

胺铜或镍配离子的 TCNQ 电荷转移盐的合成和物理性质

谢 斌

(四川轻化工学院基础部 自贡 643033)

李金山* 门振宇**

(南开大学元素有机化学研究所 天津 300071)

摘要 合成了七个胺铜或镍配离子的 TCNQ 电荷转移盐 $[\text{ML}_2][\text{TCNQ}]_n$ ($\text{TCNQ}=7,7,8,8$ -四氰基对苯二醌二甲烷; $n=2,3$; $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$; $\text{L}=\text{tn}, \text{pn}, \text{dien}, \text{dmtade}$). 通过元素分析、红外光谱、电子光谱、顺磁共振谱、光电子能谱、磁化率和电导率对这些电荷转移盐进行了表征. 结果表明, 这些电荷转移盐分子中存在 TCNQ^0 和 TCNQ^- 且 TCNQ^0 与 TCNQ^- 之间存在相互作用, 部分电荷从 $[\text{TCNQ}]_n^{2-}$ 向 $[\text{ML}_2]^{2+}$ 转移, 导致化合物中的金属表现为混合价态. 七个样品的室温电导率在 $10^{-5} \sim 10^{-10} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 属于有机半导体, 其导电性主要归结为一维 TCNQ 分子柱的形成.

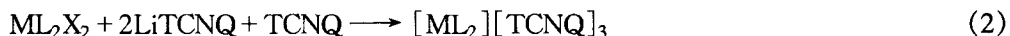
关键词 TCNQ, 电荷转移盐, 光电子能谱, 磁性, 电导率

以 TCNQ(7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷)作为电子受体与不同的电子给体所形成的电荷转移盐的研究受到人们的重视, 这是因为此类有机固体在电导材料、磁性材料和光学记录材料等多方面广泛的应用前景. 文献中报道过多种过渡金属 TCNQ 电荷转移盐的合成与性质研究[1~9], 其中某些电荷转移盐表现出金属导电性, 例如 $[\text{Cu}(\text{dpa})_2][\text{TCNQ}]_2$ 的室温电导率为 $50 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [8,9]. 本文利用含胺配体铜或镍配合物同 LiTCNQ 反应, 得到七个电荷转移盐:



1: $\text{M}=\text{Ni}, \text{L}=\text{tn}$; 2: $\text{M}=\text{Ni}, \text{L}=\text{dien}$; 3: $\text{M}=\text{Ni}, \text{L}_2=\text{dmtade}$; 4: $\text{M}=\text{Cu}, \text{L}=\text{tn}$;

5: $\text{M}=\text{Cu}, \text{L}=\text{pn}$.



6: $\text{M}=\text{Cu}, \text{L}=\text{tn}$; 7: $\text{M}=\text{Cu}, \text{L}=\text{pn}$.

$\text{tn}=1,3$ -丙二胺; $\text{pn}=1,2$ -丙二胺; $\text{dien}=\text{二亚乙基三胺}$; $\text{dmtade}=2,3$ -二甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-1,3-二烯.

1 实验

Yanaco-CHNCORDER MT-3 元素自动分析仪; Shimadzu IR-435 型红外光谱仪(KBr

* 男, 52 岁, 副教授, ** 南开大学物理系

收稿日期: 1996-08-19, 国家自然科学基金资助课题(1881101-6)

压片); Shimadzu UV-366 型紫外-可见-近红外光谱仪(KBr 稀释); 天津大学自制 Faraday 磁天平(外磁场 0.545T, 内标 Mohr 盐, 用 Pascal 常数作反磁校正); JES-3BX 顺磁共振仪(Mn 标校准磁场); Perkin Elmer Phi 5300 型能谱仪(谱线用 $\text{Au}4f_{7/2}$ 进行校正); Van der Pauw 四探针法测定室温电导率(压片).

