

SYNTHESE DE NOUVEAUX TETRATHIOFULVALENE NON SYMETRIQUES ET DE LEUR SEL DE TCNQ

J.M. FABRE, E. TORREILLES, J.P. GIBERT, M. CHANAA et L. GIRAL

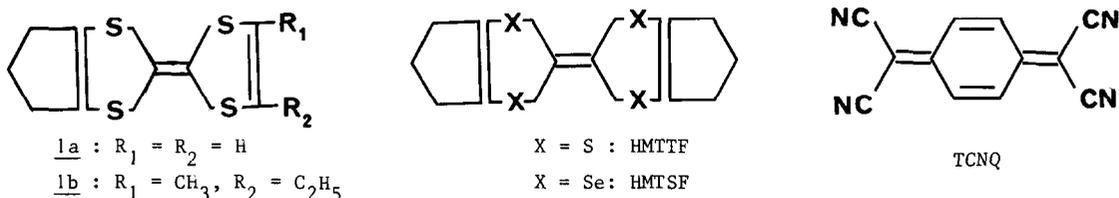
Laboratoire de chimie structurale organique, Université des Sciences et Techniques
du Languedoc, Place E. Bataillon 34060 MONTPELLIER France

(Received in France 19 July 1977; received in UK for publication 27 September 1977)

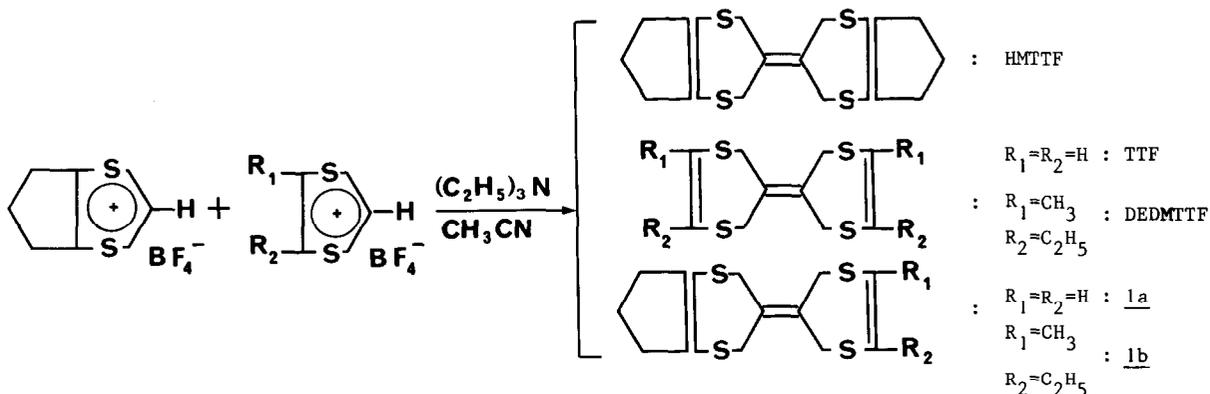
Des études réalisées en collaboration avec Jérôme et coll. (1,2) ont montré que les comportements métalliques à basse température et sous pression de sels de la série tétracyanoquinodiméthane - tétrathiofulvalène (TCNQ - TTF) sont très différents.

C'est ainsi que les distorsions de PEIERLS dans le tétrathiofulvalène - tétracyanoquinodiméthane (TTF - TCNQ) et le tétrasélénofulvalène - tétracyanoquinodiméthane (TSF - TCNQ) se produisent lorsque la conduction transverse est diffuse et le système dans un régime monodimensionnel (1). Par contre, ces distorsions pour HMTTF - TCNQ (hexaméthyltétrathiofulvalène) et HMTSF - TCNQ (hexaméthyltétrasélénofulvalène) ont lieu lorsque le mouvement transversal est cohérent et qu'une représentation tridimensionnelle anisotrope de la structure de bande est réalisée (2).

Nous avons étudié des complexes constitués de tétrathiofulvalènes non symétriques du type 1. Vraisemblablement, des modifications dans la structure et dans les modes de couplage interchaines (3) devaient être trouvés par rapport aux tétrathiofulvalènes symétriques.

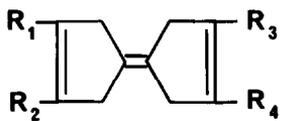


1a et 1b ont été synthétisés à partir des sels de dithiolylium convenables par déprotonation en présence de triéthylamine (4,5). On obtient dans chaque cas un mélange des trois tétrathiofulvalènes attendus.



1a et 1b isolés (8) sont purifiés par sublimation à 90°C sous un vide de 10^{-2} torr. Ils ont été identifiés à l'aide des méthodes spectroscopiques usuelles. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. Leur analyse élémentaire (dosage C, H) est conforme aux formules proposées à 0,2 % près.

Tableau I : Caractéristiques physiques et spectrales des tétrathiofulvalènes 1a et 1b.

	F°C	m/e	RMN (CDCl ₃) ppm			*	
			R ₁	R ₂	(R ₃ , R ₄)	E _{1/2} ¹	E _{1/2} ²
<u>1a</u> R ₁ = R ₂ = H R ₃ , R ₄ = (CH ₂) ₃	139	244	s : 6,30		m : 2,50	0,20	0,54
<u>1b</u> R ₁ = CH ₃ R ₂ = C ₂ H ₅ R ₃ , R ₄ = (CH ₂) ₃	132	286	s : 1,94	t : 1,12 q : 2,38	m : 2,50	0,16	0,52

* potentiels d'oxydoréduction E_{1/2}¹ (0 + 1) E_{1/2}² (+ 1 + 2) mesurés en volt sur une électrode tournante de Pt/ECS en milieu ACN/NaClO₄.

