

SYNTHÈSE D'UNE NOUVELLE CLASSE DE
 DONNEURS : BIS(SELENOPIRANYLIDÈNES)-4:4'(BSeP)

Said Es-Seddiki, Gérard Le Coustumer et Yves Mollier

Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, 14032 Caen Cedex, France

Marguerite Devaud

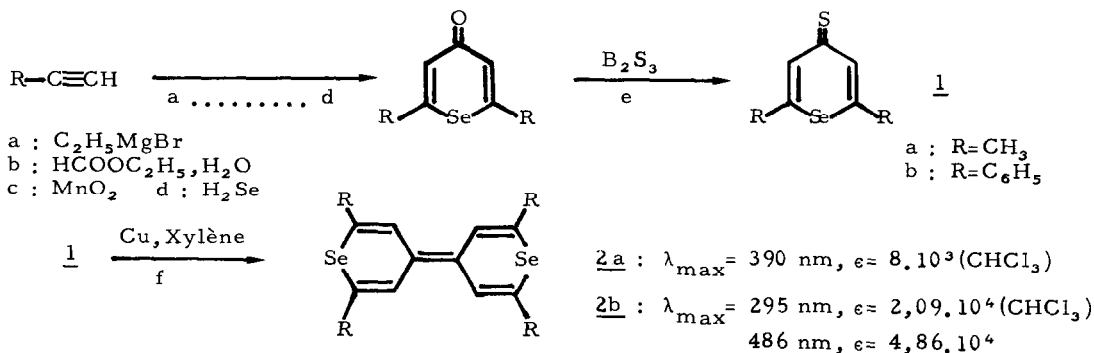
I. N. S. C. I. R., BP 08, 76130 Mont-Saint-Aignan, France

Summary : We report here the first synthetic method to reach biselenopyranylidenes derivatives from either the selenopyrylium ions or the corresponding selenopyranethiones. TCNQ and DDQ complexes are described.

La plupart des " métaux organiques " actuellement connus sont obtenus à partir de tétra-thiafulvalènes (TTF). Les dérivés séléniés correspondants (tétrasélénafulvalènes, TSeF) présentent en général une conductivité électrique encore plus élevée (1). Plus récemment la supraconductivité a été observée dans des conducteurs organiques dérivés du tétraméthyl-tétrasélénafulvalène(2). Cette observation a accru l'intérêt sur ces hétérocycles séléniés donneurs d'électrons.

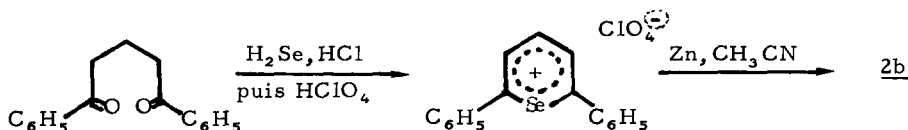
Une valeur relativement élevée pour la conductivité électrique a été observée dans des complexes entre le TCNQ ou l'iode et des bis(thiopyranylidènes)-4:4' (3,4) aussi il est intéressant d'obtenir des complexes à transfert de charge à partir de bis(sélénopyranylidènes)-4:4' (BSeP) comme donneurs d'électrons. L'étape synthétique la plus difficile à réaliser pour préparer les bis(pyranylidènes) et bis(thiopyranylidènes) implique la duplication d'ions pyrylium (5) ou de 4H-thiopyranethiones-4 (4,6). Les ions sélénopyrylium (7) n'ont pas encore été réduits à l'état de BSeP et jusqu'à présent les 4H-sélénopyranethiones-4 sont inconnues; dans cette série la conversion d'un carbonyle en thiocarbonyle ne peut être réalisée par les méthodes usuelles, nous avons réussi cette conversion en utilisant le sulfure de bore (B_2S_3).

Nous reportons la première synthèse qui conduit aux bis(sélénopyranylidènes)-4:4' ; les différentes étapes sont indiquées dans les schémas 1 et 2. Dans le schéma 1 : les étapes a...d utilisent des méthodes déjà décrites (8); l'étape e réalise la transformation du carbonyle en thiocarbonyle au moyen du sulfure de bore en suspension dans le chloroforme à l'ébullition. Cette étape conduit au composé 1a (rendement 70%) qui se présente sous forme de cristaux rouges, F = 110°C (éthanol) λ_{max} ($CHCl_3$) 278 nm ($\epsilon = 3,6 \cdot 10^2$) - 401 nm ($\epsilon = 1,38 \cdot 10^3$). Le composé 1b est obtenu sous forme de cristaux bruns (rendement 85%), F = 117°C (éthanol) λ_{max} ($CHCl_3$) 336 nm ($\epsilon = 1,38 \cdot 10^4$) - 426 nm ($\epsilon = 2,09 \cdot 10^4$).