1.1 中间体的合成

按照文献方法合成了 $\text{TCNQ}^{[10]}$, $\text{LiTCNQ}^{[11]}$, $\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Cl}_2^{[11]}$, $\text{Cu}(\text{pn})_2\text{SO}_4^{[12]}$, $\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Cl}_2^{[12]}$, $\text{Ni}(\text{dien})_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[13]}$ 和 $[\text{Ni}(\text{dmtade})]\text{ZnCl}_4^{[14]}$.

1.2 简单盐 $[\text{ML}_2][\text{TCNQ}]_2$ 的合成

将 20 mL 含 0.139g (0.5mmol) $\text{Ni}(\text{tn})_2\text{Cl}_2$ 的 3:1 甲醇-水溶液和 30 mL 含 0.211g (1mmol) LiTCNQ 的 3:1 甲醇-水溶液分别加热近沸, 在搅拌下趁热混合, 自然冷却析出沉淀, 过滤, 固体依次用水、甲醇和乙醚洗涤, CaCl_2 真空干燥, 得 0.25g 蓝色粉末 **1**, 产率 81.3%, $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{Ni}$ (计算值: C, 58.56; H, 4.59; N, 27.31. 实测值: C, 58.24; H, 4.54; N, 26.75).

用同样方法合成了 **2, 3, 4** 和 **5.2** 为紫红色晶体, 产率 59.5%, $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_{14}\text{Ni}$ (计算值: C, 57.07; H, 5.09; N, 29.12. 实测值: C, 57.74; H, 5.08; N, 28.88). **3** 为蓝紫色粉末, 产率 80.2%, $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_{12}\text{Ni}$ (计算值: C, 62.54; H, 4.67; N, 24.31. 实测值: C, 62.27; H, 5.16; N, 24.16). **4** 为深蓝色粉末, 产率 51.7%, $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{Cu}$ (计算值: C, 58.10; H, 4.55; N, 27.10. 实测值: C, 58.12; H, 4.02; N, 26.34). **5** 为黑色微晶, 产率 64.5%, $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{Cu}$ (计算值: C, 58.10; H, 4.55; N, 27.10. 实测值: C, 58.24; H, 4.57; N, 26.25).

1.3 复合盐 $[\text{ML}_2][\text{TCNQ}]_3$ 的合成

将 20mL 含 0.141g (0.5mmol) $\text{Cu}(\text{tn})_2\text{Cl}_2$ 的 3:2 乙腈-水溶液和 30mL 含 0.211g (1mmol) LiTCNQ 及 0.102g (0.5mmol) TCNQ 的 3:1 乙腈-甲醇溶液分别加热近沸, 在搅拌下趁热混合, 自然冷却至室温并静置 2h, 过滤, 固体依次用水、甲醇和乙腈洗涤, CaCl_2 真空干燥, 得黑色微晶 **6**, 产率 55.9%, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{Cu}$ (计算值: C, 61.19; H, 3.91; N, 27.19. 实测值: C, 60.68; H, 3.87; N, 26.75).

用同样方法得到黑色微晶 **7**, 产率 36.4%, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{Cu}$ (计算值: C, 61.19; H, 3.91; N, 27.19. 实测值: C, 61.08; H, 3.70; N, 27.04).

2 结果和讨论

2.1 红外光谱

七个电荷转移盐的红外特征光谱数据见表 1, 其简正模式按 Girlando-Pecile 标记^[15]. **2, 5** 和 **7** 的红外光谱在 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围内表现为一个很宽的 Envelope 带, 这是由于 TCNQ 电荷转移盐的电子吸收造成的^[16,17]. 这七个化合物在 $4000 \sim 2300\text{cm}^{-1}$ 内均存在 TCNQ 带之间电荷转移的强宽吸收带^[8]. 按 Bu-50 模式(C-H 弯曲)可确定 TCNQ 的形式电荷^[16,17]. 所有 TCNQ 盐在 827 和 864cm^{-1} 附近出现了分别归属于 TCNQ^- 和 TCNQ^0 的 Bu-50 模式. 中性 TCNQ 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 仅在 2224cm^{-1} 出现一个尖锐的单峰, 当形成电荷转移盐之后, 这一单峰分裂为二重峰, 它们应归属于 TCNQ^- 的 Ag-2 或 Bu-19,33 振动模式以及 TCNQ^0 的 Bu-19,33 振动模式, 表明存在电荷转移作用^[16]. 除 $1537, 1340, 1220$ 和 827cm^{-1} 附近出现本身固有的面内红外活性 Bu 带之外, 同时还出现了六个 Ag 吸收带. 这些 Ag 吸收带在 TCNQ 中是非红外

