

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 23 February 2013, At: 05:55

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Nouveaux Complexes de Transfert de Charge à Partir des Dipyranylidènes

J. Alizon^a, J. Gallice^a, H. Robert^a, G. Delplanque^b, C. Weyl^b, C. Fabre^c & H. Strzelecka^c

^a Laboratoire d'Electronique et de Résonance Magnétique, Université de Clerrnont-Ferrand, France

^b Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay, France

^c C.N.R.S., Groupe de Recherche no 12, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: J. Alizon, J. Gallice, H. Robert, G. Delplanque, C. Weyl, C. Fabre & H. Strzelecka (1976): Nouveaux Complexes de Transfert de Charge à Partir des Dipyranylidènes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 33:1-2, 91-100

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083874>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan,

sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Nouveaux Complexes de Transfert de Charge à Partir des Dipyranylidènes

J. ALIZON, J. GALLICE et H. ROBERT,

Laboratoire d'Electronique et de Résonance Magnétique, Université de Clermont-Ferrand, France

G. DELPLANQUE et C. WEYL,

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay, France

et

C. FABRE et H. STRZELECKA,

C.N.R.S., Groupe de Recherche no 12, 94320 Thiais, France

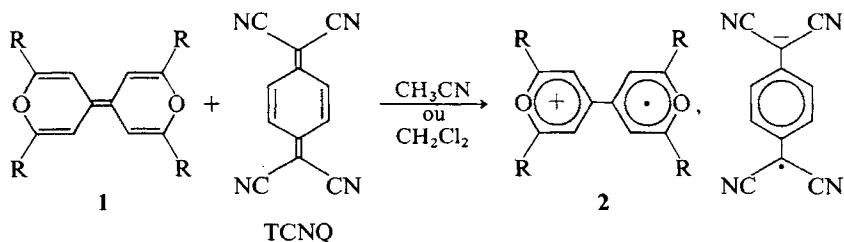
(Received July 30, 1975)

Au cours de cette étude, nous avons réalisé la synthèse d'une série de complexes de TCNQ **2** formés à partir des dipyranylidènes **1** comme donneurs et étudié leurs propriétés physiques. Nous avons mis au point une méthode de préparation de **1** lorsque **1** possède des substituants aromatiques (composés **1b**, **1c**, **1d** et **1f**). Presque tous ces complexes sont conducteurs; **2c**, **2d** et **2e** étant des complexes de conductivité intermédiaire tandis que **2b** est un complexe de haute conductivité.⁹ Les mesures de susceptibilité magnétique χ_p et de temps de relaxation T_1 ont mis en évidence l'intérêt des composés **2b** et **2d** car χ_p et le produit $\chi_p^2 T_1 T$ sont constants aux hautes températures.

The synthesis of charge transfer complexes **2**, created out of dipyranylidènes **1** as donors and TCNQ as acceptor has been achieved and their physical properties have been studied. We have perfected a new way of preparing dipyranylidènes **1** when **1** bears aromatic substituents (compounds **1b**, **1c**, **1d** and **1f**) via reduction by zinc in CH_3CN of corresponding pyrylium salts. Most of them are conductors; the values of conductivity depending upon substituents are given. According to Shegolev's classification,⁹ **2c**, **2d** and **2e** are intermediate conductivity complexes and **2b** is a high conductivity complex. In the same manner the study of susceptibility χ_p has put in full light the part played by substituents. While χ_p varies as a function of temperature for **2a** and **2c**, it is constant for **2b** and **2d** above the transition temperature. As to these two last compounds, the measures of relaxation time T_1 confirm their interesting magnetic properties since the product $\chi_p^2 T_1 T$ is constant at high temperatures.

Dans le but de rechercher de nouveaux matériaux organiques à conductivité élevée et anisotrope,^{1,2} nous avons réalisé la synthèse d'une nouvelle série de complexes **2** formés à partir des dipyranylidènes **1** comme donneurs et du TCNQ comme accepteur (schéma 1) et étudié leurs propriétés physiques.

