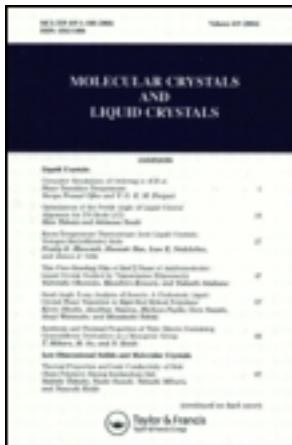


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]  
On: 19 February 2013, At: 12:42  
Publisher: Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954  
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

### Conducteurs organiques: Préparation et Caractérisation de Sels à Transfert de Charge de bis(selenopyrannylidènes)-4:4' Avec L'iode

Christine Regnault Du Mottier <sup>a</sup>, GÉRard Le Coustumer <sup>a</sup>, Jean-Pierre Sauve <sup>a</sup>, Yves Mollier <sup>a</sup> & Serge Flandrois <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Composés Thioorganiques, Unité associée au C.N.R.S. n ° 480, I.S.M.Ra., Université de Caen, 14032, Caen, Cedex

<sup>b</sup> Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405, Talence, Cedex

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: Christine Regnault Du Mottier , GÉRard Le Coustumer , Jean-Pierre Sauve , Yves Mollier & Serge Flandrois (1988): Conducteurs organiques: Préparation et Caractérisation de Sels à Transfert de Charge de bis(selenopyrannylidènes)-4:4' Avec L'iode, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 164:1, 197-212

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808072123>

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.

# Conducteurs organiques: Préparation et Caractérisation de Sels à Transfert de Charge de bis(selenopyrannylidènes)-4:4' Avec L'iode

CHRISTINE REGNAULT DU MOTTIER, GÉRARD LE COUSTUMER,  
JEAN-PIERRE SAUVE, YVES MOLLIER

*Laboratoire des Composés Thioorganiques, Unité associée au C.N.R.S. n° 480,  
I.S.M.R.a., Université de Caen, 14032 Caen Cedex.*

and

SERGE FLANDROIS

*Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405 Talence Cedex.*

(Received July 3, 1987; in final form February 15, 1988)

Radical cation salts of 2,2',6,6'-tetra(methyl and aryl)-4,4'-biselenopyranylidenes, are prepared by direct iodine oxidation. Several polyiodide salts are isolated (from each donor), the stoichiometries of which are a function of molecular ratio of the reagents.

The salts are investigated by optical absorption spectroscopy (between 0.025 and 4.94 eV) and conductivity measurement determined on compressed pellets at room temperature. Optical spectra show peculiar absorption peaks: above 1 eV, intramolecular and isovalent transition peaks and between 0.25 and 0.99 eV, for the complexes with low iodine stoichiometry, and intervalence charge-transfer transition band relative to a transition between neutral donor and radical-cation. This band is characteristic of a mixed valence state. The degree of charge-transfer increases when the iodine stoichiometry increases for a given substituent with a subsequent decrease of the electrical conductivity attributed to an augmentation of the Coulomb's repulsions.

Three mixed-valence polyiodides salts of the 2,2',6,6'-tetraphenyl-4,4'-biselenopyranylidene: (1:2), (1:3.5) and (1:5.9), have been characterized further. The resonance Raman spectra display two kinds of iodine species,  $I_3^-$  and  $I_5^-$ , in the 1:3.5 and 1:5.9 salts. The structure of the 1:2 salt has been investigated by X-ray diffraction. A compact, regular and segregated structure of the donor molecules along the  $\vec{c}$  axis is identified. The donor stacks delimit channels filled with linear polyiodide chains. This

confirms the observed stoichiometry and results in a charge-transfer of 0.67 electron per donor for the 1:2 salt ( $2\text{b}\cdot(I_3^-)_{0.67}$ ).

The (1:3.5) complex has a semiconducting behavior from 115 to 255 K and a single-crystal electrical conductivity of  $4 \text{ S.cm}^{-1}$  at room temperature. This semiconducting state and that of the 1:5.9 salt are derived from the reflectance spectra (performed on polycrystalline compaction) between 0.12 and 1.23 eV where the reflectivity decreases towards the infrared. On the contrary, the 1:2 salt shows a reflectance value about 25% from the infra-red (0.12 eV) to the Drude edge (0.41 eV) consistent with a quasi-one dimensional metallic character. The Drude's model affords an optical conductivity of  $541 \text{ S.cm}^{-1}$ .

This metallic state is also revealed in a weak variation of the 1:2 salt static paramagnetic susceptibility with temperature. This temperature dependence increases with iodine content and matches a Curie-Weiss behaviour for the 1:5.9 salt, whose stoichiometry deduced from the susceptibility study is ( $2\text{b}\cdot(I_3^-)_{1.8}$ ) ( $I_3^-)_{0.1}$ ).

**Keywords:** *4,4'-biselenopyranylidenes, organic conductors, radical-ion salts with iodine, optical spectra, electrical conductivity, optical conductivity, paramagnetic susceptibility*

Les bis(sélénopyrannylidènes)-4:4' par leurs caractéristiques moléculaires et électroniques qui favoriseraient, dans les complexes, un recouvrement maximal des orbitales moléculaires et un transfert partiel de charge, sont des donneurs potentiellement intéressants dans la recherche de métaux organiques. Un tel état métallique a été découvert dans un complexe à transfert de charge de stoechiométrie 1:1 entre le bis(diphényl-2,6 sélénopyrannylidène)-4:4' et le tétra-cyanoquinodiméthane (TCNQ)<sup>1</sup>.

A partir de ces donneurs (cf. Figure 1), nous étudions dans ce mémoire, la formation et les propriétés de sels d'ions-radicaux avec l'iode. Le choix de l'iode comme contre-ion se justifie par le fait que les sels iodés 1:2,28 et 1:(3,3-3,45) du bis(diphényl-2,6 thiopyrannylidène)-4:4'<sup>2</sup> présentent des caractéristiques métalliques et que certains dérivés iodés du bis(éthylène-dithio)tétrathiafulvalène sont supraconducteurs à pression ambiante<sup>3,4</sup>.

