

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

On: 23 February 2013, At: 06:51

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 agrave; partir des dipyranylidènes

J. Alizon <sup>a</sup>, J. Gallice <sup>a</sup>, H. Robert <sup>a</sup>, G. Delplanque <sup>b</sup>, C. Weyl <sup>b</sup>, C. Fabre <sup>c</sup> & H. Strzelecka <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Electronique et de Résonance Magnétique, Université de Clermont, Ferrand, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay, France

<sup>c</sup> 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 agrave; partir des dipyranylidènes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 32:1, 157-159

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083645>

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*

et

G. DELPLANQUE et C. WEYL

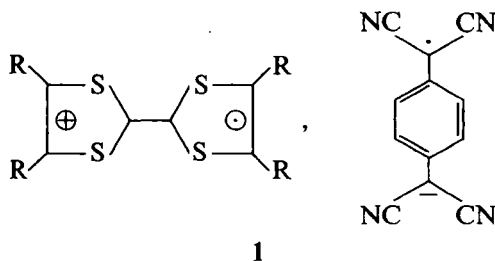
*Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay, France*

et

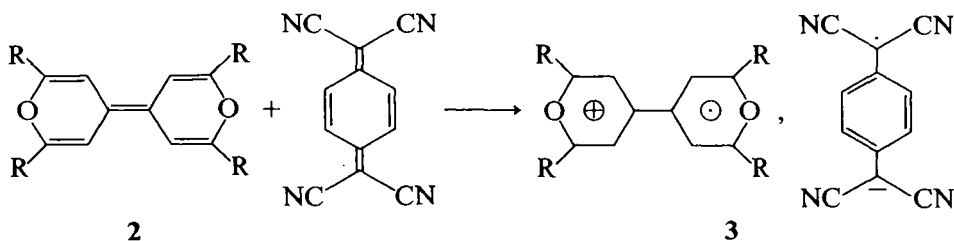
C. FABRE et H. STRZELECKA

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

De nombreux travaux récents portent sur les sels de tétracyanoquino-diméthane (TCNQ) des tétrathiofulvalènes (TTF) (composé 1). En effet, certains possèdent des propriétés électriques et magnétiques remarquables.<sup>1,2</sup>



Dans le but de rechercher de nouveaux matériaux organiques ayant un comportement semblable à 1, nous avons réalisé la synthèse d'une nouvelle série de complexes 3 formés à partir des dipyranylidènes 2 et étudié leurs propriétés physiques.



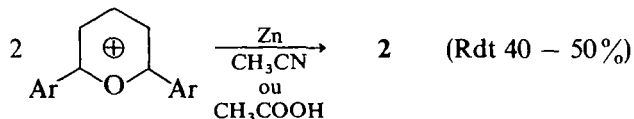
*a*: R = CH<sub>3</sub>; *b*: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; *c*: R = *p*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>; *d*: R = *p*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>

Nous avons choisi les dipyranylidènes **2** comme donneurs pour les raisons suivantes: ils présentent

- une structure symétrique, isoélectronique de celle du TTF
- une polarisabilité élevée (système conjugué possédant un hétéroatome) tout comme le TTF
- un potentiel d'ionisation peu élevé<sup>3, 4</sup> comparable à celui du TTF ou de ses dérivés.<sup>5, 6</sup>

A priori, ils répondent donc aux critères émis par Cowan<sup>1</sup> et Garito<sup>2</sup> pour être de bons candidats donneurs si l'on veut former des "métaux organiques."

Diverses voies d'accès aux dipyranylidènes ont été décrites.<sup>3</sup> Pour R = CH<sub>3</sub> (**2a**), nous avons utilisé une méthode connue,<sup>3</sup> mais pour R = aryle (**2b**, **2c** et **2d**) le procédé signalé par Krivun *et coll*<sup>7</sup> a été généralisé:



Lorsque l'on mélange en quantité équimoléculaire ces dipyranylidènes avec du TCNQ, le solvant étant l'acétonitrile ou le chlorure de méthylène, on obtient avec un rendement quantitatif et une stoechiométrie 1/1 les complexes **3**. Tous se présentent sous forme de poudre polycristalline insoluble dans les solvants usuels.

La conductivité des complexes **3** a été mesurée sur des barreaux de poudre comprimée par la méthode des 4 points. A température ambiante les valeurs sont les suivantes:

<b>3a</b>	$10^{-6} \text{ } (\Omega \text{ cm}^{-1})$
<b>3b</b>	1,7†
<b>3c</b>	$10^{-2}$
<b>3d</b>	$2,5 \cdot 10^{-4}$

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

Pour **3b**, la dépendance de la conductivité en fonction de la température a été étudiée.

La susceptibilité paramagnétique  $\chi_p$  des complexes **3** a été mesurée par R.P.E. en fonction de la température. Dans le cas de **3a** elle varie avec la température mais elle est constante entre 500 et 200°K pour **3b**, **3c** et **3d** et dans ces trois cas, au voisinage de 200°K une transition est observée. Pour **3b**, une étude jusqu'à 4,2°K a montré qu'après cette transition,  $\chi_p$  tend vers une valeur nulle puis augmente à partir de 20°K. On a observé également un élargissement de la raie de RPE. Elle passe de 0,3 gauss à température ambiante à 1,5 gauss à la transition pour atteindre la valeur de 2,5 gauss à 4°K.

Une étude des temps de relaxation spin-réseau des protons  $T_1$  a été effectuée sur les composés **3b**, **3c** et **3d**. Les résultats sont en excellent accord avec les calculs effectués par Pincus<sup>9</sup> au voisinage d'une transition métal isolant. De plus, le produit  $\chi_p^2 \cdot T_1 \cdot T$  est constant à haute température.

Tous ces résultats semblent indiquer que les complexes **3b**, **3c** et **3d** ont, au dessus de la température de transition, un comportement analogue à celui du sel de TCNQ du N-méthyl-phénazinium.<sup>10</sup> Ce n'est plus le cas en-dessous de la température de transition comme l'a montré notre étude sur **3b**. Cependant, les propriétés magnétiques sont celles observées pour les composés de haute conductivité.<sup>11</sup>

Pour confirmer l'intérêt de ces nouveaux donneurs susceptibles de former des complexes de transfert de charge à caractère métallique, des études approfondies sur des monocristaux sont nécessaires.

En conclusion, l'utilisation de dipyranylidènes comme donneurs, composés ayant des analogies structurales avec les tétrathiofulvalènes, nous a permis de synthétiser de nouveaux complexes possédant des propriétés électriques et magnétiques inhabituelles.

## Bibliographie

1. A. N. Bloch, D. O. Cowan, et T. O. Poehler, *Proceeding of Seminary 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).
3. S. Hunig, B. J. Garner, G. Ruider, et W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.*, 1036 (1973) (et les références citées).
4. P. Calas, Communication personnelle.
5. S. Hunig, G. Kiesslich, H. Quast, et D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.*, 310 (1973).
6. P. Calas, J. M. Fabre, E. Torreilles, et L. Giral, *C. R. Acad. Sci.*, **280**, 901 (1975).
7. S. N. Baranov, M. A. Dumbai, et S. W. Krivun, *Khim. Heter. Soéd.*, 1913 (1972).
8. A. Brau et J. P. Farges, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 257 (1974).
9. D. W. Hone et P. Pincus, *Phys. Rev.*, **B7**, 4889 (1973).
10. A. J. Epstein, S. Etamad, A. F. Garito, et A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, **B**, **5**, 952 (1972).
11. I. F. Shchegolev, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **12**, 9 (1972).