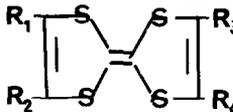
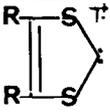
Les potentiels de demi-vague polarographique confirment le caractère di et tétrasubstitué de 1a et de 1b respectivement. Comme on le constate sur le tableau I des effets électro-donneurs des groupements alcoyles confèrent à ces composés un meilleur pouvoir réducteur qu'à TTF (E_{1/2}¹ : + 0,29).

L'étude par spectrométrie de masse de ces produits a été également réalisée et les principales fragmentations ont été notées sur le tableau II.

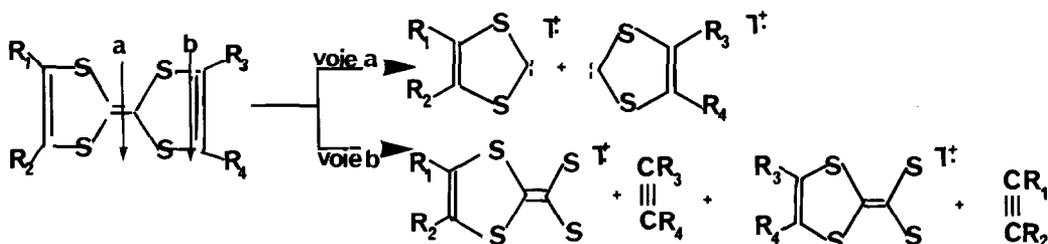
Il apparaît qu'à côté de l'ion moléculaire (100%), le squelette du tétrathiofulvalène subit principalement quatre types de fragmentation.

La rupture de la double liaison 2,2' (voie a) conduit aux fragments carbène dithiolylium qui sont près M les plus intenses (4). Ces entités présentent respectivement pour 1a et 1b des pics de masse à m/e = 102 et 142 ; m/e = 142 et 144, confirmant le caractère dissymétrique de ces composés 1.

Tableau II : Fragmentations principales du noyau tétrathiofulvalène.

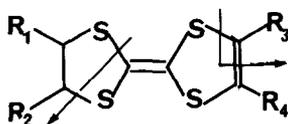
	M^{1+}		$M-RC\equiv CR^{1+}$	$M-S-\underset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}^{1+}$	$M-RCS^{1+}$	\underline{M}^{1+}
TTF: $R_1=R_2=R_3, R_4$	m/e(%)	204(100)	102(68)	178(9)	146(22)	159(27)
HMTTF: $R_1, R_2=R_3, R_4$ $= (CH_2)_3$	m/e(%)	284(100)	142(29)	218(18)	186(47)	
DEDMTTF						
$R_1=R_2=CH_3$	m/e(%)	288(100)	144(52)	220(2)	188(13)	229(16)
$R_3=R_4=C_2H_5$						215(20)
<u>1a</u>						
$R_1=R_2=H$	m/e(%)	244(100)	142(31)	218(1)	186(12)	199(18)
$R_3=R_4=(CH_2)_3$			102(12)	178(5)	146(19)	122(10)
<u>1b</u>						
$R_1=CH_3, R_2=C_2H_5$	m/e(%)	286(100)	142(48)	218(2)	186(13)	227(15)
$R_3=R_4=(CH_2)_3$			144(13)	220(4)	188(8)	213(8)

La perte d'un fragment de masse équivalente à $RC\equiv CR$ (voie b) permet là encore la caractérisation des TTF mixtes 1a et 1b. Les ruptures relatives aux voies a et b peuvent être schématisées de la façon suivante :



Les deux autres types de fragmentation correspondent à la perte d'éléments $S-CR-CR$ et

SCR :



Il faut également noter à propos de ces dérivés dissymétriquement substitués la mise en évidence de l'ion m/z ($m/z = 122$ pour 1a ; $m/z = 143$ pour 1b).

La formation de complexes avec le TCNQ de 1a et 1b a été réalisée par oxydoréduction chimique directe dans l'acétonitrile (6). Les sels obtenus : 1a-TCNQ et 1b-TCNQ sont de stoechiométrie 1:1. Leur conductivité à température ambiante est respectivement de 450 et 75 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (7). L'étude de la variation thermique de leur conductivité sur monocristal ainsi que la détermination de leur structure sont en cours et seront publiées ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J.R.COOPER, D.JEROME, S. ETEMAD et E.M.ENGLER,
Solid State Commun. 22, 257 (1977)
- 2) R.H.FRIEND, D.JEROME, J.M.FABRE, L.GIRAL et K. BECHGAARD,
Solid State Commun. 1977 (à paraître)
- 3) T.E. PHILLIPS, T.J. KISTEMACHER, A.N. BLOCH et D.O. COWAN,
J.C.S. Chem. Comm., 334 (1976)
- 4) F. WUDL, A.A. KRUGER, M.L. KAPLAN et R.S. HUTTON,
J. org. Chem., 42, 768 (1977)
- 5) P.CALAS, J.M. FABRE, M. KHALIFE et SALEH, A.MAS, E. TORREILLES et L. GIRAL,
C.R.acad. Sci., 281c, 1037 (1975)
- 6) P.CALAS, J.M. FABRE, E. TORREILLES et L. GIRAL,
C.R.acad. Sci., 280c, 901 (1975)
- 7) Mesures effectuées par G. BRUN, Laboratoire de chimie des matériaux E.R.A. n°314
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, MONTPELLIER
- 8) En partant des quantités stoechiométriques des sels de dithiolylium convenables on isole, par recristallisation fractionnée dans l'acétonitrile suivie d'une sublimation, respectivement 1a et 1b avec des rendements de 22 % et 12 %. Dans chacun des mélanges bruts réactionnels 1a et 1b représentent le 50 % des tétrathiofulvalènes formés.