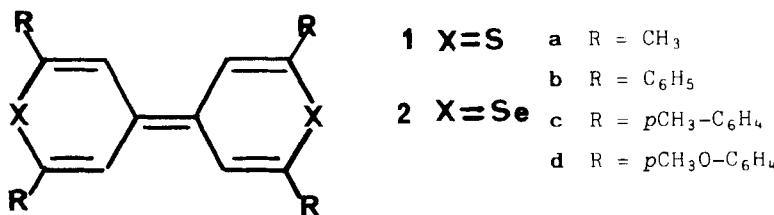


FIGURE 1 Bis(chalcogénopyrannylidènes)-4:4'.

Dans les complexes à transfert de charge, la conduction peut avoir lieu à la fois dans les empilements de donneurs et d'accepteurs, alors que le contre-ion intervenant dans les sels d'ions-radicaux n'est pas directement responsable de la conductivité dans les empilements. Il exerce cependant une influence sur la stabilité de l'état métallique par l'apparition d'interactions interchaînes qui accroissent la dimensionnalité du système et par là, diminuent les instabilités observées à très basse température dans les systèmes unidimensionnels<sup>3</sup>.

## SELS D'IONS-RADICAUX AVEC L'IODE

Les sels ont été obtenus par action de l'iode sur les donneurs 2 dans le chlorure de méthylène à 40°C (cf. Tableau I).

La stoechiométrie des sels d'ions-radicaux des bis(sélénopyrannylidènes)-4:4' avec l'iode, varie suivant les proportions des deux constituants mis en présence. La stoechiométrie des divers sels a été déterminée par le dosage du sélénum et de l'iode; celle choisie pour chaque sel conduit à une erreur, au maximum de  $\pm 1\%$ , sur les deux éléments dosés. Cette incertitude sur la stoechiométrie a déjà été constatée<sup>5</sup> dans le cas des sels iodés du tétrathiafulvalène, où pour une phase déterminée: TTF- $I_x$ ,  $x$  peut varier entre 2,3 et 2,6. Néanmoins dans le cas du sel 2b- $I_{5,9}$ , la stoechiométrie a été choisie parmi celles possibles en fonction de l'étude magnétique.

### Etude structurale

Les spectres Raman<sup>6</sup> des sels 2b- $I_{3,5}$  et 2b- $I_{5,9}$  montrent que les deux formes  $I_3^-$  et  $I_5^-$  sont présentes (cf. Tableau II) si l'on se réfère à des études de produits similaires<sup>7,8,9</sup>.

Le pic à 107 cm<sup>-1</sup> (0,013 eV) est caractéristique de  $I_3^-$ . Il est très intense et une progression Raman résonnante du mode d'élongation symétrique est observable vers 215, 321, et 428 cm<sup>-1</sup> (0,026, 0,040 et 0,053 eV)<sup>10</sup>.

La présence de  $I_5^-$  a été associée au pic à 155 cm<sup>-1</sup> (0,019 eV) ainsi que cela avait été proposé pour les complexes 1:3,3-3,45 et 1:6 du bis(diphényl-2,6 thiopyrannyliène)-4:4'<sup>8</sup>. Ce signal ne peut correspondre à  $\nu_{\text{asym}I_3^-}$  ( $\approx 140$  cm<sup>-1</sup> (0,017 eV)),  $\nu_{I_2}$  ( $\approx 205-210$  cm<sup>-1</sup> (0,025-0,026 eV)),  $\nu_{(I_2^-)_{in}}$  ( $\approx 170-180$  cm<sup>-1</sup> (0,021-0,022 eV)) ou encore  $\nu_{I_2^-}$  ( $\approx 115$  cm<sup>-1</sup> (0,014 eV))<sup>11</sup>; il traduit la présence d'un polyiodure supérieur, probablement  $I_5^-$ .<sup>12</sup>

Une étude cristallographique par diffraction X du sel d'ion-radical 2b- $I_2$  a été réalisée<sup>13</sup>.

TABLEAU I

Caractéristiques des sels d'ions-radicaux des bis(sélénopyrannylidènes)-4:4' avec l'iode D-I<sub>x</sub>

Réf. D	Rapport molaire $m = \frac{[I_2]}{[D]}$	Analyse élémentaire (%)	Stoechiométrie	Spectre optique B.T.C.** (cm <sup>-1</sup> )	Conductivité $\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
2a	$m = 0,5$	Se I Calc. 27,67 40,03 Tr. 27,94 40,19	1:1,8	10200	$1,9 \cdot 10^{-6}$
2a	$m = 2,5$	Se I Calc. 15,00 67,50 Tr. 14,91 67,53	1:5,6	9800	$1,8 \cdot 10^{-7}$
2b	$m = 0,5$	I Calc. 30,06 1:2* Tr. 29,59		2000–11000	0,133
2b	$m = 1$	I Cal. 42,93 1:3,5 Tr. 42,53		4300–10700	0,042
2b	$m = 2,5$	Se I Calc. 11,79 55,91 Tr. 11,58 56,26	1:5,9	4000–10400	$5,10^{-4}$
2c	$m = 0,5$	Se I Calc. 17,79 27,16 Tr. 17,41 27,21	1:1,9	3400–10400	0,016
2c	$m = 2,5$	Se I Calc. 11,32 53,66 Tr. 11,11 53,39	1:5,9	7700–10400	$1,5 \cdot 10^{-5}$
2d	$m = 0,5$	Se I Calc. 14,64 34,12 Tr. 14,58 34,41	1:2,9	4200–13150	0,029
2d	$m = 2,5$	Se I Calc. 11,31 49,09 Tr. 11,43 49,15	1:5,4	10000	$3,2 \cdot 10^{-3}$

\*Cette stoechiométrie a été confirmée par une détermination cristallographique.

\*\*B.T.C.: Bandes à Transfert de Charge.

