

PREPARATION ET CARACTERISTIQUES D'UN NOUVEAU SEL  
DE TRANSFERT DE CHARGE CONDUCTEUR ELECTRIQUE :  $\text{TMTTF}_3\text{-DETCNQ}_2$  (1)

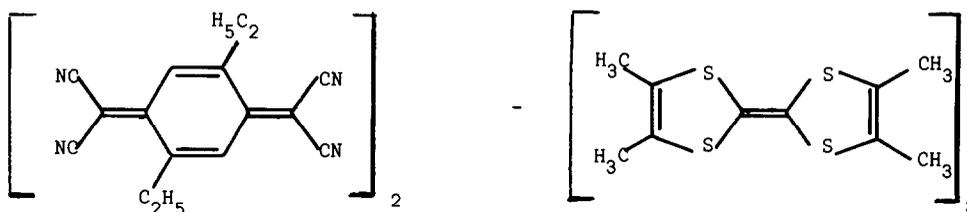
Jean-Marc Fabre, Michel Vigroux, Eliane Torreilles et Louis Giral  
Laboratoire de Chimie Organique Structurale U.S.T.L. 34060 MONTPELLIER  
Daniel CHASSEAU  
Laboratoire de Cristallographie Université de Bordeaux I 33405 TALENCE

A new organic conductor  $\text{TMTTF}_3 - \text{DETCNQ}_2$  of unusual stoichiometry and structure is described and its spectral properties and electrical conductivity between 300 - 100°K studied .

Depuis la mise en évidence de métaux organiques de type tétrathiofulvalène (TTF) - tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)(2), ces sels de transfert de charge continuent de susciter un grand intérêt. La plupart des travaux ont pour objectif d'établir les lois qui régissent le phénomène de conduction métallique de ces composés (3, 4) ou tout au moins de préciser les paramètres qui l'influencent. En particulier dans tous ces complexes l'étude structurale a montré l'incidence d'un empilement régulier des molécules de donneur et d'accepteur sur les propriétés électriques (3, 5, 6).

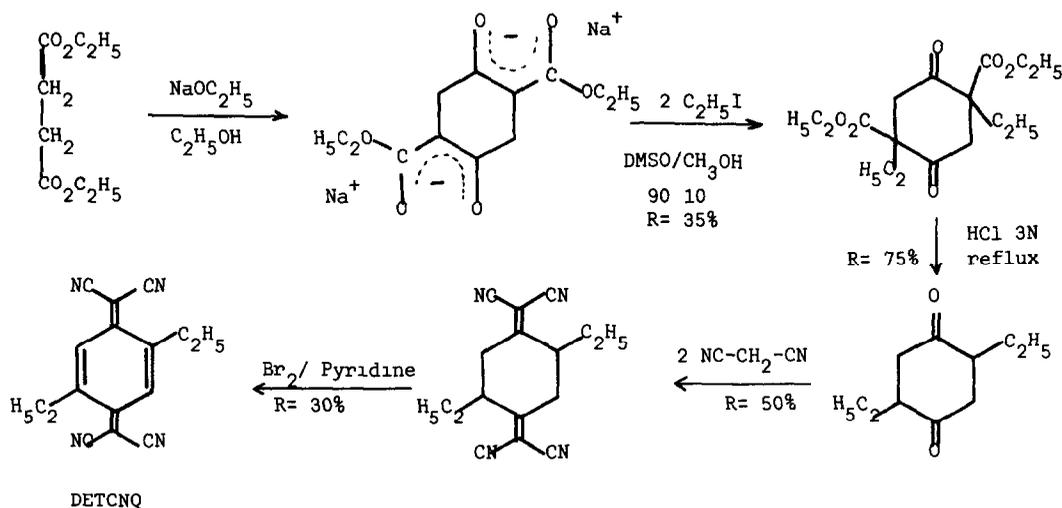
Nous nous proposons de décrire ici un nouveau sel de cette série qui tend à montrer qu'il peut exister une conductivité appréciable lorsque la structure présente entre autre une irrégularité d'empilement. Ceci constitue un fait nouveau dans un sel de type TTF-TCNQ.

