

УДК 541.64:547.244

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГОСОЛЕЙ *m*-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2002 г. М. А. Сурикова, Н. И. Бекасова, Е. А. Барышникова,  
А. А. Аскадский, В. В. Казанцева, М. И. Бузин, Т. Н. Колосова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова*

*Российской академии наук*

*119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 06.12.2000 г.

Принята в печать 01.02.2001 г.

Синтезированы не описанные ранее олигосоли *m*-карборандикарбонической кислоты  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  и следующих металлов: Ni, Co, Fe(II), Fe(III), Y, Sn(II), Mn(II). Установлена связь между термическими и электрическими свойствами олигосолей. Они являются сложными окислительно-восстановительными системами и, выделяя  $\text{H}_2$  при термическом разложении, восстанавливают собственный ион металла до металла и становятся полупроводниками. Электропроводность термообработанных в динамическом режиме (20–500°C) на воздухе и в аргоне олигосолей возрастает на 5–11 порядков; после пиролиза при 900°C на воздухе она увеличивается на 8–12 порядков. При этом электропроводность пиролизатов через 6 мес. остается на 8–9 порядков выше, чем у исходных олигосолей. Исследованы также электрические свойства композитов олигосолей с  $\text{CuO}$  и эпоксидной смолой ЭД-20. Начальные удельные сопротивления ( $\rho_v = 10^7\text{--}10^8$  Ом см) для композитов олигосоль– $\text{CuO}$  сохраняются до 300–400°C и до 500–550°C в системах Y– $\text{CuO}$  и Mn– $\text{CuO}$ . Электропроводность композитов олигосоль– $\text{CuO}$  и ЭД-20–олигосоль– $\text{CuO}$ , прогретых до 900°C на воздухе, возрастает соответственно на 3–12 и 11–12 порядков. Введение ЭД-20 не снижает, а иногда повышает электропроводность системы. Электропроводность после пиролиза у некоторых композитов сохраняется 6 мес., а у остальных понижается на 1–3 порядка.

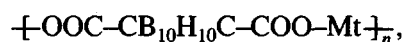
### ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие в последнее десятилетие науки о полимер-иммобилизованных наноразмерных и кластерных частицах металлов, приведшее к созданию ряда материалов с уникальными механическими, электрофизическими, магнитными, оптическими, каталитическими, а зачастую и биологическими свойствами, стимулирует поиск и изучение систем с достаточно большим содержанием металла. В этом отношении несомненный интерес представляют полимерные соли дикарбонических кислот и металлов, повторяющееся звено которых содержит эквивалент металла.

Термолиз таких структур обуславливает возможность получения материалов, в которых частицы металлосодержащей фазы равномерно распределены в декарбоксилированной полимерной матрице. Однако металлосодержащая фаза в большинстве случаев состоит главным образом из оксидов металлов.

Введение в полимерные соли карборановых группировок, способных выделять водород при повышенных температурах, является предпосылкой для получения материалов, содержащих неокисленные мелкодисперсные металлы, стабилизированные в трехмерной сетке “вторичной” структуры полимера.

Ранее [1–4] сообщалось о синтезе и свойствах олигомерных солей *m*-карборандикарбонической кислоты и двухвалентных металлов



где Mt = Mg, Ca, Cu, Zn, Cd, Pb.

Эти олигосоли, в отличие от известных полисолей дикарбонических кислот [5–10], являются сложными окислительно-восстановительными системами. Выделяя водород при термическом разложении, они восстанавливают собственный ион металла и оксиды различных металлов до свободных металлов и становятся полупроводниками. Это свойство олигосолей *m*-карборандикарбонической кислоты дает возможность получать материалы со специфическими свойствами, прису-

E-mail: dir@ineos.ac.ru (Сурикова Милица Александровна).

щими металлам, входящим как в состав олигосолей, так и в состав оксидов.

В настоящей работе описан синтез не известных ранее олигомерных солей *m*-карборандикарбонической кислоты, имеющих формулу  $\text{-(OOC-CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C-COO-Mt)}_n$  (Mt = Ni, Co, Fe (II), Fe (III), Y, Sn (II), Mn (II)), и рассмотрены их термические и электрические свойства.

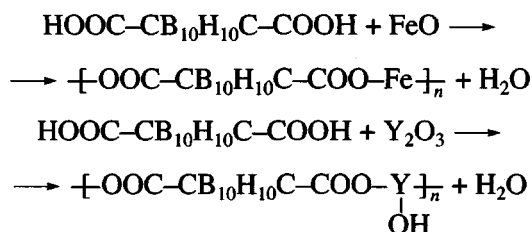
Для получения олигосолей были выбраны главным образом переходные металлы, которые могут проявлять различные степени окисления. Это особенно важно для протекания обратимых окислительно-восстановительных реакций [11], а элементы подгруппы железа интересны еще и с точки зрения их потенциальных магнитных свойств.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

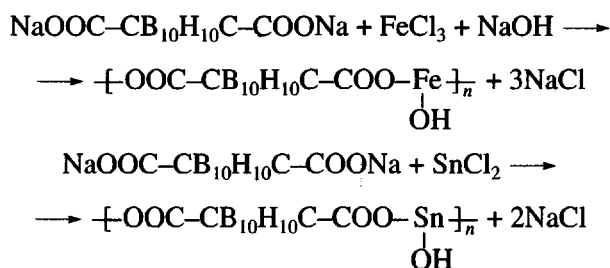
#### *Синтез, термические и восстановительные свойства олигосолей*

Олигомерные соли *m*-карборандикарбонической кислоты и указанных выше металлов были получены следующими методами.