活性的,而在 TCNQ⁻ 体系中却是红外活性的,它们的出现表明化合物中 TCNQ 间存在一定的相互作用,在 TCNQ 电荷转移盐中存在聚合单元[TCNQ]_n^{m-} ($n=2,3; m=1,2$)^[15,18,19].

表 1 TCNQ 电荷转移盐的红外特征光谱数据(cm^{-1})^{a)}

化合物	C≡N		TCNQ 固有面内红外活性 Bu 带			
	Ag-2 或 Bu-19,33		Bu-20	Bu-35	Bu-36	Bu-50
1	2200vs	2180vs	1537sh	1350sh	1221vw	816w
2	2171vs	2151vs	1538sh	1356sh	1218vw	821s
3	2171vs	2160vs	1537sh	b)	1215vw	822s
4	2180vs	2170vs	1559sh	1322m	b)	814w
5	2180vs	2170vs	1537sh	1357sh	1220w	820m
6	2213m	2161vs	1503sh	1340w	1229sh	827s
7	2168s	2140s	1556m	b)	1230sh	822m
化合物	TCNQ ⁰	TCNQ ⁻ 活化吸收带				
	Bu-50	Ag-3	Ag-4	Ag-5	Ag-6	Ag-7
1	876vw	1573s	1321s	1168s	981w	717w
2	858vw	1560s	b)	1136w	973m	720m
3	854vw	1570m	1310s	1168s	982s	717s
4	875vw	1579s	1290s	1173s	982m	718w
5	854vw	1567s	b)	1173s	985w	718m
6	850vw	1592s	1305s	1203s	966w	736s
7	854vw	1570m	b)	1167s	979w	715s

a) Ag-2, Bu-19,33(C≡N 伸缩), Bu-20(环外 C=C 伸缩), Bu-35(环内 C-C 伸缩), Bu-36(环外 C-C 伸缩), Bu-50(CH 弯曲), Ag-3(环内 C=C 伸缩), Ag-4(环外 C=C 伸缩), Ag-5(CH 弯曲), Ag-6(环内 C-C 伸缩), Ag-7(环内及环外 C-C 伸缩). b) 这些吸收峰被阳离子的强宽吸收带所掩盖.

2.2 电子光谱

七个 TCNQ 电荷转移盐的固体电子光谱数据见表 2 和图 1. 15900 和 27000 cm^{-1} 附近的强吸收带分别归属于 TCNQ⁰ 或 TCNQ⁻ 的第一本位激发态吸收(LE₁)和第二本位激发态吸收(LE₂)^[1,18], 10000 cm^{-1} 附近的吸收带为 TCNQ⁻ 与 TCNQ⁻ 之间或 TCNQ⁻ 与 TCNQ⁰ 之间的电荷转移跃迁带^[18,20,21], 37000~41600 cm^{-1} 的吸收带为中心金属与配体间的电荷转移带. 1 在 8300 cm^{-1} 的吸收带为 Ni(II)的 d-d 跃迁带, 3 在 23800 cm^{-1} 的肩峰为四方平面构型的 Ni(II)的特征吸收带. 一般情况下中心金属的 d-d 跃迁消失^[22].