Schéma 1



a: R = CH₃; **b:** R = C₆H₅; **c:** R = pC₆H₅CH₃; **d:** R = pC₆H₅OCH₃; **e:** R = H; **f:** R =

Nous avons choisi les dipyranylidènes **1** comme donneurs pour les raisons suivantes: ils présentent

- une structure symétrique, isoélectronique de celle du tétrathiofulvalène (TTF)^{1,2}
- une polarisabilité élevée (système conjugué possédant un hétéroatome)
- un potentiel d'ionisation peu élevé,^{3a,4} comparable à celui du TTF ou de ses dérivés.^{5,6}

A priori, ils répondent donc aux critères émis par Cowan¹ et Garito² pour être de bons candidats donneurs si l'on veut former des "métaux organiques".

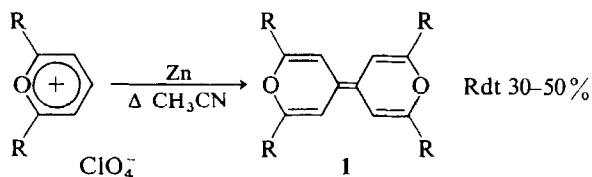
SYNTHÈSE


a Dipyranylidènes **1**

Diverses voies d'accès aux dipyranylidènes **1** ont été décrites.³ Pour R = CH₃, composé **1a** ou R = H, composé **1e**, nous avons utilisé une méthode connue.³ Pour R = aryle ou hétérocycle, composés **1b**, **1c**, **1d** et **1f**, nous avons réduit les sels de pyrylium correspondants selon le schéma 2. Il est à noter que Krivun et coll.⁷ avaient déjà effectué cette réduction mais ils avaient attribué au produit obtenu une structure erronée.†

† Une étude approfondie de cette réaction dans le but de la généraliser et d'en préciser le mécanisme est actuellement en cours.

Schéma 2



1a	R = CH ₃	F = 185° (décomp.)	Litt. 195° (voir 3a)
1b	R = C ₆ H ₅	F = 323°–325°	Litt. F = 323° ³
1c	R = pC ₆ H ₅ CH ₃	F = 351°–355°	
1d	R = pC ₆ H ₅ OCH ₃	F = 291°–292°	Litt. F = 271°–272° ^{3b}
1e	R = H	préparé et purifié selon 3a	
1f	R = 	F = 344°–346°	

b Complexes 2

En mélangeant en quantité équimoléculaire les dipyranylidènes **1** avec du TCNQ dans l'acétonitrile ou le chlorure de méthylène, on obtient avec un rendement quantitatif et une stoechiométrie 1/1 les complexes **2**. Tous se présentent sous forme polycristalline insoluble dans les solvants usuels.

MESURE DES CONDUCTIVITÉS

La conductivité des complexes **2** a été mesurée sur des barreaux de poudre comprimée par la méthode des 4 points. A température ambiante les valeurs sont les suivantes :

2a	$10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$
2b	$1,7 (\Omega \text{ cm})^{-1} \dagger$
2c	$10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$
2d	$2,5 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$
2e	$6 \cdot 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$

Pour **2b** et **2d**, une étude des variations de la conductivité en fonction de la température a montré que, quand T décroît, la conductivité décroît (Figure 1).

[†] Cette valeur est relativement élevée (cf. Ref. 8).