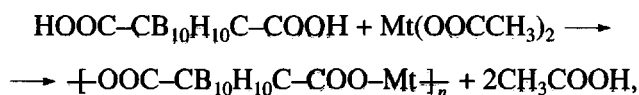
1. Взаимодействие *m*-карборандикарбонической кислоты с оксидами металлов в воде по схемам



2. Обменная реакция натриевой соли *m*-карборандикарбонической кислоты с FeCl<sub>3</sub> или SnCl<sub>2</sub> в воде:



3. Поликонденсация в блоке *m*-карборандикарбонической кислоты с диацетатами металлов:



где Mt = Ni, Co, Mn.

Все олигосоли *m*-карборандикарбонической кислоты являются неплавкими и кристаллическими, по данным рентгенофазового анализа (кроме олигосоли Ni), веществами.

Олигосоли Ni, Co, Mn хорошо растворимы в воде, а также в ацетоне и спирте в присутствии воды, а олигосоли Sn – гидрофобна и не растворяется в воде. Олигомерная соль Y, содержащая в звене группу OH также растворима в воде, но после высушивания при температуре выше 40°C становится нерастворимой, по-видимому, за счет взаимодействия молекул олигосоли друг с другом по гидроксильным группам. Наличие групп OH в олигосоли доказано их способностью взаимодействовать с фенилизотиоцианатом (см. экспериментальную часть). Олигосоли Fe(II) в ходе выделения из раствора теряет первоначальную растворимость, видимо, вследствие окисления. Олигомерная соль Fe(III) в воде не растворима. Приведенная вязкость для всех растворимых в воде олигосолей составляет  $\eta_{\text{пр}} = 0.02$  дл/г при концентрации раствора 0.5 г/дл.

Все полученные олигосоли, кроме олигосоли Y, не растворяются в N-метилпирролидоне. Поэтому измерение молекулярной массы методом седиментации в ультрацентрифуге в указанном растворителе проводили только для олигосоли Y, для которой ММ оказалась равной  $3.5 \times 10^3$ .

В ИК-спектрах олигосолей *m*-карборандикарбонической кислоты содержатся полосы поглощения, характерные для связи B–H карборанового ядра (2620 см<sup>-1</sup>), а также антисимметричные (1590–1650 см<sup>-1</sup>) и симметричные (1370–1400 см<sup>-1</sup>) колебания группы COO<sup>-</sup>.

Некоторые характеристики синтезированных олигосолей представлены в табл. 1. Судя по данным элементного анализа, каждое звено олигосолей, кроме олигосоли олова, содержит одну или две молекулы кристаллизационной воды. Эту воду можно удалить при вакуумировании и нагревании выше 100°C.

Олигосоли могут самовоспламеняться, что, по-видимому, обусловлено выделением из них водорода. В табл. 1 приведены период индукции  $\tau_{\text{св}}$  и температура самовоспламенения  $T_{\text{св}}$ .

Важнейшее свойство олигосолей *m*-карборандикарбонической кислоты – их способность восстанавливать собственный ион металла до металла – предположительно можно представить схемой

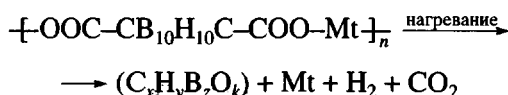


Таблица 1. Характеристики олигомерных солей  $\{OOC-CB_{10}H_{10}COO-Mt\}_n \cdot (k \cdot H_2O)_n$ 

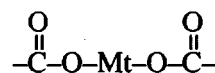
Mt	$k^*$	Элементный состав**, %				$T_{св}$ , °C	$\tau_{св}$ , с	Выход, %
		C	H	B	Mt			
Ni	2	15.11	4.49	31.78	18.60	290.0	295.0	86
		14.78	4.34	33.28	18.06			
Co	2	14.50	3.67	31.56	17.70	315.0	219.0	82
		14.77	4.34	33.26	18.11			
Fe(II)	2	14.91	3.76	35.76	17.18	-	-	81
		14.90	4.37	33.58	17.33			
Fe(III)	1	14.96	4.09	33.98	17.58	240.0	211.0	81
		14.96	4.08	33.68	17.38			
Y	1	13.52	3.64	29.54	20.62	295.0	230.0	71
		13.56	3.67	30.56	25.14			
Sn	-	13.55	2.87	28.44	34.02	300.0	333.0	85
		13.77	2.85	31.04	34.19			
Mn	1	16.08	4.11	35.32	17.88	300.0	324.0	70
		15.83	3.95	35.68	18.20			

\* Число молекул  $H_2O$  на звено.

\*\* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

Восстановительные свойства олигосолей исследовали методом газохроматографического анализа, результаты которого приведены в табл. 2. Как видно, продуктом термодеструкции *m*-карборандикарбоновой кислоты при 220°C является исключительно водород, выделяющийся из карборанового ядра. В отличие от этого, в газообразных продуктах термолитиза олигосолей наряду с  $H_2$  присутствуют  $CO_2$ , CO и  $CH_4$ , что, по-видимому, обусловлено меньшей термической устойчивос-

тью связи карбоксильной группы с карборановым ядром в олигосолях по сравнению с этой связью в исходной кислоте. Различие в наборе и количестве газообразных продуктов разложения для *m*-карборандикарбоновой кислоты и разных олигосолей свидетельствует о влиянии металла на их термостойкость. Автор обзора [12], посвященного термическому разложению оксалатов бивалентных металлов, соотносит прочность связи Mt-O в оксалатах с электроотрицательностью металла. В нашем случае количество  $CO_2$  и CO, выделяющихся из олигосолей Ni, Co и Fe(II), также в первом приближении коррелирует с электроотрицательностью металлов (1.75, 1.70, 1.64 соответственно). Наличие  $CO_2$  и CO в газообразных продуктах деструкции указывает на возможность разрыва связей Mt-O и C-O в солевом фрагменте



По соотношению  $CO_2$  и CO, выделяющихся при термолитизе олигосолей, можно предположить, что в случае олигосоли Co предпочтительнее разрыв связи C-O и, следовательно, выделение металла в виде оксида. Для олигосоли Fe(II) более вероятно выделение свободного металла, а для олигосоли Ni равно возможно и то, и другое.

