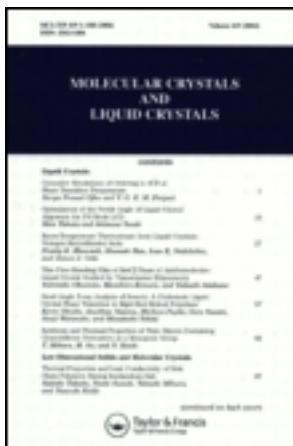


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 19 February 2013, At: 14:22
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,
UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Conducteurs Organiques: Synthèse, structure et études physiques de sels de l'anion radical du tétracyanoquinodiméthane avec des cations dithiole-1, 2 ylium et disélénole-1, 2 ylium

Jamal Amzil^a, Jean-Marie Catel^a, GÉRard Le
Coustumer^a, Yves Mollier^a, Jean-Pierre Sauvé^a &
Et Serge Flandrois^b

^a Laboratoire des Composés Thioorganiques, Unité
associée au CNRS n[ddot]480, Université de Caen,
14032, CAEN, Cedex

^b Centre de Recherche Paul Pascal, 33405, TALENCE,
Cedex

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: Jamal Amzil , Jean-Marie Catel , GÉRard Le Coustumer , Yves Mollier , Jean-Pierre Sauvé & Et Serge Flandrois (1986): Conducteurs Organiques: Synthèse, structure et études physiques de sels de l'anion radical du tétracyanoquinodiméthane avec des cations dithiole-1, 2 ylium et disélénole-1, 2 ylium, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 133:3-4, 333-353

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948608080824>

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.

Conducteurs Organiques: Synthèse, structure et études physiques de sels de l'anion radical du tétracyanoquinodiméthane avec des cations dithiole-1,2 ylium et disélénole-1,2 ylium

JAMAL AMZIL, JEAN-MARIE CATEL, GÉRARD LE COUSTUMER,
YVES MOLLIER, JEAN-PIERRE SAUVÉ† et SERGE FLANDROIS‡

†*Laboratoire des Composés Thioorganiques, Unité associée au CNRS n°480,
Université de Caen, 14032 CAEN Cedex.*

‡*Centre de Recherche Paul Pascal, 33405 TALENCE Cedex.*

(Received September 9, 1985)

New TCNQ anion radical salts with various 1,2-dithiolylium and the bi(3,5-dimethylamino) 1,2-diselenolylium cations have been prepared. The conductivity values, determined on compacted powder are about $10^{-1} - 10^{-4}$ ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$ for 1 : 1 stoichiometry salts and about 0,5 ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$ for complex salts whose optical spectra exhibit a peak around 3000 cm^{-1} characteristic of monodimensional organic conductors. Optical conductivity, from reflectivity measurements, for bi(3,5-dimethylamino)-1,2-diselenolylium-TCNQ 1 : 2 is equal to 385 ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$. RX structures of 5-*t*-butyl-3-methylthio-1,2-dithiolylium-TCNQ 1 : 2 and 3-*p*-methoxyphenyl-1,2 dithiolylium-TCNQ 2 : 3 show segregated stacks for counterion and TCNQ molecules with zig-zag chains for 1 : 2 salts and triadic chains for 2 : 3 salt. The room temperature value of stack axis conductivity of 5-*t*-butyl-3-methylthio-1,2-dithiolylium-TCNQ 1 : 2 is 4 ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$. The temperature dependence of the conductivity of simple crystal correspond to a semi-conductor material, $\Delta E = 0,185$ eV. The temperature dependence of the magnetic susceptibility has been determined. The results seem to be characteristic of a regular spin-chain with a Spin-Peierls transition at 4K.

Keywords: organic conductors, TCNQ salts, 1,2-dithiolylium and 1,2-diselenolylium cations, optical spectra, x-ray-structures, magnetic susceptibilities

De nombreux sels de l'anion radical du TCNQ avec divers cations organiques ont déjà été décrits et leurs propriétés électriques étudiées.¹⁻⁵ Ces sels d'ions radicaux peuvent être obtenus avec plusieurs stœchiométries: $(C^+)(TCNQ)_n^-$ où n est généralement compris entre 1 et 2. Si $n = 1$ on obtient un sel simple dont la conductivité est en général faible [$\sigma < 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$]. Néanmoins, dans certain cas, des conductivités élevées peuvent être observées par exemple, avec le complexe N-méthylphénazinium-TCNQ [$\sigma = 2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$].³ Si $n = 2$, on a un sel double où coexistent formellement une molécule d'anion radical TCNQ⁻ et une molécule neutre TCNQ⁰. Cette stœchiométrie fournit en général les sels d'ions radicaux les plus conducteurs. On peut également obtenir des sels complexes avec $1 < n \leq 2$ dont les conductivités pour $n \geq 1,5$ sont assez comparables à celles des sels doubles ($n = 2$).

Dans ce domaine nous avons préparé de nouveaux sels de l'ion radical TCNQ en utilisant comme contre-ions des cations dithiole-1,2 ylium⁶ ou disélénole-1,2 ylium. Ces cations présentent en effet un caractère aromatique marqué et la charge positive est délocalisée sur l'ensemble des atomes du cycle ce qui est favorable à la formation avec le TCNQ, de sels d'ions radicaux de conductivité élevée.⁷ Nous avons déjà publié nos premiers résultats dans ce domaine:^{8,9} simultanément d'autres auteurs¹⁰ ont étudié les propriétés électriques de sels d'ions radicaux du TCNQ avec divers cations diamino-3,5 dithiole-1,2 ylium. Nous présentons dans ce mémoire la synthèse, les études physiques et cristallographiques se rapportant à ces nouveaux sels.

Préparation et stœchiométrie

Les sels de stœchiométrie 1 : 1 ont été préparés par métathèse entre les perchlorates de dithiole-1,2 ylium et le tétracyanoquinodiméthanure de lithium dans l'acétonitrile. Les sels de stœchiométrie 1 : 2 et 2 : 3 ont été obtenus en opposant des iodures de dithiole-1,2 ylium au TCNQ. Dans cette réaction, le TCNQ est réduit en anion radical par l'ion iodure qui est oxydé en anion triiodure. La réaction est effectuée dans l'acétonitrile ou dans un mélange acétonitrile-diméthylformamide selon la solubilité de l'iodure de départ. La stœchiométrie est déterminée dans la plupart des cas par le dosage d'azote qui permet d'obtenir une précision satisfaisante puisque le cation ne comporte pas cet élément, de même le dosage de soufre est significatif. Par contre, le dosage du carbone et de l'hydrogène, en accord

avec de précédents travaux^{1,5,11,12} ne fournit aucune indication précise sur la stœchiométrie.

