

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

**ЗІОЛКОВСЬКИЙ ДМИТРО ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 544.163-128.2

**Аніон-радикальні солі тетраціанохінодиметану з катіонами на основі  
похідних піразину**

02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Харків – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна  
Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, професор  
**Стародуб Володимир Олександрович,**  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,  
професор кафедри теоретичної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Дорошенко Андрій Олегович,**  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
професор кафедри органічної хімії

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

**Ищенко Олександр Олександрович,**  
Інститут органічної хімії Національної академії наук України,  
завідувач відділом кольору і будови органічних сполук

Захист відбудеться "30" жовтня 2008 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61077, м. Харків, пл Свободи, 4, аудиторія 7-80.

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4).

Автореферат розісланий "          " вересня 2008 року.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
кандидат хімічних наук, доцент

В.Г. Панченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Сполуки 7,7',8,8'-тетраціанохінодиметану (TCNQ), одного з найсильніших органічних акцепторів, привернули своїми електричними й магнітними властивостями значний інтерес дослідників ще на початку 60-х років минулого століття. Перші успіхи в цій області були описані у відомому огляді Мелбі.

**Актуальність теми.** Останні чотири десятиліття характеризуються особливим інтересом до органічних провідників і магнетиків, зокрема, до аніон-радикальних солей (АРС) TCNQ. Саме ці солі були першими органічними металами (АРС NMP-TCNQ, де NMP — *N*-метилфеназін) та феромагнетиками при кімнатній температурі. Але, незважаючи на це, дані про АРС TCNQ з катіонами на основі піразину, найпростішого аналогу феназину, і його похідних (які можуть сприяти прояву незвичайних для солей TCNQ структур та цінних фізичних властивостей) у літературі відсутні. Той факт, що солі TCNQ з катіонами на основі піразину та його похідних ще не вивчені і можуть мати цінні фізичні властивості, робить їх дослідження актуальним.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана як складова частина науково-дослідницької роботи "Високоанізотропні провідники, надпровідники і магнетики на основі сірко- та азотовмісних сполук" (№ держреєстрації 0106U003101) на кафедрі теоретичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

Роль дисертанта у зазначеній науково-дослідницькій роботі полягала в синтезі нових провідних органічних матеріалів, одержанні їх у вигляді монокристалів, вимірюванні їхніх оптичних властивостей, а також в інтерпретації отриманих результатів разом з науковим керівником.

**Мета і завдання дослідження.** *Метою* роботи було виявлення особливостей впливу кількості, розташування і типу замісників у катіонах на основі піразину та його похідних на структуру, оптичні, електрофізичні й магнітні властивості АРС TCNQ з цими катіонами. З'ясування можливості підвищення вимірності електронної підсистеми АРС шляхом зміни структури катіона.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні *завдання*:

- синтез АРС TCNQ з катіонами на основі піразину, його диметил-, тетраметил- і амінопохідних;
- дослідження впливу будови катіону на кристалічну структуру АРС TCNQ;
- вивчення особливостей електронної будови одержаних речовин на основі даних рентгено-структурного аналізу (РСА), електрофізичних і оптичних вимірювань;
- вивчення можливостей реалізації магнітно-упорядкованих станів, у тому числі, типу спінових драбин у сполуках TCNQ.

*Об'єктом дослідження* були АРС TCNQ з катіонами на основі піразину, його диметил-, тетраметил- та амінопохідних.

*Предмет дослідження* — кристалічна структура, електрофізичні, оптичні та магнітні властивості нових АРС TCNQ з катіонами на основі азотовмісних гетероциклів.

*Методи дослідження* — спектрофотометрія у видимій області, РСА, спектроскопія ІЧ та КР, вимірювання електричного опору й ІЧ-спектрів відбиття, дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості й теплоємності.

**Наукова новизна отриманих результатів.** В ході роботи вперше було отримано АРС ТСNQ з катіонами на основі піразину, його диметил-, тетраметил- та амінопохідних; вивчена їхня кристалічна структура, оптичні, електрофізичні й магнітні властивості.

Показано, що деякі з отриманих АРС характеризуються незвичайною для сполук даного ряду кристалічною структурою — шаруватою.

Вперше спостерігається характер пакування частинок ТСNQ, при якому, крім стопок, існують аніони-радикали ТСNQ, що перпендикулярні стопкам; це відбивається на розмірності електричної провідності й оптичних властивостей.

Вперше для сполук ТСNQ показано можливість існування станів типу спінової драбини.

**Практична цінність отриманих результатів.** Отримано 11 нових солей ТСNQ з катіонами на основі піразину, його диметил-, тетраметил- та амінопохідних й визначено структуру шести з них.

Показано, що більшість з отриманих АРС є вузькозонними напівпровідниками у широкому інтервалі температур, а одна має металевий тип провідності до  $\approx 120$  К.

Показано, що деякі з отриманих АРС проявляють істотну двовимірність фізичних властивостей, незвичайну для сполук ТСNQ, а магнітні властивості проявляють особливості, що характерні для систем типу спінових драбин. Два цих факти викликають як теоретичний інтерес, так і відкривають можливості практичного використання даних АРС у мікроелектроніці та спінтроніці, а також у якості матеріалів для сенсорної техніки.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок здобувача полягає в зборі й аналізі літературних даних за темою дисертації, виборі способів вирішення поставлених наукових завдань, синтезі АРС ТСNQ та визначенні їхнього складу, вимірюванні спектрів відбиття та їхній обробці. Автор також виконав інтерпретацію результатів спектральних досліджень та аналіз розподілу зарядів по частинках ТСNQ на основі даних РСА.

Постановку завдань дослідження, аналіз даних електрофізичних і магнітних вимірів, а також узагальнення результатів, формулювання наукових положень і висновків, написання статей і тез проводили разом з науковим керівником д.х.н., проф. В. О. Стародубом.

Автор висловлює подяку проф. О. А. Дьяченку й О. Н. Кажевій за проведення структурних досліджень, проф. А. В. Хоткевичу за проведення електрофізичних вимірів, групі проф. А. Фехера за вимірювання магнітної сприйнятливості. Дисертант вдячний проф. А. Граї та його співробітникам А. Лапінському і Б. Барщчу за надану можливість вимірювання спектрів відбиття та КР, а також участь у їхній інтерпретації; доц. А. В. Кравченко за допомогу при проведенні синтезів і за використання одержаних АРС для досліджень можливостей їхнього застосування в сенсорній техніці; проф. В. О. Черановському за надану програму розрахунків магнітних властивостей; О. С. Пишкіну за очищення ТСNQ методом зонної сублимації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи було представлено на українських та міжнародних конференціях: П'ята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2004); Conference on New Concepts and Materials for molecular Electronics and Nanotechnology (СММЕ' 04) (Познань, 2004); Electronic processes in organic materials 5-th International conference (Київ, 2004); II Міжнародна науково-технічна конференція студентів і аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»

(Дніпропетровськ, 2005); Третя Всеукраїнська Конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2005); Міжнародна конференція „Functional Materials” (Партеніт, 2005); XV Міжнародна конференція „Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry” (Кишинів, 2006); 13th Czech and Slovak Conference on Magnetism (CSMAG'07) (Кошице, 2007).

**Публікації.** Основний зміст роботи викладений в 14 друкованих працях.

Матеріали дисертації опубліковано в 7 статтях, з них 6 — у наступних спеціалізованих виданнях: Functional Materials (3 статті), Synthetic Metals (2 статті) та Acta Physica Polonica A (1 стаття).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 138 сторінках, включає вступ, 4 розділи, висновки, список використаної літератури (132 джерела) та 2 додатків. Робота містить 41 рисунок та 9 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, її наукове та практичне значення, необхідність одержання APC TCNQ з катіонами на основі піразину та його похідних, а також всебічне дослідження їх властивостей. Сформульовано мету та основні завдання роботи.

**У першому розділі** подано літературний огляд, присвячений загальним характеристикам APC TCNQ, особливостям кристалічної будови та фізичних властивостей органічних провідних матеріалів. Розглянуто основні результати новітніх досліджень властивостей солей TCNQ і перспективи їх практичного застосування. Проведено аналіз шляхів цілеспрямованого пошуку матеріалів з заданими властивостями.