Таблица 2. Результаты газохроматографического анализа продуктов термодеструкции\* олигомерных солей  $\{OOC-CB_{10}H_{10}C-COO-Mt\}_n$  и *m*-карборандикарбоновой кислоты

Mt	Содержание продукта разложения, моль/осново-моль			
	$H_2$	$CO_2$	CO	$CH_4$
Кислота	0.067	-	-	-
Ni	0.011	Следы	Следы	Следы
Co	0.002	Следы	0.001	-
Fe(II)	0.035	0.006	0.002	Следы

\* При 220°C в вакууме в течение 1 ч.

Следует, однако, отметить, что наши олигомерные соли представляют собой окислительно-восстановительные системы, при нагревании которых выделяются активный водород и активные металлы. В этих условиях не исключено протекание вторичных реакций, например восстановление  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  при возможном катализе этого процесса металлами. Следовательно, исходное соотношение газообразных продуктов деструкции может изменяться.

В твердых продуктах термоллиза олигосолей *m*-карборандикарбонической кислоты всегда присутствуют различные нелетучие производные бора и металлов. Кроме того, при термообработке из олигосолей могут выделяться металлы. Это подтверждается дифрактограммой олигосоли Sn(II), прогретой в аргоне вблизи температуры ее разложения (рис. 1). Металлический Ni был также обнаружен методом РСА после прогрева таблетки (олигосоль Ni в полииминоимиде) при  $280^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Масса кокса, получающегося при термообработке олигосоли при  $900^\circ\text{C}$  в течение 10 мин на воздухе, составляет 77–117% от массы олигосоли и уменьшается в зависимости от природы металла в ряду Fe(II)–Sn(II)–Mn(II)–Y–Ni–Co–Fe(III). Все исходные олигосоли обладают диэлектрическими свойствами ( $\rho_v > 10^{14}$  Ом см), после термообработки в указанных условиях они становятся полупроводниками  $\rho_v = 4 \times 10^7 - 5 \times 10^8$  Ом см).

#### Электрические свойства олигосолей *m*-карборандикарбонической кислоты

На рис. 2 приведена температурная зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho_v$  для порошкообразных олигомерных солей *m*-карборандикарбонической кислоты в аргоне. Удельное электросопротивление порядка  $10^{10} - 10^{11}$  Ом см, фиксируемое у олигосоли Fe(II) (рис. 2а, кривая 2) при  $20 - 120^\circ\text{C}$ , связано, по всей вероятности, с наличием кристаллизационной и адсорбционной воды. При температурах порядка  $180 - 260^\circ\text{C}$  и выше (в зависимости от интенсивности разложения олигосоли и выделения из нее водорода и металла) для всех олигосолей обнаруживается заметная электропроводность.

По выделению водорода олигосоли можно расположить в ряд Fe(III) (0.045) > Fe(II) (0.035) > Ni (0.011) > Y (0.009) > Sn (0.007) > Co, Mn (0.002), где в скобках указано количество водорода в моль/осново-моль, выделяющееся при  $220^\circ\text{C}$  в вакууме за 1 ч.

Выделение водорода из карборанового ядра и восстановление ионов солей до свободного ме-

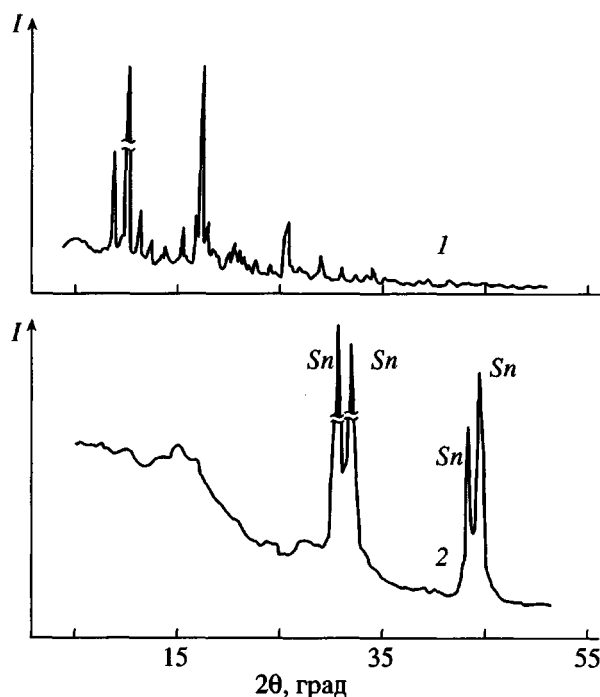


Рис. 1. Дифрактограммы для Sn-олигосоли *m*-карборандикарбонической кислоты в исходном состоянии (1) и после прогрева на воздухе в течение 30 мин при  $300^\circ\text{C}$  (2).

