

CONDUCTEURS ORGANIQUES TERNAIRES : NOUVELLE
 METHODE DE SYNTHÈSE D'IONS RADICAUX ENTRE SELS DE Se OU P ET TCNQ

M. Lequan^{ax}, R.M. Lequan^a, G. Jaouen^a, P. Delhaes^b.

a. CNRS URA 403, Ecole Nationale Supérieure de Chimie
 de Paris, 11 rue P. et M. Curie - 75231 Paris Cedex 05 -

b. Centre de Recherche P. Pascal Domaine Universitaire
 33405 Talence Cedex.

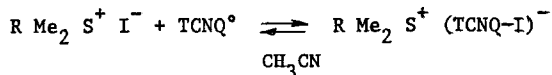
Summary : New ternary radical ions salts have been prepared by reaction of triiodides of trimethyl selenonium and tetramethyl phosphonium with Li TCNQ in alcohol.

S'il existe un nombre important de conducteurs inorganiques formés par un assemblage de trois constituants différents, les trichalcogénures p.ex., rares sont les complexes organiques qui possèdent une structure ternaire, en particulier, parmi les sels de tetracyanoquinodiméthane.

En effet, ces derniers obtenus soit par transfert de charge entre un donneur et un accepteur tel que TCNQ⁽¹⁾, soit par réaction de métathèse entre un cation organique et l'anion TCNQ⁽²⁾ sont généralement du type binaire D⁺ / (A_n)⁻.

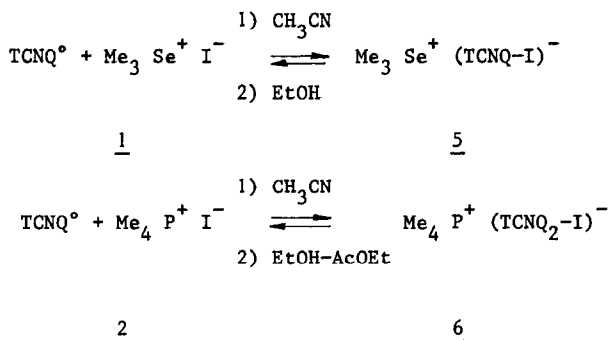
Les complexes organiques conducteurs à trois constituants sont encore peu connus; une seule série de sels ternaires a été étudiée jusqu'à présent : il s'agit des complexes de cations ammonium R₃ NH⁺ / (TCNQ)^{2/3-} (I₃⁻)_{1/3} (3).

Cependant, récemment nous avons mis en évidence une nouvelle série de complexes ternaires RMe₂S⁺ / (TCNQ-I)⁻ qui ont pu être synthétisés par réaction de transfert de charge des iodures d'alkyl sulfonium avec TCNQ^o (4).



R = Et, Me

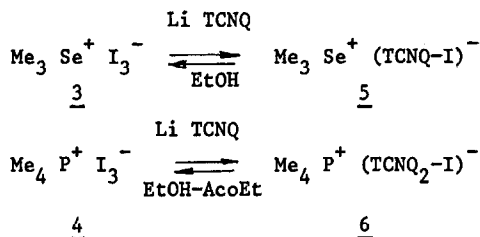
La généralisation de cette réaction aux composés isologues du Se et du P n'a pas permis d'obtenir les complexes correspondants dans un état de pureté satisfaisant. Ces derniers étant beaucoup plus solubles dans l'acétonitrile que les composés de départ, en particulier que TCNQ^o, un abaissement de la température provoque un déplacement de l'équilibre thermodynamique dans le sens de la décomposition partielle du complexe qui se trouve ainsi mélangé avec TCNQ^o.



Nous avons réussi néanmoins à obtenir, par cette méthode, de petites quantités de cristaux des complexes 5 et 6 en effectuant un changement de solvant au cours de la manipulation.

Ainsi les complexes 5 et 6 sont engendrés dans l'acétonitrile à 35° puis, après avoir évaporé le solvant sous vide, une recristallisation de la poudre restante dans un mélange alcool-acétate d'éthyle (3 EtOH : 1 AcoEt) permet d'isoler 5 et 6 sous forme de cristaux en aiguilles. Cependant, le rendement de l'opération est faible en raison de l'instabilité thermique de ces produits en solution, lors de la recristallisation.

Nous proposons ici une nouvelle méthode mieux adaptée qui permet d'obtenir les complexes souhaités avec de bons rendements. Cette méthode repose sur l'utilisation des tri-iodures à la place des mono iodures que l'on fait réagir avec Li TCNQ dans l'alcool. On évite ainsi l'inconvénient dû à l'utilisation de CH₃CN, les cristaux obtenus par cette méthode sont d'excellente qualité.



L'analyse élémentaire des cristaux vert-noirs présentant un aspect métallique, a montré que 5 et 6 sont des complexes ternaires ayant une stoechiométrie différente, elle est de 1 : 1 : 1 pour 5 et de 1 : 2 : 1 pour 6

5 Calc. (Trouvé) C% 39.56(40.20) H% 2.86 (2.78) N% 12.31 (12.16) Se% 17.36(17.51) I% 27.91 (27.05).

6 Calc. (Trouvé) C% 53.07(52.18) H% 3.19 (3.88) N% 17.89 (16.34) P% 4.95 (5.99) I% 20.28 (21.59)

Le triiodure de triméthyl selenonium 3 a été obtenu suivant (5) à partir du selenium en poudre et de ICH₃ en tube scellé à 200°C. Le triiodure de tétraméthyl phosphonium a été préparé par mélange, à l'état solide, de l'iode et de l'iodure de tétraméthylphosphonium à 40°C en quantités stoechiométriques. La recristallisation, de ce produit a été effectuée dans l'alcool (Analyse correcte F 30-35°).

Les premières mesures de conductivité effectuées par la méthode des 4 points dans le sens de la longueur des aiguilles ont donné les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{l}
 \sigma_{295}(\underline{5}) = 11.3 \quad \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \\
 \sigma_{295}(\underline{6}) = 6 \quad \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

Les études des propriétés physiques de ces nouveaux matériaux sont actuellement en cours.

Bibliographie

- 1 - J.Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka Jr. and J.H. Perlstein
J. Am. Chem. Soc. 95 948 (1973).
- 2 - J.B. Torrance Accounts of Chem. Res. 12 79 (1979)
R.C. Wheland and J.L. Gillson J. Am. Chem. Soc. 98 3916 (1976)
- 3 - P. Dupuis, S. Flandrois, P. Delhaes and C. Coulon
J.C.S. Chem. Comm 8 337 (1978)
- 4 - M. Lequan, R.M. Lequan, J. Padiou Synth. Met. Sous presse et résultats non encore publiés.
- 5 - H.J. Eméleus et H.G. Heal, J. Chem. Soc. 1126 (1946).

(Received in France 23 June 1984)