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 2. 广州分析测试中心)

摘 要: 制备了一系列 10, 10'-二烷基-9, 9'-联二吡啶 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ 盐及其 TCNQ 电荷转移络合盐, 并测定了它们的导电性能. 结果表明, 10, 10'-二烷基-9, 9'-联二吡啶 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ 盐与 TCNQ 所形成的电荷转移络合盐有很好的导电性, 并且它们的电导率随分子内 TCNQ 和 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ 摩尔数相接近而提高.

关键词: 联二吡啶盐; 制备; 电导率

中图分类号: O626.32⁺6 **文献标识码:** A

近年来, 有机导体的研究发展很快, 其中又以有机电荷转移络合盐 (charge transfer complex, CTC) 类导体的研究报道得最多^[1~3]. 但未见有 10, 10'-二烷基-9, 9'-联二吡啶类盐正离子 (RBA^{2+} , I) 与 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ (II) 所形成的盐, 以及这种盐与 TCNQ (III) 形成的 CTC 盐导电性能的研究报道. 本工作制备了一系列 10, 10'-二烷基-9, 9'-联二吡啶 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ 盐及其它们与 TCNQ 的 CTC 盐, 研究了这些 CTC 盐的导电性能, 并研究了 CTC 盐中 TCNQ 的不同含量对它们导电性能的影响.



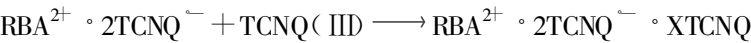
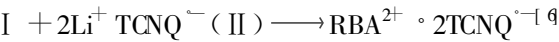
1 实验部分

1.1 II 和 III 的制备



^{*} 基金项目: 广东省科委基金资助项目 (974077); 广州市科委基金资助项目 (98-J-013-01)

收稿日期: 1999-09-09; 作者简介: 宋化灿 (1959-), 男, 副教授.



根据文献 [6] 得 $\text{RBA}^{2+} \cdot 2\text{TCNQ}^{\cdot -}$ 盐, 再分别和 1 mol 和 2 mol 的 TCNQ 反应得到 2 种含不同 TCNQ 量的 $\text{RBA}^{2+} \cdot 2\text{TCNQ}^{\cdot -}$ (分别记作 1TCNQ CTC 盐和 2TCNQ CTC).

1.2 电导率的测定 分别把 $\text{RBA}^{2+} \cdot 2\text{TCNQ}^{\cdot -}$ 、1TCNQ CTC 盐和 2TCNQ CTC 盐研细. 用 Pye Unicam 15. 010 型压片机把它们压成厚度为 0. 39 ~ 1. 86 mm, 直径为 13. 5 mm 的圆片, 然后用螺旋测微器测得该圆片的厚度、两电极间的距离. 再用 2ZD 型 1017 超高电阻 10^{-14} A 微电流测试仪测得电阻值, 求得样品的电导率.

2 结果与讨论

所测得 $\text{RBA}^{2+} \cdot 2\text{TCNQ}^{\cdot -}$ 盐及其 1TCNQ 和 2TCNQ CTC 盐的数据分别列于表 1.

表 1 $\text{RBA}^{2+} \cdot 2\text{TCNQ}^{\cdot -}$ 盐及其它们的 TCNQ CTC 盐的电导数据

Tab 1 The conductivity data of $\text{RBA}^{2+} \cdot 2\text{TCNQ}^{\cdot -}$ and their CTC salts with TCNQ

化合物	R	厚度/ mm	电阻/ Ω	电导率/ $(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$
$\text{RBA}^{2+} \cdot 2\text{TCNQ}^{\cdot -}$	CH ₃	0. 63	$1. 80 \times 10^{10}$	$3. 37 \times 10^{-11}$
	C ₂ H ₅	0. 67	$1. 46 \times 10^9$	$3. 90 \times 10^{-10}$
	<i>n</i> -C ₃ H ₇	1. 05	$4. 50 \times 10^8$	$8. 08 \times 10^{-10}$
	<i>n</i> -C ₄ H ₉	0. 86	$3. 45 \times 10^4$	$1. 29 \times 10^{-5}$
	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	1. 13	$1. 65 \times 10^4$	$2. 05 \times 10^{-5}$
	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	0. 89	$5. 30 \times 10^4$	$8. 09 \times 10^{-6}$
	CH ₂ =CHCH ₂	0. 97	$1. 20 \times 10^9$	$3. 28 \times 10^{-10}$
	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂	1. 07	$3. 86 \times 10^8$	$9. 24 \times 10^{-8}$
	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	0. 62	$1. 40 \times 10^{10}$	$4. 04 \times 10^{-11}$
1TCNQ CTC	CH ₃	1. 10	$3. 35 \times 10^4$	$9. 83 \times 10^{-6}$
	C ₂ H ₅	1. 12	$2. 00 \times 10^4$	$1. 56 \times 10^{-5}$
	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0. 80	$8. 60 \times 10^5$	$5. 55 \times 10^{-7}$
	<i>n</i> -C ₄ H ₉	0. 74	$1. 40 \times 10^5$	$3. 68 \times 10^{-6}$
	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	1. 14	$2. 40 \times 10^4$	$1. 40 \times 10^{-6}$
	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	0. 78	$1. 40 \times 10^5$	$3. 5 \times 10^{-6}$
	CH ₂ =CHCH ₂	0. 82	$5. 20 \times 10^7$	$8. 93 \times 10^{-8}$
	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	0. 88	$6. 40 \times 10^4$	$6. 80 \times 10^{-5}$
2TCNQ CTC	CH ₃	1. 62	$7. 50 \times 10^4$	$3. 14 \times 10^{-5}$
	C ₂ H ₅	1. 86	$4. 51 \times 10^3$	$4. 56 \times 10^{-5}$
	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0. 53	$2. 09 \times 10^3$	$3. 45 \times 10^{-4}$
	<i>n</i> -C ₄ H ₉	0. 72	$7. 01 \times 10^3$	$7. 69 \times 10^{-4}$
	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	0. 39	$7. 29 \times 10^4$	$1. 34 \times 10^{-5}$
	CH ₂ =CHCH ₂	0. 57	$2. 30 \times 10^4$	$2. 91 \times 10^{-5}$
	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	0. 59	$7. 01 \times 10^4$	$9. 26 \times 10^{-5}$