талла, вероятно, приводит к образованию токопроводящих слоев и, как следствие, к понижению  $\rho_v$ , которое начинается выше  $200^\circ\text{C}$  (рис. 2а, кривые 1–5). Это снижение заканчивается у олигосолей Fe(II), Fe(III), Y (рис. 2а, кривые 2–4) переходом на “высокоомные” плато, расположенные в области  $260 - 520^\circ\text{C}$  на уровне  $\rho_v \sim 10^9$  Ом см. При этом процесс разложения всех олигосолей сопровождается экзотермическим эффектом, наиболее сильным у олигосоли Fe(III) (рис. 3б, кривая 1). “Высокоомное” плато олигосоли Fe(III) на уровне  $\rho_v = 2 \times 10^9$  Ом см резко переходит в “низкоомное” плато на уровне  $\rho_v = 2 \times 10^5$  Ом см (рис. 2а, кривая 3) вследствие мощного экзотермического эффекта при температуре разложения олигосоли.

Аналогичная зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho_v$  от температуры получается для порошкообразных олигосолей и на воздухе. По-видимому, выделяющийся при термообработке олигосолей  $\text{H}_2$  препятствует их взаимодействию с кислородом воздуха. Лишь поведение олигосоли Co на воздухе отличается от ее поведения в аргоне (рис. 2б). Вероятно, это связано с тем, что разложение олигосоли Co сопровождается выделением наименьшего количества  $\text{H}_2$  и, как следствие, она имеет самую высокую  $T_{\text{св}}$

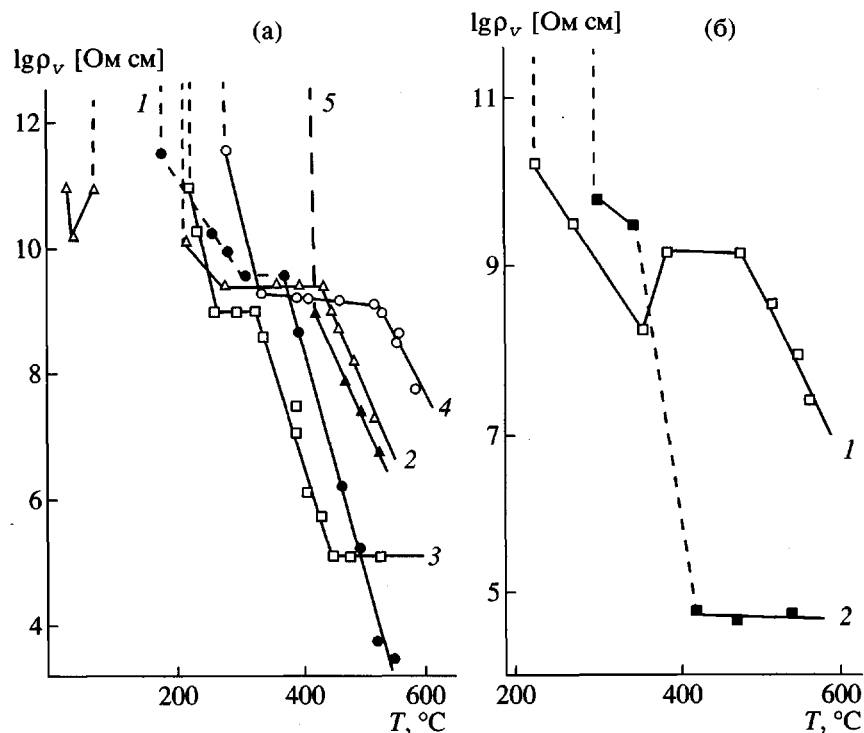


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления для олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты. а: 1 – Ni, 2 – Fe(II), 3 – Fe(III), 4 – Y, 5 – Sn(II) в аргоне; б: олигосоли Co на воздухе (1) и в аргоне (2).

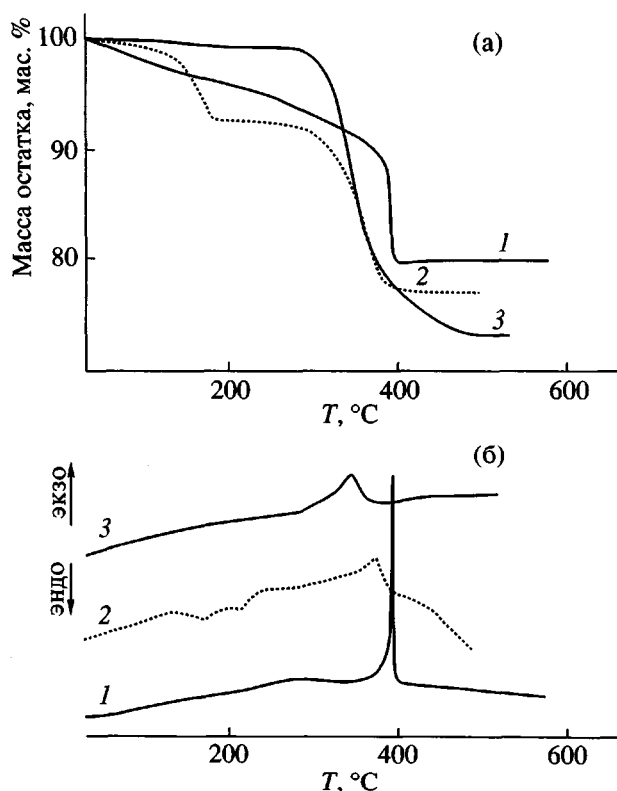


Рис. 3. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) для олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты в аргоне: 1 – Fe(III), 2 – Co и 3 – Sn(II).