表 2 TCNQ 电荷转移盐的电子光谱

化合物	波数/ $10^3 \cdot \text{cm}^{-1}$			
1	8.3	10.3	15.9	27.7
2	(10.5)*	(14.9)	15.4	27.0 37.0
3	9.0	(14.9)	15.9 (23.8)	27.7 (37.0)
4	10.0	(14.8)	16.1	27.0 40.0
5	10.7	(14.5)	16.1	27.7 41.6
6	9.7	(14.9)	15.4	27.0 41.6
7	10.5	(14.7)	15.9	27.7 40.0

* 括号内的数据表示肩峰.

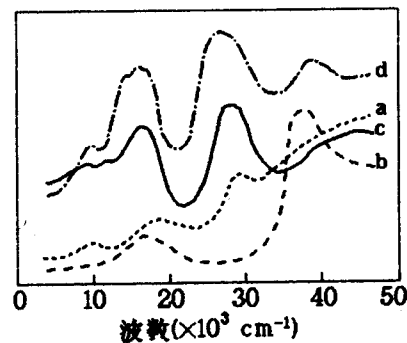


图 1 Ni(tn)₂Cl₂(a), Cu(tn)₂Cl₂(b), 1(c)和 4(d)的固体电子光谱

2.3 磁化率

测定了 4, 5, 6 和 7 在 77~300K 的变温磁化率. 4, 5 和 7 的顺磁磁化率随温度的下降而逐渐升高, 但是偏离 Curie-Weiss 定律. 从图 2 可以看出, 4, 5 和 7 的磁化率与温度的倒数成线性关系, 它们服从表达式(3)^[8,23]:

$$\chi_M = \alpha + \gamma/T \quad (3)$$

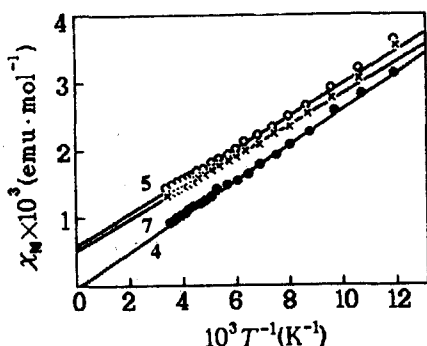


图 2 4, 5, 和 7 的磁化率与温度倒数的关系

式(3)中 α 为离域的传导电子与温度无关的顺磁性, Curie 项 γ 可描述为定域在铜原子上的成单电子^[8,23]. 有关磁性数据见表 3. 含手性配体 pn 的 5 和 7 的 α 值比相应的反磁校正值大, 表明铜配正离子和 TCNQ 之间的磁作用与其热能相比可忽略不计^[8,17]. 自由电子的 Curie 常数为 0.375, 利用 $\gamma/0.375$ 可粗略地计算出定域在铜原子上的成单电子密度 ρ_{Cu} (见表 3). 4, 5 和 7 的 ρ_{Cu} 为 0.6~0.7, 因此铜的氧化数 N_{Cu} 为 1.6~1.7, 由此可以推断每个 Cu(II) 从 TCNQ 柱的价带中夺取了 0.3~0.4 个电子, 即 $[CuL_2]^{2+}$ 和 $[TCNQ]_n^{2-}$ 之间发生

了部分电荷转移, 致使铜表现为混合价态. 这些电荷转移盐在固体状态应存在如下平衡:



(L = pn, tn).

6 的室温磁化率为 $-1.5690 \times 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其变温磁化率(77~300K)测定表明仍为抗磁性, 且 $|\chi_M|$ 值随温度变化甚微. 由此可以断定 Cu(II) 完全变成了抗磁性的 Cu(I), 即发生了完全的电荷转移.

TCNQ⁻ 分子柱本身固有的顺磁性和归属于链尾效应的 Curie 顺磁性在测定温度范围内被 4, 5 和 7 的 Cu(II) 的顺磁性或 6 的 Cu(I) 的强抗磁性所掩盖^[21]. 从图 2 可以看出, 5 和 7 在 93K 以下开始偏离表达式(3). 从偏离的趋势看, 如能继续降温, 5 和 7 的 TCNQ⁻ 分子柱固有的顺磁性和 Curie 顺磁性将会明显地表现出来.

