

SYNTHESES ET PROPRIETES DE NOUVEAUX DERIVES DU TETRATHIOFULVALENE.

A. Mas<sup>a</sup>, J.-M. Fabre<sup>a</sup>, E. Torreilles<sup>a</sup>, L. Giral<sup>a\*</sup> et G. Brun<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Structurale Organique Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 34060 France

<sup>b</sup>Laboratoire des matériaux, E.R.A. 324, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 34060 France

(Received in France 13 April 1977; received in UK for publication 9 June 1977)

L'étude de propriétés électroniques des composés du type tetrathiofulvalène (TTF) tetracyanoquinodiméthane (TCNQ), effectuée par Jérôme et coll. a mis en évidence l'importance des interactions interchaînes sur la structure de bande de ces matériaux (1,2). Nous avons en effet montré que la structure de bande des complexes conducteurs formés par deux chaînes de nature différente (D et A) est semi-métallique et que l'interaction entre chaînes de même nature (D - D) ou (A - A) est favorable à l'augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi, et au contraire l'interaction entre chaînes différentes crée une lacune d'hybridation à ce même niveau.

De plus nous avons pu constater que la nature et la force des couplages interchaînes, qui d'ailleurs ont pu être mesurées avec précision (1), interviennent dans la cohésion du cristal et dans la détermination des constantes élastiques.

Parmi les différentes possibilités qui permettent de modifier les couplages interchaînes, on peut envisager de faire varier les potentiels d'ionisation du donneur ou l'affinité électronique de l'accepteur (3,4) ou encore altérer la stoechiométrie des complexes formés (5,6).

Nous avons synthétisé le DMDTTF et le TETTF par couplage direct, en présence de triéthylamine, des fluoroborates de dithiolium correspondants (schéma). Ces derniers étant obtenus à partir des dialcoyl-4,5 dithiole-1,3 thiones-2 appropriées, provenant de la cyclisation des N, N-pipéridinodithio-carbamates de S-alcoyl-1 alcanoyl-2 par action d'acide sulfurique en milieu éthanolique suivie d'une addition d'acide fluoroborique comme résumé dans le schéma 1.

Les nouveaux composés, DMDTTF et TETTF, ainsi que les produits intermédiaires qui ont servi à leur synthèse, ont été identifiés grâce à leurs spectres de RMN et de masse, et par microanalyse. Toutefois ces critères n'ont pas permis jusqu'à présent de préciser la

configuration du DMDETTF. (Tableau 1).

Les valeurs des potentiels de demi-vague  $E_{1/2}^{+1}$  et  $E_{1/2}^{+2}$  du DMDETTF et du TETTF ont été déterminées et notées dans le tableau 1, ainsi que celles des dérivés TTF, DMTTF, TMTTF que nous avons mesurées dans les mêmes conditions (7). Leur variation monotone et faible est attendue compte tenu des effets inductifs des substituants.