(табл. 1). Необходимо отметить, что в аргоне у этой олигосоли “низкоомное” плато (на уровне  $\rho_v = 4 \times 10^4$  Ом см) образуется спонтанно по достижении температуры разложения и сохраняется до конца исследованного температурного интервала. Такое поведение наблюдалось ранее [4] только для композитов Cu–CuO и Pb–CuO. Это объяснялось возможным одновременным присутствием окисленной и восстановленной форм одного и того же элемента, что создает условия для протекания обратимой окислительно-восстановительной реакции, т.е. для явления токопереноса. В случае таких металлов, как Fe(II), Fe(III), Co и Y, площадки появляются уже и у чистых олигосолей, поскольку указанная обратимость заложена в химической природе переходных металлов.

“Высокоомные” и “низкоомные” плато имеют место тогда, когда достигаются условия для протекания обратимой окислительно-восстановительной реакции между разновалентными формами металлов, в частности Fe(II) и Fe(III), т.е. когда становится достаточным количество токопереносчиков – разновалентных форм элементов.

Удельное электросопротивление олигосолей сохраняется постоянным до 400–500°C, после че-

го оно интенсивно падает (рис. 2а). Происходит это потому, что с повышением температуры вклад в проводимость, связанный с окислением выделившегося из олигосоли металла и его взаимодействием с продуктами разложения карборанового ядра, становится преобладающим, поскольку проводящие слои оксидов и других соединений металлов обладают полупроводниковым характером проводимости.

Как видно из рис. 2а (кривая 1) в случае олигосоли Ni при достижении температуры разложения  $\rho_v$  падает, не образуя площадки. Анализ кривых ТГА (рис. 4) позволяет соотнести данный факт с характером деструкции этой олигосоли, которая сопровождается сильными внутренними окислительно-восстановительными процессами в инертной среде. Такой характер деструкции подтверждается экзо-эффектом с максимумом на кривой ДТА при 320°C (рис. 4, кривая 4). При увеличении массы образца с 16 до 55 мг (рис. 4, кривые 1 и 2) окислительно-восстановительные процессы приобретают взрывной характер. Изложенное выше указывает на то, что вследствие взрывного характера разложения у олигосоли Ni не образуется устойчивая структура, имеющая место в случае олигосолей Fe(II), Fe(III) и Y.

Бурным характером разложения отличается и олигосоли Sn, у которой, как видно из рис. 3 (кривая 3), почти одновременно при 320°C теряется 27% ее массы. Будучи безводной, олигосоли Sn является устойчивой до этой температуры и не проявляет заметной электропроводности. Лишь при 400°C на графике появляется интенсивно падающая прямая (рис. 2а, кривая 5).

После охлаждения для всех образцов, подвергнутых термообработке до 500°C, наблюдается или уменьшение проводимости на 1–4 порядка, или полное ее исчезновение. Это связано, по-видимому, с тем, что в интервале 20–500°C карборансодержащая матрица представляет собой нестабильную систему, в которой еще не завершено формирование устойчивой вторичной структуры.

Ранее [4] было показано, что оксиды металлов в композициях с Cu, Cd, Zn, Pb олигосолями *m*-карборандикарбонической кислоты увеличивают электропроводность системы. В связи с этим в настоящей работе изучены электрические свойства олигосолей в композициях с CuO (в порошках и таблетках).

*Электрические свойства порошкообразных двойных композиций в динамическом режиме*

В композиции вводили такое количество оксида, которое могло быть восстановлено при полном выделении водорода из карборанового ядра.

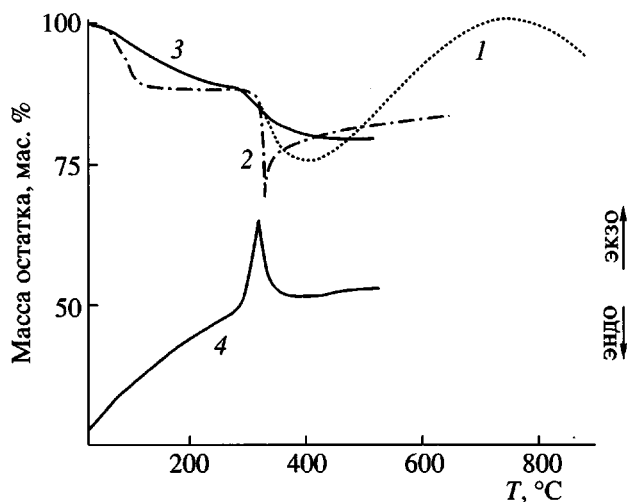


Рис. 4. Кривые ТГА (1–3) и ДТА (4) для олигосоли Ni: 1 – воздух, навеска 16 мг; 2 – воздух, навеска 55 мг; 3, 4 – аргон, навеска 16 мг.

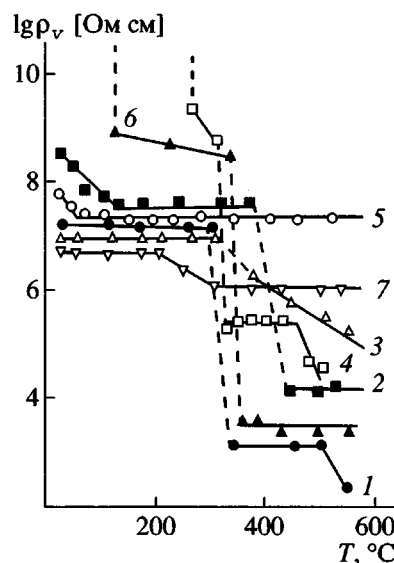


Рис. 5. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления для порошкообразных смесей в аргоне: 1 – Ni–CuO, 2 – Co–CuO, 3 – Fe(II)–CuO, 4 – Fe(III)–CuO, 5 – Y–CuO, 6 – Sn–CuO, 7 – Mn–CuO.