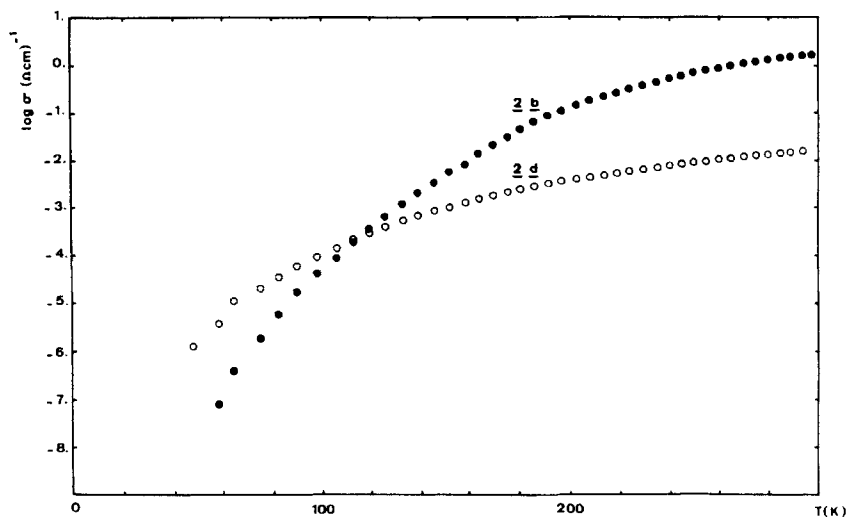


FIGURE 1 Variation de $\log \sigma (\Omega \text{ cm})^{-1}$ en fonction de la température pour les composés **2b** et **2d**.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

La susceptibilité paramagnétique χ_p a été mesurée par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) en fonction de la température sur des échantillons polycristallins.

Aux températures supérieures à 120°K, les mesures ont été faites en champ "fort" (3000 Gauss) par intégration du signal d'absorption de poudre et comparaison avec un signal de rubis maintenu à température ambiante. Des mesures ont été également faites en champ faible à basse fréquence ($\nu = 40$ MHz) avec un spectromètre bobines croisées jusqu'à 4°2K. La température de l'échantillon a été déterminée avec une précision de $\pm 2^\circ$.

Pour les composés **2a** et **2c**, l'analyse des courbes obtenues montre une variation continue de χ_p comparable à celle observée pour les sels de TCNQ de conductivité intermédiaire:⁹ χ_p augmente lorsque T croît (Figure 2), une transition est observée vers 200°K.

Pour les composés **2b** et **2d**, χ_p reste constant dans une large gamme de températures: $T > 120^\circ\text{K}$ pour **2d**, $T > 200^\circ\text{K}$ pour **2b** (Figure 3). Ce comportement est à rapprocher de celui du sel de TCNQ du N-méthyl-phenazinium (NMP-TCNQ) aux températures supérieures à 200°K, température où a été observée une transition isolant-métal.¹⁰ Par contre, aux températures inférieures à 200°K, alors que pour le sel NMP-TCNQ, χ_p varie en $1/T$,