将表 1 所测得的样品的电导率值对比可看出, 联二吡啶 $\text{TCNQ}^{\cdot -}$ 盐的电导率明显不如它们的 CTC 盐, 而且它们的 1TCNQ CTC 盐的导电率又不如它们的 2TCNQ CTC 盐. 即在 TCNQ CT 盐分子中, 随 TCNQ 摩尔数的增加接近于 $\text{TCNQ}^{\cdot -}$ 的摩尔数时, CTC 盐的导电率将明显提

高. 从微观结构来讲, CTC 盐中联二吡啶 TCNQ^{•-} 盐和 TCNQ 单独排列成分子柱, 相邻分子柱间的不同分子发生 π 电子云交叠而发生电荷部分转移, 形成了更大的离域体系. 适当量的 TCNQ 的存在以桥梁作用的形式把带有自由电子的联二吡啶 TCNQ^{•-} 盐联系起来, 扩大了自由电子的范围, 这样才有利于自由电子的自由运动. 单独的联二吡啶 TCNQ^{•-} 盐尽管存在自由电子, 但这种自由电子的运动被限制在单个的联二吡啶 TCNQ^{•-} 盐分子内, 故其导电性很差. 1TCNQ CTC 盐由于发生络合的 2 种化合物摩尔比不合适, 它们的导电性不好. 在培养 CTC 盐单晶方面将作进一步的尝试, 预期样品的电导率将会有很大程度的提高.

参考文献:

- [1] PAPAUAASSILIOU G G, LAGOUVARDS D J, TERZIS A, et al. Conducting and super-conducting salts based on BEDTTF and on some unsymmetrical tetrachalcogen fulvalenes[J]. Synthetic Metals, 1995, 70: 787 ~ 788.
- [2] GARELIKE S, VIDAL G J, FIGUERAS A, et al. Conducting thin film of molecular organic tetrathiafulvalene-TCNQ(TTF-TCNQ)[J]. Synthetic Metals, 1996, 76: 309 ~ 312.
- [3] FABER J M, CHAKROUNE S, JAVIDAN A, et al. Synthesis and characterization of selenated unsymmetrically substituted donors of bis(ethylenedithio) tetra-thiafulvalene(BEDT-TTF) type[J]. Synthetic Metals, 1996, 78: 89 ~ 92.
- [4] AMIET A G. The preparation of lucigenin[J]. J Chem Educ, 1982, 59: 163 ~ 164.
- [5] 宋化灿. 吡啶类化合物电荷转移性质的研究[D]. 广州: 中山大学, 1996.
- [6] MELBY L R, HATDER R L, HERRTLER W R, et al. Substituted quinodimethans. II Anion-radical derivatives and complexes of 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethan[J]. J Am Chem Soc, 1962, 84: 3678.

Preparation and Conductivity of Charge Transfer Complex Salts Between 10, 10'-dialkyl-9, 9'-biacridinium TCNQ^{•-} and TCNQ

SONG Hua-can^{*}, Pan Wen-long, YING Bai-ning

Abstract: A series of 10, 10'-dialkyl-9, 9'-biacridinium TCNQ^{•-} salts and a family of CTC salts between 10, 10'-dialkyl-9, 9'-biacridinium TCNQ^{•-} and 1TCNQ and 2TCNQ were prepared. Their conductivity values are measured. The results show that the CTC salts have a better conductivity. As the mole ratio of TCNQ^{•-} and TCNQ in CTC salts approaches 1, the conductivity of the CTC salts increases.

Keywords: CTC salts; preparation; conductivity

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China