

COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES CONDUCTEURS DERIVES DE METALLOCENES ET DU TETRACYANOQUINODIMETHANE

R.M. LEQUAN, M. LEQUAN, P. LEGEAY

*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, CNRS UA 403, 11 rue P. et M. Curie,
75231 Paris Cedex 05 (France)*

et J. PADIOU*

*Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, Université de Rennes,
35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 27 octobre 1986)

Summary

Organometallic conductors have been obtained from the reaction of substituted ferrocenic, arene-CpFe^{II} and bis-areneiron(II) salts with TCNQ⁰ and/or TCNQ⁻. The ionic complex of the bis(trimethylbenzene)iron(II) cation and TCNQ⁻ shows a reverse electron transfer from TCNQ⁻ to the cation, after thermal activation, yielding a semi-conductor species.

Résumé

Des conducteurs organométalliques ont été obtenus par réaction de divers sels de ferrocène substitué, d'arène-CpFe^{II} et de bis-arène-fer(II) avec TCNQ⁰ et/ou TCNQ⁻. Le complexe ionique du cation bistriméthylbenzène fer(II) présente un transfert électronique en retour de TCNQ⁻ vers le cation métallo-cénique, par suite d'une activation thermique, ce qui conduit à un système semi-conducteur.

Introduction

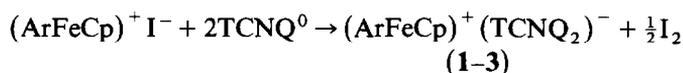
Certains composés métallo-céniques des métaux de transition constituent des systèmes riches en électrons et sont donc susceptibles de former des complexes par transfert de charge avec des accepteurs d'électrons appropriés tels que le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) [1-3,4a,4b].

Le ferrocène, en particulier, ainsi que certains de ses dérivés diversement substitués par des groupes alkyles sur les noyaux cyclopentadiényles donnent lieu à des

réactions de ce type, conduisant à des composés de stoechiométries et de propriétés physiques variées [5–9].

Résultats et discussion

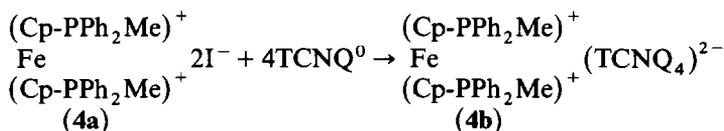
Au cours d'une étude récente [10] nous avons montré que certains composés métallocéniques du fer(II) constitués d'entités monocationiques, bien que ne se prêtant pas directement à des réactions de transfert de charge avec TCNQ peuvent cependant conduire à des complexes conducteurs dans lesquels TCNQ présente un état de valence mixte. Pour cela, nous avons utilisé la réaction d'oxydo-réduction entre les ions iodures des sels $(\text{ArFeCp})^+ \text{I}^-$ d'une part et le TCNQ^0 d'autre part:



(Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; Ar = 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ (1), Ar = C_6Me_6 (2), Ar = C_6Et_6 (3))

Dans le présent travail, nous avons cherché à étendre cette réaction à d'autres complexes métallocéniques. C'est ainsi que nous avons pu obtenir le complexe conducteur 3.

De la même façon, en utilisant le sel ferrocénique 4a dans lequel les deux groupes attracteurs méthyl-triphényl phosphonium contribuent à la diminution du pouvoir réducteur de l'entité ferrocénique, nous avons pu limiter la réaction de transfert de charge à celle de I^- vers TCNQ^0 ce qui conduit au complexe 4b faiblement conducteur (Tableau 1) dans lequel, cependant, TCNQ présente encore un état de valence mixte. L'utilisation d'un grand excès de TCNQ^0 ne modifie pas le cours de cette réaction:



(Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

Par contre, les complexes dicationiques $(\text{Ar}_2\text{Fe})^{2+} 2\text{I}^-$ réagissent avec TCNQ^0 pour conduire à des composés purement ioniques dans lesquels le tétracyanoquinodiméthane est entièrement sous forme de TCNQ^- . Ces complexes