En raison de l'imprécision des données de l'analyse élémentaire pour les sels dont les ions constitutifs comportent les mêmes éléments, plusieurs auteurs^{1,4,5,12} ont utilisé le dosage par spectrophotométrie en déterminant les absorbances dues à l'anion TCNQ^- à 840 nm et à TCNQ neutre à 393 nm. Dans notre cas cette méthode conduit à des résultats identiques à ceux de l'analyse élémentaire et aux données cristallographiques pour les sels dont le cation dithiolylium ne comporte pas d'absorption notable dans la région 380–410 nm. Ainsi, le dosage spectrophotométrique permet d'établir la stœchiométrie du sel **1a** par le rapport r des densités optiques à 400 nm et 842 nm ($r = 0,62$) et confirme la stœchiométrie des sels **2h** et **3m** en utilisant les indications de la littérature;^{5,12} par contre pour le sel **3b** dont la stœchiométrie 2 : 3 a été déterminée par cristallographie en accord avec le dosage d'azote, la méthode précédente ne conduit pas à un accord satisfaisant [perchlorate de *p*-méthoxyphényl-3 dithiole-1,2 ylium, $\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm } \epsilon = 21540$ (CH_3CN)]. Les sels de l'anion radical du TCNQ avec les cations dithiolylium sont rassemblés dans le tableau I.

Nous avons également préparé de nouveaux sels d'ions radicaux du TCNQ en utilisant comme contre-ion un cation disélénole-1,2 ylium. Dans la littérature, seuls deux ions disélénole-1,2 ylium sont décrits : les iodures de diamino-3,5 et de diméthyl-3,5 disélénole-1,2 ylium.^{13,14} L'iodure de diméthyl-3,5 disélénolylium n'a pu être complexé avec le TCNQ et les essais d'obtention de l'iodure de diamino-3,5 disélénolylium n'ont pas été satisfaisants. (L'oxydation par l'iode du disélénomalonamide conduit à peu près uniquement à la cyano-sélénoacétamide). Par contre, nous avons préparé l'iodure de bis(diméthylamino)-3,5 disélénole-1,2 ylium avec un rendement convenable par action du disélénium de sodium sur le chlorure de bis(*N,N*-diméthylamino)-1,3dichloro-1,3 propénylium.¹⁵

Deux sels d'ions radicaux avec le TCNQ ont été préparés à partir de l'iodure de bis(*N,N*-diméthylamino)-3,5 disélénole-1,2 ylium **4**. Un sel simple de stœchiométrie 1 : 1, **5** a été obtenu par métathèse avec Li TCNQ.

Par réaction entre l'iodure de disélénole-1,2 ylium **4** et du TCNQ nous avons obtenu un complexe de stœchiométrie 1 : 2, **6**. La stœchiométrie des deux sels **5** et **6** a été déterminée par analyse élémentaire ainsi que par spectroscopie. En effet, l'application de la méthode de Murakami et al.¹² au sel **6**,

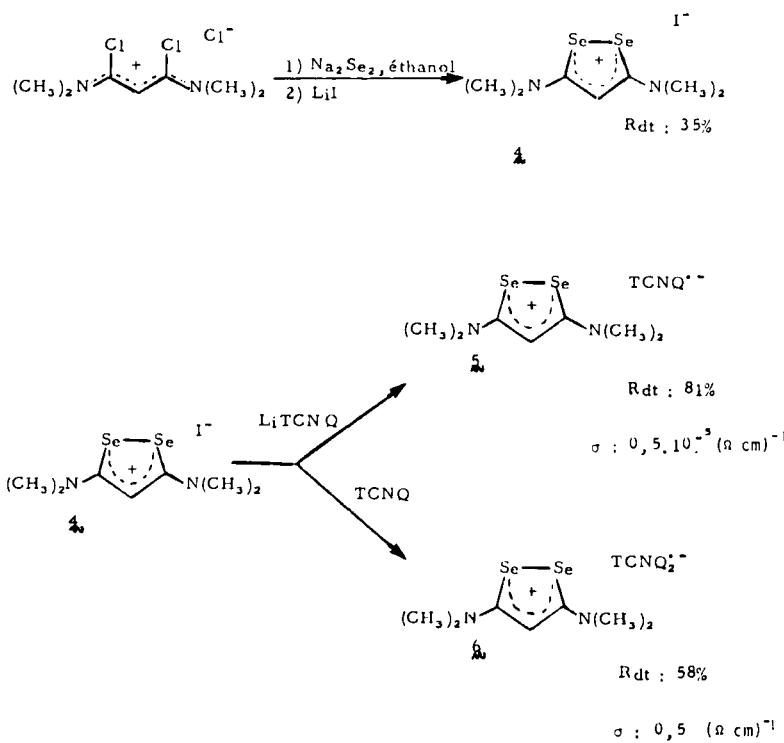
TABLEAU I
Sels d'ions radicaux entre les ions dithiole-1,2 ylum et le TCNQ



Réf.	Stochiométrie n	R ¹	Nature des substituants	R ²	R ³	N % trouvé S % (calc)	Analysé N % trouvée S % (calc)	$\sigma(\Omega \text{ cm})^{-1}$
1a	1	C ₆ H ₅		H	H	15,17 (14,61)	15,17 (14,61)	7.10 ⁻²
1b	1	pCH ₃ OC ₆ H ₄		H	H	13,40 (13,55)	13,40 (13,55)	1,1.10 ⁻²
1c	1	C ₆ H ₅		H	SCH ₃	13,02 (13,04)	13,02 (13,04)	6.10 ⁻³
1d	1	C ₆ H ₅		H	C ₆ H ₅	11,71 (12,19)	11,71 (12,19)	1.10 ⁻²
1e	1	H		C ₆ H ₅	H	14,43 (14,61)	14,43 (14,61)	0,1
1n	1	pCH ₃ OC ₆ H ₄		H	SCH ₃	12,27 (12,19)	12,27 (12,19)	2.10 ⁻⁴

2<i>a</i>	2	C ₆ H ₅	H	H	19,08 (19,07)	10,91 (10,90)	0,4
2<i>c</i>	2	C ₆ H ₅	H	SCH ₃	17,66 (17,68)	14,84 (15,18)	0,5
2<i>d</i>	2	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	16,70 (16,89)	9,54 (9,65)	0,6
2<i>e</i>	2	H	C ₆ H ₅	H	19,28 (19,07)	10,80 (10,90)	0,6
2<i>g</i>	2	CH ₃	H	CH ₃	20,57 (20,77)	8,10 ⁻³ (8,10 ⁻³)	8,10 ⁻³
2<i>h</i>	2	(CH ₃) ₃ C	H	SCH ₃	17,60 (18,27)	15,60 (15,66)	8,10 ⁻²
2<i>i</i>	2	H	CH ₃	SCH ₃	19,26 (19,60)	19,26 (19,60)	7,10 ⁻³
2<i>j</i>	2	SCH ₃	SCH ₃	SCH ₃	17,02 (17,26)	17,02 (17,26)	0,3
2<i>k</i>	2	(CH ₃) ₂ N	H	(CH ₃) ₂ N	23,02 (23,44)	10,69 (10,73)	8,10 ⁻²
3<i>b</i>	1,5	pCH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	15,96 (16,23)	0,7	0,2,10 ⁻²
3<i>m</i>	1,7	(CH ₃) ₃ C	H	H	18,48 (18,81)		

*Conductivités sur poudre microcristalline.



$$\left[\epsilon_{842}^{\text{TCNQ}^{\cdot-}} = 48730 \text{ d'après le spectre de } 5 - \epsilon_{395}^{\text{TCNQ}^0} = 68150 \right]$$

avec As (395) = 1,70 et As (842) = 0,87, conduit à la stoechiométrie 1 : 2. L'ion disélénolylium correspondant présente vers les plus hautes longueurs d'onde un seul maximum situé à 321 nm et son absorbance à 395 nm est pratiquement nulle.

