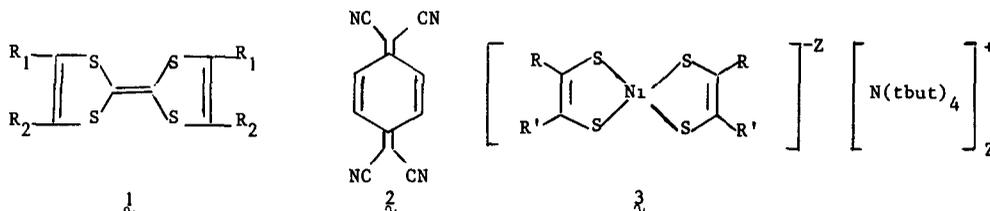


FORMATION DE COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE
 ENTRE DES TETRATHIOFULVALENES SUBSTITUES ET LE
 BIS (BENZODITHIOLATE-1,2) NICKEL

P. Calas, J M. Fabre, M. Khalife-El-Saleh, A. Mas, E. Torreilles et L. Giral
 Laboratoire de Chimie Structurale Organique
 U.S.T.L. Place E. Bataillon 34060 MONTPELLIER

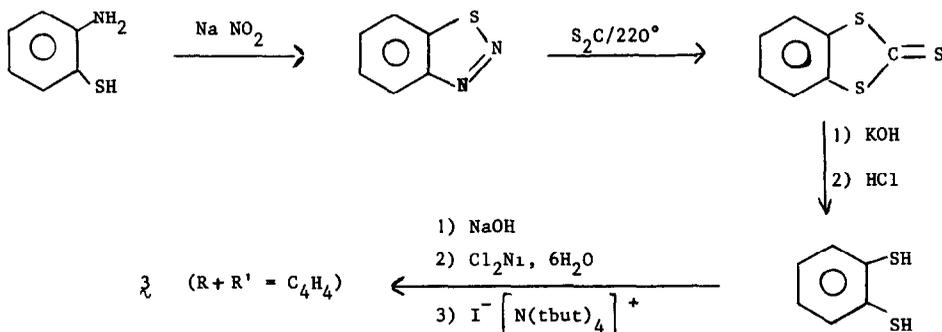
(Received in France 19 August 1975; received in UK for publication 5 November 1975)

A ce jour les meilleurs conducteurs organiques qui ont été synthétisés sont ceux qui résultent de l'association intermoléculaire par transfert de charge entre des tétrathiofulvalènes λ et le tétracyanoquinodiméthane ζ (1). Leurs conductivités électriques (σ), à température ambiante, sont comprises entre 5 et 1000 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (2).



Pour apprécier le rôle de l'accepteur d'électrons, nous avons synthétisé un nouveau composé : le tétrabutylammonium, bis (benzodithiolate-1,2) de nickel ξ ($R+R' = C_4H_4$, $Z = 1$) qui est susceptible de jouer le même rôle que ζ dans ce type de complexe.

ξ ($R+R' = C_4H_4$) est préparé selon le mode opératoire décrit à propos de bis (maléonitrile dithiolates) de nickel (3), à partir du benzène dithiol-1,2 (4). Ce dernier est obtenu avec un rendement de 85 % lors de la décomposition alcaline de la benzodithiol-1,3 thione-2 (4). Le schéma ci-dessous rapporte les principales étapes de cette synthèse



Les tétrathiofulvalènes 1 considérés sont ceux pour lesquels $R_1 = R_2 = H$ (TTF), $R_1 = R_2 = CH_3$ (TMTTF) que nous avons synthétisés selon les indications de la littérature (5, 6) ainsi que $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$ (mélange du dérivé cis et trans) dont nous avons décrit la préparation par ailleurs (7)

Deux méthodes sont généralement employées pour obtenir le couplage de dérivés de type 1 et 3

Soit par mélange des solutions respectives de 1 et de 3 dans un même solvant (1, 8) soit en effectuant le mélange de ces entités préalablement transformées en sel (9)

Selon que la valeur Z de 3 est égale ou différente de 0 on emploie respectivement la première ou la deuxième de ces méthodes

Un troisième processus, utilisé ici, nous a paru être applicable c'est la méthode d'électrolyse préparative qui pouvait fournir des matériaux d'une haute pureté

L'étude du comportement électrochimique (10) de 3 ($R+R' = C_4H_4$) a montré que la réduction du monoanion en dianion ($Z = -2$) s'effectuait à un potentiel (10) de $E_{1/2}^1 = -0,570$ Volts. Cette transformation est réversible, les deux espèces anioniques ont une bonne stabilité. Par contre, l'oxydation du monoanion en espèce neutre, donc à l'état 0, se produit à un potentiel $E_{1/2}^2 = +0,330$ volts et est irréversible (11). La non stabilité du composé 3 ($R = R' = C_4H_4$, $Z = 0$) exclut la possibilité de son couplage avec des dérivés 1 par la première des méthodes rappelées précédemment.