TABLEAU II

Maxima d'absorption à l'état solide en Raman (région 100–450 cm<sup>-1</sup>) et attributions

Réf.	$\nu_{\text{sym}I\bar{s}}$	$\nu_{I\bar{s}}$	$2\nu_{I\bar{s}}$	$3\nu_{I\bar{s}}$	$4\nu_{I\bar{s}}$
2b- $I_{3,5}$	107	154	215	322	$\sim 429$
2b- $I_{5,9}$	107	155	215	$\sim 320$	$\sim 428$

Les résultats montrent que l'une des formes cristallines du sel **2b**- $I_2$  appartient au système quadratique avec des paramètres de maille:  $a = b = 19,838 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,731 \text{ \AA}$ . Les molécules de donneur s'empilent régulièrement et parallèlement entre elles, le long de l'axe  $\vec{c}$ . Les ions  $I_3^-$  forment des chaînes suivant  $c$  dans les canaux existant entre ces colonnes de donneur. Ce sel est l'équivalent dans la série sélénierée du dérivé iodé 1:2,28 du bis(diphényl-2,6 thiopyrannylidène)-4:4', **1b**- $I_{2,28}$ , quadratique ( $P\bar{4}b2$ ,  $a = b = 19,74 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,721 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ )<sup>8,14</sup>. En effet, on observe aussi dans le cas du complexe **2b**- $I_2$ , en plus des réflexions de Bragg, une strate diffuse correspondant à un espace de 2,74 Å. Elle indique un désordre entre les canaux ordonnés d'ions  $I_3^-$  et est à rapprocher de celle observée avec le dérivé iodé **1b**- $I_{2,28}$  à 2,70 Å<sup>8</sup>. L'affinement de la structure cristallographique de **2b**- $I_2$  a permis d'évaluer la position des pics dus à l'iode. Le rapport 1:2 entre les hauteurs de ceux-ci indique qu'il y a deux sites d'iode avec un rapport des taux d'occupation de 1:2. Or,  $I_3^-$  est le seul polyiodure présent dans le dérivé **1b**- $I_{2,28}$ . En conséquence, la seule répartition possible des ions  $I_3^-$  dans cette structure est un ion  $I_3^-$  pour trois atomes de sélénum. Ceci conduit à confirmer la stoechiométrie 1:2 du dérivé **2b**- $I_2$  qui s'écrit **2b**-( $I_3^-$ )<sub>0,67</sub>. Elle est proche de l'analogue sulfuré **1b**- $I_{2,28}$  ou **1b**-( $I_3^-$ )<sub>0,76</sub>. Cette étude prouve le caractère de valence mixte de ce sel à transfert de charge partiel de 0,67 électron.

Dans le cas du complexe **2b**- $I_{3,5}$  des monocristaux ont été obtenus, mais aucun d'entre eux n'a permis de réaliser une étude cristallographique complète.

## PROPRIETES PHYSIQUES

### Transfert de charge

Un transfert de charge isovalent intra-dimères (vers  $10000 \text{ cm}^{-1}$  (1,23 eV)) est observé pour tous les complexes iodés (cf. Tableau I). Cette bande est caractéristique d'un sel à transfert de charge complet.

Un transfert de charge partiel, nécessaire, à la conduction électrique, entre une espèce neutre et un ion-radical se traduit, par une bande d'absorption dans l'infrarouge ( $\nu \leq 6000 \text{ cm}^{-1}$  (0,74 eV)). Cette bande équivalente à la bande "A" des complexes avec le TCNQ<sup>15</sup>, est observée pour les complexes de faible stoechiométrie en iode des bis(diaryl-2,6 sélénopyrannylidènes)-4:4', entre 2000 et 8000  $\text{cm}^{-1}$  (0,25 et 0,99 eV) (cf. Tableau I). On peut remarquer que cette bande est déplacée vers les faibles énergies (cas de **2b**, Figure 2) quand la

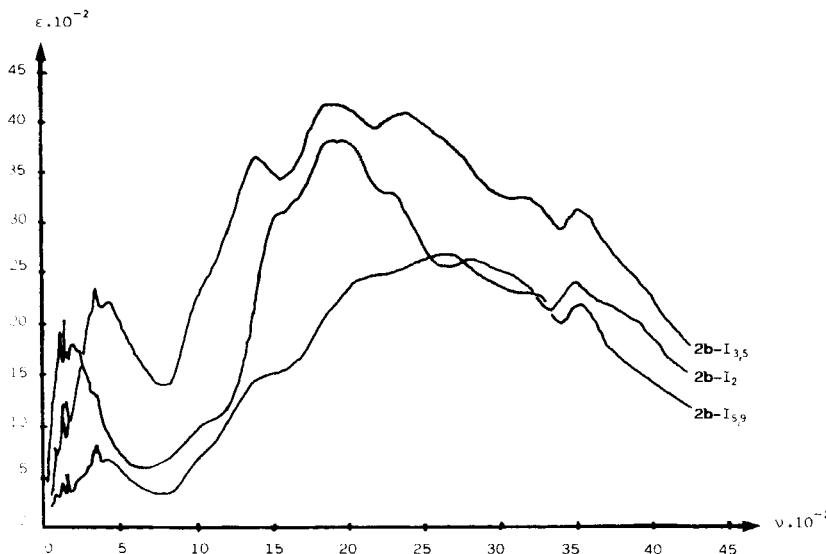


FIGURE 2 Spectres d'absorption à l'état solide des sels:  $2\mathbf{b}\text{-I}_2$ ,  $2\mathbf{b}\text{-I}_{3,5}$  et  $2\mathbf{b}\text{-I}_{5,9}$ .

proportion d'iode diminue. Ceci laisse présumer une diminution des répulsions de Coulomb dans les empilements et plus particulièrement dans le complexe  $2\mathbf{b}\text{-I}_2$ .

Au donneur neutre, peuvent être attribuées les bandes vers  $40000\text{ cm}^{-1}$  ( $4,94\text{ eV}$ ) et  $25500\text{ cm}^{-1}$  ( $3,15\text{ eV}$ ) alors que la présence d'ions triiodures ( $I_3^-$ ) se décèle dans les bandes vers  $35000\text{ cm}^{-1}$  ( $4,32\text{ eV}$ ) et  $22000\text{ cm}^{-1}$  ( $2,71\text{ eV}$ )<sup>16</sup>.

### Conductivité électrique

Les conductivités, mesurées à température ambiante sur poudre compactée, des différents sels à transfert de charge de l'iode avec le bis(diméthyl-2,6 sélénopyrannylidène)-4:4' 2a sont très faibles (cf. Tableau I). Ceci peut s'interpréter par un transfert de charge total du donneur vers l'iode; il en résulte dans les empilements dedonneur une forte répulsion de Coulomb défavorable à la conduction.

Les dérivés iodés des bis(diaryl-2,6 sélénopyrannylidènes)-4:4' présentent, pour un donneur déterminé, des conductivités qui augmentent lorsque la teneur en iode diminue. Ce résultat est en accord avec de précédentes observations sur les dérivés iodés de tétrathiafulvalènes<sup>17,18</sup> et aussi sur ceux du bis(diphényl-2,6 thiopyrannylidène)-4:4' 1b<sup>2,9</sup>. La valeur élevée de la conductivité est liée à l'oxydation partielle du donneur donc à un état de valence mixte<sup>17</sup>.