**Другий розділ** присвячено техніці експерименту. Він містить описання використаних для отримання APC TCNQ реагентів, методики їх очищення та одержання проміжних речовин. Розглянуто основні аспекти застосованих методів дослідження властивостей одержаних речовин.

**У третьому розділі** подано методики та умови синтезу APC TCNQ, аналіз їх складу. Розглянуто різні підходи до інтерпретації даних оптичних, електрофізичних, магнітних властивостей та визначення розподілу зарядів на частинках TCNQ у структурах солей. Проведено їх порівняння та з них обрано оптимальні підходи для використання у даній роботі.

**У четвертому розділі** викладено результати досліджень структурних, оптичних, електрофізичних та магнітних властивостей одержаних APC TCNQ з катіонами на основі піразину, його диметил-, тетраметил- та амінопохідних. Проведено їх узагальнення та порівняння.

Для шести одержаних APC TCNQ було проведено РСА. Його результати підтвердили та уточнили (для  $[N\text{-Et-Pz}]TCNQ_{2.5}$ ) склад отриманих солей.

Якщо найпростіша з отриманих і досліджених у ході даної роботи сіль  $[N\text{-Me-Pz}]TCNQ_2$  не утворює чітко оформлених кристалів, то заміна в катіоні метильної групи на етильну дозволила одержати невеликі (до  $3 \times 0.5 \times 0.2$  мм) добре оформлені кристали APC  $[N\text{-Et-Pz}]TCNQ_{2.5}$ , що дали змогу провести дослідження на монокристалах, у тому числі й РСА.

Структура даної солі є незвичайною для APC TCNQ (рис. 1). Вона побудована з альтернуючих стопок (частинки А і С), площини яких практично паралельні. Під кутом  $117.7^\circ$  і

117.4°, відповідно, до них розташовані молекули В. Катіони *N*-етилпіразинію орієнтовані відносно молекул С так, що вільний атом азоту піразину розташований між двома нітрильними групами молекули С.

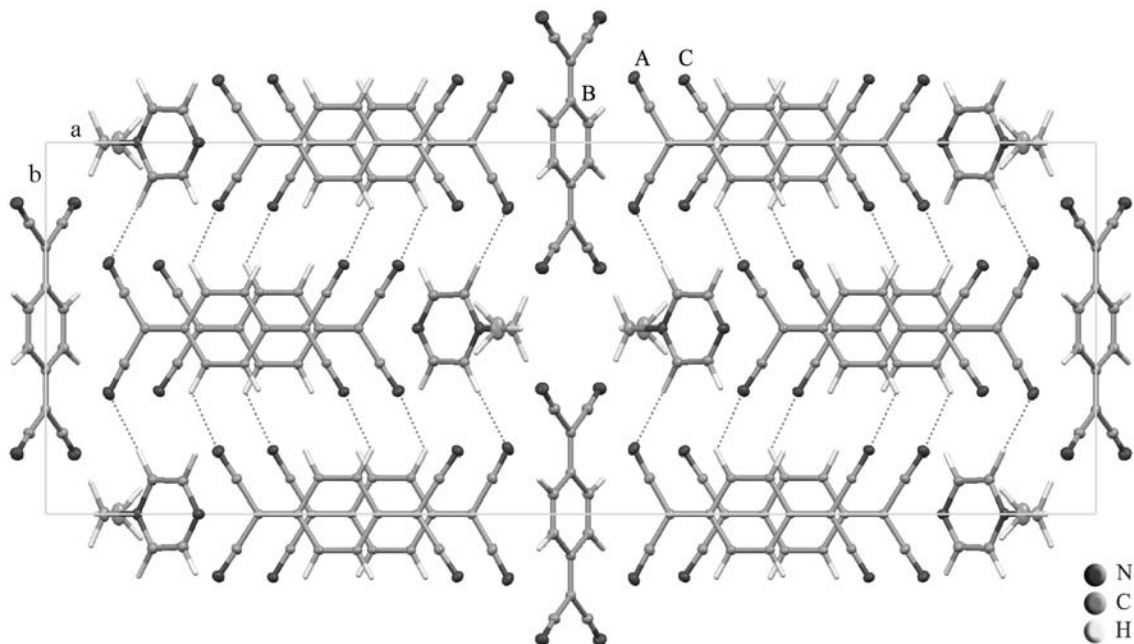


Рис. 1. Проекція кристалічної структури APC  $[N\text{-Et-Pz}]TCNQ_{2.5}$  уздовж стопок TCNQ

Наявність третього типу аніонів TCNQ у структурі, що перпендикулярні звичайним для таких APC стопкам TCNQ, пояснює нетиповість стехіометрії солі й може сприяти прояву незвичайних фізичних властивостей.

Між протонами катіонів у структурі  $[N\text{-Et-Pz}]TCNQ_{2.5}$  і ціаногрупами оточуючих аніонів є істотна взаємодія, що виражається в утворенні скорочених контактів (на 0.73 і 0.21 Å, відповідно, менше від суми Ван-дер-Ваальсових радіусів). Крім того, укорочені контакти спостерігаються і між стопками TCNQ (пунктирні лінії на рис. 1).

Дані РСА дозволили також визначити розподіл зарядів по частинках TCNQ. Ґрунтуючись на довжинах зв'язків C=C (як ендо-, так і екзоциклічних), а також зв'язків C–C, за моделлю HOSE для сполуки  $[N\text{-Et-Pz}]TCNQ_{2.5}$  було отримано значення зарядів А – 0.10, В – 0.31 і С – 0.56 e, які свідчать про істотну делокалізацію носіїв, у тому числі й по частинках, що перпендикулярні стопкам.

Виходячи з наявності третього типу аніонів TCNQ і вкорочених контактів між частинками в структурі, можна припускати підвищену вимірність електронної підсистеми цієї APC у порівнянні з типовими квазі-одновимірними солями TCNQ. Це може бути як квазі-двомірна структура, так і структура типу спінової драбини. Проведений нами комплекс досліджень свідчить про реалізацію стану спінової драбини у  $[N\text{-Et-Pz}]TCNQ_{2.5}$ .

Солі з катіонами на основі похідних піразину характеризуються шаруватою структурою.

Аніони в  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]TCNQ_2$  утворюють стопки уздовж осі *a*, в яких вони розташовані попарно зі зміщенням кожної пари щодо попередньої й характеризуються двома типами перекривання (рис. 2). У парах частинки перекриваються у більш значному ступені, ніж

між парами. Тому можна говорити про димеризацію TCNQ у стопках, незважаючи на те, що міжплощинні відстані в парах і між парами мало відрізняються – 3.24 і 3.27 Å, відповідно.

Як відзначено вище, різний характер перекривання частинок повинен сприяти локалізації зарядів у стопках. Але, як видно з рис. 2, сусідні стопки можуть також істотно взаємодіяти між собою (є вкорочені контакти довжиною 2.75 Å між атомами азоту й водню сусідніх молекул). Ці взаємодії можуть сприяти переносу заряду як уздовж стопок, так і між ними, що може виражатися в істотній двовимірності оптичних, електрофізичних і магнітних властивостей даної АРС.

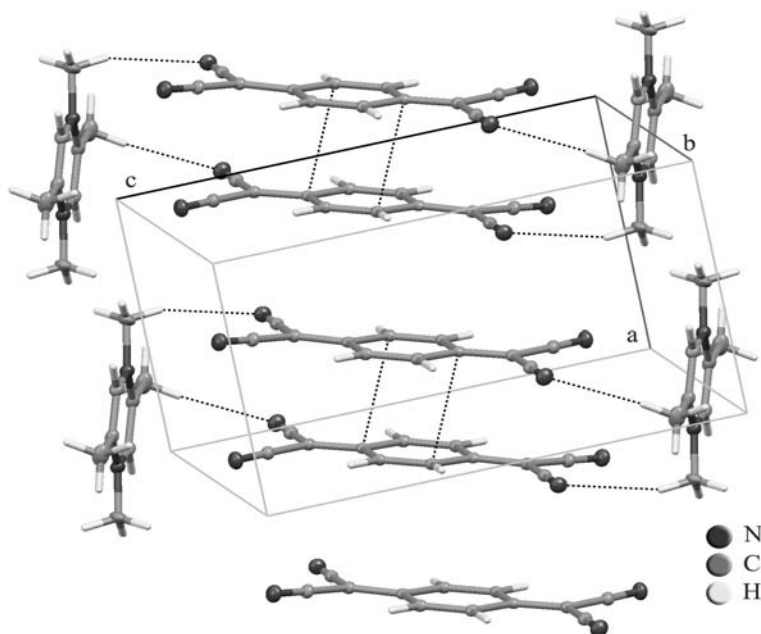


Рис. 2. Будова шарів TCNQ в АРС  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$

При заміні метильної групи на етильну, при атомі азоту в катіоні, структура змінюється несуттєво.