Par contre si l'on compare la valeur du potentiel de demi-vague $E_{1/2}^2$ aux valeurs des potentiels d'oxydation $E_{1/2}^3$ (TABLEAU I) qui permettent de passer des dérivés 1 neutres considérés en monocation correspondant, on constate qu'il est possible, en présence de 3 ($R, R' = C_4H_4$) sous sa forme monoanionique, de réaliser l'oxydation des composés du type 1

T A B L E A U I

DERIVES	$E_{1/2}^3$	Volt
TTF	0,320	
TMTTF	0,240	
DMDTTF	0,150	

Potentiel d'oxydation en monocation de composés du type 1, dans l'acétonitrile 10^{-1} M $LiClO_4$, sur électrode de platine, référés à l'électrode au calomel saturé

Au cours des électrolyses préparatives effectuées sur ce principe (12), nous avons obtenu les complexes qui sont répertoriés dans le tableau II

T A B L E A U I I

COMPLEXE	CONDUCTIVITE $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	STOECHIOMETRIE
(TTF) ₂ (N ₁ (bd _t) ₂)	3,1 10 ⁻²	2 1
(TMTTF) (N ₁ (bd _t) ₂)	6,9 10 ⁻³	1 1
(DMDTTF) (N ₁ (bd _t) ₂)	-	1 1

La stoechiométrie des complexes ainsi formés est déterminée par analyse élémentaire

Rappelons que les complexes du même type préparés par INTERRANTE (8) et qui résultent de l'association par transfert de charge du TTF et des dérivés λ (R = R' = H, CH₃, C₆H₅) présentent des conductivités inférieures à 10⁻⁹ ohm⁻¹ cm⁻¹

En comparant cette valeur à celles notées tableau II, nous voyons que l'introduction d'un groupement benzo dans une structure de type λ , a permis de multiplier par un facteur de 10⁷ la conductivité

L'étude des propriétés physiques (R P E et RMN sur poudre) des complexes de transfert de charge à caractère métallique ainsi obtenus est en cours (13) ainsi que les propriétés physico-chimiques de leurs solutions (U V) Par ailleurs, nous avons réalisé la synthèse des homologues de λ pour lesquels le noyau métallique central est le Pt et le Pd

B I B L I O G R A P H I E

- (1) J P FERRARIS, D O COWAN, V WALATKA, JR, et J H PERLSTEIN J. amer chem. Soc. 95, 948 (1973), A F GARITO et A J HEEGER Accts chem Res 7, 232 (1974), F WUDL, M L KAPLAN, E J HUFNAGEL, E W. SOUTHWICK J Org chem. 39, 3608, (1974)
- (2) J P FERRARIS, T O POEHLER, A N BLOCK et D O COWAN Tetrahedron Letters, 27, 2553 (1973), D E SCHAFER, F. WUDL, G A. THOMAS, J P FERRARIS et D O COWAN SoildState commun 14, 347 (1974)
- (3) E BILLIG, R WILLIAMS, I. BERNAL, J H WATERS et H.B. GRAY Inorg. chem 3, 663 (1964)
- (4) E HUNG et E FLECKENSTEIN Ann chem 192, 738, (1970)
- (5) L R MELBY, H.D HARTZLER et W A SHEPPARD J. Org chem. 39, 2456 (1974), F WUDL, M L. KAPLAN, E J HUFNAGEL et E W SOUTHWICK, JR, J Org chem 39, 3608 (1974)

- (6) P. CALAS, J M FABRE, E. TORREILLES et L. GIRAL. C R Acad. Sci Série C 280, 901 (1975)
- (7) A MAS, J M FABRE, P CALAS, M KHALIFE-EL-SALEH, E. TORREILLES et L. GIRAL (En cours de publication)
- (8) L V. INTERRANTE, K.W BROWALL, H R HART, JR, I S JACOBS, G.O WATKINS et S H WEE
J amer chem Soc 97, 889 (1975)
- (9) F. WUDL, C H HO et A. NAGEL Chem Commun 923 (1973) , F. WUDL J amer chem Soc 97, 1962 (1975)
- (10) Voltammétrie à variation linéaire de potentiel, à 25°C, sur électrode de platine dans l'acétonitrile 10^{-1} M en LiClO_4 . Les potentiels de demi-vague sont référés à l'électrode au calomel saturé
- (11) La réversibilité n'est atteinte qu'au delà de 10 Volts/sec. On conclut que le composé $\overset{\ominus}{3}$ ($R, R' = \text{C}_4\text{H}_9, Z = 0$) est instable
- (12) Description de la cellule on utilise une cellule à deux compartiments munie d'électrodes en toile de platine, et chargée d'une solution de $\overset{\ominus}{3}$ ($R, R' = \text{C}_4\text{H}_9, Z = -1$), sel de tétrabutylamonium, dans l'ACN. De plus, l'anolyte reçoit une charge de $\overset{\ominus}{1}$ à l'état neutre. L'anode est alors polarisée par rapport à la référence au calomel à un potentiel égal ou légèrement supérieur au $E_{1/2}^{\overset{\ominus}{3}}$ afin de réaliser l'oxydation en monocation du composé $\overset{\ominus}{1}$. On observe sur l'anode la formation d'un composé noir cristallin, qui est le complexe recherché.
- (13) C. BERTHIER, J.R COOPER, D. JEROME, G. SODA, C WEYL, J M. FABRE et L. GIRAL
IVème Conférence Internationale sur l'état solide organique.