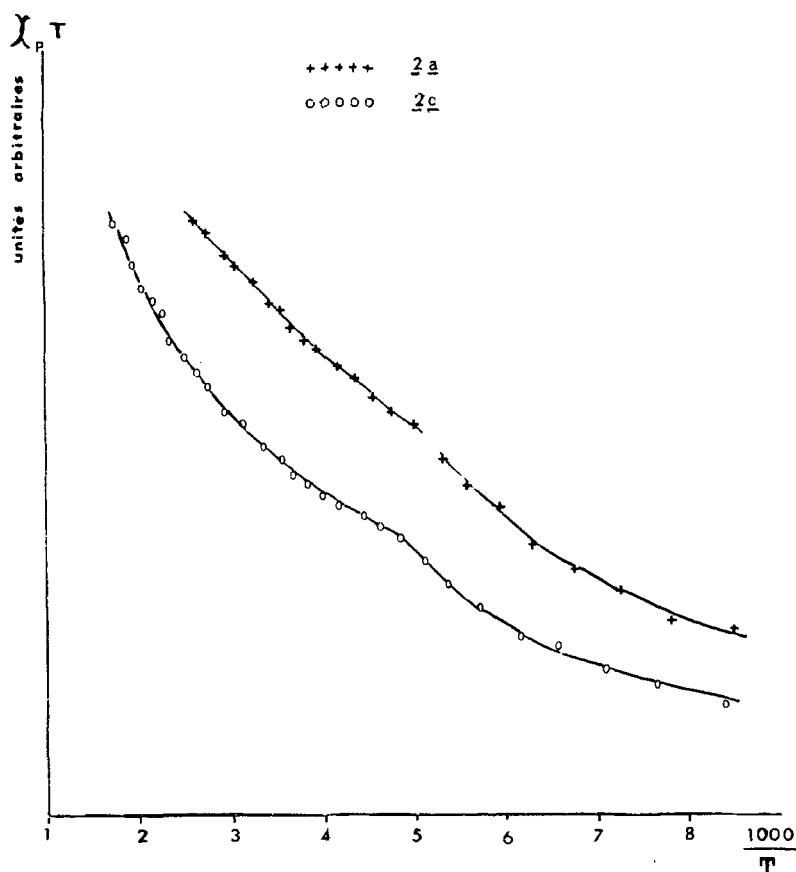


FIGURE 2 Variation du produit $\chi_p \cdot T$ en fonction de $10^3 \cdot T^{-1}$ pour les composés **2a** et **2c**.

nous observons, pour le composé **2b**, une variation de χ_p analogue à celle observée pour le composé **2a** et **2c**. A partir de 25°K, χ_p croît à nouveau révélant la présence de quelques impuretés magnétiques. De la température ambiante à 170°K, la largeur de raie RPE de forme lorentzienne, croît de 285 mG à 1,5G (Figure 4) pour le composé **2b**. L'amplitude de la modulation basse fréquence (70 Hz) est 8 fois moins grande que la plus petite largeur pic-à-pic de la dérivée de la raie d'absorption. En dessous de 170°K la forme de la raie est indéfinie et cela peut correspondre à l'apparition d'une structure fine.

Notons que le composé **2c** subit une transformation irréversible vers 540°K. La variation de la susceptibilité de cette nouvelle entité en fonction de la température (Figure 5) est alors comparable à celle de **2b** et **2d**.

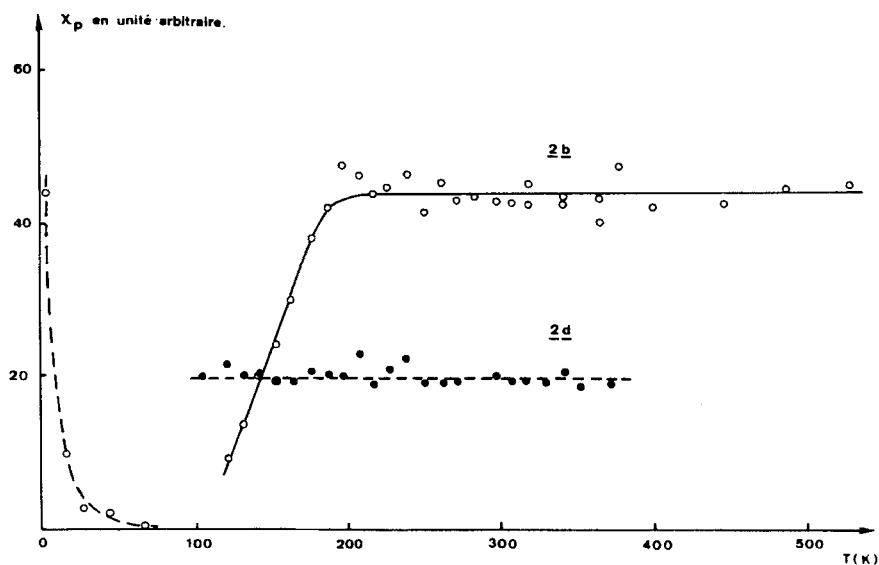


FIGURE 3 Influence de la température sur χ_p pour les composés **2b** et **2d**.

