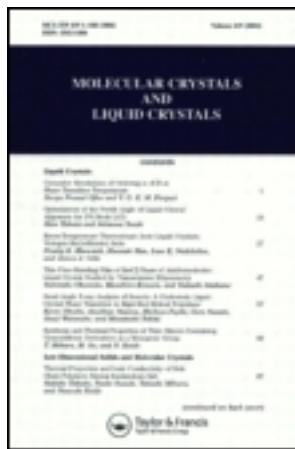


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]  
On: 23 February 2013, At: 06:48  
Publisher: Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954  
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH,  
UK



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

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

### Synthèse de Dérivés du Tétrathiofulvalène-Etude Electrochimique-Formation de Complexes de Transfert de Charge

P. Calas <sup>a</sup> , J. M. Fabre <sup>a</sup> , A. Mas <sup>a</sup> , M. Khalife-el-saleh <sup>a</sup> , E. Torreilles <sup>a</sup> , L. Cot <sup>a</sup> & L. Giral <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique Structurale, U.S.T.L., Place E. Bataillon, 34060, Montpellier, France

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: P. Calas , J. M. Fabre , A. Mas , M. Khalife-el-saleh , E. Torreilles , L. Cot & L. Giral (1976): Synthèse de Dérivés du Tétrathiofulvalène-Etude Electrochimique-Formation de Complexes de Transfert de Charge, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 32:1, 151-153

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407608083643>

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.

# Synthèse de Dérivés du Tétrathiofulvalène— Etude Electrochimique—Formation de Complexes de Transfert de Charge

P. CALAS, J. M. FABRE, A. MAS, M. KHALIFE-EL-SALEH,  
E. TORREILLES, L. COT, et L. GIRAL.

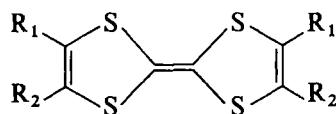
*Laboratoire de Chimie Organique Structurale, U.S.T.L., Place E. Bataillon,  
34060 Montpellier, France*

Récemment des complexes par transfert de charge typiquement organiques, tels que le tétrathiofulvalène-tetracyanoquinodiméthane se sont révélés présenter une conductivité élevée.

Dans le but d'apporter une contribution à la compréhension de ce phénomène, nous avons réalisé la synthèse de dérivés substitués du tétrathiofulvalène et effectué leur complexation avec le tétracyanoquinodiméthane. Par ailleurs, nous avons également réalisé la synthèse de donneurs différents du TCNQ et leur couplage avec divers TTF substitués, par voie électrochimique.

La comparaison des propriétés (stoechiométrie, structure, conductibilité) des matériaux obtenus, reliée aux caractéristiques des produits de départ (potentiels d'oxydation, stéréochimie) permet d'obtenir quelques orientations préliminaires pour la suite de l'étude de ces complexes.

Les différents tétrathiofulvalènes de type 1, ont été synthétisés en général selon les données de la littérature.<sup>1a-1g</sup>



avec: $R_1 = H, R_2 = C_6H_5$	$R_1 = C_6H_4 \text{ m.OCH}_3, R_2 = H$
$R_1 = R_2 = H$	$R_1 = C_6H_4 \text{ p.OCH}_3, R_2 = H$
$R_1 = R_2 = CH_3$	$R_1 = C_6H_4 \text{ p.C}_6H_5, R_2 = H$
$R_1 = CH_3, R_2 = C_6H_5$	$R_1 = C_6H_5, R_2 = CH_3$
$R_1 = C_6H_5, R_2 = H$	$R_1 = R_2 = C_6H_5$
$R_1 = C_6H_4 \text{ o.OCH}_3, R_2 = H$	

Leur complexation avec le TCNQ est réalisée par mélange à chaud des solutions de chacun des produits dans l'acétonitrile.

La stoechiométrie des complexes obtenus par cette méthode est de type 1 : 1 ou 2 : 1 (cas de 1 —  $R_2 = CH_3, R_1 = C_6H_5$ ).

Les mesures de conductivité effectuées sur ces complexes nous ont conduit à distinguer deux types de composés:

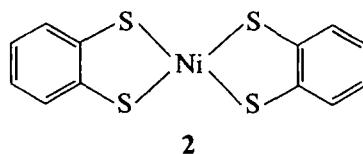
- ceux pour lesquels  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupements alkyles,
- ceux pour lesquels  $R_1$  ou  $R_2$  ( $R_1$  et  $R_2$ ) sont des groupements aromatiques. Seuls les complexes du 1er type présentent une conductivité.

Nous avons pensé que cette différence de comportement pouvait être due aux différences d'aptitude des TTF substitués à perdre 1 ou 2 électrons. Ce paramètre peut être corrélé au potentiel d'oxydation électrochimique du TTF substitué. Ceux-ci ont été mesurés en voltamétrie à variation linéaire du potentiel (LSV) et sur disque tournant (RDE).<sup>2</sup> Pour tous les composés (1), le passage au mono et dication est réversible.