ETUDES PHYSIQUES

Cristallographie

Les monocristaux des sels d'ions radicaux **2h** et **3b** ont été obtenus par la méthode de diffusion en phase liquide dans un tube en *H* à partir de solutions dans l'acétoneutile de l'iodeur de dithiolylium et du TCNQ.

—structure du sel (*t*-butyl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium) $(TCNQ)_2^{+} 2h^{16}$

La structure du sel d'ion radical **2h** présente une grande similitude avec celle du sel double N,N,N',N'-tétraméthyl *p*-phénylénediamine-(TCNQ)₂¹⁷ [Figures 1 et 2]. En effet, **2h** a une structure à empilements ségrégés constituée de chaînes séparées de TCNQ et de cations dithiole-1,2 ylium. La distance entre plans moyens de TCNQ successifs de la même chaîne, est de 3,24 Å. Pour le complexe TMPD – (TCNQ)₂ elle est de 3,24 Å,¹⁸ d'où l'existence d'un recouvrement non négligeable des orbitales puisque, la distance de Van der Waals entre deux TCNQ neutres est de 3,44 Å. De plus, on constate l'existence d'empilements dits en zig-zag dans lesquels la double liaison exocyclique d'un TCNQ est située au-dessus du cycle du TCNQ qui le précède, recouvrement du type "R – EB" selon.¹⁷ Les cations dithiole-1,2 ylium forment des empilements suivant la même direction que les empilements des TCNQ mais en formant un angle de 40° avec leur axe d'empilement. Les cations dithiole-1,2 ylium se trouvent ainsi logés dans les cavités formées consécutivement au mode d'empilement (en zig-zag) des TCNQ. On retrouve ainsi la même disposition que pour les cations TMPD dans le complexe TMPD – (TCNQ)₂.¹⁸ Les cations sont dans le cas de ce dernier complexe, inclinés de 70° par rapport à leur axe d'empilement. Il est à noter que ce type d'empilement en zig-zag est une caractéristique des sels de cations radicaux du TMTSF et du TMTTF.¹⁹

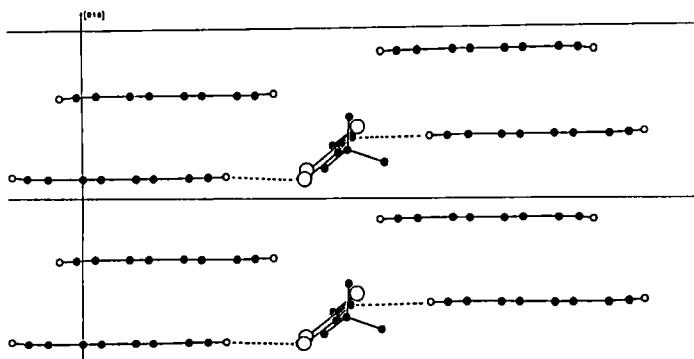


FIGURE 1 Projection de la structure du sel d'ion radical **2h** sur un plan proche de $\bar{[506]}$ mettant en évidence l'empilement dit en zig-zag des TCNQ.

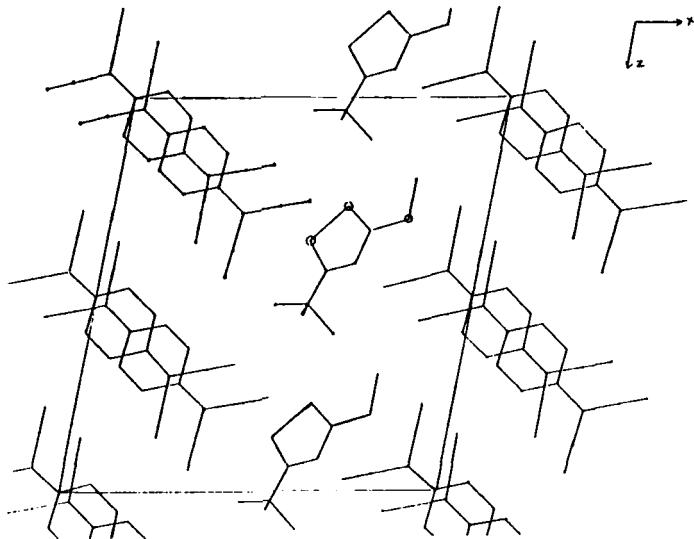


FIGURE 2 Projection de la structure du sel d'ion radical **2h** suivant [010].

—structure du sel (*p*-méthoxypheényl-3 dithiole-1,2 ylium)₂
(TCNQ)₃ **3b**

Cette structure est également à empilements ségrégés, mais avec des chaînes triadiques de TCNQ disposées suivant l'axe [001] (Figure 3) qui, à la différence de la structure précédente, n'est pas l'axe d'allongement du cristal. La distance moyenne entre les plans de TCNQ à l'intérieur d'une triade est de 3,17 Å. La distance entre triades de TCNQ est de 3,43 Å. On remarque une interaction entre un azote des TCNQ latéraux et un soufre d'un ion dithiole-1,2 ylium, $d(S \dots N) = 2,94$ Å, alors que la distance de Van der Waals entre un azote et un soufre est de 3,35 Å. Comme pour la structure précédente on a aussi un glissement des plans de TCNQ successifs qui donne un empilement en zig-zag dans les chaînes de TCNQ. Les ions dithiole-1,2 ylium forment des chaînes diadiques suivant la direction [100] (Figure 3) qui est l'axe d'allongement du cristal. A l'inverse de la structure précédente les empilements dans les chaînes de TCNQ et du cation dithiole-1,2 ylium s'effectuent dans deux directions différentes. Les monocristaux que nous avons obtenus pour ce complexe n'étaient pas de taille suffisante pour faire des mesures de conductivité sur monocristal. Toutefois, d'après la structure de ce complexe, la conductivité dans la direction de l'axe d'allongement du cristal serait sans doute très faible puisque cet axe correspond à l'empilement des