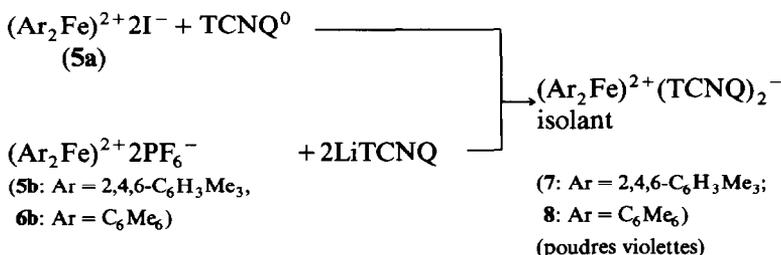
TABLEAU 1

CONDUCTIVITÉ DES COMPLEXES MÉTALLOCÉNIQUES ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

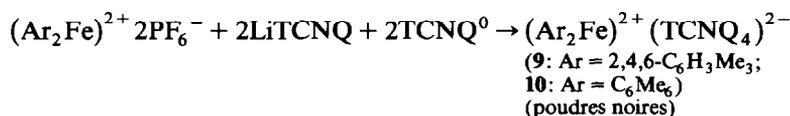
3	$(\text{C}_6\text{Et}_6\text{FeCp})^+ (\text{TCNQ}_2)^-$	1.04	sur monocristal
4b	$(\text{Cp-PPh}_2\text{Me})_2\text{Fe}^{2+} (\text{TCNQ}_4)^{2-}$	7.7×10^{-4}	sur plaquette (dans le plan) ^a
		1.5×10^{-5}	(perpendiculaire au plan)
9	$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2\text{Fe}^{2+} (\text{TCNQ}_4)^{2-}$	2.6×10^{-5}	sur poudre (voir texte)
10	$(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Fe}^{2+} (\text{TCNQ}_4)^{2-}$	0.34	sur poudre ^b

^a ΔE 0.12 eV. ^b ΔE 0.057 eV.

peuvent également être obtenus directement par réaction de métathèse à partir des hexafluorophosphates correspondants et de LiTCNQ:



Nous avons toutefois synthétisé, à partir de ce système cationique des complexes conducteurs en effectuant la réaction de métathèse précédente, en présence de TCNQ⁰:



Alors que le complexe **10** présente une grande stabilité ainsi qu'une conductivité élevée à l'état de poudre compactée, le complexe **9** évolue au cours du temps: sa composition varie et sa conductivité diminue pour n'être plus que de $2.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ au bout de quelques semaines. Cette évolution lente s'accompagne de la libération de TCNQ⁰.

Une transformation analogue est observée pour le complexe ionique **7**, qui, fraîchement préparé, est isolant et devient semi-conducteur ($\sigma 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) lorsqu'il est soumis à une légère élévation de température aux environs de 60°C pendant quelques minutes que ce soit en suspension dans l'acétonitrile ou à sec.

L'observation du caractère conducteur du complexe **7** après traitement thermique peut être la conséquence d'un état de valence mixte de TCNQ, ce qui impliquerait, dans **7**, un transfert électronique en retour de TCNQ⁻ vers l'espèce cationique $(\text{Ar}_2\text{Fe})^{2+}$. Un transfert de charge de même type a été postulé par Inoue et coll. dans des complexes du cuivre(II). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé les potentiels d'oxydo-réduction des deux sels de départ **5b** et **6b** et nous les avons comparés à celui de TCNQ pour lequel la valeur de $E_{1/2}$ est égale à + 0.23 V par rapport à l'électrode au calomel, dans l'acétonitrile [11]: $E_{1/2} - 0.1$ V pour **5b** et $E_{1/2} - 0.25$ V pour **6b**.

Il résulte de ces mesures que le complexe **5b** présentant un potentiel de réduction monoélectronique plus proche de celui de TCNQ que le complexe **6b**, est plus apte à induire le transfert de l'électron. Bien que le potentiel de **5b** soit légèrement inférieur à celui de TCNQ, il est vraisemblable qu'une faible activation thermique suffise pour rendre ce transfert possible.

Par ailleurs, nous avons effectué l'analyse électrochimique du produit **7** ayant subi le traitement thermique. A cet effet, on dissout dans l'acétonitrile une masse donnée de cet échantillon et l'on effectue un voltampérogramme, sur l'électrode tournante de platine, de la solution correspondante. La courbe intensité-potential présente non seulement une vague anodique d'intensité correspondant à l'oxydation de TCNQ⁻ en TCNQ⁰, mais également une vague cathodique correspondant à la

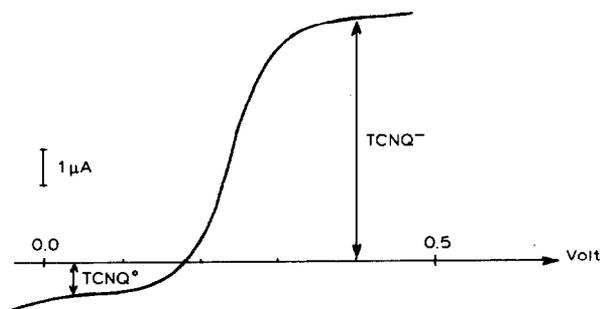


Fig. 1. Analyse voltampérométrique de $(C_6H_3Me_3)_2Fe^{2+}(TCNQ)_2^-$ après traitement thermique dans l'acétonitrile à $60^\circ C$ pendant 5 minutes.