У кристалічній комірці  $[N\text{-Et-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  виявлено три види аніон-радикалів TCNQ – А, В і С, що відрізняються локальними симетріями (рис. 3).

Між катіонним і аніонним шарами також виявлено незначно вкорочені міжмолекулярні контакти, які можуть бути відповідальними за перенос заряду не тільки уздовж стопок TCNQ, але й у перпендикулярному напрямку.

Як видно з рис. 3, стопки в АРС  $[N\text{-Et-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  істотно більш виражені, ніж в  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$ : у цьому випадку спостерігаються "класичні" стопки TCNQ, що об'єднані в шари. Однак і в цьому випадку ми спостерігаємо вкорочені контакти (2.71 Å) між сусідніми стопками. Їхня наявність, разом з неоднорідністю відстаней всередині стопок також може привести до підвищення розмірності системи, але перенос заряду як всередині стопок, так і між ними в даній солі повинен бути менш ефективний, ніж в  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$ . Це витікає, зокрема, з даних про розподіл заряду по частинках TCNQ. У структурі  $[N\text{-Et-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  заряд розподілений неоднорідно: А – 0.83, В – 0.28, С – 0.77 e, тобто спостерігається істотна локалізація електронів на частинках А і С.

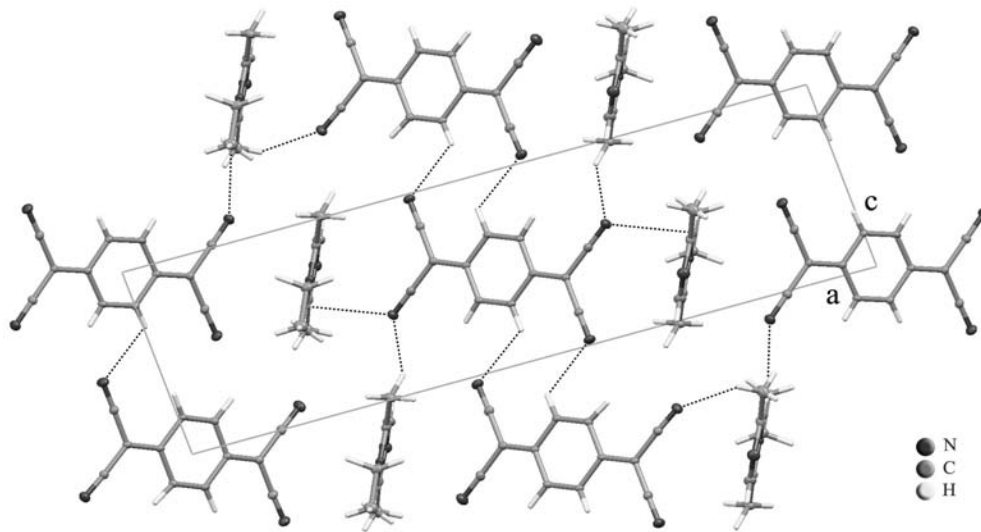


Рис. 3. Проекція кристалічної структури APC  $[N\text{-Et-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]TCNQ_2$  уздовж стопок

Кристалічна структура сполуки  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]TCNQ_2$  утворена катіоном  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]^+$ , що розташований у загальній позиції, і трьома аніонами TCNQ (A, B, C) (рис. 4). Аніонні шари цієї APC відрізняються симетрією молекул, що їх утворюють. У шарах A і BC аніони перекриваються по-різному: у шарах A сусідні аніони зміщені один відносно одного уздовж поздовжньої осі на довжину зв'язку C=C, у шарі BC аніони B і C фактично не перекриваються.

Характер перекривання аніонів A і аніонів B і C видно на рис. 4. Як і у випадку  $[N\text{-Et-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]TCNQ_2$  структура даної солі утворена типовими для APC TCNQ стопками, але з іншим характером перекривання часток: кільце хіноїдного фрагменту перебуває над подвійним зв'язком сусідньої молекули, що істотно змінює характер перекривання молекулярних орбіталей

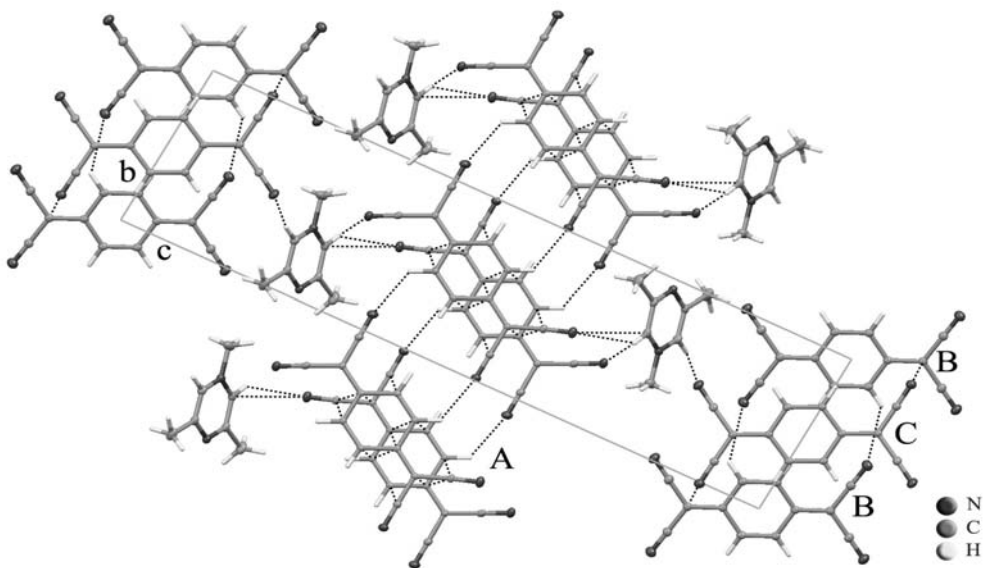


Рис. 4. Будова шарів в APC  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]TCNQ_2$



і перенос заряду в стопках. Однак тут також спостерігається локалізація заряду на двох типах часток: А – 0.61, В – 0.28, С – 0.89  $\bar{e}$ .

Між стопками в цій АРС спостерігається значна кількість укорочених контактів (по два на кожну пару часток) довжиною 2.69 — 2.71 Å, що свідчить про істотну взаємодію в шарах TCNQ (пунктирні лінії на рис. 4).

Кристалічна структура  $[N\text{-Me-(Me)}_4\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  утворена катіонами *N*-метил-тетраметилпіразинію  $[N\text{-Me-(Me)}_4\text{-Pz}]^+$  і аніонами TCNQ двох типів — А і В, що розташовані в загальних позиціях. В цій АРС шари, утворені катіонами  $[N\text{-Me-(Me)}_4\text{-Pz}]^+$ , чергуються уздовж осі *c* із шарами, що складаються з аніонів-радикалів TCNQ.

Аніони в  $[N\text{-Me-(Me)}_4\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  утворюють регулярні стопки уздовж осі *b* (рис. 5), у яких частково перекриваються.