L'obtention de monocristaux de taille suffisante pour le sel **2b-I<sub>3,5</sub>** a permis une mesure de la conductivité sur monocristal en fonction de la température<sup>19</sup> (cf. Figure 3). A température ambiante, la conductivité est de  $4 \text{ S.cm}^{-1}$ ; de 115 K à 255 K, on observe un comportement de semi-conducteur avec une largeur de bande interdite de 0,2 eV. On peut remarquer que la conductivité est très proche de celle du dérivé iodé équivalent de l'isologue sulfuré **1b**<sup>2,7</sup>.

### Réflectivité optique

Les spectres de réflectivité spéculaire des complexes **2b-I<sub>2</sub>**, **2b-I<sub>3,5</sub>** et **2b-I<sub>5,9</sub>** ont été enregistrés sur poudre microcristalline de 1000 à 10000 nm (1,23 à 0,12 eV), (cf. Figures 4 et 5).

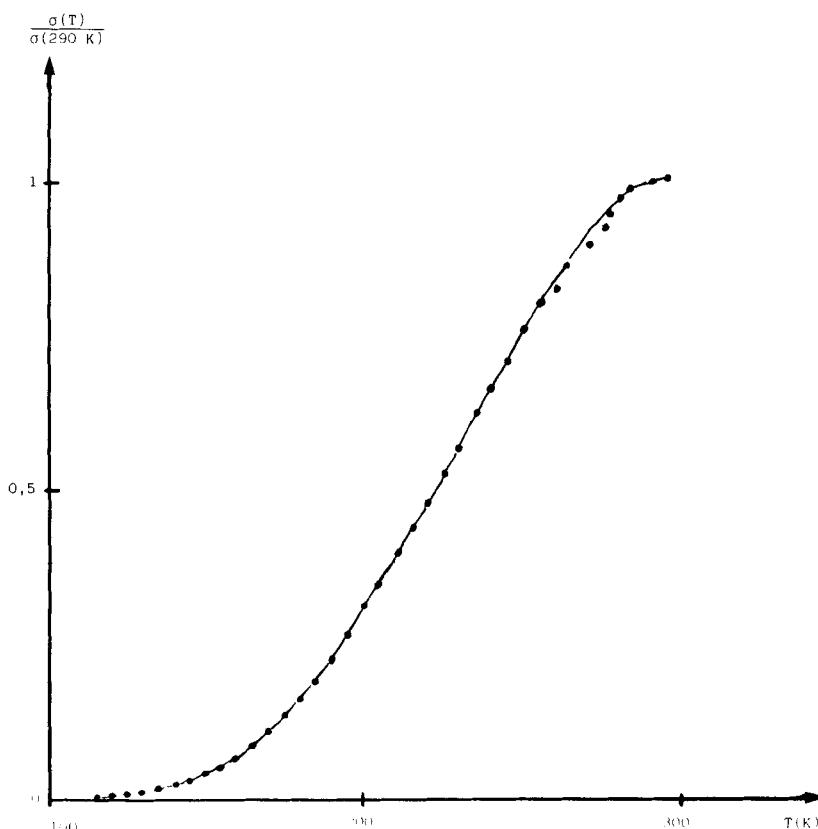


FIGURE 3 Variation de la conductivité sur monocristal du complexe **2b-I<sub>3,5</sub>** en fonction de la température.

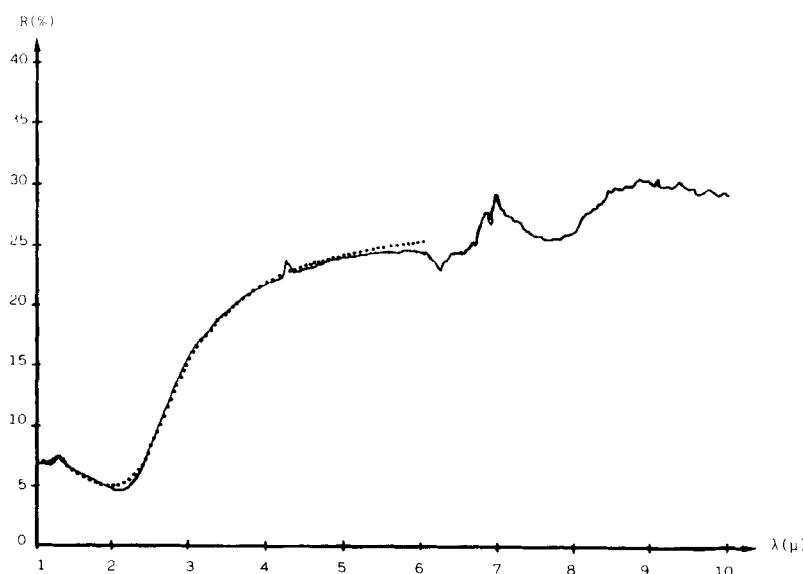


FIGURE 4 Réflectivité optique sur poudre du sel 2b-I<sub>2</sub> — courbe expérimentale; .... paramétrage.

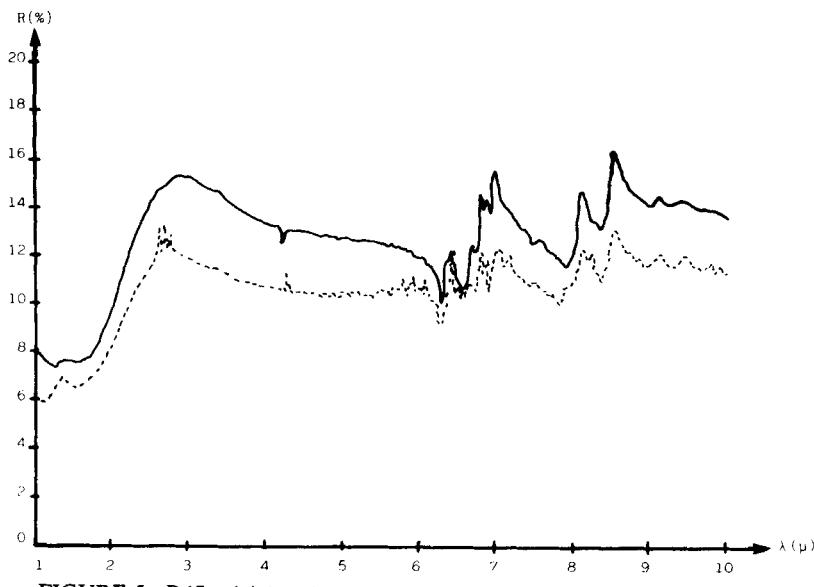


FIGURE 5 Réflectivité optique sur poudre des sels: — 2b-I<sub>3,5</sub>; ---- 2b-I<sub>5,9</sub>.