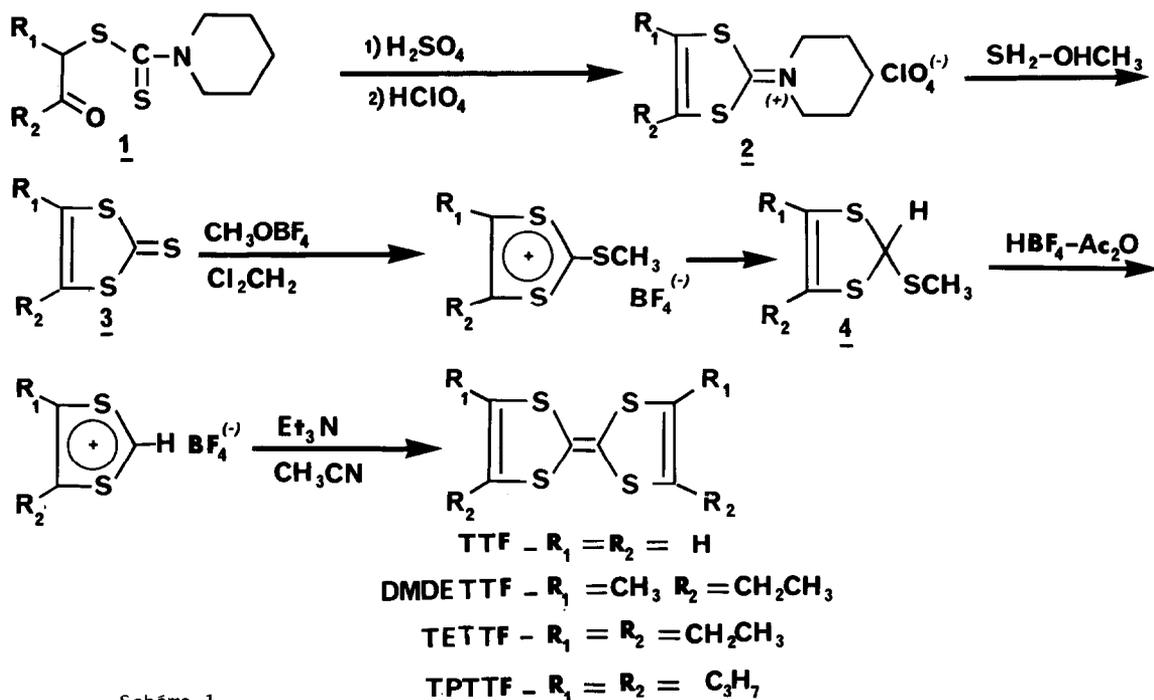


Schéma 1

Les groupements méthyle et éthyle, ne modifiant que très légèrement les propriétés électroniques du TTF, ne devraient pas en modifier l'aptitude à se complexer au tétracyanoquinodiméthane. Par lente évaporation des solutions de TCNQ et d'une solution de DMDETTF ou de TETTF dans l'acétonitrile, on obtient dans le premier cas une poudre cristalline et dans le second cas des monocristaux sous forme d'aiguilles de 2 à 3 cm de long ou encore des parallélépipèdes (L : 0,5 ; 1 : 0,3 ; H : 0,3 cm) dont l'analyse montre qu'il s'agit respectivement des complexes DMDETTF TCNQ et TETTF (TCNQ)<sub>2</sub>. Le premier est conducteur, le second est un isolant. Les caractéristiques physiques de ces sels sont reportées dans le tableau 2. Après de nombreux essais de croissance cristalline par diffusion dans des cellules à trois compartiments (8) (en modifiant différents paramètres tels que concentration, solvant, porosité des membranes) nous avons obtenu pour l'instant de petits monocristaux de DMDETTF-TCNQ

dont la structure est en cours d'étude. Tout conduit à penser que comme dans le cas des autres complexes conducteurs TTF-TCNQ, TMTTF-TCNQ, HMTTF-TCNQ et leurs homologues séléniés (9,10), sa structure doit présenter des chaînes séparées de donneurs et d'accepteurs (type  $A^-A^-... D^+D^+...$ ). Par contre nous avons pu réaliser l'étude de la structure du TETTF-TCNQ. Ses cristaux sont monocliniques. Les paramètres de la maille sont:  $a = 23,18 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,73 \text{ \AA}$ ,  $c = 22,59 \text{ \AA}$  et  $\beta = 150, 4^\circ$ .

TABLEAU 1

Spectres de RMN des protons du cycle pipéridine (13)							
Substituants	Dérivés	F°C	(6H)	(4H)	-CHR <sub>2</sub> -	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
R <sub>1</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	1	76	1,74	4,08	(q) 4,98	(t) 1,08 (m) 2,72	(d) 1,48
	2	72	1,83	3,82		(t) 1,23 (q) 2,72	(s) 2,31
	3	51				(t) 1,22 (q) 2,63	(s) 2,20
	4	H				(t) 1,66 (q) 2,64	(s) 1,91
R <sub>1</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> R <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	H	1,70	4,07	(t) 4,92 (m) 1,78	(t) 1,04 (m) 2,63	(t) 0,95 (m) 1,70
	2	66	1,86	3,83		(t) 1,27 (q) 2,70	
	3	42				(t) 1,20 (q) 2,58	
	4	H				(t) 1,12 (q) 2,64	