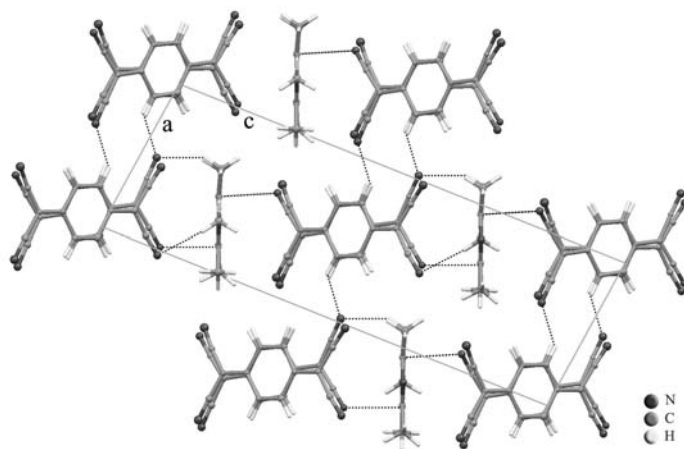


Рис. 5. Будова шарів в АРС  $[N\text{-Me-(Me)}_4\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$

Сіль  $[N\text{-Me-(Me)}_4\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  має такі ж особливості кристалічної структури, що й  $[N\text{-Et-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$ : частинки TCNQ упаковані в нерегулярні стопки, які об'єднані в шари. Однак у цьому випадку спостерігається дуже істотна взаємодія між стопками TCNQ (вкорочені контакти C $\cdots$ H аж до 2.45 Å і C $\cdots$ N 3.23 Å), крім того, спостерігаються вкорочені відстані аніон-катіон, що повинно відбиватися на оптичних й електрофізичних властивостях. Заряд на двох типах часток також відрізняється несуттєво (А – 1.15, В – 0.87  $\bar{e}$ ), що свідчить про ефективну делокалізацію носіїв у стопках.

АРС із катіоном на основі амінопіразину  $[N\text{-Me-NH}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  особливо цікава серед досліджених у даній роботі солей: додатковий донорний атом азоту поза піразинієвим кільцем катіону може істотно змінити структурні й електронні характеристики речовини, що утворюється.

Як видно, структура всіх досліджених АРС з катіонами на основі метил-похідних піразину відрізняється лише характером пакування стопок TCNQ та інтенсивністю взаємодії в шарах. Однак сіль із катіоном на основі аміно-піразину має додаткові особливості.

Кристалічна структура  $[N\text{-Me-NH}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  утворена катіоном *N*-метил-аміно-піразинію  $[N\text{-Me-NH}_2\text{-Pz}]^+$  у загальній позиції і трьома аніонами TCNQ (А, В, С). Шари, що утворені катіонами  $[N\text{-Me-NH}_2\text{-Pz}]^+$ , чергуються уздовж осі *b* із шарами, що складаються з аніон-радикалів TCNQ.

Аніони TCNQ утворюють нерегулярні стопки уздовж осі  $b$  (рис. 6), розташовуючись у них в послідовності ...A...B...A...C..... При цьому перекриваються лише аніони A і B.

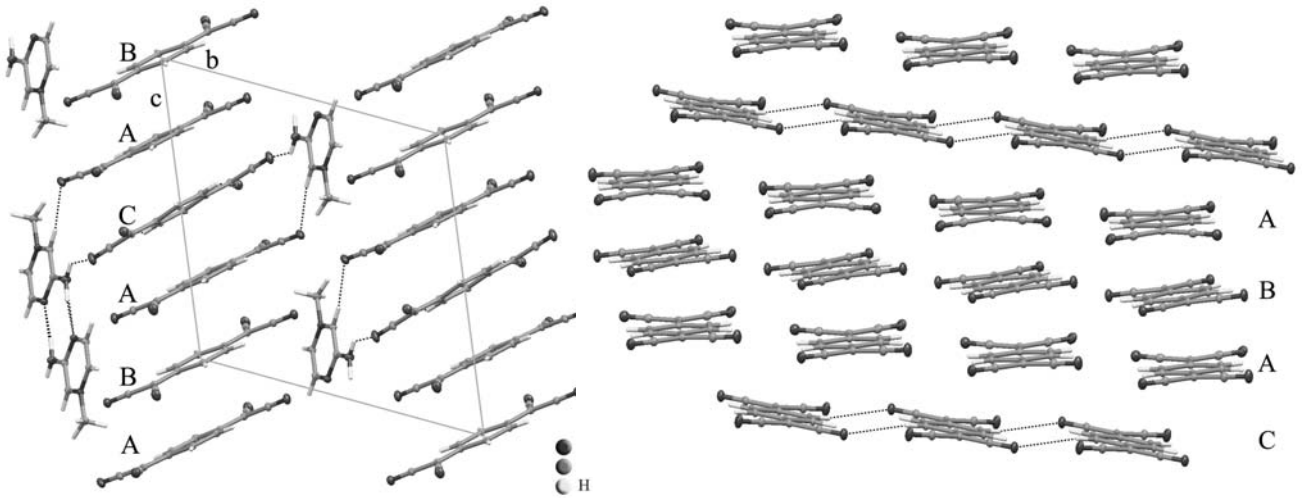


Рис. 6. Будова шарів в APC  $[N\text{-Me-NH}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$

Незважаючи на те, що можна було б очікувати в цій APC істотну взаємодію аміногруп катіонів з аніонами, ми спостерігаємо димерізацію катіонів за рахунок водневих зв'язків, що само по собі незвичайно. Таке пакування катіонів, однак можна пояснити тим, що позитивний заряд у них зосереджений на кватернізованих атомах азоту. Димерізація ж утворюється за рахунок водневих зв'язків аміногрупи й вільного атому азоту піразинієвого фрагменту, виграш в енергії при цьому виходить більше, ніж кулонівське відштовхування однаково заряджених часток.

Додатковою особливістю цієї APC є надзвичайна неоднорідність стопок TCNQ, можна говорити про пакування часток не в стопки, а у стрічки трьох типів (рис. 6), в одному з яких (частинки типу C) є вкорочені контакти  $2.64 \text{ \AA}$  між сусідніми молекулами. Як видно на рис. 6, частинки типу C (заряд за даними PCA  $0.80 e^-$ ) розташовані паралельно одна до одної в сусідніх стопках і утворюють однорідні стрічки, однак вони зміщені відносно "стрічок", що складаються із часток A (заряд  $0.81 e^-$ ). Між "стрічками" часток типу A без зсуву розташовані частинки типу B (заряд  $0.24 e^-$ ), розгорнуті одна до одної, які не утворюють, внаслідок цього, укорочених контактів між собою.

Така незвичайна впорядкованість структури з локалізацією зарядів на шарах A і C часток повинна привести як до підвищеної розмірності електричної провідності, так і до незвичайних ефектів спінового впорядкування. Саме у структурах подібного типу найбільш імовірним є спостереження стану спінової драбини.

Інфрачервоні спектри отриманих речовин в значній мірі є типовими для провідних органічних матеріалів: помітна

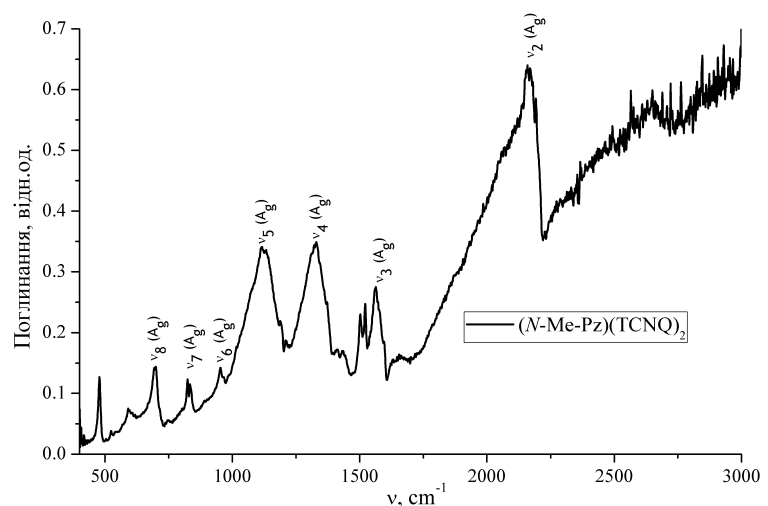


Рис. 7. Інфрачервоний спектр поглинання APC  $[N\text{-Me-Pz}]\text{TCNQ}_2$

перевага інтенсивних широких смуг поглинання повносиметричних коливань Ag, які посилені за рахунок електрон-фононої взаємодії (ЕФВ), на фоні безперервного поглинання над іншими, непосиленими смугами (рис. 7).