Le complexe **2b-I<sub>2</sub>**, présente une réflectivité maximale d'environ 25% dans un grand domaine de l'infrarouge jusqu'au seuil de Drude à 3000 nm (0,41 eV). Par contre le sel **2b-I<sub>3,5</sub>**, identifié comme étant semi-conducteur, présente un maximum de réflectivité de 15% à 2900 nm qui va en diminuant dans l'infrarouge.

La persistance d'un maximum de réflectivité de 4000 à 10000 nm (0,31 à 0,12 eV) pour le sel **2b-I<sub>2</sub>**, bien qu'observée sur poudre, implique un état métallique; ce spectre est très proche en effet de celui obtenu dans les mêmes conditions<sup>20</sup> pour TTF-TCNQ.

Le complexe **2b-I<sub>5,9</sub>** dont la réflectivité après un maximum de 12% à 2700 nm (0,46 eV) décroît dans l'infrarouge, est semi-conducteur.

Seul le spectre du sel **2b-I<sub>2</sub>** peut donc être paramétré par le modèle de Drude auquel on associe des oscillateurs de Lorentz<sup>1,21</sup>:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{i\omega}{\tau}} - \sum_j \frac{f_j}{\omega^2 - \omega_j^2 + i\gamma_j\omega}$$

$\epsilon_{\infty}$  est la constante diélectrique à fréquence infinie provenant de la polarisabilité de coeur,  $\omega_p$  la fréquence de plasma,  $\tau$  le temps de relaxation des porteurs libres,  $f_j$  la force de l'oscillateur  $j$  (sa dimension est le carré d'une pulsation),  $\omega_j$  la fréquence de l'oscillateur  $j$  et  $\gamma_j$  l'amortissement de l'oscillateur  $j$  (dimension d'une pulsation).

Le paramétrage de ce spectre avec deux oscillateurs de Lorentz, de façon à reproduire au mieux le graphe expérimental et en particulier le pic à 1280 nm (cf. Figure 4), a été réalisé dans le domaine 1010-4000 nm (pas de 10 nm). En fixant la réflectivité perpendiculaire au minimum de la réflectivité expérimentale (0,045), l'ajustement des paramètres conduit aux valeurs suivantes:

$$\epsilon_{\infty} = 2,12; \tau = 4,01 \cdot 10^{-15} \text{ s}; \omega_p = 1,23 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1};$$

$$f_1 = 6,54 \cdot 10^{29} \text{ s}^{-2}; \gamma_1 = 3,03 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}; \omega_1 = 1,77 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1};$$

$$f_2 = 4,88 \cdot 10^{29} \text{ s}^{-2}; \gamma_2 = 2,45 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}; \omega_2 = 1,49 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}.$$

d'où l'on déduit la conductivité optique à fréquence nulle,  $\sigma_{\text{opt}} = 541 \text{ S.cm}^{-1}$ .

La conductivité optique de **2b-I<sub>2</sub>** est supérieure à celle de son équivalent dans la série soufrée (**1b-I<sub>2,28</sub>**:  $\sigma_{\text{opt}} = 320 \text{ S.cm}^{-1}$   $\sigma_{\text{RT}} = 250 \text{ S.cm}^{-1}$ )<sup>22</sup> et se rapproche de celle du TTF-TCNQ ( $\sigma_{\text{opt}} = 835 \text{ S.cm}^{-1}$ )<sup>20</sup>.

### Susceptibilité paramagnétique

La susceptibilité paramagnétique statique, mesurée sur poudre, des complexes iodés: **2b**- $I_2$ , **2b**- $I_{3,5}$  et **2b**- $I_{5,9}$  (cf Figures 6, 8 et 9) s'accroît aux basses températures et présente un épaulement vers 40 K. Ce comportement est identique à celui de **2b**-TCNQ<sup>1</sup> ainsi qu'à celui des dérivés iodés du bis(diphényl-2,6 thiopyrannylidène)-4:4' <sup>23</sup>. Ce comportement à basse température résulte vraisemblablement de la présence d'oxygène adsorbé comme cela a été observé par ailleurs<sup>24</sup>. Un tel phénomène masque la variation intrinsèque du paramagnétisme à basse température ( $T < 100$  K). Seul, le comportement à haute température peut donc être analysé.

Dans le cas du sel **2b**- $I_{5,9}$ , la susceptibilité paramagnétique obéit, de 130 à 300 K, à la loi de Curie-Weiss:

$$\chi_p = \frac{C}{T - \theta}$$

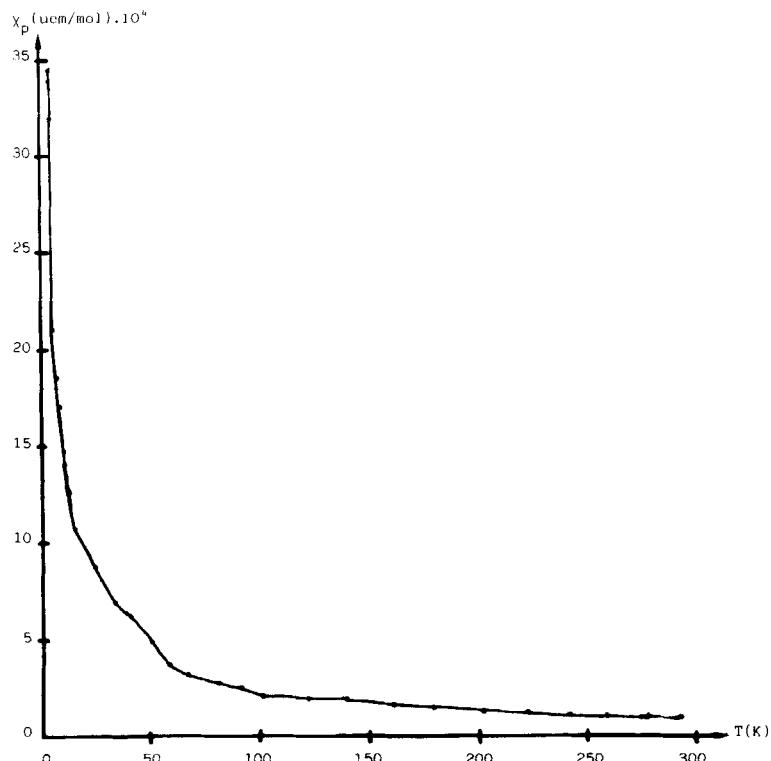


FIGURE 6 Variation de la susceptibilité paramagnétique statique en fonction de la température du complexe **2b**- $I_{5,9}$ .