На рис. 5 приведены зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho_v$  от температуры для порошкообразных смесей олигомерных солей *m*-карборандикарбонической кислоты с CuO в аргоне.

Отличительной особенностью процессов, протекающих в композитах Ni–CuO (кривая 1), Fe(II)–CuO (кривая 3), Y–CuO (кривая 5) и Mn(II)–CuO (кривая 7) при их термообработке, является

**Таблица 3.** Электрические свойства композиций (таблетки) на основе олигосолей  $\{OOC-CV_{10}H_{10}C-COO-Mt\}_n$  и оксида меди, термообработанных на воздухе в течение 10 мин при 900°C

Композиция	Содержание олигосоли, мас. %	$\rho_v$ , Ом см		
		исходная композиция	прогретая композиция	прогретая олигосоль
Ni-CuO	48	$5 \times 10^8$	$2 \times 10^3$	$2 \times 10^4$
Co-CuO	48	$4 \times 10^9$	$3 \times 10^2$	$1 \times 10^3$
Fe(II)-CuO	49	$5 \times 10^7$	$2 \times 10^3$	$2 \times 10^4$
Fe(III)-CuO	49	$>10^{14}$	$2 \times 10^3$	$2 \times 10^4$
Y-CuO	53	$6 \times 10^7$	$1 \times 10^4$	$2 \times 10^6$
Sn(II)-CuO	52	$>10^{14}$	$4 \times 10^2$	$1 \times 10^4$

то обстоятельство, что с самого начала прогревания и наложения внешнего электрического поля возникают "высокоомные" плато на уровне  $\rho_v = 2 \times 10^7 - 3 \times 10^8$  Ом см. Это характерно для образования систем с постоянным  $\rho_v$  в широком интервале температур (30–400°C).

Из данного ряда выпадает система Co-CuO (кривая 2), у которой такая стабильная структура возникает после 150–200°C и сохраняется до температуры разложения олигосоли (~350°C). Выпадают также система Sn(II)-CuO (кривая б), изначально имеющая  $\rho_v > 10^{14}$  Ом см вследствие своей гидрофобности, и система Fe(III)-CuO (кривая 4). Для них характерно постепенное снижение  $\rho_v$  вплоть до температуры разложения и последующее спонтанное образование "низкоомного" плато ( $\rho_v$  на уровне  $10^3$  и  $10^5$  Ом см соответственно).

Аналогично происходит образование "низкоомных" ( $\rho_v = 10^3 - 10^5$  Ом см) плато после температуры разложения олигосолей в системах Ni-CuO (кривая 1), Co-CuO (кривая 2). В случае Mn-CuO (кривая 7) "высокоомное" плато ( $\rho_v = 10^7 - 10^8$  Ом см) постепенно без скачка переходит на более низкий уровень. Это происходит, видимо, в результате того, что с началом выделения водорода (в области ~200°C) начинает изменяться структура системы, а следовательно, и ее проводимость. Композиция Y-CuO (кривая 5) отличается тем, что одно "высокоомное" ( $\rho_v = 10^7$  Ом см) плато перекрывает практически весь исследованный температурный интервал 20–500°C. Аналогичные зависимости  $\rho_v$  от температуры для двойных композитов получены на воздухе.

Через сутки после охлаждения проводимость композитов Co-CuO, Mn-Cu и Y-CuO не изменя-

ется, а у остальных композитов уменьшается на 1–4 порядка.

Как следует из рис. 5, удельное сопротивление у всех композитов кроме Fe(III)-CuO и Sn(II)-CuO вначале составляет  $10^7 - 10^8$  Ом см и сохраняется неизменным до достижения температуры разложения олигосолей или практически до конца эксперимента. Оно, по-видимому, складывается из электропроводности CuO и электропроводности олигосолей, содержащих при комнатной температуре как адсорбционную, так и кристаллизационную воду. Независимость  $\rho_v$  от температуры, согласно работе [11], мы связываем с протекающей в твердой фазе обратимой (периодической) окислительно-восстановительной реакцией с участием разновалентных форм металлов. Одним из способов инициирования обратимой реакции является пропускание электрического тока через реакционную среду, что и имеет место в процессе измерения проводимости системы. Исследованные нами олигосоли включают элементы 3–5 периодов, имеющие во внешнем электронном слое *d*-подуровень, на который при возбуждении могут переходить *s*- и *p*-электроны внешнего валентного слоя, а согласно зонной теории проводимости металлов, незанятые ниши *p*-, *d*- и *f*-подуровней играют большую роль в механизме переноса электричества.

У полупроводников, к числу которых относятся наши системы, ширина запрещенной зоны, в отличие от изоляторов, как известно, невелика. Поэтому при нагревании системы и наложении внешнего электрического поля электроны с верхних уровней валентной зоны могут переходить в зону проводимости и участвовать в переносе электричества.

В условиях проведения эксперимента (нагрев, наложение внешнего электрического поля) протекание обратимой окислительно-восстановительной реакции даже при небольших концентрациях разновалентных форм металлов позволяет сохранить стабильной проводимость системы и при низких начальных температурах опыта.

#### *Электрические свойства таблетированных двойных и тройных композиций в статическом режиме*

Результаты исследований таблетированных образцов двойных систем на основе олигомерных солей *m*-карборандикарбоновой кислоты и оксида меди представлены в табл. 3. Видно, что введение оксида повышает электропроводность системы по сравнению с электропроводностью чистых олигосолей в идентичных условиях.