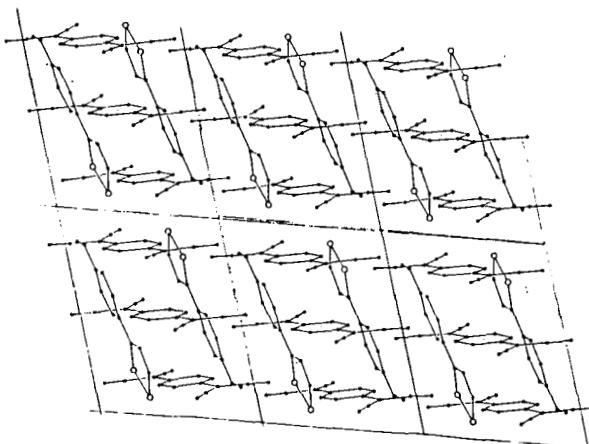


FIGURE 3 Projection de la structure du sel d'ion radical *3b* suivant [010].

ions dithiolylium qui ne comportent pas d'électrons célibataires et ne présentent pas de recouvrement d'orbitales. Selon l'axe [001] d'empiement des TCNQ qui constituent des triades on observerait probablement un comportement semi-conducteur.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Spectres d'absorption

Les spectres optiques à l'état solide, obtenus par dispersion du sel d'ion radical dans le bromure de potassium, sont enregistrés de $40\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (4,96 eV) à $200\ \text{cm}^{-1}$ (0,025 eV) par réflectance diffuse de l'UV au proche IR et par transmission dans l'IR. La Figure 4 reproduit les spectres optiques les plus caractéristiques de sels d'ions radicaux du TCNQ avec divers cations dithiolylium de stœchiométrie 1 : 2, ces sels ont tous des conductivités de l'ordre de $0,5\ (\Omega\ \text{cm})^{-1}$ sur poudre compactée sauf le sel *2h* [$\sigma = 8.10^{-2}\ (\Omega\ \text{cm})^{-1}$]. Dans le domaine des énergies supérieures à 1,5 eV ($12\ 100\ \text{cm}^{-1}$) on observe les pics dus aux transitions électroniques intramoléculaires du cation et du TCNQ: en particulier vers $26\ 000\ \text{cm}^{-1}$, se situe une bande due à la fois au cation et au TCNQ neutre dite bande D.²¹ Vers $16\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (1,98 eV) on observe un pic attribuable au dimère de l'anion radical du TCNQ,²⁰ dit également bande C.²¹

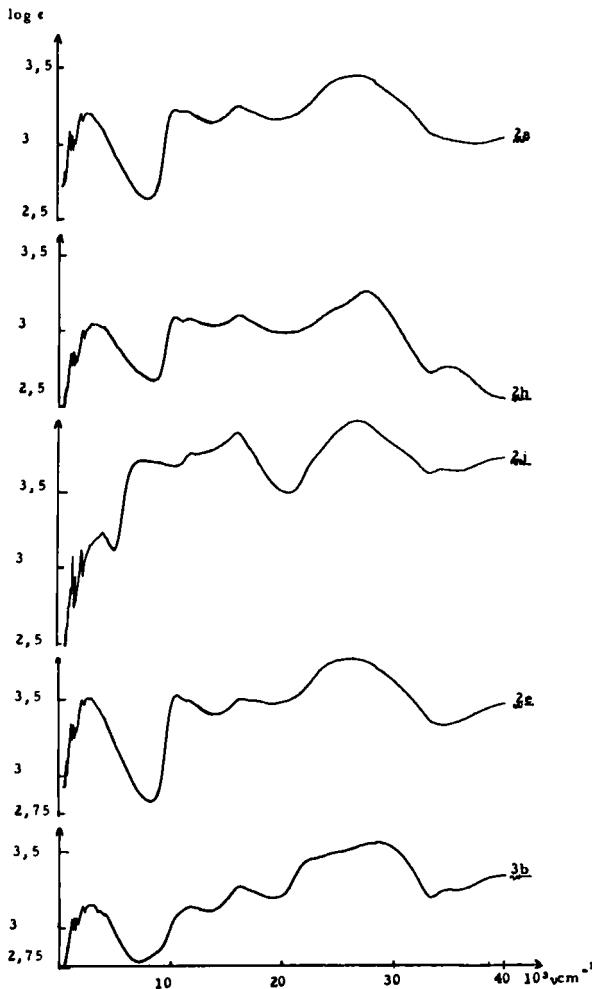


FIGURE 4 Spectres optiques de sels d'ions radicaux de cations dithiolylum avec TCNQ en dispersion dans KBr.

Dans le domaine des basses énergies, on observe une bande située vers $11\ 000 \text{ cm}^{-1}$ ($1,3 \text{ eV}$) dite bande B^{21} ou CT_2 selon²² qui peut être attribuée à des transitions interbandes de l'anion radical TCNQ^- . De plus, dans le cas du sel $2h$, on observe un faible dédoublement de cette bande ($11\ 670$ et $10\ 250 \text{ cm}^{-1}$). Les sels $2a$, $2c$, $2h$, $2j$, $2e$ et $3b$ étant tous relativement conducteurs, ils présentent vers les basses énergies un minimum d'absorption situé vers $8\ 000 \text{ cm}^{-1}$ qui corres-

pond approximativement à la fréquence de plasma; nous remarquerons que pour le sel $2j$, ce minimum se situe à $5\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Avec la décroissance de l'énergie, l'absorption s'accroît jusqu'à un maximum vers $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Ce maximum d'absorption peut-être attribué à une transition intrabande, bande A²¹ ou CT₁,²² correspondant à l'excitation d'un électron de TCNQ⁺ vers TCNQ⁰ dans les empilements ségrégués. Cette bande est caractéristique des conducteurs organiques, on la trouve vers $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ dans les TTF-TCNQ²¹ et vers $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ dans des sels d'ions radicaux du TCNQ de stœchiométrie 1 : 2.²² La Figure 5 montre la différence qui existe entre les spectres optiques du sel 1c de stœchiométrie 1 : 1 et du sel correspondant 2c de stœchiométrie 1 : 2. On remarque notamment, dans le spectre du sel 1c, que le minimum d'absorption à $5\ 170\ \text{cm}^{-1}$ et le maximum à $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (bande de type A) sont d'intensités relativement peu différentes : ainsi ce spectre se rapproche de celui d'un sel du type K⁺TCNQ⁺.²¹

Réflectivité optique

La réflectivité optique d'un échantillon du sel bis(diméthylamino)-3,5 disélénolylium-TCNQ₂ **6**, sous forme de poudre microcristalline compactée, a été déterminée dans la région 1 000–4 000 nm (1,24–0,32 eV). Le minimum de réflectivité vers 1 700 nm (0,73 eV) se

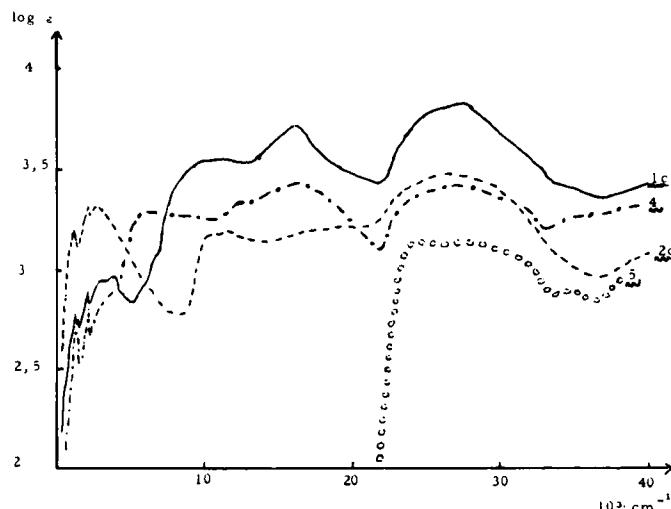


FIGURE 5 Spectres optiques de sels d'ions radicaux : 1c, 2c et 4(Li^+TCNQ^-) et du perchlorate de phényl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium 5 en dispersion dans KBr.