1. - PREPARATION DU  $\text{TMTTF}_3 - \text{DETCNQ}_2$ .



Le diéthyl-2,5 tétracyanoquinodiméthane (DETCNQ) a été préparé en adaptant les données de la littérature (7, 8) à partir de la cyclohexanedione-1,4 diéthylée en 2,5, elle-même obtenue en prenant comme point de départ la condensation, selon *DIECKMANN*, de deux molécules de succinate de diéthyle (9).

Le sel résultant est alkylé par l'iodure d'éthyle en milieu  $\text{DMSO-CH}_3\text{OH}$  (90 · 10) favorable à la C.alkylation (10). La cyclohexanedione diéthylée intermédiaire attendue, est obtenue par décarboxylation en milieu chlorhydrique. Le schéma suivant résume les différentes étapes et précise les rendements (R).



Le tétraméthyl-4,4',5,5' tétrathioufulvalène (TMTTF) (11) a été préparé selon la séquence que nous avons évoquée par ailleurs à propos de composés de la même famille (12).

Enfin la complexation du DETCNQ avec le TMTTF est réalisée en laissant au contact les solutions des deux composés dans l'acétonitrile, dans une enceinte thermostatée à 30°C. Par lente évaporation du solvant, nous avons isolé après plusieurs jours ( $\approx 15$  jours) des monocristaux noirs et brillants en forme d'aiguilles ( $\approx 1 \times 0,3 \times 0,3$  mm). L'analyse élémentaire révèle une stoechiométrie 3 : 2 (TMTTF<sub>3</sub> - DETCNQ<sub>2</sub>) inhabituelle pour les sels de cette série généralement stoechiométriques ou quelquefois 1 : 2 (3, 12).

## 2. - CARACTERISTIQUES DU COMPLEXE.

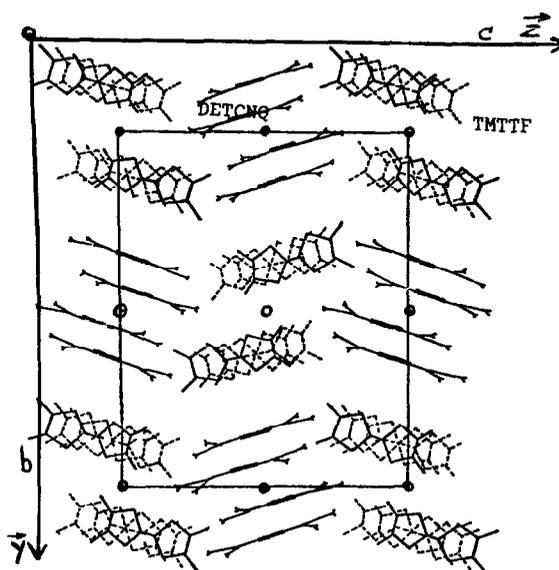
### a - Données structurales.

Cette stoechiométrie a été confirmée par les résultats de l'analyse cristallographique réalisée par diffraction aux rayons X (13). La maille cristalline monoclinique comprend 3 molécules de TMTTF indépendantes et 2 molécules de DETCNQ. Les paramètres de mailles, en Angstrom, sont :  $a = 10,602(4)$  ;  $b = 27,240(7)$  ;  $c = 21,998(7)$  ;  $\beta = 77^\circ 38(4)$  groupe P 2<sub>1</sub>/n. La structure a été déterminée et affinée ( $R = 0,048$ ) ; ce complexe se présente comme un sel monochaine (14). En effet, seuls les TMTTF se constituent en colonnes parallèles à l'axe  $\vec{a}$ , avec cependant un empilement irrégulier ( $d_1 = 3,52 \text{ \AA}$  ;  $d_2 = 3,51 \text{ \AA}$  ;  $d_3 = 3,47 \text{ \AA}$ ). Les DETCNQ s'arrangent pour leur part en tétrades isolées ( $d_1 = 3,26 \text{ \AA}$  ,  $d_2 = 3,43 \text{ \AA}$ ) quasiment perpendiculairement aux colonnes de TMTTF comme le représente la figure 1 suivante. Notons que si une telle structure est inhabituelle dans cette série de composés, elle apparente le TMTTF<sub>3</sub> - DETCNQ<sub>2</sub> aux sels ions radicaux monochaines conducteurs de type 2(TMTTF)<sup>+</sup> X<sup>-</sup> (X = BF<sub>4</sub>, Br, ClO<sub>4</sub>, etc. .) que nous avons précédemment décrits (15). En effet, ces derniers cristallisent dans un système monoclinique et les cations radicaux forment des chaînes plus ou moins régulières (16) entre lesquelles se logent les contre-ions et qui ne servent qu'à stabiliser les charges ioniques.