Как показано ранее [4], добавка эпоксидной смолы в качестве третьего компонента к двойной системе Pb–CuO или Zn–CuO приводит к большей однородности и повышению прочности композитов. В табл. 4 представлены электрические свойства тройных систем ЭД-20–олигосоли–CuO. Сравнение данных табл. 3 и 4 показывает, что введение эпоксидной смолы не снижает, а в некоторых случаях увеличивает электропроводность системы. Вероятно, присутствие полимера в композиции защищает выделяющийся металл от кислорода воздуха и повышает однородность системы.

Электропроводность у некоторых продуктов пиролиза двойных и тройных композиций сохраняется в течение 6 месяцев, у остальных падает на 1–3 порядка, но остается на 1–12 порядков выше, чем у исходных композиций.

Таким образом, в отличие от ранее исследованных нами систем [3, 4], описанные в данной работе олигосоли *m*-карборандикарбоновой кислоты и их композиты являются неклассическими полупроводниками с нулевым температурным коэффициентом проводимости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*m*-Карборандикарбоновую кислоту получали окислением 1,7-ди(оксиметил)-*m*-карборана оксидом хрома в неорганическом растворителе. Выход 80–86%,  $T_{пл} = 196–198^\circ\text{C}$  (по лит. данным [13]  $T_{пл} = 202^\circ\text{C}$ ). Олигосоли Fe(III) и Sn(II) получали по методике [2].

#### Синтез олигомерной соли Fe(II) *m*-карборандикарбоновой кислоты

В колбу, снабженную мешалкой и вводом аргона, помещали 4.1 г (0.017 моля) *m*-карборандикарбоновой кислоты, 2.55 г (0.035 моля) FeO и 50 мл обескислороженной дистиллированной воды и нагревали при перемешивании при  $100^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Реакционная масса почти нейтральна. Прозрачный желтоватый раствор отфильтровывали от избытка FeO. Раствор упаривали на роторном испарителе, постепенно повышая температуру до  $70^\circ\text{C}$ . Осадок белый, после сушки бежевый. Выход 4.37 г (81.3%). Элементный анализ для всех синтезированных олигосолей приведен в табл.1.

#### Синтез Y-олигосоли *m*-карборандикарбоновой кислоты

*m*-Карборандикарбоновую кислоту (3 г, 0.0129 моля),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (1.5 г, 0.0066 моля) и 60 мл дис-

Таблица 4. Электрические свойства композиций (таблетки) на основе олигосолей  $\{-\text{OOC}-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{COO}-\text{Mt}\}_n$  (50 мас. %), ЭД-20 (20 мас. %), полиэтиленполиамин (10 мас. % от ЭД-20) и CuO (30 мас. %)

Mt	$\rho_v$ , Ом см	Масса кокса, %
Ni	$9 \times 10^2$	78
Co	$1 \times 10^2$	60
Fe(II)	$2 \times 10^2$	79
Fe(III)	$1 \times 10^2$	71
Y	$1 \times 10^2$	77
Sn	$2 \times 10^2$	60

Примечание. Композиции отверждены при  $70^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 15 ч и термообработаны на воздухе 10 мин при  $900^\circ\text{C}$ . Удельное электрическое сопротивление для всех таблеток после отверждения выше  $10^{14}$  Ом см.

тиллированной воды помещали в колбу, снабженную мешалкой. Полученную смесь перемешивали при  $\sim 25^\circ\text{C}$  в течение 4 ч и оставляли на ночь. Затем от реакционной массы отфильтровывали не растворимый в воде осадок, промывали его водой и из фильтрата удалением воды в вакууме при температуре не выше  $50^\circ\text{C}$  получали белоснежную олигосоли Y с выходом 3.1 г (71%).

При удалении воды при более высокой температуре происходит конденсация молекул олигосоли по группам OH, при этом олигосоли теряет растворимость в воде. Наличие группы OH в олигосоли подтверждалось ее способностью взаимодействовать с фенилизоцианатом. При обработке 0.1 г олигосоли Y 2 мл фенилизоцианата при  $\sim 20^\circ\text{C}$  в течение 24 ч образуется осадок, который отфильтровывали, промывали бензолом для удаления избытка фенилизоцианата и сушили до постоянной массы в вакууме при  $80^\circ\text{C}$ . Структура осадка соответствует звену олигосоли



что подтверждается данными ИК-спектроскопии (полосы поглощения  $710$  и  $770\text{ см}^{-1}$ , характерные для групп  $\text{C}_6\text{H}_5$ , и широкая полоса в области  $3360\text{ см}^{-1}$ , характерная для NH-амидов) и элементным анализом на азот (найденно 3.40%, вычислено 3.19%).



*Синтез Ni(II)-олигосоли  
m-карборандикарбоновой кислоты*

3.3 г (0.014 моля) *m*-карборандикарбоновой кислоты и 3.21 г (0.013 моля) ацетата никеля тщательно смешивали и помещали в конденсационную пробирку. Смесь нагревали в блоке в токе аргона 2 ч при 150–160°C, далее 2 ч при той же температуре в вакууме водоструйного насоса. Твердую реакцию массу растирали и продолжали нагревать в тех же условиях в вакууме масляного насоса. Полученную реакцию массу растворяли в воде, раствор промывали в делительной воронке эфиром от избытка кислоты и упаривали на ротаторном испарителе. Выход олигосоли 3.61 г (86%). Аналогично были синтезированы олигосоли Co и Mn.

Образцы для испытания методом РСА представляли собой порошки. Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, используя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Полученные дифрактограммы сравнивали с литературными данными [14].