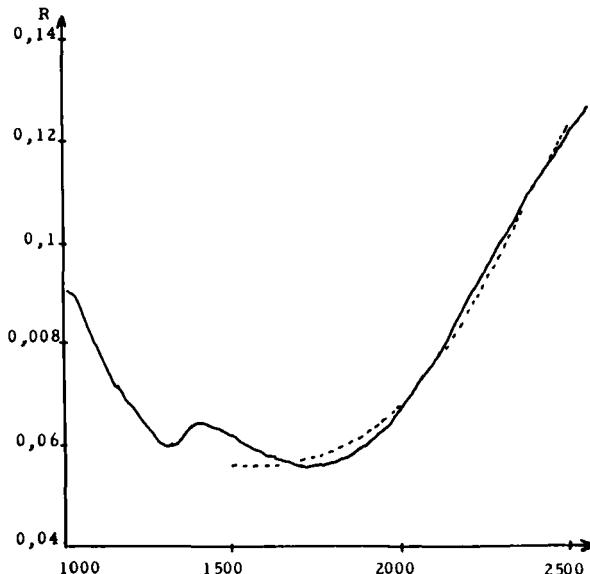


FIGURE 6 Spectre de réflectivité d'une poudre polycristalline compactée de 6.
— résultats expérimentaux --- paramétrage avec le modèle de Drude.

rapporte à la fréquence de plasma. Vers les faibles énergies (région 1 800–2 500 nm, 0,7–0,5 eV) on observe un accroissement de réflectivité qui se rencontre d'ailleurs dans la plupart des sels ions radicaux,^{4,5} caractérise des propriétés optiques métalliques et peut-être paramétré par le modèle de Drude³⁷ qui donne une expression de la fonction diélectrique:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}$$

où ϵ_{∞} est la constante diélectrique à fréquence infinie, ω_p la fréquence de plasma et τ le temps de relation des électrons libres.

Un ajustement de la réflectivité du sel 6 utilisant ce modèle de Drude (ϵ est fixé à 2 en accord avec la polarisabilité de cœur attendue pour les cristaux moléculaires³⁸) conduit aux valeurs : $\omega_p = 0,79$ eV, $\hbar/\tau = 0,22$ eV, d'où on en déduit la conductivité optique à fréquence nulle : $\sigma = 385(\Omega \text{ cm})^{-1}$ (Figure 6).

Conductivité électrique

Les conductivités électriques mesurées à température ordinaire sur des poudres polycristallines comprimées sont rassemblées dans le tableau I. Les conductivités sont généralement plus élevées pour les sels de stœchiométrie où $n > 1$, en accord avec des résultats antérieurs.²³ Il est difficile de dégager une règle générale concernant l'influence des substituants de l'ion dithiolylium sur la conductivité du sel d'ion radical correspondant. Néanmoins, on constate que le remplacement de substituants aliphatiques par des substituants aromatiques en 3 et/ou 5 sur l'ion dithiolylium conduit à un accroissement de conductivité [cf. par exemple 2g et 2d, 3m et 3b] probablement en raison de la plus grande délocalisation de la charge sur le cation. Cette influence est également mise en évidence par la comparaison du sel 2k et de son analogue sélénisé 6 dont la conductivité est environ six fois plus élevée. On remarquera qu'en raison de l'anisotropie de ces sels, la conductivité sur poudre est généralement inférieure d'un facteur de l'ordre de 100 à la conductivité sur monocristal²⁴ [dans le cas du sel 2h, le facteur est de 50]. Ainsi, on peut prévoir que des sels comme 2c, 2d, 2e et 3b auraient une conductivité, à température ambiante, sur monocristal de l'ordre de $30 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ce qui les classerait parmi les sels de conductivité élevée du TCNQ.²⁵

La détermination de la variation de la résistivité en fonction de la température a été effectuée sur un monocristal du sel d'ion radical 2h. La Figure 7 représente la variation de $\log \rho$ en fonction de $1/T$ après correction des décalages (augmentation secondaire de la résistance due à des microcassures survenant dans le cristal au cours du refroidissement). La correction appliquée consiste à ramener le premier point de chaque segment dans le prolongement du segment précédent. La dépendance de la résistivité vis à vis de la température entre 122 et 284 K est caractéristique d'un sel semi-conducteur; on peut donc en déduire la largeur de la bande interdite, ΔE , selon :

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{\Delta E}{2kT}$$

où ρ est la résistivité et k la constante de Boltzmann. La pente de la courbe vers 125K et 280K est pratiquement la même pour les Figures 7 et 8. [pente moyenne des segments : $1,063 \cdot 10^3$, Figure 8, pente de la droite moyenne $1,081 \cdot 10^3$, Figure 7, coefficient de corrélation : 0,998] ce qui correspond à une valeur moyenne de $\Delta E = 0,185$

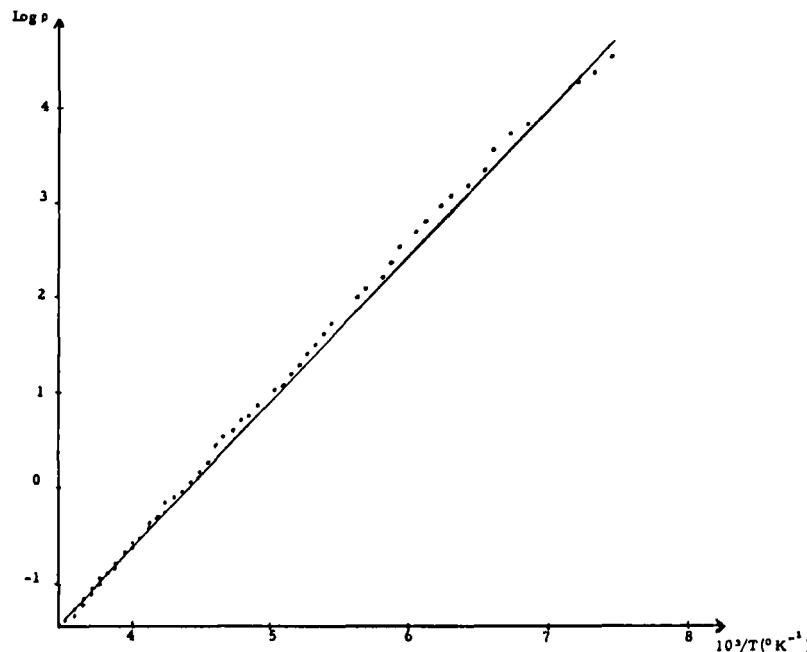


FIGURE 7 Résistivité électrique du sel d'ion radical $2h$ en fonction de $1/T$ · Points expérimentaux après correction du décalage.