réduction de $TCNQ^0$ en $TCNQ^-$, ce qui confirme la présence de $TCNQ^0$ dans **7** (Fig. 1). Ce résultat constitue le premier exemple d'un complexe métallo-cénique du fer(II) qui passe d'un état isolant à un état semi-conducteur par simple activation thermique.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont permis de mettre en évidence le comportement particulier des complexes bis aréniques du fer(II) par rapport aux complexes à ligandes mixtes arène- $CpFe^{II}$ vis à vis de leur réaction avec $TCNQ^0$ ou son espèce réduite $TCNQ^-$.

Partie expérimentale

Les hexafluorophosphates métallo-céniques utilisés ont été préparés suivant les méthodes déjà décrites [12–15]; ils ont ensuite été transformés en iodures par passage sur une résine anionique. Amberlyst A-26, préalablement traitée avec KI [10] peu de temps avant leur utilisation. Par contre le dérivé ferrocénique **4a** est obtenu lors de la quaternarisation de la diphosphine correspondante par l'iodure de méthyle.

Les composés **3** et **4b** sont obtenus de façon analogue à **1** et **2** [10].

Les réactions de métathèse conduisant respectivement aux dérivés **7** et **8** sont réalisées en additionnant une solution de $LiTCNQ$ dans l'éthanol absolu à une solution dans l'acétonitrile des complexes métallo-céniques **5b** et **6b** en quantités stoechiométriques. Il se forme immédiatement un précipité violet qui est filtré et séché sous vide (10^{-2} torr) à température ambiante.

La synthèse de **9** et **10** est conduite selon un processus identique à celui de la métathèse précédente avec l'addition supplémentaire d'une solution de $TCNQ^0$ dans l'acétonitrile.

L'analyse élémentaire de tous les composés nouveaux est correcte.

Les mesures de conductivité ont été réalisées soit directement sur les cristaux soit sur des pastilles de poudres comprimées sous une pression de 500 kg/cm^2 (méthode de Van der Pauw).

Bibliographie

- 1 R.P. Shibaeva, L.O. Atovmyan et M.N. Orfanova, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1969) 1494.
- 2 C.P. Lau, P. Singh, S.J. Cline, R. Seiders, M. Brookhart, W.E. Marsh, D.J. Hodgson et W.E. Hatfield, Inorg. Chem., 21 (1982) 208.

- 3 A.R. Siedle, G.A. Candela et T.F. Finnegan, *Inorg. Chim. Acta*, 35 (1979) 125.
- 4a S.Z. Golberg, B. Spivack, G. Stanley, R. Eisenberg, D.M. Braitsch, J.S. Miller, M. Abkowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 110.
- 4b M-H. Desbois, P. Michaud, D. Astruc *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 450.
- 5 G.A. Candela, L.J. Swartzendruber, J.S. Miller, M.J. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2755.
- 6 A.H. Reis, L.D. Preston, J.M. Williams, S.W. Peterson, G.A. Candela, L.J. Swartzendruber, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2756.
- 7 J.S. Miller, A.H. Reis, E. Gebert, J.J. Ritsko, W.R. Salaneck, L. Kovnat, T.W. Cape, R.P. Vanduyne, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7111.
- 8 C. Willi, A.H. Reis, E. Gebert, J.S. Miller, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 313.
- 9 S. Iijima, Y. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C11.
- 10 R.M. Lequan, M. Lequan, G. Jaouen, L. Ouahab, P. Batail J. Padiou, R.G. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1985) 116.
- 11 M. Lamache, S. Wuryanto, M. Lequan, R.M. Lequan, *Electrochimica Acta*, 30 (1985) 455.
- 12 R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 3 (1977) 311.
- 13 J.R. Hamon, J.Y. Saillard, A. Le Beuze, M.J. McGlinchey, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7549.
- 14 S.E. Anderson, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4244.
- 15 J.F. Helling, S.L. Rice, D.M. Braitsch, T. Mayer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1971) 930.
- 16 J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill, J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 241.
- 17 M.B. Inoue, M. Inoue, *Chem. Phys. Lett.*, 80 (1981) 585.