Безперервне поглинання у цьому випадку обумовлено збудженнями електронів, тому є можливим приблизне визначення ширини забороненої зони для APC-напівпровідників. Енергія електромагнітного випромінювання, при якій починається безперервне поглинання достатньо точно ( $\pm 0.006$  eV) відповідає ширині забороненої зони. Величини, наведені в таблиці 1, свідчать про те, що всі досліджені APC є вузькозонними напівпровідниками.

Таблиця 1

### Ширина забороненої зони в кристалах APC за даними ІЧ-спектроскопії

Сполука	Початок безперервного поглинання, (см <sup>-1</sup> )	Ширина зони, (eV)
[N-Me-Pz]TCNQ <sub>2</sub>	<500	<0.062
[N-Et-Pz]TCNQ <sub>2,5</sub>	1750	0.220
[N-H-(Me) <sub>4</sub> -Pz]TCNQ <sub>2</sub>	<500	<0.062
[N-Me-(Me) <sub>4</sub> -Pz]TCNQ <sub>2</sub>	855	0.106
[N-Me-2,5-(Me) <sub>2</sub> -Pz]TCNQ <sub>2</sub>	725	0.090
[N-Et-2,5-(Me) <sub>2</sub> -Pz]TCNQ <sub>2</sub>	895	0.111
[N-Me-2,6-(Me) <sub>2</sub> -Pz]TCNQ <sub>2</sub>	712	0.088
[N-Et-2,6-(Me) <sub>2</sub> -Pz]TCNQ <sub>2</sub>	1396	0.173
[N-Et-2,3-(Me) <sub>2</sub> -Pz]TCNQ <sub>2</sub>	712	0.088
[N-Me-NH <sub>2</sub> -Pz]TCNQ <sub>2</sub>	723	0.090

У спектрах двох з них ([N-Me-Pz]TCNQ<sub>2</sub>, [N-H-(Me)<sub>4</sub>-Pz]TCNQ<sub>2</sub>) безперервне поглинання починається на самому початку вимірюваного діапазону, тому для них можливий також металевий тип провідності.

В цілому ж помітно закономірне збільшення ширини забороненої зони при подовженні замісника при атомі азоту в катіоні.

Для APC [N-Me-2,5-(Me)<sub>2</sub>-Pz]TCNQ<sub>2</sub> було виміряно ІЧ-спектри відбиття, з яких були отримані спектри оптичної провідності (рис. 8). В цих спектрах спостерігаються такі ж особливості, що й у спектрах поглинання: перевага активованих за рахунок ЕФВ смуг на тлі смуги електронних збуджень над дозволенними за правилами відбору непарними коливаннями.

Завдяки тому, що вимірювання спектрів відбиття проводили в поляризованому випромінюванні при двох напрямках поляризації випромінювання (напрямку максимального і, перпендикулярного йому, мінімального відбиття), можна підтвердити справедливості припущення про підвищену розмірність електронної підсистеми APC, яке було зроблено за даними РСА. Спостерігається певна двовимірність спектрів відбиття солі [N-Me-2,5-(Me)<sub>2</sub>-Pz]TCNQ<sub>2</sub>: якщо у випадку квазі-одновимірних APC спектр у напрямку мінімального відбиття зняти не виявляється можливим (занадто малий коефіцієнт відбиття), то для даної APC мінімальне відбиття в ІЧ-області більше ніж 10%.

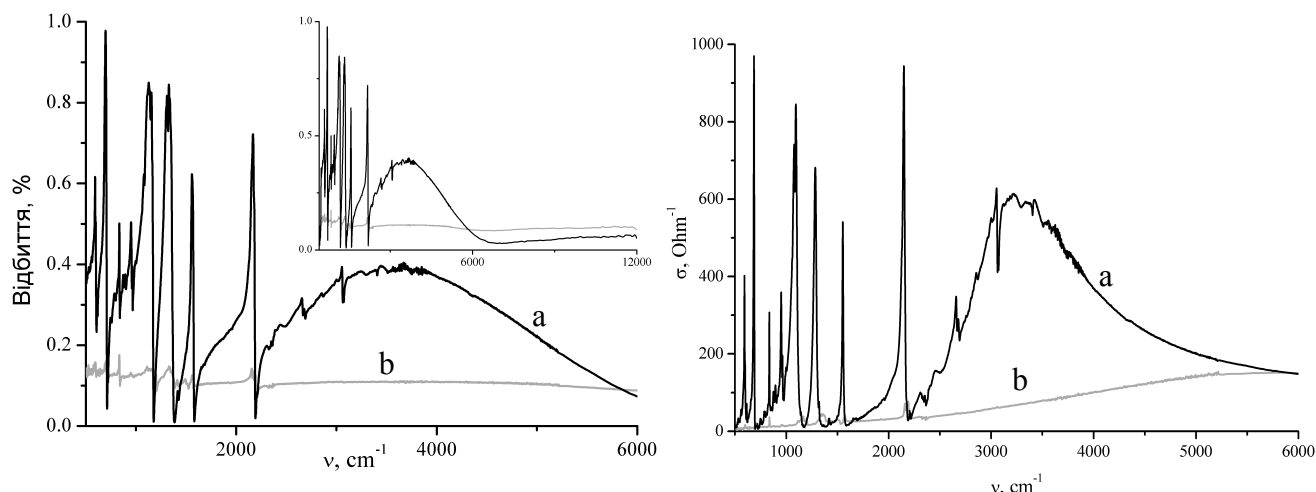


Рис. 8. ІЧ-спектр відбиття (ліворуч) та спектр оптичної провідності (праворуч) для APC  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$ : а) спектр у напрямку максимального відбиття, б) спектр у напрямку мінімального відбиття.

Для APC  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  також був вимірний спектр КР. Особливості розщеплення його ліній і їхній зсув щодо положення в спектрах нейтрального TCNQ відповідає відзначеній вище димеризованій структурі з рівномірним розподілом зарядів по частинках TCNQ.

Для практичного застосування APC TCNQ одними з найбільш важливих характеристик є електрофізичні властивості: електричний опір, його залежність від температури й рухливість носіїв заряду.

Для дев'яти одержаних APC було проведено вимірювання температурної залежності електроопору.

Як видно з рис. 9, більшість вивчених у даній роботі APC TCNQ є напівпровідниками, що погоджується з висновками ІЧ-спектроскопічного дослідження. Однак сіль  $[N\text{-Me-Pz}]\text{TCNQ}_2$  поводить себе як метал до  $\approx 120$  К, після чого в ній відбувається перехід метал-діелектрик і при подальшому охолодженні спостерігається напівпровідниковий хід залежності опору за простою активаційною моделлю.

Для солей  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  і  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  залежність електроопору добре описується простою активаційною моделлю. Для  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  залежність виражається як  $\ln(R/R_{\text{RT}}) = -8.81 + 2522.1/T$  (що відповідає ширині забороненої зони 0.217 eV) з коефіцієнтом кореляції 99.91 %. Для  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  вираз приймає вид  $\ln(R/R_{\text{RT}}) = -5.045 + 1476.4/T$  (і, таким чином, ширина забороненої зони є меншою – 0.127 eV), коефіцієнт кореляції становить 99.82 %. Питомий опір даних APC відрізняється на три порядки:  $\sigma_{\text{RT}} = 3.9 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  і  $\sigma_{\text{RT}} = 2.4 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  для  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  і  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$ , відповідно.

При тому, що структури цих APC відрізняються несуттєво, така істотна відмінність у їхній електропровідності може бути пов'язана з димеризацією частинок TCNQ в стопках  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$ , тоді як однорідні стопки в  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  сприяють більшій провідності.

