

CONDUCTEURS ORGANIQUES : NOUVEAUX COMPLEXES D'IONS RADICAUX ENTRE SELS
DE DIPHOSPHONIUM ET LE TETRACYANOQUINODIMETHANE (TCNQ)

M. LEQUAN* et R.M. LEQUAN

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de PARIS
11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 PARIS CEDEX 05 -FRANCE

P. BATAIL, J.F. HALET et L. OUAHAB

Laboratoire de Cristallographie, Université de RENNES
Avenue du Général Leclerc, 35042 RENNES CEDEX-FRANCE

Abstract : Diphosponium iodides form complexes with 7,7,8,8 Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) of stoichiometry 1 : 4. These complexes are good conductors at room temperature.

Les composés organiques conducteurs ont fait l'objet de très nombreux travaux au cours de ces dernières années tant sur le plan de leur synthèse que sur celui de leurs propriétés physiques. Ces travaux se sont principalement axés autour de deux grandes familles : les sels de tétrathiofulvalène (TTF) et de ses homologues séléniés ou tellurés (TSeF ou TTeF) d'une part et les sels de tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) d'autre part^(1,2).

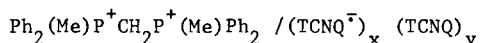
En ce qui concerne les "métaux organiques conducteurs" de la deuxième catégorie, formés par les empilements ségrégués des molécules de TCNQ et des contre-cations organiques, il est évident que ces derniers jouent un rôle important dans le mode d'empilement du TCNQ et de ce fait ils ont une influence primordiale sur les propriétés physiques qui en découlent. Jusqu'à maintenant cette composante cationique était formée principalement de composés dont la charge positive était portée par des atomes de soufre⁽¹⁾ ou d'azote⁽²⁾.

Nous avons, dans ce travail, cherché à diversifier la nature de l'espèce cationique en nous intéressant plus particulièrement aux sels de phosphonium.

A notre connaissance seuls quelques rares exemples de complexes phosphonium/TCNQ ont été signalés : Melby et coll.⁽³⁾ ont étudié $(\text{Ph})_3\text{P}^+\text{R}/(\text{TCNQ}^-)$ (TCNQ), R = Me $\sigma = 0,01 (\Omega \text{ cm})^{-1}$; R = Et $\sigma < 0,1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$; R = Ph $\sigma = 0,001 (\Omega \text{ cm})^{-1}$; plus récemment Ashwell⁽⁴⁾ a décrit la structure et la conductivité du sel de diméthyl-5,5dibenzophospholium et du tetracyanoquinodiméthane $\sigma = 0,3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Les composés phosphorés que nous avons utilisés comportent deux atomes de phosphore par molécule, les hétéroatomes étant situés symétriquement par rapport à un système insaturé.

Par contre, l'essai effectué sur un système ne comportant pas d'insaturation a conduit au complexe faiblement conducteur suivant :



Tous ces sels d'ions radicaux sont obtenus à partir des iodures de diphosphonium⁽⁵⁾ et de TCNQ dans l'acétonitrile à chaud. Une recristallisation lente fournit des cristaux en forme d'aiguilles très stables à l'air dans les conditions normales. La mesure de leur conductivité électrique suivant l'axe d'empilement a montré qu'ils sont de bons conducteurs.

		$\sigma_{18^\circ\text{C}} (\Omega \text{ cm})^{-1}$
1	$\text{Ph}_2(\text{Me}) \text{P}^+ \text{---} \text{P}^+(\text{Me}) \text{Ph}_2 / (\text{TCNQ}^-)_2 (\text{TCNQ})_2$	0,2
2	$\text{Ph}_2(\text{Me}) \text{P}^+ \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{P}^+(\text{Me}) \text{Ph}_2 / (\text{TCNQ}^-)_2 (\text{TCNQ})_2$	1,6
3	$\text{Ph}_2 \text{P}^+ \text{---} \text{P}^+ \text{Ph}_2 / (\text{TCNQ}^-)_2 (\text{TCNQ})_2$	25,6

Les spectres IR de ces sels dispersés dans KBr présentent des bandes larges caractéristiques de l'interaction vibronique des électrons de conduction avec les vibrations intramoléculaires propres à l'entité TCNQ.⁽¹⁾

Les spectres UV des composés 1,2 et 3 en solution dans l'acétonitrile sont très comparables entre eux et présentent les absorptions caractéristiques des sels d'ions radicaux du TCNQ vers 843 et 400 nm. Cependant il n'a pas été possible, à partir de leurs intensités respectives, d'évaluer la stoechiométrie des complexes car, dans les conditions de dilution utilisées, les sels d'ions radicaux donnent lieu à une réaction réversible au cours de laquelle il y a libération du TCNQ^o.⁽⁶⁾

L'analyse élémentaire suggère une stoechiométrie 1:4, stoechiométrie confirmée par les résultats préliminaires d'une étude structurale par diffraction des rayons X en cours de réalisation sur le complexe 1. Cette étude met très nettement en évidence l'empilement de deux motifs TCNQ pour chaque atome de phosphore.

Tous les composés étudiés possèdent des signaux très intenses en RPE (pour $\underline{3}$ $g=2,0031$, $\Gamma=0,175$ G). Une étude plus approfondie des propriétés magnétiques est en cours.

Ce travail montre tout l'intérêt que peuvent présenter les dérivés phosphorés dans la recherche de nouveaux conducteurs organiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.C. WHELAND et J.L. GILLSON J. Am. Chem. Soc. 98, 3916 (1976); J.H. PERLSTEIN Angew. Chem. Int. Ed. 16, 519 (1977)
2. S. FLANDROIS, P. DUPUIS, P. DELHAES, J. AMIELL et J. NEEL J. Chim. Phys. 69, 1305 (1972); H. STRZELECKA, V. GIONIS et R. FUGNITTO Synthetic Metals 5, 31 (1982)
3. L.R. MELBY, R.J. HARDER, W.R. HERTLER, W. MAHLER, R.E. BENSON et W.E. MOCHEL J. Am. Chem. Soc. 84, 3374 (1962)
4. G.J. ASHWELL, D.W. ALLEN, D.A. KENNEDY et I.W. NOWELL Acta Cryst. B 38, 2525 (1982)
5. A.M. AGUIAR et K.C. HANSEN J. Am. Chem. Soc. 89, 4235 (1967); D.L. HERRING J. Org. Chem. 26, 3998 (1961); H. HARTMANN C. BEERMANN et H. CZEMPIK Z. Anorg. allg. Chem. 287, 261 (1956)
6. A. LOMBARDO et T.R. FICO J. Org. Chem. 44, 209 (1979)

(Received in France 2 April 1983)