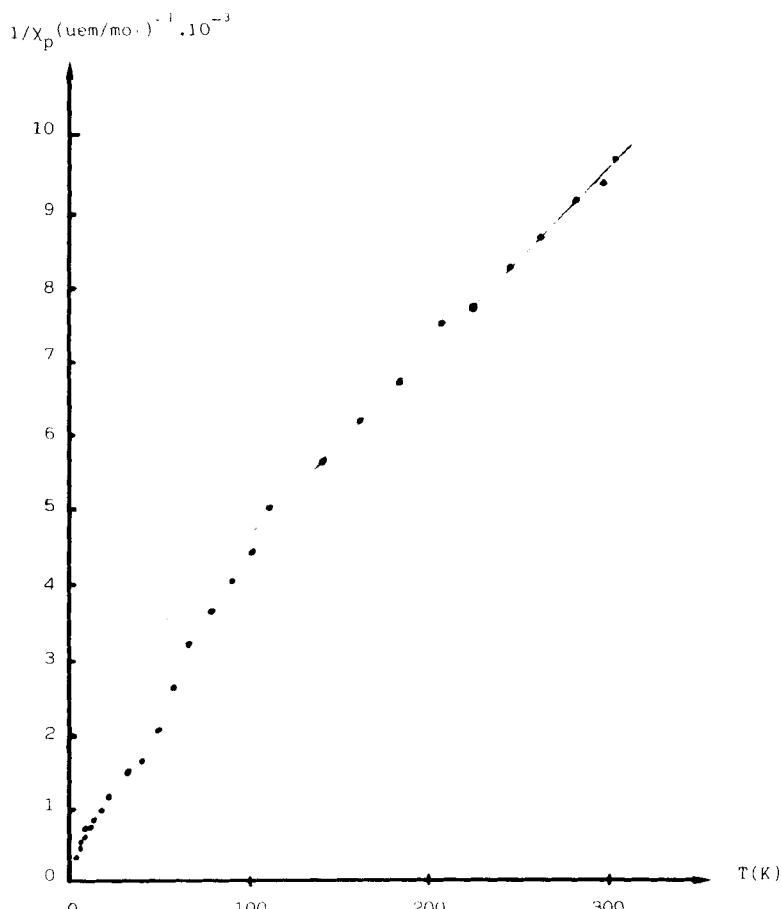


FIGURE 7 Variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique statique du complexe  $2b\text{-I}_{5,9}$  en fonction de la température.

où C est la constante de Curie et  $\theta$ , la température de Curie-Weiss. A partir de la pente de la droite  $1/\chi_p = f(T)$ , tracée de 130 à 300 K (cf Figure 7), on obtient  $C = 0,04$  uem.K/mol avec un coefficient de corrélation de 0,994.

Cette valeur de la constante de Curie conduit à évaluer à environ 10% le nombre de molécules paramagnétiques puisque pour des molécules de spin  $1/2$  et de facteur  $g$  égal à 2, la constante de Curie vaut 0,375 uem.K/mol.

Une stoechiométrie 1:6 comme on pourrait la déduire de l'analyse élémentaire est impossible car elle supposerait que le donneur porte

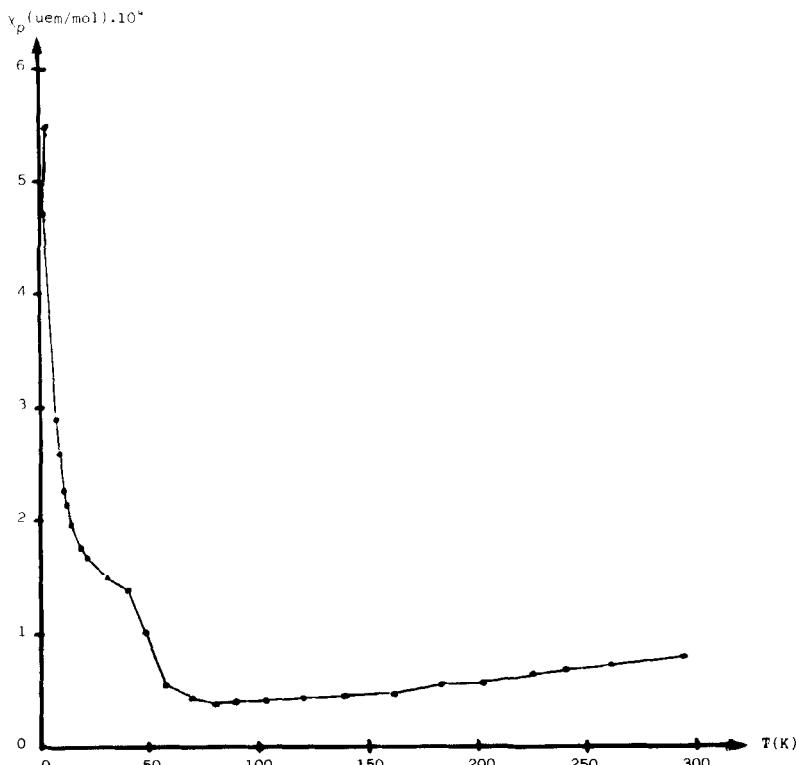


FIGURE 8 Variation de la susceptibilité paramagnétique statique du complexe 2b-I<sub>2</sub> en fonction de la température.

deux charges positives par molécule et donc, que le complexe soit diamagnétique par appariement des spins.