Figure 1

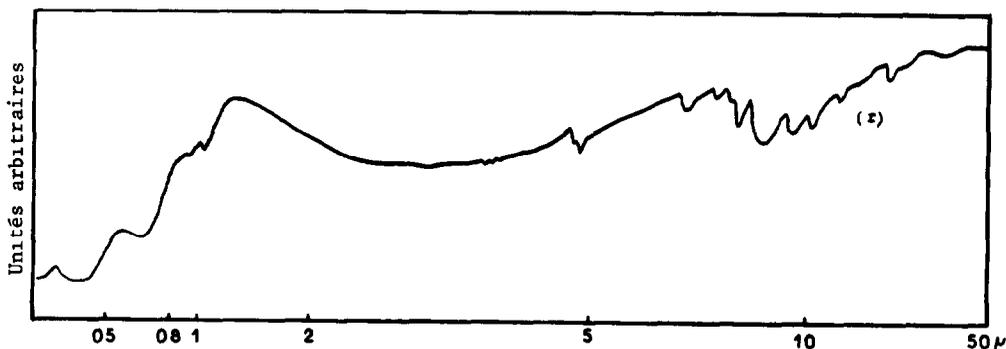
Structure de DETCNQ<sub>2</sub><sup>-</sup> TMTTF<sub>3</sub> ,

Projection sur le plan yoz

*b - Données électroniques.*

A partir des résultats structuraux et plus particulièrement de la comparaison des longueurs de liaisons dans DETCNQ neutre d'une part, et DETCNQ impliqué dans le complexe d'autre part, nous avons pu évaluer le taux de transfert de charge depuis TMTTF vers DETCNQ (17). Il apparaît que la valeur moyenne de celui-ci est approximativement de 0,7 e<sup>-</sup> ce qui correspond à une perte d'environ 0,46 e<sup>-</sup> par molécule de TMTTF.

Le spectre électronique enregistré sur pastille de KBr (18) et représenté figure 2 confirme ce résultat.

FIGURE 2 : Spectre électronique de TMTTF<sub>3</sub> - DETCNQ<sub>2</sub> : pastille de KBr (μ = micron).

En effet à côté des bandes d'excitations intramoléculaires probablement de type  $\pi + \pi^*$  (19) situées à 0,37 et 0,6 μ, on remarque à 0,9 μ et surtout à 3,3 μ, les bandes que J.B. TORRANCE attribue aux excitations intermoléculaires de transfert de charge (20) et qui sont caractéristiques selon cet auteur, de sels à taux de transfert de charge fractionnaire et présentant des empilements en colonne de type TTF - TCNQ (5). E.M. ENGLER associe également

cette large bande à 3,3  $\mu$  à une structure dans laquelle les motifs donneurs et accepteurs des sels conducteurs s'empilent séparément pour former des chaînes (21) comme dans TTF - TCNQ (5).

### c - Conductivité électrique.

Parmi les échantillons monocristallins testés, les meilleurs résultats de conductivité électrique obtenus en fonction de la température sont les suivants (22)  
 $\approx 130 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 300°K ;  $\approx 160 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 200°K ;  $\approx 190 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 100°K. A noter que les cristaux isolés sont encore trop fragiles pour que des manipulations à plus basses températures soient réalisées correctement. Aussi, la cristallogenèse d'autres lots de TMTTF<sub>3</sub> - DETCNQ<sub>2</sub> est actuellement en cours.

