

Simple and complex conducting TCNQ salts with pyrazine-based cations

*V.A.Starodub, A.V.Kravchenko, A.R.Kazachkov,
V.V.Khotkevich*, A.V.Khotkevich*, O.S.Pyshkin*,
G.V.Kamarchuk**

V.Karazin Kharkiv National University, Chemistry Department,
4 Svobody Sq., 61077 Kharkiv, Ukraine

*B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering,
National Academy of Sciences of Ukraine,
47 Lenin Ave., 61103 Kharkiv, Ukraine

Received February 20, 2003

Anion-radical salts (ARS) of TCNQ with N-alkylpyrazinium cations were synthesized of both simple and complex composition. It was shown that the salts synthesized could be divided into two groups by their spectral and conducting properties. The salts concerned to the first group contain cations with short alkyl radicals from methyl to iso-propyl. Those simple and complex salts are the narrow band semiconductors. The simple ARS of (N-CH₃-Pz)(TCNQ) is an organic metal with record low metal-insulator transition temperature (120 K) for the TCNQ ARS with "closed type" cations. ARS with longer radicals from butyl and higher are typical dielectrics. For metals capable to form coordinated compounds with amines a possibility is shown to produce dense coatings of the ARS synthesized on the metal surface directly from the solution.

Синтезированы анион-радикальные соли (АРС) простого и сложного состава с катионами N-алкилпиразиния. Показано, что синтезированные АРС можно разделить на две группы по их спектральным и проводящим свойствам. К первой группе относятся АРС, содержащие в составе катиона короткие алкильные радикалы от метильного до изопропильного. Такие соли как простого, так и сложного составов являются узкозонными полупроводниками. АРС простого состава (N-CH₃-Pz)(TCNQ) является органическим металлом с рекордно низкой для АРС TCNQ с катионами "закрытого типа" температурой перехода металл-диэлектрик (120 К). АРС с более длинными радикалами: от бутильного и выше являются типичными диэлектриками. Показана возможность нанесения непосредственно из раствора плотных покрытий синтезированных АРС на поверхность металла, способного к образованию координационных соединений с аминами.

Since initial syntheses of organic metals and then superconductors based on cation-radical salts, the studies of anion-radical salts (ARS) were moved apart for long. Discovery of melting conducting organic compounds based on ARS of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) in late 80th has marked a peculiar renaissance in this field of solid state chemistry and physics [1]. In our previous studies, the property to melt

without destruction was revealed not only for the complex (of 1:2 composition) TCNQ salts but for the simple ones, too [1]. In particular, the simple ARS of (N-C₅H₁₁iso-Qn)(TCNQ), where iso-Qn is for isoquinoline, shows the melting point 423 K, which is 42 K lower than that for the corresponding complex salt. The ability of melting without decomposition opens unique prospects for applications of conducting organic materials in