L'étude par spectroscopie Raman a montré une forte proportion en ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> par rapport à celle des ions I<sub>5</sub><sup>-</sup>. La composition du sel peut par conséquent s'écrire: 2b-(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>x</sub>(I<sub>5</sub><sup>-</sup>)<sub>y</sub>, avec x >> y. Si l'on admet que les 10% de molécules 2b paramagnétiques résultent de la présence des ions I<sub>5</sub><sup>-</sup>, il faudra opposer 90% de dications 2b-1,8I<sub>3</sub><sup>-</sup>. La stoechiométrie sera donc 1:5,9 soit 2b-(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>1,8</sub>(I<sub>5</sub><sup>-</sup>)<sub>0,1</sub>.

La charge moyenne par molécule 2b sera de 1,9 charges positives i.e. 9 molécules sur 10 seraient doublement chargées et donc diamagnétiques tandis que 1 molécule sur 10 ne porterait qu'une charge positive et serait donc un cation-radical.

Les deux autres complexes iodés, de plus faible concentration en iodé ont un comportement différent du précédent en accord avec leurs meilleures conductivités (cf. Figures 8 et 9).

Le complexe le plus conducteur **2b-I<sub>2</sub>** présente une très faible variation de susceptibilité paramagnétique avec la température: décroissance linéaire de 300 à 90 K avec une pente de  $6,254 \cdot 10^{-8}$  uem.k/mol (coefficients de corrélation: 0,98) alors que **2b-I<sub>3,5</sub>**, semi-conducteur, a une susceptibilité paramagnétique qui décroît plus rapidement avec la température (pente:  $22,66 \cdot 10^{-8}$   $\mu$ em.k/mol de 300 à 130 K, coefficient de corrélation: 0,992). Or, les complexes à transfert de charge et les sels d'ions-radicaux de type métallique ont, au dessus de la température de transition, un paramagnétisme très faiblement dépendant de la température<sup>23,25</sup> donc le sel d'ion-radical **2b-I<sub>2</sub>** est très proche de ce type.

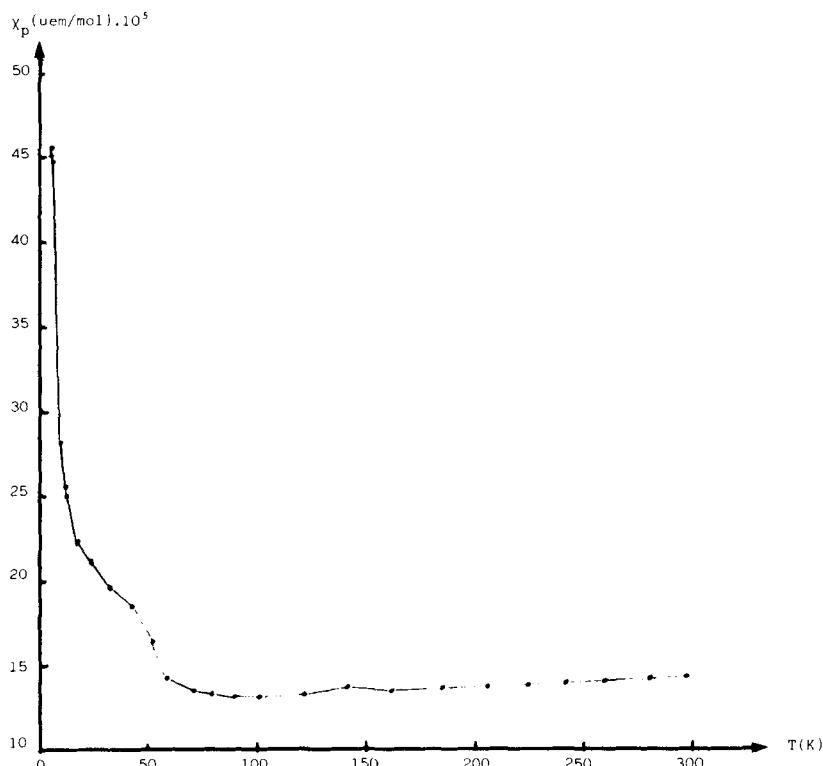


FIGURE 9 Variation de la susceptibilité paramagnétique statique du complexe **2b-I<sub>3,5</sub>** en fonction de la température.

## CONCLUSION

Diverses stoechiométries de complexes entre le bis(diphényl-2,6 sélénopyrannylidène)-4:4' **2b** et l'iode ont été isolées: **2b-I<sub>2</sub>**, **2b-I<sub>3,5</sub>** et **2b-I<sub>5,9</sub>**.

Ces complexes possèdent une structure ségrégée avec des empilements compacts et réguliers de molécules de donneur et des chaînes d'iode ainsi qu'un transfert de charge partiel dans les colonnes de donneur (présence d'une bande d'absorption à moins de  $6000\text{ cm}^{-1}$  (0,74 eV)). Celui-ci diminue avec la teneur en iode à l'inverse de la conductivité.

Seul le sel de stoechiométrie (1:2) possède un caractère métallique mis en évidence à partir de sa réflectivité spéculaire (maximum de 400 à 10000 nm (0,31 à 0,12 eV)).

Le sel **2b-I<sub>3,5</sub>**, dont les caractéristiques sont comparables à **2b-I<sub>2</sub>**, présente un comportement semi-conducteur entre 120 et 260 K. Sa réflectivité optique décroît dans l'infrarouge.

Un comportement de même nature pour **2b-I<sub>5,9</sub>** permet de conclure aussi à son état semi-conducteur. L'étude magnétique laisse supposer la présence d'ions doublement chargés au sein de ce sel.

Le bis(diphényl-2,6 sélénopyrannylidène)-4:4', donneur  $\pi$  qui avait déjà permis d'obtenir un métal organique avec le tétracyanoquinodiméthane<sup>1</sup>, a de même conduit à l'obtention d'un nouveau métal organique lorsqu'il est associé à l'iode en faible proportion.

Ce sel d'ion-radical **2b-I<sub>2</sub>** possède la plus forte conductivité optique de cette série:  $541\text{ S.cm}^{-1}$  et se rapproche ainsi des complexes hautement conducteurs tels que le TTF-TCNQ.

La substitution du bis(sélénopyrannylidène)-4:4' par des groupements donneurs (aryles) s'accompagne d'une augmentation de la teneur en iode sans gain relatif en conductivité à cause de l'accroissement de l'oxydation du donneur par l'iode. De même, la substitution par un groupe méthyle provoque un transfert de charge total.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les diverses techniques d'identification et les méthodes physiques ont déjà été décrites<sup>1</sup>.