TABLEAU 2

Dérivés	F°	E <sup>1*</sup> <sub>1/2</sub>	E <sup>2*</sup> <sub>1/2</sub>	Sels TCNQ - Stoechiométrie	Dérivé F°	σ **
TTF	119	+ 0,320	+ 0,680	1 : 1	226	40 (300)
DMTTF	98	+ 0,290	+ 0,705	1 : 1	216	32
TMTTF	245	+ 0,245	+ 0,615	1 : 1	245	10
DEDMTTF	102	+ 0,240	+ 0,610	1 : 1	197	10 (170)
TETTF	125	+ 0,230	+ 0,750	1 : 2	195	(5.10 <sup>-5</sup> )
HMTTF	254	+ 0,310	+ 0,740	1 : 1	212	26 (350)

\*Potentiels de demi-vague polarographiques - à  $\pm 10\text{mV}$ . (pour HMTTF à  $\pm 40\text{mV}$ .) \*\* σ conductivité exprimée en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  sur poudre ou ( ) sur monocristaux

La mesure de la densité ainsi que l'étude de la fonction de Patterson, vérifient d'une part la stoechiométrie calculée pour ce sel et d'autre part indiquent que les molécules sont disposées en chaînes selon un empilement alterné du type: TETTF, TCNQ, TCNQ, TETTF,... Les molécules sont approximativement parallèles et distantes de 3,3 à 3,5 Å (11).

Ces résultats montrent que le TETTF présente un encombrement stérique tel que, dans son sel de TCNQ, tout empilement en chaînes séparées de cations donneurs et d'anions accepteurs n'est plus possible. Un même argument a été invoqué pour expliquer le fait que le complexe TPTTF-TCNQ est isolant (12).

La structure des sels de TCNQ du DEDMTTF et du TETTF, ainsi que les résultats de l'étude détaillée des variations de leurs propriétés électriques en fonction de la température, feront l'objet d'une prochaine publication.

#### REFERENCES ET NOTES

- (1) G. Soda, D. Jerome, W. Weger, J-M. Fabre et L. Giral, Solid State Comm., 18, 1417 (1976)
- (2) C. Berthier, Jr. Cooper, D. Jerome, G. Soda, C. Weyl, J-M. Fabre et L. Giral, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 32, 267 (1976); *ibid.* 32, 261 (1976)
- (3) P. Calas, J-M. Fabre, M. Khalife-El-Saleh, A. Mas, E. Torreilles et L. Giral, Tetrahedron Letters, 4475 (1975).
- (4) R. C. Wheland, J. Am. Chem. Soc., 99, 291 (1977)
- (5) E.M. Engler, R.A. Craven, Y. Tomkiewicz, B.A. Scott, K. Bechgaard et J.R. Andersen, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 337 (1976) et références citées dans cet article.
- (6) R. C. Wheland et J.L. Gillson, J. Am. Chem. Soc., 98, 3916 (1976).
- (7) Les potentiels de demi-vagues polarographiques sont mesurées par rapport à une électrode tournante de platine, dans l'acétonitrile contenant 0,1 M de perchlorate de tétrabutyl ammonium, par rapport à une électrode de référence au calomel (ECS).
- (8) J. Torgesen et H. S. Peiser, Brevet U. S., 3. 371. 036. 27 Fév. (1968).
- (9) K. Bechgaard, D.O. Cowan, A.N. Bloch, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 937 (1974).
- (10) A.N. Bloch, D.O. Cowan, K. Bechgaard et T.O. Poehler, Phys. Rev. Letters, 34, 1561 (1975)
- (11) J-L. Galigné et J-M. Fabre, Acta Cryst. ( sous presse )
- (12) L.B. Coleman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, D.J. Dahm, M.G. Miles et J.D. Wilson, Physic. Letters, 51, 412 (1975).
- (13) Les déplacements chimiques des protons concernés sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne, le solvant étant le CDCl<sub>3</sub>.