Il n'en demeure pas moins que les présents résultats de conductivité ainsi que les données spectrales typiques des sels conducteurs, (20, 21) font apparaître TMTTF<sub>3</sub> - DETCNQ<sub>2</sub> comme un complexe conducteur électrique.

### CONCLUSION. -

Le TMTTF<sub>3</sub> - DETCNQ<sub>2</sub>, nouveau sel de transfert de charge de la série TTF - TCNQ, constitue le premier exemple d'un composé conducteur de stoechiométrie élevée.

La présence de chaînes séparées de TMTTF et DETCNQ ainsi que le taux de transfert de charge partiel sont compatibles avec l'état conducteur (3). Par contre, que l'irrégularité d'empilement de ces mêmes TMTTF ne gêne pas ce caractère constitue un fait nouveau qui fait l'originalité de ce sel.

### REFERENCES.

- (1) TMTTF = tétraméthyl-4,4',5,5' tétrathiofulvalène, DETCNQ = diéthyl-2,5 tétracyanoquinodiméthane.
- (2) A.F. GARITO et A.J. HEEGER, accounts of chemical research, 7, 232, (1974).
- (3) E.M. ENGLER, Chemtech, p. 274, (1976).
- (4) J.H. PERLSTEIN, Angew. Chem. int. Ed. Engl., 16, 519, (1977).
- (5) T.J. KISTENMACHER, T.E. PHILLIPS et D.O. COWAN, Acta. Cryst., B.30, 763, (1974).
- (6) A.J. SCHULTZ et G.D. STUCKY, J. Phys. chem. solids, 38, 269, (1977).
- (7) J.R. ANDERSEN et O. JORGENSEN, communication privée.
- (8) D.S. ACKER et W.R. HERTLER, J. amer. chem. Soc., 84, 3370, (1962).
- (9) J. DIECKMANN, N.R. HERTLER et R.E. BENSON, J. Org. chem., 28, 2719, (1963).
- (10) G. NEE et B. TCHOUBAR, C.R. Acad. Sci., Paris, C.280, 1145, (1975).
- (11) J.P. FERRARIS, T.O. POEHLER, A.N. BLOCH et D.O. COWAN, Tetrahedron Letters, 27, 2553, (1973).
- (12) A. MAS, J.M. FABRE, E. TORREILLES, L. GIRAL et G. BRUN, Tetrahedron Letters, 30, 2579, (1977).
- (13) Les résultats structuraux complets, D. CHASSEAU et coll. Acta. Cryst., sont à paraître.
- (14) J.L. GALIGNE, B. LIAUTARD, S. PEYTAVIN, G. BRUN, J.M. FABRE, E. TORREILLES et L. GIRAL, Acta. Cryst., B.34, 620, (1978).
- (15) G. BRUN, S. PEYTAVIN, B. LIAUTARD, M. MAURIN, E. TORREILLES, J.M. FABRE et L. GIRAL, C.R. Acad. Sci., 284, 211, (1977).
- (16) J.L. GALIGNE, B. LIAUTARD, S. PEYTAVIN, G. BRUN, J.M. FABRE, E. TORREILLES et L. GIRAL, Acta. Cryst., à paraître, (1979).
- (17) D. CHASSEAU et S. FLANDROIS, Acta. Cryst., B.33, 2744, (1977).
- (18) Les spectres IR sont enregistrés sur les spectrophotomètres BECKMANN : UV 5240 et IR 4260.
- (19) T. AMANO, H. KURODA et H. AKAMATU, Bull. Chem. Soc., Japan, 41, 83, (1968).
- (20) J.B. TORRANCE, B.A. SCOTT et F.B. KAUFMAN, Solid. State Communications, 17, 1369, (1975).
- (21) E.M. ENGLER, V.V. PATEL, J.R. ANDERSEN, R.R. SCHUMAKER et A.A. FUKUSHIMA, J. amer. chem. Soc., 100, 3769, (1978).
- (22) Mesures réalisées selon la méthode classique des quatre points au laboratoire de Chimie Minérale C de Montpellier par G. BRUN que nous remercions vivement.

(Received in France 16 October 1979)