eV. Cette largeur de bande interdite est un peu inférieure à celle observée pour le sel d'ion radical N-méthyl N-éthyl morpholinium-(TCNQ)₂ – [$\Delta E \approx 0,7$ eV²⁶] à $T < 335\text{K}$: elle est très proche de celle du sel TMPD-(TCNQ)₂²⁷ qui présente un empilement de TCNQ pratiquement identique à celui du sel $2h$. La conductivité selon l'axe d'empilement, à température ambiante de $2h$ [$\sigma_{RT} = 4 (\Omega \text{ cm})^{-1}$] est supérieure à celle des sels de TCNQ de stœchiométrie 1 : 2 déjà cités [TMPD(TCNQ)₂ $\sigma_{RT} \approx 5.10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ²⁷ – MEM(TCNQ)₂ $\sigma_{RT} \approx 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ²⁶] mais elle reste inférieure à la conductivité des sels de TCNQ les plus conducteurs [$\sigma_{RT} \approx 100 (\Omega \text{ cm})^{-1}$]²⁵.

Susceptibilité magnétique :

La susceptibilité paramagnétique du sel $2h$, obtenue après déduction du diamagnétisme calculé par la systématique de Pascal, est indiquée dans la Figure 9. Ces résultats semblent caractéristiques d'une chaîne régulière de spins et sont en accord avec la structure cristallogra-

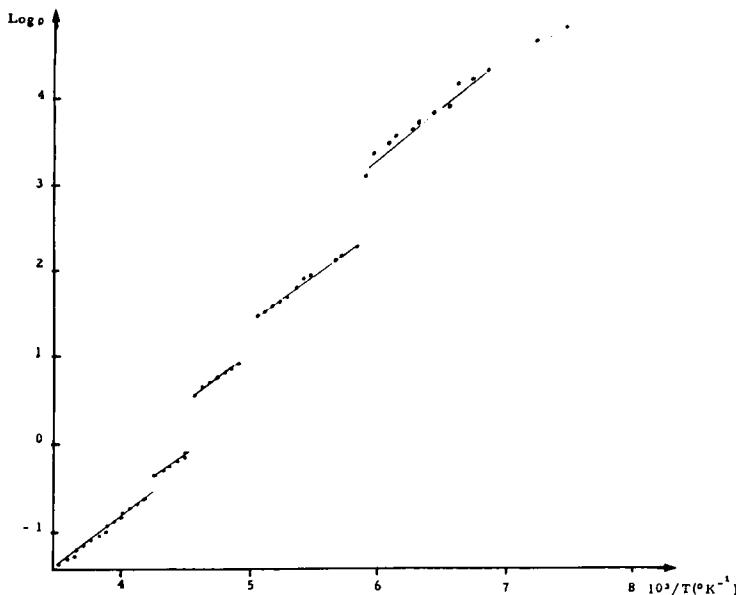


FIGURE 8 Résistivité électrique du sel d'ion radical **2h** en fonction de $1/T \cdot 10^3$. Points expérimentaux.

phique de ce sel d'ion radical (empilements équidistants de TCNQ). A environ 4K se produit une transition qui est probablement du type Spin-Peierls, comme dans le sel d'ion radical MEM-(TCNQ)_2 ,²⁸ avec une chute vers zéro du paramagnétisme. La région où $T > 20\text{K}$ se paramètre assez bien avec le modèle de Bonner et Fisher²⁹ donnant la susceptibilité d'une chaîne régulière antiferromagnétique de spins. Ce modèle donne une variation présentant un maximum pour une température $T_{\max} = 1,28|J/k|$ où J est le paramètre d'échange, comme $T_{\max} = 83\text{K}$ on en déduit $J/k = 65\text{K}$. En l'absence de transition la susceptibilité doit tendre vers une valeur nulle à 0K. Cependant un tel système magnétique unidimensionnel est généralement instable vis à vis d'une dimérisation du réseau. Cette dimérisation a pour effet d'ouvrir un gap dans le spectre des excitations magnétiques et la susceptibilité tend vers zéro. La Figure 9 montre qu'une telle transition semble se produire vers 4K. A partir de la décroissance de χ on déduit une valeur du gap d'environ 13K. Des études structurales à basse température seraient nécessaires pour confirmer l'apparition d'une dimérisation.

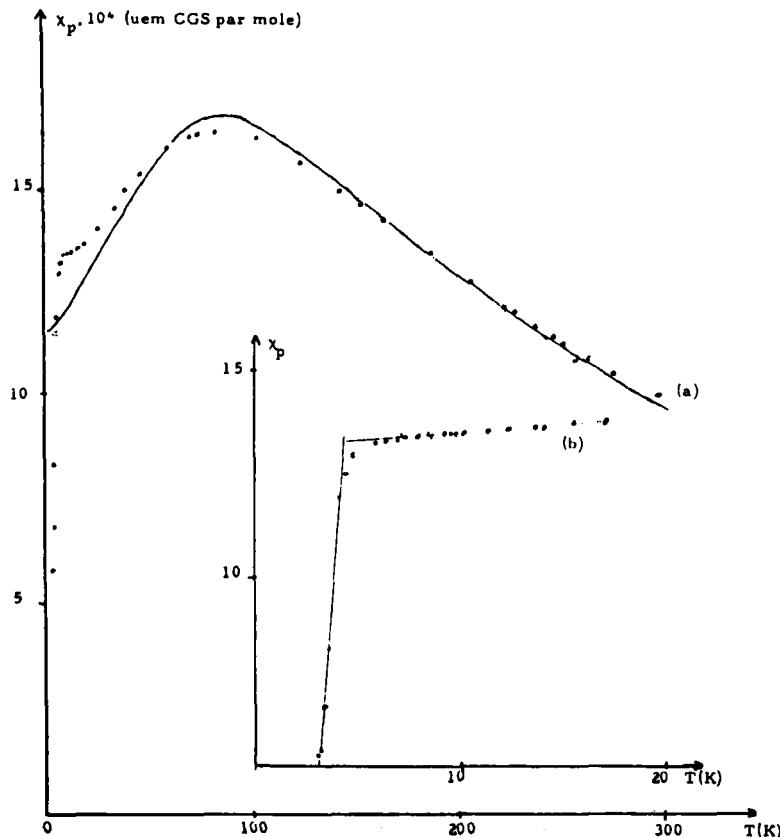


FIGURE 9 Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique du sel 2h. (a) Points expérimentaux et corrélation avec le modèle de Bonner et Fisher $J/k = 65$ K. (b) Variation de la susceptibilité paramagnétique au dessous de 20 K.