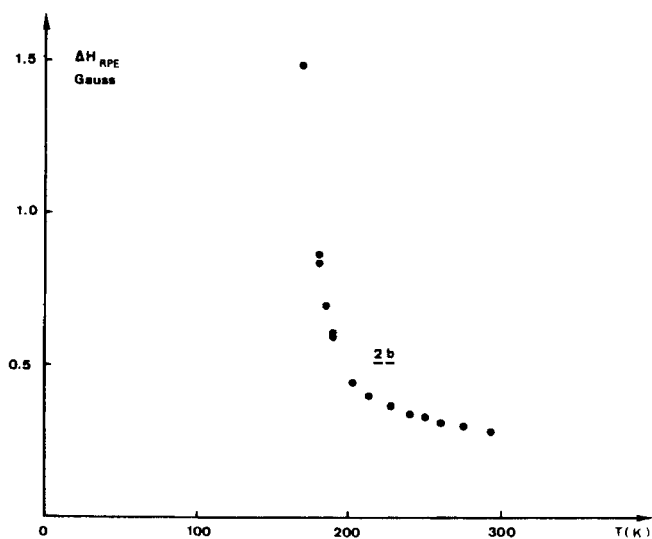


FIGURE 4 Largeur de raie R.P.E. en fonction de la température du composé **2b**.

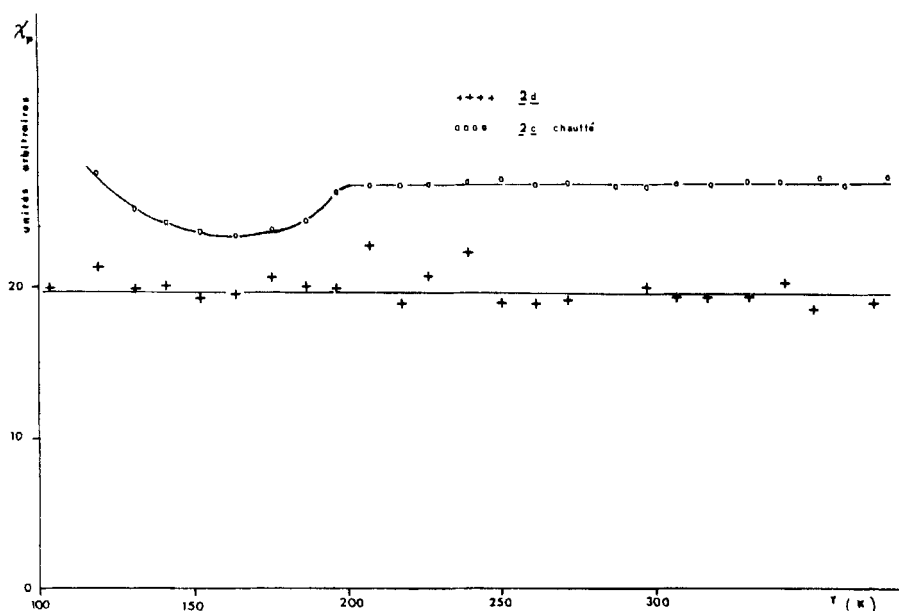


FIGURE 5 Comparaison de la variation de χ_p en fonction de T pour les composés **2c** chauffé et **2d**.

Pour compléter cette étude qui laisserait prévoir un comportement métallique des composés **2b** et **2d** à haute température, nous avons mesuré les temps de relaxation spin-réseau T_1 , des protons en fonction de T .

TEMPS DE RELAXATION SPIN RÉSEAU DES PROTONS

Les mesures ont été faites sur des échantillons en poudre, avec un spectromètre Brüker type SXP-4-60 à 28 MHz en utilisant la séquence $\pi/2, \pi/2$.

La Figure 6 représente les variations en fonction de la température de la vitesse de relaxation $1/T_1$ pour les composés **2b**, **2c** et **2d**. La relaxation des protons du produit **2a** n'est pas exponentielle; il n'est donc pas possible de définir un seul T_1 .