Хроматографический анализ газообразных продуктов разложения олигомерных солей проводили на хроматографе “Цвет-4” (колонка наполнена активированным углем СКТ-2,  $L = 1$  м,  $d = 3$  мм) при комнатной температуре; газ-носитель аргон. Образцы – порошкообразные, тщательно растертые, за исключением композиций из эпоксидной смолы (отвержденные таблетки). Предварительно ампулы с навесками вакуумировали при 0.133 Па, запаивали, прогревали при 220°C в течение 1 ч и присоединяли к хроматографу.

Для исследования электрических свойств чистых олигосолей и их композитов с оксидом меди порошкообразные образцы олигосолей или порошкообразные тщательно растертые смеси компонентов таблетировали при комнатной температуре в пресс-форме при давлении 30 МПа (диаметр таблетки 10 мм, толщина 1–4 мм). В первую очередь для этих таблеток измеряли электрическое сопротивление при комнатной температуре. Затем проводили термообработку на воздухе в течение 10 мин при 900°C и снова измеряли электрическое сопротивление.

Тройные смеси – эпоксидная смола ЭД-20 (отвердитель – полиэтиленполиамин, 10% от ЭД-20), олигосоли, оксид меди – формовали вручную при комнатной температуре, отверждали на воздухе в течение 15 ч при 70°C и определяли их электриче-

ское сопротивление при комнатной температуре. Затем все таблетки прогревали на воздухе при 900°C в течение 10 мин и снова определяли электрическое сопротивление.

Электрическое сопротивление  $\rho_v$  порошкообразных смесей олигомерных солей и оксидов металлов или чистых олигосолей (порошки) измеряли непрерывно при их нагревании на воздухе или в аргоне до 500°C в специальной ячейке со скоростью ~2 град/мин.

Установка для определения параметров самовоспламенения олигосолей представлена в работе [15]. Образцы испытывали в условиях ГОСТ 12.1.017.80 (ASTM D 1929-68).

ТГА проводили на приборе “Дериватограф-К” (производство фирмы MOM, Венгрия) как на воздухе, так и в токе аргона на образцах массой 5–10 мг при скорости нагревания 5 град/мин. Конструкция прибора позволяла, одновременно с кривой потери массы получать и кривую ДТА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Генин Я.В., Виноградова Н.К.* // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 5. С. 601.
2. *Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Мишина Н.М., Балькова Т.Н., Генин Я.В., Петровский П.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1292.
3. *Сергеев В.А., Аскадский А.А., Сурикова М.А., Казанцева В.В., Бекасова Н.И., Барышникова Е.А.,* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 334.
4. *Сурикова М.А., Бекасова Н.И., Барышникова Е.А., Аскадский А.А., Казанцева В.В., Балькова Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 60.
5. *Economy J., Mason J.H., Wohrer L.C.* // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 8. P. 2231.
6. *Vancsone-Szmercsanyi I., Kallo A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 3. P. 639.
7. *Ibidapo T.A.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1480.
8. *Ibidapo T.A.* // Polym. Eng. Sci. 1996. V. 36. № 14. P. 1920.
9. *Поролло Н.П., Алиев З.Т., Джардималиева Г.И., Ивлева И.Н., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д., Ованесян Н.С.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 2. С. 375.
10. *Розенберг А.С., Александрова Е.И., Ивлева Н.П., Джардималиева Г.И., Раевский А.В., Колесова О.И., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 265.
11. *Костикова Г.П., Корольков Д.В., Костиков Ю.П.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 5. С. 728.

12. Dollimore D. // *Thermochim. Acta*. 1987. V. 117. P. 331.      14. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
13. Grafstein M.D., Dvorac J. // *Inorg. Chem*. 1963. V. 2. P. 2295.      15. Miller B., Martin J.R., Maiser C.H. // *J. Appl. Polym. Sci*. 1973. V. 17. № 2. P. 629.

## Synthesis and Properties of Oligomeric Salts of *m*-Carboranedicarboxylic Acid and Some Transition and Nontransition Metals

M. A. Surikova, N. I. Bekasova, E. A. Baryshnikova, A. A. Askadskii,  
V. V. Kazantseva, M. I. Buzin, and T. N. Kolosova

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—New oligomeric salts of *m*-carboranedicarboxylic acid  $\text{HOCCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCOOH}$  and metals, such as Ni, Co, Fe(II), Fe(III), Y, Sn(II), and Mn(II), were synthesized. A relationship is established between the thermal and electrical properties of oligomeric salts. The synthesized salts are complex redox systems which eliminate  $\text{H}_2$  upon thermal decomposition, reduce its own metal ion to a free metal, and acquire semiconductor properties. Upon a thermal treatment under the dynamic regime at 20–500°C in air and argon, the electrical conductivity of oligomeric salts increases by 5–11 orders of magnitude; after pyrolysis at 900°C in air, this parameter increases by 8–12 orders of magnitude. After storage for 6 months, the conductivity of pyrolyzates remains 8–9 orders of magnitude higher than that of the initial oligomeric salts. The electrical properties of composites based on oligomeric salts and CuO and an ED-20 epoxy resin were also studied. For the oligomeric salt–CuO composites, the initial electrical resistivity ( $\rho_v = 10^7\text{--}10^8 \Omega \text{ cm}$ ) is preserved to 300–400°C, while for the Y–CuO and Mn–CuO systems, this parameter remains unchanged to 500–550°C. The conductivity of the oligomeric salt–CuO and ED-20–oligomeric salt–CuO composites heated to 900°C in air increases by 3–12 and 11–12 orders of magnitude, respectively. The introduction of ED-20 does not reduce but, on the contrary, sometimes increases the conductivity of the system. Upon pyrolysis, the conductivity of some composites is preserved over a period of 6 months; however, for all other composites, this parameter decreases by 1–3 orders of magnitude.