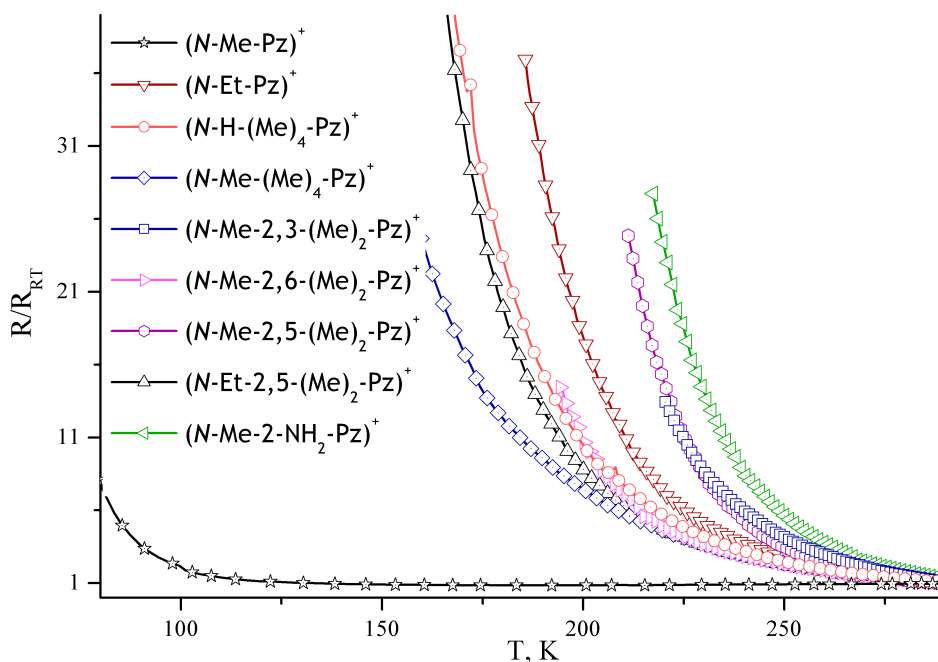


Рис. 9. Температурна залежність електроопору одержаних APC

Проста активаційна модель є адекватною також і для залежності провідності APC  $[N\text{-Me-NH}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  і  $[N\text{-Me-(Me)}_4\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$ . Для опису температурної залежності опору APC  $[N\text{-Et-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  при обробці за допомогою нелінійного МНК найбільш придатною виявилася модель, що враховує розсіювання носіїв.

За ІЧ-спектроскопічними даними сіль  $[N\text{-H-(Me)}_4\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  характеризується найменшою шириною забороненої зони. Незважаючи на напівпровідниковий хід залежності у всьому вивченому температурному інтервалі, зниження провідності практично відсутнє аж до  $\approx 180$  К. Це може свідчити про співіснування металевого й напівпровідникового типів провідності (уздовж різних осей), або про металевий тип (до  $\approx 180$  К) і наявності перекручувань даних, що вносяться таблетованим станом зразка. У будь-якому разі, як спектральні, так і електрофізичні вимірювання виявляють дуже сильну електрон-фононну взаємодію в APC  $[N\text{-H-(Me)}_4\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$ .

Для опису залежності провідності APC  $[N\text{-Me-2,3-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  найбільш придатною виявилася модель стрибків змінної довжини за участю фононів. Однак вузький досліджений температурний інтервал для цієї солі (через крихкість кристалів при охолодженні) не дозволяє з достатньою впевненістю говорити про вимірність системи (яка є одним з параметрів даної моделі).

Найбільш повні дані щодо електропровідності були отримані для APC  $[N\text{-Et-Pz}]\text{TCNQ}_{2.5}$ . При вимірі опору уздовж кристалографічних осей  $a$  і  $c$  було можливим безпосередньо оцінити анізотропію провідності, яка виявилася рівною  $\approx 45$ . Це підтверджує висновки, зроблені на основі структурних даних і дає можливість припускати існування стану типу спінової драбини в APC  $[N\text{-Et-Pz}]\text{TCNQ}_{2.5}$ , як проміжного стану між квазі-одновимірними та квазі-двовимірними системами.

У ході даного дослідження було виміряно температурну залежність магнітної сприйнятливості для APC  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  і  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$ . Магнітна сприйнятливості (рис. 10)  $\chi_M$  APC  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  повільно зростає при зниженні

температури і проявляє широкий максимум при  $T_{\max} = 38 \pm 1$  К, для APC  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  цей максимум знаходиться при  $T_{\max} = 35 \pm 1$  К.

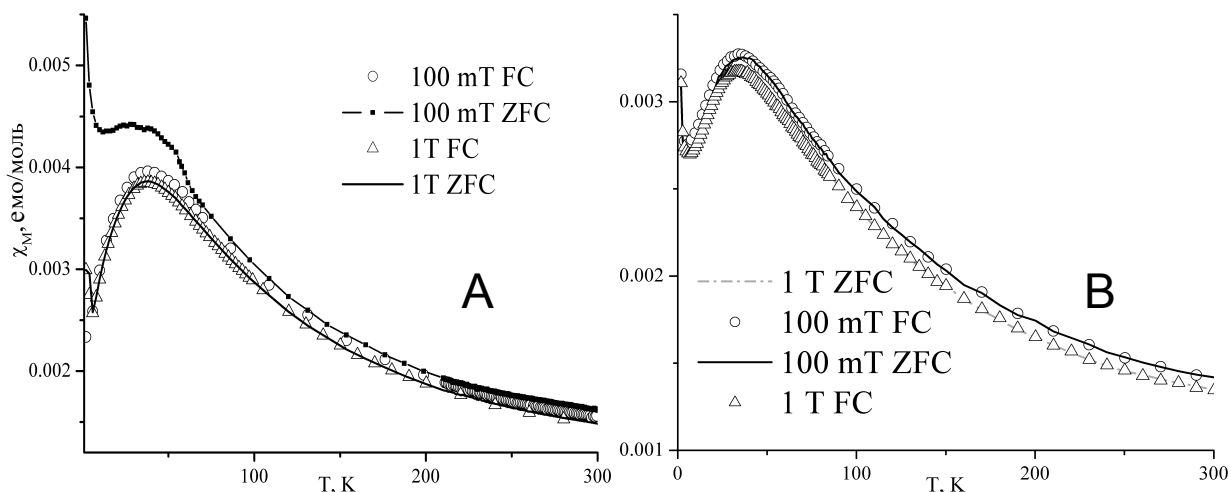


Рис. 10. Магнітна сприйнятливість зразків APC  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  (A) і  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  (B) у температурному діапазоні від 1.8 К до 300 К, магнітних полях 100 мТ і 1 Т, виміряна в режимах охолодження без поля (ZFC) і охолодження у полі (FC).

Значення  $\mu_{\text{eff}}$  для обох досліджених солей відповідає одному неспареному електрону, як і варто було б очікувати, виходячи зі структурних даних та хімічного складу цієї APC. Максимум сприйнятливості може бути пов'язаний з димеризацією часток TCNQ в стопках. Зростання  $\mu_{\text{eff}}$  нижче 10 К для зразка  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  і нижче 6 К для зразка  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  належить до магнітних домішок, ізольованих монорадикалів, або пояснюється кінцевістю ланцюжків. (Поява таких домішок пов'язана із процесами синтезу й очищення APC).

Як відзначалося вище, у структурах солей  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  і  $[N\text{-Me-2,6-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  є значна кількість скорочених контактів між стопками TCNQ, що може призвести до існування магнітних взаємодій як уздовж стопок, так і між ними та стану типу спінової драбини. Вирази, що описують температурну залежність сприйнятливості спінових драбин, добре підходять для апроксимації результатів, отриманих нами.