Signalons tout d'abord que l'ordre de grandeur de 100 ms pour le plus long des T_1 montre bien que le mécanisme responsable de la relaxation spin-réseau provient du couplage électrons-protons; T_1 est supérieur à 120 s pour **1a** et à 300 s pour le TCNQ pur. Les composés **2c** et **2d** ont un mécanisme supplémentaire de relaxation qui provient de la réorientation des groupements CH_3 dont le minimum de relaxation apparaît vers 150°K avec un T_1 minimum de 28 ms pour le composé **2d**. Cette contribution soustraite,

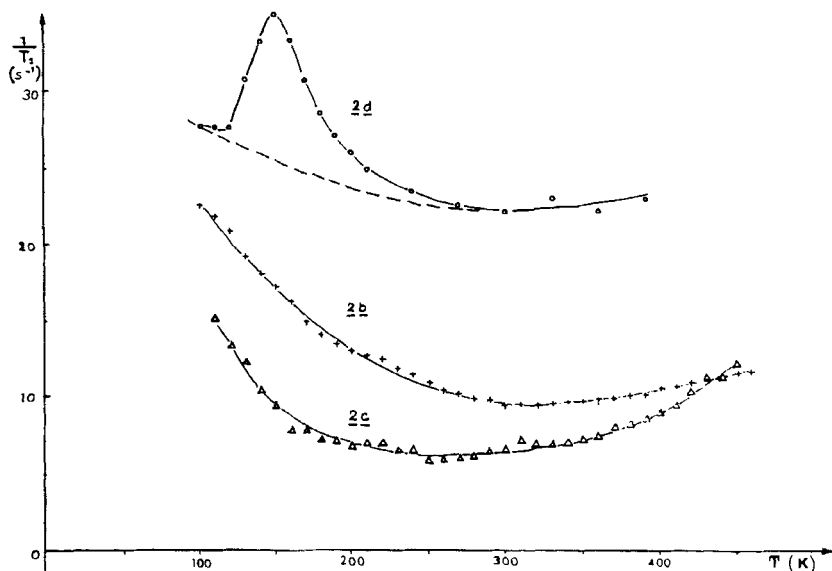


FIGURE 6 Variation de l'inverse du temps de relaxation T_1 en fonction de la température pour les composés **2b**, **2c** et **2d**.

on obtient (Figure 6) une variation analogue à celle des composés ne comportant pas de groupements CH_3 .

L'aspect le plus frappant pour ces composés est une augmentation de la vitesse de relaxation alors que, simultanément, on observe une diminution de la susceptibilité paramagnétique pour des températures inférieures à $200^\circ K$ ou $300^\circ K$ suivant les composés; pour les sels alcalins semi-conducteurs (TCNQ-K, TCNQ-Rb, TCNQ-NH₄) une variation inverse est observée.¹¹

Par ailleurs, après le minimum de $1/T_1$ on note une augmentation de $1/T_1$ quand la température croît. De plus, pour des températures supérieures à $350^\circ K$, la variation de $1/T_1$ suit avec une excellente précision la loi de Korringa $\chi_p^2 T_1 T = \text{constante}$; cette loi est particulièrement bien vérifiée pour le composé **2b** où par ailleurs χ_p est constant (Figure 7).

D'autre part, les variations de $1/T_1$ sont en bon accord avec la théorie faite par Pincus¹² au voisinage d'une transition métal-isolant, théorie qui prévoit une augmentation rapide de $1/T_1$ autour de la transition vers les basses températures.

Ces premiers résultats prometteurs doivent néanmoins être complétés par des études plus approfondies aux températures inférieures à $100^\circ K$; la contribution apportée à la relaxation par les protons du TCNQ d'une part et par les protons du cation d'autre part, pourrait être analysée par