表 3 4, 5, 6 和 7 的磁性数据

化合物	反磁校正值 $\times 10^4$ ($\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\chi_M \times 10^3$ ($\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\alpha \times 10^4$ ($\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$)	γ ($\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ρ_{Cu}	N_{Cu}
4	-3.1144	0.9021	-0.525	0.267	0.71	1.71
5	-3.1144	1.4024	6.000	0.235	0.63	1.63
6	-4.3244	-1.5690	a)	a)	0	1.00
7	-4.3244	1.3875	5.700	0.225	0.60	1.60

a) 磁化率基本上与温度无关.

2.4 顺磁共振谱

1, 2 和 3 的室温粉末 ESR 谱极为相似, 当样品为 2mg 时仅出现一个很宽极弱的信号 ($\Delta H_{pp} \approx 0.041 \text{ T}$); 当样品为 20mg 时, 其峰高虽增加, 但仍不及 2mg 样品峰高的 2 倍, 不过令人感兴趣的是原来的单峰裂分成 4~6 个小峰. 中间体 $Ni(\text{tn})_2\text{Cl}_2$ 和 $Ni(\text{dien})_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在室

温下无 ESR 信号,表明存在极强的自旋-晶格弛豫;中间体 $[\text{Ni}(\text{dmtade})]\text{ZnCl}_4$ 的 Ni(II)处于强场四方平面环境中,为抗磁性. 3 的顺磁性只能是部分电荷转移的结果. 由于发生了部分电荷转移,使得 3 中有少量 Ni(I)存在,但大多数仍为 Ni(II),加上自旋-晶格弛豫作用较强,所以 3 的 ESR 信号加宽变弱. 1 和 2 的 ESR 信号可归结为少量 Ni(I)的存在或者是 TCNQ^- 的加入降低了 Ni(II)的自旋-晶格弛豫. 1, 2 和 3 都未出现 TCNQ^- 的 ESR 信号,表明 TCNQ^- 形成了抗磁性聚合单元 $[\text{TCNQ}]_2^{2-}$. 4 的室温粉末 ESR 谱出现了 Cu(II)的轴对称信号, $g_{\parallel} = 2.1579$, $g_{\perp} = 2.0460$, 峰宽 $\Delta H_{\text{pp}} = 5 \times 10^{-3} \text{T}$, $\Delta H_{\perp \text{pp}} = 10^{-3} \text{T}$. 这些数据表明 Cu(II)的未成对电子间的相互作用很小, $[\text{Cu}(\text{tn})_2]^{2+}$ 与 $[\text{Cu}(\text{tn})_2]^{2+}$ 之间相距甚远,只有阴离子 $[\text{TCNQ}]_2^{2-}$ 堆积形成分子柱,因而 4 的结构与 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{TCNQ}]_2$ 的结构相类似^[6]. 6 的室温粉末 ESR 谱在 $g = 2.0026$ 出现一个对称的窄而强的吸收峰($\Delta H_{\text{pp}} = 8 \times 10^{-4} \text{T}$),这可归属于 TCNQ^- ,而归属于 Cu(II)的信号未观察到,表明 6 中 Cu(II)已被还原成 Cu(I). 这样 6 可表示为 $[\text{Cu}(\text{tn})_2]^+[\text{TCNQ}]_3^{-[8,9]}$. 5 和 7 的室温粉末 ESR 谱很独特,与一般共价性较强的具有轴对称性的 Cu(II)配合物的冷冻溶液 ESR 谱相似^[24-26], g 存在各向异性,同时存在铜的超精细结构,而且在 g_{\perp} 部分还掺杂有氮的超精细结构^[24,25]. 这时 $[\text{Cu}(\text{pn})_2]^{2+}$ 的轴向的两个配位位置可能被 TCNQ 的氰基氮所占据,阻碍了 $[\text{Cu}(\text{pn})_2]^{2+}$ 与 $[\text{Cu}(\text{pn})_2]^{2+}$ 之间的聚合,同时 TCNQ 的存在又起了分散作用,减弱了 Cu(II)间的自旋-自旋弛豫^[25]. 5 和 7 都未出现 TCNQ^- 的 ESR 信号,表明 TCNQ^- 聚合在一起形成了抗磁性单元 $[\text{TCNQ}]_n^{2-}$ ($n = 2, 3$), 它们的结构分别与 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{TCNQ}]_2$ ^[6]和 $[\text{Pt}(\text{bpy})_2][\text{TCNQ}]_3$ ^[3]相类似.