Schema 1

Le traitement de ces sélénopyrannethiones 1a et 1b avec du cuivre dans le xylène à l'ébullition conduit aux bis(sélénopyranylidènes) 2a ($F = 180^{\circ}\text{C}$) et 2b ($F = 299-302^{\circ}\text{C}$) avec respectivement des rendements de 40% et 70%.



Une autre méthode pour obtenir les bis(sélénopyranylidènes) est la duplication d'ions sélénopyrylium par le zinc dans l'acétonitrile; on obtient ainsi le composé 2b avec un rendement de 65% par rapport à l'ion sélénopyrylium (cf. schéma 2).

Le caractère donneur d'électrons de 2b, indiqué par le potentiel normal de la première oxydation ($E^{1}_{1/2} = +0,34 \text{ V/ecs}$), est très proche de celui du TTF. Le composé 2b s'oxyde selon une vague unique sur électrode de Pt dans le DMF ($7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) avec comme électrolyte du p-toluène sulfonate de tétraéthylammonium (0,1M). Cette étape d'oxydation est faiblement irréversible et le produit d'oxydation se décompose lentement au cours de la coulométrie à potentiel contrôlé. Le potentiel de la première oxydation de 2b est plus élevé que celui du bis(thiopyranylidène)-4:4' correspondant [$E^{1}_{1/2} = +0,23 \text{ V/ecs}$ (6)]. Cette différence est du même ordre de grandeur que celle observée entre les donneurs TSeF et TTF. Par rapport aux potentiels de 2b et du TCNQ, le complexe 2b-TCNQ a une probabilité élevée d'être un " métal organique " selon les critères indiqués par différents auteurs (9,10).

Les bis(sélénopyranylidènes) 2 forment avec différents accepteurs des complexes. Par exemple avec le TCNQ, le BSeP 2b donne un complexe de stoechiométrie 1:1 dont la conductivité, mesurée sur poudre comprimée, est $\sigma = 0,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; avec le DDQ, 2b forme un complexe similaire, $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Le spectre optique du complexe BSePPh₄-TCNQ déterminé dans KBr, région 200-40.000 cm^{-1} , montre en particulier à basse énergie une bande vers 3000 cm^{-1} caractéristique des conducteurs organiques (11).

Références

- M. Narita, Ch. U. Pittman Jr., *Synthesis*, 1976, 489
M. Weger in *Molecular Metals*, edited by W. E. Hatfield, Plenum Press, 1979, 123
K. Bechgaard, J. R. Andersen in the *Physics and chemistry of low dimensional solids* edited by L. Alcacer, D. Reidel Publishing Company, 1980, 247
- D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard, *J. Phys. (Paris), Lett.*, 1980, 41, L-95
M. Ribault, J. P. Pouget, D. Jérôme and K. Bechgaard, *J. Phys. (Paris), Lett.*, 1980, 41, L-607
K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen and C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 46, 852
- J. Alizon, J. Blanc, J. Gallice, H. Robert, C. Fabre, H. Strzelecka, J. Rivory and C. Weyl in *Lecture Notes in Physics, Organic Conductors and Semi-Conductors*, edited by L. Pal, G. Grüner, A. Janossy, J. Solyom, vol. 65 - Springer Verlag, 1977, 563
H. Strzelecka and J. Rivory, *Mater. Research Bull.*, 1980, 15, 899
- D. J. Sandman, A. J. Epstein, T. J. Holmes and A. P. Fisher III, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1977, 177
- C. Fabre, R. Fugnito and H. Strzelecka, *C. R. Acad. Sci. Paris, série C*, 1976, 282, 175
- S. Hännig, B. J. Garner, G. Ruider and W. Schenk, *Annalen*, 1973, 1036
- M. A. Kudinova, S. V. Krivun and A. I. Tolmachev, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 1973, 790
- J. Chauvelier, *Ann. Chim. (France)* 1948, 3, 393
A. I. Tolmachev and M. A. Kudinova, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1974, 241
- J. B. Torrance, *Accounts of Chem. Research*, 1979, 12, 79
- G. Saito, J. P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1980, 53, 214
- J. B. Torrance, B. A. Scott and F. B. Kaufman, *Solid State Comm.*, 1975, 17, 1369.