Для APC  $[N\text{-Me-2,5-(Me)}_2\text{-Pz}]\text{TCNQ}_2$  було виміряно температурну залежність теплоємності в діапазоні 300 мК – 300 К. Для інтерпретації цих даних було проведено теоретичні розрахунки теплоємності та магнітної сприйнятливості з використанням гамільтоніана, що описує поведінку спінових драбин:

$$\mathbf{H} = J_{\text{rung}} \sum_{j=1}^{N/2} S_{1j} \cdot S_{2j} + J_{\text{leg}} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{N/2} S_{ij} \cdot S_{ij+1} - g \mu_B H \sum_{i,j} S_{i,j}^z,$$

де  $J_{\text{rung}}$  та  $J_{\text{leg}}$  – обмінні константи у “поперечинах” та “стійках” драбин відповідно, а  $S_{ij} - S = 1/2$  спін на  $i$ -тій “стійці” та  $j$ -тій “поперечині”,

$g$  –  $g$ -фактор,

$\mu_B$  – магнетон Бора,

$H$  – зовнішнє магнітне поле. Програму для розрахунків було надано проф. В. О. Черановським.

У низькотемпературній області (до 20 К) магнітний внесок у теплоємність й залежність магнітної сприйнятливості лише якісно погоджується з теоретичними даними, обчисленими для спінової драбини. Це свідчить про те, що в цій АРС, завдяки її складній структурі, існують суттєві спінові взаємодії у кількох напрямках, для описання яких є необхідним залучення більш складних моделей.

## ВИСНОВКИ

У результаті виконаних комплексних досліджень досягнуто основну мету роботи – одержано 11 нових АРС TCNQ з катіонами на основі піразину, його диметил-, тетраметил- і амінопохідних; спектрофотометрично встановлено їхній склад, вивчено кристалічну структуру шести з них, досліджено оптичні й електрофізичні властивості. Виявлено зв'язок будови катіонів зі структурними параметрами, оптичними, електрофізичними й магнітними властивостями АРС TCNQ з такими катіонами.

1. Вперше для АРС TCNQ виявлено характер пакування частинок, при якому окрім стопок TCNQ є частинки, що перпендикулярні їм, це обумовлює незвичайну стехіометрію солі  $[N\text{-Et-Pz}]\text{TCNQ}_{2.5}$ , а також призводить до підвищення розмірності електронної підсистеми АРС.

Для АРС з катіонами на основі похідних піразину спостерігається утворення шаруватих структур, де шари аніонів розділені катіонами; аніонні шари характеризуються різним характером перекривання часток TCNQ у них.

2. Показано, що, у випадку катіонів на основі похідних піразину, вільний, неалкильований атом азоту піразинієвого фрагменту не проявляє взаємодій із частинками TCNQ, які можна спостерігати за допомогою РСА. У солі  $[N\text{-Et-Pz}]\text{TCNQ}_{2.5}$  такі взаємодії спостерігаються й можуть бути відповідальні за незвичайну структуру даної АРС.

3. Показано, що структура АРС переважно визначається наявністю піразинієвого фрагменту у катіоні і незначно змінюється при зміні положення метильних заступників у ньому, а також при їхній заміні на аміногрупу. Ці зміни не спричиняють істотного впливу на електрофізичні й оптичні властивості солей.

4. Всі вивчені АРС TCNQ є провідними матеріалами з невеликою шириною забороненої зони й підвищеною вимірністю електронної підсистеми у порівнянні з типовими АРС TCNQ. Їхня провідність закономірно зменшується при подовженні алкільного радикалу при кватернізованому атомі азоту в катіоні.

5. Вперше для АРС TCNQ, завдяки істотним міжстопковим взаємодіям, виявлено характер магнітного впорядкування, типовий для спінових драбин. Такі їхні властивості обумовлюють інтерес до подальших теоретичних і експериментальних досліджень особливостей магнітних взаємодій в АРС TCNQ з катіонами на основі піразину та його похідних.

6. На підставі всебічного вивчення властивостей одержаних АРС можна стверджувати про можливість їхнього застосування як матеріалів для мікроелектроніки та сенсорної техніки.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Crystalline and molecular structure of novel anion-radical salt (*N*-Et-Pz)(TCNQ)<sub>3</sub> (Pz is pyrazine) / D. V. Ziolkovskiy, A. V. Kravchenko, V. A. Starodub, O. N. Kazheva, A. V. Khotkevich // *Functional materials*. — 2005. — Vol. 12, №3. — Pp. 577-582.

*Здобувач провів синтез сполуки, взяв участь в обговоренні результатів досліджень та написанні статті.*

2. New anion-radical salts (*N*-Me-2,5-di-MePz)TCNQ<sub>2</sub> and (*N*-Me-2,6-di-MePz)TCNQ<sub>2</sub> (Pz is Pyrazine) / O. N. Kazheva, D. V. Ziolkovskiy, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, V. A. Starodub, A. V. Khotkevich, G. Y. Vasilets // *Functional Materials*. — 2006. — Vol. 13, №4. — Pp. 692-696.

*Здобувач провів синтез сполук, взяв участь в обробці даних рентгено-структурного аналізу та електрофізичних вимірів, взяв участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

3. Crystal and molecular structure of the new anion-radical salts — (*N*-Me-2-NH<sub>2</sub>-Pz)(TCNQ)<sub>2</sub> and (*N*-Me-Tetra-Me-Pz)(TCNQ)<sub>2</sub> (Pz is pyrazine) / O. N. Kazheva, D. V. Ziolkovskiy, G. G. Alexandrov, A. N. Chekhlov, O. A. Dyachenko, V. A. Starodub, A. V. Khotkevich // *Synthetic Metals*. — 2006. — Vol. 156, № 16-17. — Pp. 1010-1016.

*Здобувач провів синтез усіх сполук, взяв участь в обговоренні результатів їхнього синтезу, електрофізичних, структурних та спектральних даних.*

4. The novel anion-radical salt (*N*-Et-2,5-di-Me-Pz)(TCNQ)<sub>2</sub> (Pz is Pyrazine) / D. V. Ziolkovskiy, O. N. Kazheva, G. V. Shilov, O. A. Dyachenko, A. V. Kravchenko, A. V. Khotkevich, V. A. Starodub // *Functional Materials*. — 2006. — Vol. 13, № 1. — Pp. 119-124.

*Здобувач провів синтез солі, прийняв участь в обробці та інтерпретації даних електрофізичних та спектральних досліджень.*

5. Magnetic Properties of Anion-Radical Salts Based on TCNQ Anion Radical / A. Radváková, M. Kajňaková, A. Feher, D. V. Ziolkovskiy, V. A. Starodub // *Acta Physica Polonica A*. — 2008. — Vol. 113, № 1. — С. 499 – 502.

*Здобувач провів синтез сполук, взяв участь в обробці даних магнітних вимірювань та обговоренні результатів.*

6. Spectral properties of the TCNQ anion radical salt (*N*-Me-2,5-(Me)<sub>2</sub>-Pz)(TCNQ)<sub>2</sub> / B. Barszcz, A. Graja, D. V. Ziolkovskiy, V. A. Starodub // *Synthetic Metals*. — 2008. — Vol. 158, № 6. — P. 246-250.

*Здобувачем проведено виміри спектрів КР та відбиття, одержано спектри оптичної провідності, взято участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

7. Нові аніон-радикальні солі TCNQ як перспективні сенсорні матеріали / А. В. Кравченко, Д. В. Зіолковський, В. О. Стародуб, А. В. Хоткевич, О. С. Пишкін // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. — 2006. — Т. 4. — С. 81-85.

*Здобувач прийняв участь у синтезах сполук та літературному пошуку за темою публікації, обговоренні результатів дослідження та його висновків.*

8. The novel conducting TCNQ-salt — (*N*-(H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>)-Pz)(TCNQ)<sub>3</sub> / V. A. Starodub, A. V. Kravchenko, D. V. Ziolkovskiy, A. Rothenberger, D. Fenske, A. Khotkevich // *materials of Electronic processes in organic materials 5-th Int. conference*. — Kyiv. — 2004. — P. 171.



*Здобувач провів синтез сполуки, взяв участь в обговоренні результатів досліджень.*

9. The new anion-radical salts based on a (N-Alk-Pz)(TCNQ)<sub>m</sub> (Pz is pyrazine and their derivatives, m = 1 – 3) / D. V. Ziolkovskiy, A. V. Kravchenko, V. A. Starodub, V. V. Khotkevich // materials of Conference on New Concepts and Materials for molecular Electronics and Nanotechnology (CMME' 04). — Poznan. — 2004. — P. 63.