2.5 XPS

表 4 4, 5 和 7 的 XPS 数据

化合物	Cu2p _{3/2} (eV)		N1s(eV)	
	B. E.	FWHM	B. E.	FWHM
TCNQ			398.40	2.25
LiTCNQ			397.10	1.86
4	933.71	2.89	399.92	2.51
	931.41	2.68	398.35	1.81
			397.05	1.70
5	933.61	2.29	399.99	2.21
	931.76	2.81	398.50	1.81
			397.05	1.80
7	933.68	2.19	400.59	1.81
	931.06	1.91	398.69	1.80
			397.16	1.80

4, 5 和 7 的 XPS 数据见表 4. 其 Cu2p_{3/2} 结合能分别在 933.71~933.61eV 和 931.76~931.06eV 出现两个峰,较高的结合能归属于 Cu(II),而较低的结合能归属于 Cu(I). 可见在这三个电荷转移盐中铜以两种价态存在,即 $[\text{CuL}_2]^{2+}$ 从 TCNQ^- 分子柱的价带中夺取了部分电荷,使部分 Cu(II)被还原成了 Cu(I). 这与它们的磁学性质相吻合. 此外,这三个电荷转移盐的 C1s 和 N1s 在较高结合能一侧均出现了 shake-up 卫星峰,它们应归属于 TCNQ^0 ^[4,27]. N1s 出现三个主峰: 400.59~399.92eV, 398.68~398.35eV 和 397.16~397.05eV. 与中性 TCNQ 和 LiTCNQ 相比较可归属如下:部分 400.59~399.92eV 归属于

阳离子配体中的氮原子,部分 398.68~398.35eV 归属于 TCNQ^0 中的氮原子,部分 397.16~397.05eV 归属于 TCNQ^- 中的氮原子.

2.6 电导率

七个电荷转移盐的室温电导率在 $10^{-5} \sim 10^{-10} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围内, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 其电导率分别为 1.3×10^{-6} , 3.0×10^{-9} , 2.7×10^{-9} , 6.1×10^{-6} , 2.4×10^{-6} , 2.0×10^{-10} , $1.1 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 属于有机半导体. 复合盐 7 的电导率高于简单盐 5, 符合一般规律. 复合盐 6 的电导率反

而大大低于简单盐 4, 这可能与 6 发生了完全的电荷转移有关, 或者是由于聚合单元 $[\text{TCNQ}]_3^-$ 之间的有效重叠较少, 使其禁带较宽而不利于载流子的传递. 2 和 3 的电导率相对较低, 可能是由于阳离子的大位阻影响了 TCNQ 的堆积, 使得二聚体之间的有效重叠降低.