Bien que les composés substitués par des groupements alkyles aient un  $E_{1/2}$  faible par rapport à celui des composés substitués par des groupements aromatiques, on constate quand même que le composé 1 ( $R_2 = CH_3, R_1 = C_6H_5$ ) dont le  $E_{1/2}$  est voisin du TTF de base, conduit à un complexe non conducteur. On doit de plus noter que le  $E_{1/2}$  mesuré englobe l'énergie de solvatation du cation formé, laquelle peut varier pour les divers TTF préparés, ce qui rend difficile une exploitation poussée de l'échelle des  $E_{1/2}$ .

Il semble que les paramètres structuraux d'encombrement doivent être d'importance primordiale vis-à-vis de la conductibilité électrique.

Dans le but d'étudier l'influence de la nature de l'accepteur, la complexation des TTF a été réalisée avec des composés du type 2.



Pour l'instant, nous avons principalement utilisé le bis (benzo-1,2 méthylène dithiolate-1,2) nickel et l'avons couplé aux TTF substitués par des groupements alkyles.

Ce travail étant en cours, Interrante *et coll.*<sup>3</sup> ont publié le couplage du

TTF non substitué à des composés du type **2**, à l'exclusion du dérivé benzo, couplages effectués par voie chimique.

La synthèse du composé **2**, benzo, n'a pas été rapportée précédemment; nous l'avons réalisée à partir du benzène dithiol-1,2, et nous l'avons isolé sous forme de son sel de tétrabutylammonium.

Nous avons effectué tout d'abord son étude electrochimique en LSV et sur RDE dans l'acétonitrile. On observe que le passage (-1, -2) est réversible; par contre l'espèce de degré d'oxydation zéro n'est pas stable et donne en voltamétrie à variation linéaire de potentiel un diagramme typiquement irréversible, sauf au-dessus de 10 V/sec.

Les  $E_{1/2}$  obtenus sont +0,320 et -0,570 V. par rapport à l'électrode à calomel saturée en KCl, dans l'acétonitrile, à 25°C, avec  $\text{LiClO}_4 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  comme sel de fond. Vue l'instabilité de l'espèce de degré d'oxydation zéro on ne peut envisager un couplage chimique avec les TTF de degré d'oxydation zero.

On a donc réalisé un couplage electrochimique par oxydation des TTF<sup>0</sup> en TTF<sup>+</sup>, en solution dans l'acétonitrile en présence du(benzo-1,2 méthylène dithiolate-1,2)<sub>2</sub> nickel de degré d'oxydation (-1), qui y est très soluble.

Dans leur principe les complexations électrochimiques effectuées sont analogues à celles réalisées par Alkacer et Maki à propos du perylène-nickel maléonitrile.<sup>4a, 4d</sup>

Avec le bis (benzo-1,2 méthylène dithiolate-1,2) nickel et les composés du type **1** ( $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$  et  $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ) nous avons obtenu des complexes de stoechiométrie 1 : 1. Dans le cas du dérivé **1** ( $R_1 = R_2 = \text{H}$ ) le complexe obtenu est de stoechiométrie 2 : 1.

Les propriétés physiques de ces complexes sont à l'étude<sup>5</sup> dans le laboratoire de physique des solides de la Faculté d'Orsay.

## Bibliographie

1. a) T. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, et J. H. Perlstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973).  
b) A. F. Garito et A. I. Heeger, *Accounts of Chem. Research*, **7**, 232 (1974).  
c) L. R. Melby, H. D. Hartzler, et W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, **39**, 2426 (1974).  
d) A. Takamizawa et K. Hirai, *Chem. Pharm. Bull.*, **17** (9), 1924 (1969).  
e) K. Bechgaard, D. O. Cowan, et A. N. Bloch, *J. Org. Chem.*, **40**, 746 (1975).  
f) F. Wudl, M. L. Kaplan, E. J. Hufnagel, et E. W. Southwick, *J. Org. Chem.*, **39**, 3608 (1974).  
g) J. P. Ferraris, T. O. Poehler, A. N. Bloch, et D. O. Cowan, *Tetrahedron Letters*, **27**, 2553 (1973).
2. P. Calas, J. M. Fabre, E. Torreilles, et L. Giral, *C. R. Acad. Sci.*, **280**, 901 (1975).
3. J. S. Kasper, L. V. Interrante, et C. A. Secaur, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 890 (1975).
4. a) L. Alkacer et A. H. Maki, 2nd International Conference on Conduction in Low Mobility Materials, Eliot Israel, 5-8 ap. 1971.  
b) L. Alkacer, Highly Conductive Molecular Complexes, Ph.D., Univ. California, Riverside, 1970.
5. C. Berthier, D. Jerome, G. Soda, C. Weyl, L. Zuppiroli, J. M. Fabre, et L. Giral, *J. Phys. Letters* (1975) (sous presse).