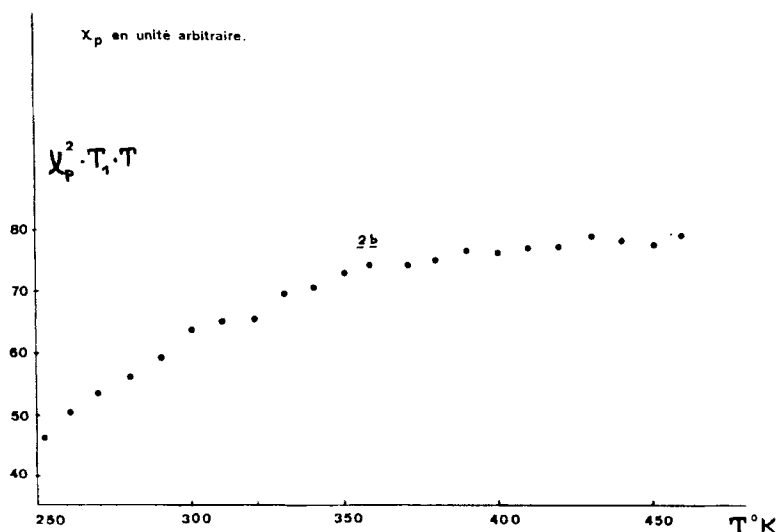


FIGURE 7 Variation de $\chi_p^2 T_1 T$ en fonction de la température pour le composé **2b**.

une étude de la variation de T_1 en fonction de la fréquence de travail et sur des composés deutériés sélectivement.

CONCLUSION

Ce travail montre l'intérêt des dipyranylidènes **1** en tant que nouveaux donneurs susceptibles de former avec le TCNQ des complexes qui, d'après la classification de Shchegolev⁹ appartiennent soit à la catégorie des composés présentant une conductivité intermédiaire (composés **2c**, **2d**), soit à la catégorie des composés de haute conductivité (composés **2b**).

De plus, on constate une influence des substituants sur les propriétés de l'état solide. Quand les dipyranylidènes portent des noyaux aromatiques, les complexes obtenus sont de meilleurs conducteurs. Des résultats inverses ont été obtenus dans la série du TTF¹.

Les divers comportements observés:

- diminution de la conductivité quand T décroît (transition isolant-métal ou semi-conducteur isolant?)
- susceptibilité paramagnétique indépendante de la température au-dessus de la température de transition.
- anisotropie et anomalie de la largeur de raies R.P.E. en fonction de la température

—présence éventuelle d'un mécanisme de Korringa ne pourront être précisés que par des études sur des monocristaux.

Bibliographie

1. A. N. Bloch, D. O. Cowan, et T. O. Poehler, *Proceeding of Seminar on Charge and Energy Transfer in Organic Semiconductors, Osaka, Japan, 1973*, Plenum Press, 1974.
2. A. F. Garito et A. J. Heeger, *Accounts of chem. Res.*, **7**, 232 (1974).
- 3a. S. Hünig, B. J. Garner, G. Ruider, et W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.*, 1036 (1973), (et les références citées).
- 3b. M. A. F. Elkaschef et M. H. Nosseir, *J. Chem. Soc.*, 4643 (1963).
4. P. Calas, Communication personnelle.
5. S. Hünig, G. Kiesslich, H. Quast, et D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.*, 310 (1973).
6. P. Calas, J. M. Fabre, E. Torrellles, et L. Giral, *C. R. Acad. Sci.*, **280**, 901 (1975).
7. S. N. Baranov, M. A. Dumbai, et S. W. Krivun, *Khim. Heter. Soéd.*, 1313 (1972).
8. W. J. Siemons, P. E. Bierstedt, et R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3523 (1963), A. Brau et J. P. Farges, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 257 (1974).
9. I. F. Shchegolev, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **12**, 9 (1972).
10. A. J. Epstein, S. Etemad, A. F. Garito, et A. J. Heeger, *Phys. Rev., B*, **5**, 952 (1972).
11. J. Alizon, G. Berthet, J. P. Blanc, J. Gallice, et H. Robert, *Phys. Stat. Sol. (b)* **65**, 577 (1974).
12. D. Hone et P. Pincus, *Sol. Stat. Com.*, **11**, 1495 (1972).