References

- 1 L. R. Melby, R. J. Harder, W. H. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 3374.
- 2 M. Inoue, M. B. Inoue, T. Seto, D. Nakamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1982**, *86*, 139.
- 3 H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Noethe, Vu Dong, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1978**, *B34*, 1823.
- 4 ZHU Dao-Ben, WAN Mei-Xiang, LI Min-Zhu, XUE Yu, QIAN Min-Xie, WANG Dang-Han, *Kexue Tongbao*, **1984**, *29*, 536 (in Chinese).
- 5 Vu Dong, H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Noethe, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, *B33*, 2428.
- 6 H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Noethe, Vu Dong, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1978**, *B34*, 1703.
- 7 S. K. Hoffmann, P. J. Corvan, P. Singh, C. N. Sethulekshmi, R. M. Metzger, W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 4608.
- 8 M. Inoue, M. B. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 790.
- 9 M. Inoue, M. B. Inoue, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 37.
- 10 D. S. Acker, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 3370.
- 11 G. De, P. K. Biswas, N. R. Chaudhuri, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, *56*, 3145.
- 12 W. W. Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1963**, *25*, 833.
- 13 T. Nishide, K. O. gino, T. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1974**, *47*, 3051.
- 14 Bodie E. Douglas, "Inorganic Syntheses," Vol. 18, John Wiley & Sons, New York, **1978**, p. 27.
- 15 a) A. Girlando, C. Pecile, *Spectrachim. Acta*, **1973**, *29A*, 1859.
b) R. Bozio, A. Girlando, C. Pecile, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1975**, *71*, 1237.
- 16 M. Inoue, M. B. Inoue, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1985**, *81*, 539.
- 17 M. B. Inoue, M. Inoue, Q. Fernando, K. W. Nebesny, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 527.
- 18 R. Bozio, I. Zanon, A. Girlando, C. Pecile, *J. Chem. Soc., Faraday, Trans. 2*, **1978**, *74*, 235.
- 19 R. Bozio, C. Pecile, *J. Chem. Phys.*, **1977**, *67*, 3864.
- 20 G. E. Matsubayashi, T. Iinuma, T. Tanaka, K. Oka, K. Nakatsu, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *102*, 145.
- 21 M. Schwartz, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2823.
- 22 H. K. Wang, Y. S. Chen, J. S. Li, L. J. Bai, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *148*, 261.
- 23 M. B. Inoue, M. Inoue, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *80*, 585.
- 24 H. Yokoi, T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, *41*, 2835.
- 25 BAI Ling-Jun, CHEN Yong-Sheng, WANG Xu-Kun, *Jiegou Huaxue*, **1987**, *6*, 250 (in Chinese).
- 26 M. Iwazumi, T. Kuto, S. Kita, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 1546.
- 27 I. Ikemoto, J. M. Thomas, H. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1973**, *46*, 2237.

Synthesis and Physical Properties of TCNQ Charge - Transfer Salts of Amine Copper or Nickel Complex Cations

XIE Bin

(Department of Basic Sciences, Sichuan Institute of Light Industry & Chemical Technology, Zigong, 643033)

LI Jin - Shan* MEN Zhen - Yu

(Institute of Elemento - Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract Seven TCNQ charge - transfer salts of amine copper or nickel complex cations, $[ML_2][TCNQ]_n$ (TCNQ = 7,7,8,8 - tetracyanoquinodimethane; $n = 2, 3$; $M = Cu, Ni$; $L = tn, pn, dien, dmtade$), have been synthesized. These charge - transfer salts have been characterized by elemental analysis, infrared spectrum, electronic spectrum, electron paramagnetic resonance spectrum, XPS, susceptibility and conductivity. The results indicate that there are $TCNQ^0$ and $TCNQ^-$ in the molecules of these charge - transfer salts as well as interaction between $TCNQ^0$ and $TCNQ^-$. The metals of these compounds show mixed valence state because partial charges transfer from $[TCNQ]_n^{2-}$ to $[ML_2]^{2+}$. Room temperature conductivities of the seven samples are in $10^{-5} \sim 10^{-10} S \cdot cm^{-1}$, therefore they belong to organic semiconductor. Their conductivities are mainly attributed to the formation of TCNQ molecular column of one dimension.

Keywords TCNQ, Charge - transfer salt, X - ray photoelectron spectrum, Magnetism, conductivity