CONCLUSION

La délocalisation de la charge positive sur le cation et la formation de sels complexes avec le TCNQ conduit à des matériaux dont certains, peuvent se classer parmi les bons conducteurs de l'anion radical du TCNQ. Ce résultat est bien confirmé par les spectres optiques de ces matériaux. Les déterminations cristallographiques des sels 2h et 3b mettent en évidence une structure à empilements ségrégés, en particulier celle du sel 2h présente un empilement quasi-régulier de TCNQ comportant un recouvrement notable des orbitales. De plus la susceptibilité paramagnétique de ce sel montre une transition de

type Spin-Peierls, caractéristique de chaînes de spins, à une température exceptionnellement basse de 4K.

PARTIE EXPERIMENTALE METHODES PHYSIQUES ET APPAREILLAGE

Les spectres UV-visible en solution ont été déterminés sur un spectrophotomètre Beckman Acta MVI.

Les spectres optiques des complexes dispersés dans KBr sont déterminés dans la région 40 000–4 000 cm⁻¹ par réflectance diffuse sur un spectrophotomètre Beckman 5240 équipé d'une sphère d'intégration. Les ordonnées des spectres de réflectance diffuse R sont transformées en fonction de Kubelka:³⁰

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

celle-ci est reliée au coefficient d'extinction moléculaire ϵ par la relation: $\epsilon \approx F(R_\infty) \times \text{cte}$. Ces transformations sont réalisées sur un ordinateur HP85 équipé d'une table traçante. La constante est déterminée par la mesure de ϵ sur le spectre IR à 4 000 cm⁻¹ (dans la région 4 000–400 cm⁻¹ ils sont déterminés par transmission sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 684)

La détermination du spectre de réflectivité optique est effectuée sur un spectrophotomètre Nicolet à transformée de Fourier. L'échantillon se trouve sous forme de poudre microcristalline compactée sous une pression de 15t/cm² (pastille de 13 mm de diam.). La dimension du faisceau sur l'échantillon est de 9mm de diam. Un miroir d'argent est utilisé comme référence. Le paramétrage de la courbe de réflectivité, région 1 500–2 500 nm, a été réalisée à partir de 100 points expérimentaux.

Les déterminations cristallographiques ont été effectuées par F. Mathieu [Laboratoire des composés thioorganiques, UA480] en collaboration avec le laboratoire de cristallographie et physique des solides [LA 251].

Les conductivités électriques sur poudre microcristalline sont déterminées vers 20°C sous une pression d'environ 4 000 Kg/cm².

La susceptibilité magnétique a été mesurée avec des échantillons polycristallins par la méthode de Faraday. Les mesures en fonction du champ magnétique (jusqu'à 13,5 kG) ont montré que les échan-

tillois ne contenaient pas d'impuretés ferromagnétiques. Le paramagnétisme a été obtenu en soustrayant de la valeur expérimentale le diamagnétisme mesuré sur le TCNQ neutre ($-1,00 \times 10^{-4}$ uem/mole) et calculé par la systématique de Pascal pour le cation.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de l'Université de Caen et au Service Central d'Analyse du Centre National de la Recherche Scientifique de Vernaison.

Synthèses

Ions dithiole-1,2 ylium.

Les perchlorates de dithiole-1,2 ylium substitués en 3 et 4 ont été préparés par action du peroxyde d'hydrogène et de l'acide perchlorique dans l'acide acétique sur les dithiole-1,2 thiones-3 correspondantes.³¹

Les perchlorates de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium sont obtenus selon³² par méthylation des dithiole-1,2 thiones-3 au moyen du sulfate de méthyle suivie d'addition d'acide perchlorique.

Les perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium sont préparés selon³³.

Iodures de dithiole-1,2 ylium : A une solution de 0,01 mole de perchlorate de dithiole-1,2 ylium dans 50 cm³ d'acétonitrile bouillant, on ajoute 0,05 mole d'iodure de lithium dans 20 cm³ d'un mélange acétonitrile-eau (4 : 1). Le mélange prend immédiatement une couleur rouge-foncé caractéristique de l'iodure de dithiole-1,2 ylium. Par refroidissement le sel précipite. Rendements quantitatifs.

Iodure de diamino-3,5 dithiole-1,2 ylium, préparé selon³⁴ F = 180°C.

Iodure de bis(diméthylamino)-3,5 dithiole-1,2 ylium préparé selon^{35,36} F = 247°C.

	C	H
Analyse C ₇ H ₁₃ IN ₂ S ₂	Calc. : 26,59	4,14
	Tr. : 26,51	4,13

Les iodures de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium proviennent de la réaction de l'iodométhane et des dithiole-1,2 thiones-3 dans l'acétate de butyle.

Sels de l'anion radical du TCNQ avec les ions dithiole-1,2 ylium.

—sels de stoechiométrie 1 : 1.

1 mmol de perchlorate de dithiole-1,2 ylium en solution dans 50 cm³ d'acétonitrile à chaud est ajoutée à 1 mmol de Li TCNQ en solution dans un mélange acétonitrile-eau (1 : 5). Le complexe pré-

cipite immédiatement. On essore, on lave à l'acétonitrile puis à l'éther et on sèche.

—Sels de stœchiométrie 1 : 2 et 2 : 3

Deux modes opératoires sont utilisés :

A—Une solution de 1 mmol d'iodure de dithiole-1,2 ylium dans le minimum d'acétonitrile bouillant est ajoutée à une solution de 1,4 mmol de TCNQ dans 150 cm³ d'acétonitrile chaud. Le mélange verdit immédiatement. On refroidit et éventuellement on concentre partiellement, le complexe précipite. On essore, on lave à l'acétonitrile jusqu'à ce que les filtrats s'écoulent verts, puis à l'éther et on sèche.

B—On dissout 1 mmol d'iodure de dithiole-1,2 ylium dans le minimum de diméthylformamide à température ambiante et on l'ajoute à une solution de 1,4 mmol de TCNQ dans l'acétonitrile. On laisse reposer à -20°C. Après un ou deux jours le complexe précipite.

Les sels ont été préparés selon la méthode A, sauf les sels 2c et 2i, qui ont été obtenus selon la méthode B.

Dérivés du disélénole-1,2

—Iodure de bis(N,N-diméthylamino)-3,5 disélénole-1,2 ylium 4.