Les synthèses des différent bis(sélénopyrannylidènes)-4:4' étudiés dans ce mémoire ont aussi été rapportées.<sup>1</sup>

Pour la synthèse des sels d'ions-radicaux avec l'iode, de l'iode

trisublimé, des solvants distillés, passés sur alumine activée et dégazés sous un courant d'argon ont été utilisés.

La synthèse par voie chimique des complexes iodés est effectuée dans le chlorure de méthylène, sous atmosphère d'argon et à l'obscurité.

Le donneur 2 et l'iode sont dissous dans le minimum de chlorure de méthylène ( $\approx 40^\circ\text{C}$ ) ( $C_{I_2} = 20,8 \cdot 10^{-3}$  mol/l). Suivant la nature du complexe désiré, un nombre approprié d'équivalents d'iode est opposé au donneur (cf. Tableau I).

La solution d'accepteur est ajoutée à chaud à la solution de donneur. Un chauffage à reflux est poursuivi sous argon pendant un quart d'heure puis après retour à la température ambiante, le précipité est filtré et rincé avec un peu de solvant et d'oxyde d'éthyle puis séché. Si le complexe ne précipite pas spontanément, la solution est refroidie vers  $-15^\circ\text{C}$ .

Les complexes iodés ont été obtenus sous forme de poudre microcristalline ou de microaiguilles:

**2a-I<sub>1,8</sub>:** noir, Rdt = 31%, (467 nm( $\epsilon = 3 \cdot 10^4$ ), 617(32.10<sup>3</sup>));

**2a-I<sub>5,6</sub>:** brun, Rdt = 64%, (459(10<sup>5</sup>), 602(10<sup>5</sup>));

**2b-I<sub>2</sub>:** vert-argent, Rdt = 51%, (521(38,5.10<sup>3</sup>));

**2b-I<sub>3,5</sub>:** gris-noir, Rdt = 45%, (425(41.10<sup>3</sup>), 535(41.10<sup>3</sup>), 714(37.10<sup>3</sup>));

**2b-I<sub>5,9</sub>:** bronze, Rdt = 90%, (385(28.10<sup>3</sup>), 450(25.10<sup>3</sup>));

**2c-I<sub>1,9</sub>:** vert, Rdt = 56%, (521(68.10<sup>3</sup>));

**2c-I<sub>5,9</sub>:** rouge-bronze, Rdt = 85%, (391(23.10<sup>3</sup>), 437(21,5.10<sup>3</sup>), 510(2.10<sup>4</sup>));

**2d-I<sub>2,9</sub>:** vert-noir, Rdt = 38%, (450(38,5.10<sup>3</sup>));

**2d-I<sub>5,4</sub>:** vert-rouge, Rdt = 87%, (377(63.10<sup>3</sup>), 595(57.10<sup>3</sup>)).

Les aiguilles des complexes **2b-I<sub>2</sub>** et **2b-I<sub>3,5</sub>** ont pu être isolées dans le chlorure de méthylène par refroidissement et évaporation lente.

Les auteurs remercient MM. C. Coulon du C.R.P.P. à Talence, pour la détermination de conductivité électrique sur monocristal, A. Leclaire, de l'U.A. 251, I.S.M.Ra,

Université de Caen, pour l'étude cristallographique, C. Sourisseau de l'Université de Bordeaux I, pour l'étude par spectroscopie Raman et P. Escure, technicien pour la détermination des spectres optiques.

## Bibliographie

1. C. Regnault du Mottier, M. Brutus, G. LE Coustumer, J. P. Sauve, M. Ebel, Y. Mollier and S. Flandrois, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **154**, 361 (1988).
2. H. Strzelecka and J. Rivory, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 899 (1980).
3. J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, Th. J. Emge, U. Geiser and K. D. Carlson, *Accounts of Chem. Res.*, **18**, 261 (1985).
4. F. Creuset, G. Creuset, D. Jerome, D. Schweitzer and H. J. Keller, *J. Phys. Lett.*, **46**, L. 1079 (1985).
5. R. B. Somoano, A. Gupta, V. Hadek, T. Datta, M. Jones, R. Deck and A. M. Herman, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4970 (1975).
6. C. Sourisseau, communication privée.
7. L. C. Isett, G. A. Reynolds, E. M. Schneider and J. H. Perlstein, *Solid State Comm.*, **30**, 1 (1979).
8. D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, S. Lefrant, J. Rivory, E. Rzepka and H. Strzelecka, *Solid State Comm.*, **34**, 873 (1980).
9. E. Faulques, E. Rzepka, S. Lefrant and H. Strzelecka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **86**, 63 (1982).
10. J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 586 (1977).
11. L. Andrews, E. S. Prochaska and A. Loewenschuss, *Inorg. Chem.*, **19**, 463 (1980).
12. K. R. Loos and A. C. Jones, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2306 (1974).
13. A. Leclaire, à paraître.
14. H. R. Luss and D. L. Smith, *Acta. Cryst.*, **B36**, 1580 (1980).
15. B. A. Scott, S. J. La Placa, J. B. Torrance, B. D. Silverman and B. Welber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 6631 (1977).
16. W. Gabes and D. J. Stukens, *Spectrochimica Acta*, **30A**, 1835 (1974).
17. T. J. Marks and D. W. Kalina, *Highly conductive halogenated low-dimensional materials in Extended linear chain compounds* edited by J. S. Miller, (Plenum Press, 1982), p. 197.
18. E. I. Zhilyaeva, L. P. Rozenberg, R. N. Lyubovskaya, R. B. Lyubovskii, O. Ya. Neiland, D. V. Bite, R. P. Shibaeva and M. L. Khidekel, *Bull. Acad. Sci. USSR, D. Chem. Sci.*, 600 (1978).
19. C. Coulon, communication privée.
20. A. A. Bright, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B10**, 1328 (1974).
21. F. Wooten, *Optical properties of solids*, (Academic Press, 1972).
22. H. Strzelecka, C. Weyl and J. Rivory, *Lectures Notes in Physics*, (Springer-Verlag, 1979), p. 348.
23. J. Amiell, P. Delhaes, S. Flandrois and H. Strzelecka, *Solid State Comm.*, **39**, 55 (1981).
24. L. C. Isett, G. A. Reynolds, E. M. D. Schneider and J. H. Perlstein, *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 71 (1979).
25. I. F. Shchegolev, *Phys. Stat. Sol.*, **12**, 9 (1972).