*Здобувач взяв участь у синтезі сполук, обробці та обговоренні результатів досліджень.*

10. Anion-radical salts of TCNQ with pyrazinium derivatives as electronic materials / V. A. Starodub, A. V. Kravchenko, D. V. Ziolkovskiy, A. V. Khotkevich, G. V. Kamarcuk // materials of Electronic processes in organic materials 4-th Int. conference. — Kyiv. — 2002. — P. 120.

*Здобувач прийняв участь у синтезі солей, обговоренні результатів дослідження та його висновків.*

11. Ziolkovskiy D. V. New anion-radical salts TCNQ as perspective materials for sensors / D. V. Ziolkovskiy, V. A. Starodub // materials of International Conference «Functional Materials» ICFM ' 2005. — Partenit. — 2005. — P. 351.

*Здобувачем виконано літературний пошук за темою публікації та підготовлено матеріали публікації і доповідь на конференції.*

12. Василец Г. Ю. Кристаллическая структура и электрические свойства APC TCNQ с катионами на основе 2,5-диметилпиразина / Г. Ю. Василец, Д. В. Зиолковский // матеріали 3 Всеукраїнської Конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. — Харків. — 2005. — С. 101.

*Здобувач прийняв участь у формулюванні задач, обговоренні результатів дослідження та його висновків.*

13. Зиолковский Д. В. Анион-радикальные соли тетрацианохинодиметана с катионами на основе 2,5-диметилпиразина / Д. В. Зиолковский, В. А. Стародуб, Г. Ю. Василец // материалы II Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии». — Днепропетровск. — 2005. — С. 128.

*Здобувач прийняв участь у синтезах солей, обговоренні результатів дослідження, формулюванні висновків та підготовці публікації.*

14. Ziolkovskiy D. V. New anion-radical salts of TCNQ: unusual structures and physical properties. / D. V. Ziolkovskiy, V. A. Starodub // materials of The XV-th Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry". — Chişinău. — 2006. — P. 193.

*Здобувачем оброблено значну частину експериментальних даних та проведено їх узагальнення, підготовлено матеріали публікації і доповідь на конференції.*

## АНОТАЦІЯ

**Зіолковський Д. В. Аніон-радикальні солі тетраціанохінодиметану з катіонами на основі похідних піразину.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2008.

Робота присвячена виявленню особливостей впливу кількості, розташування і типу замісників у катіонах на основі піразину та його похідних на структуру, оптичні, електрофізичні й магнітні властивості APC TCNQ з цими катіонами.

Вперше для APC TCNQ виявлено характер пакування часток, при якому окрім стопок TCNQ є частинки, що перпендикулярні їм, це обумовлює незвичайну стехіометрію солі  $[N\text{-Et-Pz}]\text{TCNQ}_{2.5}$ , а також призводить до підвищення розмірності оптичних та електрофізичних властивостей.

Показано, що структура APC незначно змінюється при зміні положення метильних замісників у структурі катіону, а також при їхній заміні на аміногрупу. Ці зміни не спричиняють істотного й прогнозованого впливу на електрофізичні й оптичні властивості солей.

Вперше для APC TCNQ спостерігається характер магнітного впорядкування, типовий для спінових драбин.

**Ключові слова:** 7,7',8,8'-тетраціанохінодиметан, піразин, аніон-радикальні солі, органічні напівпровідники, спінові драбини.

## АННОТАЦІЯ

**Зиолковский Д. В. Анион-радикальные соли тетрацианохинодиметана с катионами на основе производных пиразина.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Харьков, 2008.

Работа посвящена выявлению особенностей влияния количества, расположения и типа заместителей в катионах на основе пиразина и его производных на структуру, оптические, электрофизические и магнитные свойства образующихся APC TCNQ; выяснению возможности повышения размерности указанных свойств APC путем изменения структуры катиона.

В процессе работы впервые получены APC TCNQ с катионами на основе пиразина, его диметил-, тетраметил- и аминопроизводных; изучена их кристаллическая структура, оптические, электрофизические и магнитные свойства, а также измерена температурная зависимость теплоемкости для одной из них. Показано, что большинство из полученных APC являются узкозонными полупроводниками в широком интервале температур, а одна ( $[N\text{-Me-Pz}]\text{TCNQ}_2$ ) обладает металлическим типом проводимости до  $\approx 120$  К; некоторые из полученных APC проявляют существенную двумерность физических свойств, необычную для соединений TCNQ.

Впервые для APC TCNQ обнаружен характер упаковки частиц, при котором кроме стопок TCNQ имеются частицы, перпендикулярные им, что обуславливает необычную стехиометрию соли  $[N\text{-Et-Pz}]\text{TCNQ}_{2.5}$ , а также приводит к повышению размерности оптических и электрофизических свойств: температурная зависимость электросопротивления данной APC хорошо описывается моделью прыжков переменной длины с участием фононов с параметром размерности, равным 2.

Для APC с катионами на основе производных пиразина наблюдается образование слоистых структур, где слои анионов разделены катионами; анионные слои характеризуются различным характером перекрывания частиц TCNQ в них.

Показано, что структура APC незначительно меняется при изменении положения метильных заместителей в структуре катиона, а также при их замене на аминогруппу. Эти изменения не оказывают существенного и прогнозируемого влияния на электрофизические и оптические свойства солей. Так, все полученные APC (кроме  $[N\text{-Me-Pz}]\text{TCNQ}_2$ ) являются узкозонными полупроводниками, их проводимость закономерно уменьшается при удлинении алкильного радикала при кватернизованном атоме азота в катионе. ИК-спектры полученных APC также отличаются незначительно – они

характеризуются преобладанием интенсивных широких полос поглощения полносимметричных колебаний  $A_g$ , усиленных за счет ЭФВ, на фоне непрерывного поглощения над остальными, неусиленными полосами. Такие же особенности проявляются и в спектрах оптической проводимости, полученными с помощью преобразования Крамерса-Кронига из ИК-спектров отражения в поляризованном излучении, полученных для APC [*N*-Me-2,5-(Me)<sub>2</sub>-Pz]TCNQ<sub>2</sub>.

Впервые для APC TCNQ, благодаря существенным межстопочным взаимодействиям, наблюдается характер магнитного упорядочения, типичный для спиновых лестниц: температурная зависимость магнитной восприимчивости изученных солей хорошо описывается феноменологическими моделями, которые используются при интерпретации магнитных свойств спиново-лестничных систем.

Устойчивость проводящего состояния в широком интервале температур, повышенная размерность оптических свойств и электрической проводимости, а также необычный характер магнитного упорядочения обуславливают интерес к дальнейшим теоретическим и экспериментальным исследованиям как особенностей магнитных взаимодействий в APC TCNQ с катионами на основе пиразина и его производных, так и изучению новых солей TCNQ с катионами на основе других азотсодержащих гетероциклических соединений.

**Ключевые слова:** 7,7',8,8'-тетрацианохинодиметан, пиразин, анион-радикальные соли, органические полупроводники, спиновые лестницы.

## SUMMARY

**Ziolkovskiy D. V. Anion-radical salts of tetracyanoquinodimethane with pyrazine derivatives based cations.** – Manuscript.

The thesis for a Candidate's Degree in Chemistry by speciality 02.00.04 – Physical chemistry. – V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2008.

The aim of this work is to reveal peculiarities of the influence of quantity, space arrangement and type of substituents in the pyrazine-based cations on the crystal structure, optical, electrophysical and magnetic properties of the ARS TCNQ on its base.

For the first time for TCNQ ARS crystal packing of TCNQ particles with columns and existence of particles, which are perpendicular to columns is revealed. This fact stipulates unusual stoichiometry of the [*N*-Et-Pz]TCNQ<sub>2.5</sub> salt and leads to increasing its electrophysical and optical properties.

It is shown, that ARS crystal structure changes insignificantly with exchanging of methyl groups positions and with its substitution by amide. These changes don't have any sufficient and predictable impact on electrophysical and optical properties of the salts.

For the first time for TCNQ ARS spin-ladder type of magnetic ordering is observed.

**Key words:** 7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane, pyrazine, anion-radical salts, organic semiconductors, spin-ladders.