

NOUVEAU CONDUCTEUR ORGANOMETALLIQUE: COMPLEXE DU TETRATHIOFULVALENE AVEC
 L'ANION METALLIQUE TRICHLOROMANGANATE TTF (MnCl₃)_{0,75}

M. LEQUAN^a R.M. LEQUAN^a et P. DELHAES^b

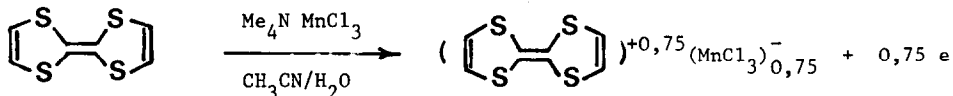
a/ Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, CNRS, UA 403
 11 rue Pierre et Marie Curie 75231 Paris

b/ Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, 33405 Talence

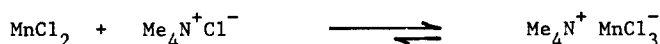
A new organometallic ion-radical salt has been prepared and studied. This complex is the first example of a series of conductors associating an organic chain and various metallic counter-anions.

Les composés organiques conducteurs dérivés du tétrathiofulvalène (TTF) comportant soit des anions radicaux organiques (complexes par transfert de charge) soit des anions inorganiques diamagnétiques (sels d'ions radicaux) font actuellement l'objet d'une étude intensive tant du point de vue de la synthèse que du point de vue de leurs propriétés physiques. Rares sont les complexes possédant des anions métalliques⁽¹⁾. Or la combinaison d'un système organique conducteur tel que celui du TTF avec un contre-ion métallique pouvant être paramagnétique devrait permettre l'accès à de nouveaux matériaux doués de propriétés magnétiques intéressantes en raison des interactions possibles entre les deux systèmes de spin.

Afin d'engendrer de tels systèmes nous avons cherché à associer le cation radical TTF⁺ à l'anion paramagnétique trichloromanganate dans lequel le manganèse présente la configuration électronique d⁵. Nous avons fait appel à la méthode électrochimique comportant l'oxydation anodique du TTF à intensité constante (I = 30 à 50 µA) en présence de trichloromanganate de tétraméthyl ammonium (TMMA)⁽²⁾ dans un mélange de solvants constitué de 98% d'acétonitrile et de 2% d'eau. L'utilisation d'un tel mélange est nécessaire en raison de la faible solubilité du TMMA dans les solvants organiques, contrairement au sel analogue de tétrachloromanganate beaucoup plus soluble.



Par ailleurs nous avons vérifié que selon nos conditions opératoires aucune réaction chimique n'a lieu entre le TTF et le TMMA ou le dichlorure de manganèse résultant d'une redissociation éventuelle du TMMA suivant l'équilibre:



En effet, certains sels métalliques peuvent donner lieu à des réactions d'oxydo-réduction en présence de TTF. C'est le cas, par exemple, des sels cuivriques (CuCl_2 , CuBr_2) et ferrique (FeCl_3) ainsi que de leurs sels d'ammonium correspondant⁽³⁾.

Le complexe obtenu électrochimiquement correspond à la stoechiométrie $\text{TTF}(\text{MnCl}_3)_x$ avec $0,7 < x < 0,8$. L'estimation de la valeur de x est basée sur l'analyse élémentaire* et sur une étude électrochimique.⁽⁴⁾ En utilisant un courant d'intensité supérieure à $30\mu\text{A}$ afin que le temps de réaction n'excède pas quarante heures, la réaction électrochimique fournit des cristaux en aiguilles dont la conductivité électrique a été mesurée le long de leur axe ($\sigma = 15 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). La courbe $\sigma = f(T)$ montre un comportement semi-conducteur sans transition de phase détectable.

Les études préliminaires en RPE indiquent un élargissement important de la largeur de raie à basse température. En effet, ΔH varie de 460 Gauss à 300 °K à plus de 900 Gauss au voisinage de 10 °K. Le facteur g qui reste pratiquement constant de 300 à 40 °K subit une chute brutale à 35 °K pour passer de $g_{300} = 2,0340$ à $g_{10} = 2,0060$. Des mesures complémentaires sont actuellement en cours afin de préciser les interactions magnétiques possibles à très basse température.

Les premiers résultats d'une étude structurale par diffraction des rayons X montrent l'existence d'une maille monoclinique assez semblable à celle connue pour $\text{TTF Cl}_{0,7}$ et indiquerait la stoechiométrie $\text{TTF}(\text{MnCl}_3)_{0,75}$, résultats en parfait accord avec les analyses chimiques et électrochimiques citées précédemment. On peut d'ores et déjà penser que ce matériau nouveau comporte des empilements ségrégués de TTF présentant entre eux des canaux dans lesquels devraient s'insérer les chaînes constituées par l'anion MnCl_3^- qui serait sous forme polymérique⁽⁵⁾.

Cette nouvelle série de sels d'ions-radicaux semble très prometteuse puisqu'elle peut être étendue en modifiant soit les contre-anions formés par les halogénures de métaux de transition, soit le cation-radical organique constituant les chaînes conductrices.

BIBLIOGRAPHIE

- 1/ A.R.Siedle, G.A.Candela, T.F.Finnegan, R.P.van Duyne, T.Cape, G.F.Kokoszka, P.M.Woyciesjes, J.A.Hasmall, M.Glick et W.Ilsley Ann.N.Y.Acad.Sci. 313 377 (1978)
M.I.Aldoshima, L.S.Veretenikova, R.N.Lyubovskaya et M.L.Khidekel Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser. Khim. 940 (1978)
- 2/ R.Dingle, M.E.Lines et S.L.Holt Phys.Review 187 643 (1969)
- 3/ Travaux en cours.
- 4/ M.Lamache, P.Legeay, R.M.Lequan et M.Lequan Electrochim.Acta soumis pour publication.
- 5/ J.F.Ackerman, G.M.Cole et S.L.Holt Inorg.Chim.Acta 8 323 (1974)

* Analyse calculée pour $x = 0,8$ (trouvée): C% 21,61 (19,31), H% 1,20 (1,98), Mn% 13,20 (13,40), Cl% 25,57 (25,50)