A 50 cm³ d'une solution de diséléniure de sodium (2M dans l'éthanol) refroidie à -10°C on ajoute sous argon 1,5 g (7,4 mmol) du chlorure de bis (N,N-diméthylamino)-1,3 dichloro-1,3 propénylium³⁵ en solution dans 50 cm³ de chlorure de méthylène. La solution de diséléniure de sodium se décolore instantanément. Après 30 mn de repos et retour à la température ambiante, on filtre. Au filtrat on ajoute 6,7 mmol d'iodure de lithium en solution dans 2 cm³ d'eau. L'iodure de bis (N,N-diméthylamino)-3,5 disélénole-1,2 ylium se sépare immédiatement de la solution sous forme de précipité jaune.

F : 320°C (décomposition)

RMN (SOCl₂) 3,6 ppm (*s*, 6H) : 3,8 à 4,0 ppm (*m*, 6H)

6,8 ppm (*s*, 1H)

UV (CH₃CN) 245 nm (ϵ = 16 400) 321 nm (ϵ = 29 300)

	C	H	Se
Analyse C ₇ H ₁₃ N ₂ Se ₂ I :	Calc.	20,51	3,20
	Tr.	20,52	3,02

—Bis (N,N-diméthylamino)-3,5 disélénole-1,2 ylium, TCNQ 5. On dissout 1 mmol d'iodure 4 dans 30 cm³ d'un mélange eau-acétonitrile (1 : 6). A cette solution on ajoute à chaud 1 mmol de Li TCNQ dissous dans 25 cm³ d'éthanol. On concentre et on laisse cristalliser

par refroidissement. Les cristaux obtenus sont lavés à l'eau et à l'acétonitrile. Après séchage le sel d'ion radical **5** se présente sous forme de paillettes noires.

	C	H	N
Analyse $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{Se}_2$	Calc. 46,83	3,52	17,25
	Tr. 46,77	3,41	17,06

—Bis (N,N-diméthyl-amino)-3,5 disélénole-1,2 ylium, 2 TCNQ **6**.

On dissout 1 mmol d'iodure **4** dans un mélange eau-acétonitrile comme ci-dessus. Cette solution est ajoutée à chaud à une solution de 2 mmol de TCNQ dans 100 cm³ d'acétonitrile. On concentre, par refroidissement le sel d'ion radical **6** précipite sous forme d'aiguilles noires.

	C	H	N
Analyse $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}_{10}\text{Se}_2$	Cal. 53,84	3,06	20,26
	Tr. 53,79	2,99	20,25

Remerciements :

Les auteurs remercient P. Monceau [Centre de recherches sur les très basses températures, Grenoble] pour les mesures de conductivité électrique sur monocristal ainsi que F. Mathieu pour les déterminations cristallographiques et P. Escure pour sa collaboration dans la détermination des spectres optiques.

Bibliographie

1. J. Néel et P. Dupuis dans *quelques aspects de l'état solide organique*, J. P. Suchet éditeur, Masson, 1972, p. 104.
2. J. J. André, A. Bieber, F. Gautier, *Ann. Phys.*, **1**, 145 (1976).
3. J. B. Torrance, *Accounts Chem. Research*, **12**, 79 (1979).
4. H. Strzelecka, V. Gionis, R. Fugnito, J. Rivory, *Synthetic Metals*, **5**, 31 (1982).
5. W. Lindner, H. Strzelecka, J. Rivory, *Nouv. J. Chim.*, **8**, 475 (1984).
6. N. Lozac'h and M. Stavaux, *the 1,2 and 1,3-dithioliumions in Advances in Heterocyclic Chemistry* edited by A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Academic Press, Vol. 27, 151 (1980).
7. O. H. LeBlanc Jr., *J. Chem. Phys.*, **42**, 4307 (1965).
8. G. Le Coustumer, J. Amzil, Y. Mollier, *Chem. Comm.*, 1979, p. 353.
9. J. Amzil, G. Le Coustumer, Y. Mollier, *Chem. Scr.*, **17**, 65 (1981).
10. Y. Yumoto, T. Tanaka, *Chemistry Letters*, 1980, p. 123.
11. A. R. Blythe, M. R. Boon, P. G. Wright, *Discussions of the Faraday Society*, **51**, 110 (1971).
12. M. Murakami, S. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 157 (1975).

13. K. A. Jensen, U. Henriksen, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1991 (1967).
14. G. A. Heath, R. L. Martin, I. M. Stewart, *Austral. J. Chem.*, **22**, 83 (1969).
15. H. G. Viehe, Z. Janousek, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **12**, 806 (1973).
16. F. Mathieu, *Acta Cryst.*, **C40**, 1026 (1984).
17. F. H. Herbstein in *Perspectives in structural chemistry*, Vol. 4, edited by J. D. Dunitz et J. A. Ibers, J. Wiley, 1971, p. 344 et suivantes.
18. A. W. Hanson, *Acta Cryst.*, **B24**, 768 (1968).
19. R. N. Lyubovskaya, *Russ. Chem. Rev.*, **52**, 736 (1983).
20. H. Strzelecka, W. Schoenfelder, J. Rivory, *Mol. Crystals Liq. Crystals*, **52**, 307 (1979).
21. J. B. Torrance, B. A. Scott, F. B. Kaufmann, *Solid State Comm.*, **17**, 1369 (1975).
22. J. Tanaka, M. Tanaka, T. Kawai, T. Takabe, O. Maki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 2358 (1976).
23. J. B. Torrance in *Molecular Metals*, edited by W. E. Hatfield, Plenum Press, 1979, p. 7.
24. J. H. Perlstein, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **16**, 519 (1977).
25. N. Sakai, I. Shirotani, S. Minomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3314 (1972).
26. M. Morrow, W. N. Hardy, J. F. Carolan, A. J. Berlinsky, L. Weiler, V. K. Gujral, A. Janossy, K. Holczer, G. Mihlay, G. Grüner, S. Huizinga, A. Verwey, G. A. Sawatzky, *Canad. J. Phys.*, **58**, 334 (1980).
27. R. Somoano, V. Hadek, S. P. S. Yen, A. Rembaum, R. Deck, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1061 (1975).
28. S. Huizinga, J. Kommandeur, G. A. Sawatzky, B. T. Thole, K. Kopinga, W. J. M. de Jonge, J. Roos, *Phys. Rev.*, **B19**, 4723 (1979).
29. J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, **135**, A640 (1964).
30. G. Kortum, W. Braun, G. Herzog, *Angew. Chem. Internat Edn.*, **2**, 333 (1963).
31. E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2934 (1961).
32. E. Campagne, R. D. Hamilton, *J. Org. Chem.*, **29**, 2877 (1964).
33. G. Duguay, H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. France*, 1918 (1970).
34. U. Schmidt, *Chem. Ber.*, **92**, 1171 (1959).
35. Z. Janousek, H. G. Viehe, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, **10**, 574 (1971).
36. J. E. Olivier, S. C. Chang, R. T. Brow, J. B. Stokes, A. B. Bozkovec, *J. Medicin. Chem.*, **15**, 315 (1972).
37. F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, 1972.
38. A. A. Bright, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev., B*, **10**, 1328 (1974).