



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 403 367 B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

- (49) Date de publication de fascicule du brevet: **24.08.94** (51) Int. Cl.⁵: **C25B 3/02**, G01R 33/30,
G01R 33/60
(21) Numéro de dépôt: **90401621.9**
(22) Date de dépôt: **12.06.90**

- (54) **Procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire et son utilisation dans un magnétomètre à résonance paramagnétique électronique(RPE).**

- (30) Priorité: **14.06.89 FR 8907877**

- (43) Date de publication de la demande:
19.12.90 Bulletin 90/51

- (45) Mention de la délivrance du brevet:
24.08.94 Bulletin 94/34

- (84) Etats contractants désignés:
DE GB

- (56) Documents cités:
EP-A- 0 345 118
EP-A- 0 352 182
FR-A- 2 603 384

BERICHTE BUNSENGESELLSCHAFT PHYS. CHEM., vol. 91, 1987, pages 950-957; **V. ENKELMANN et al.**: "Structure and transitions of aromatic radical cation salts - a new class of organic metals"

APPLIED PHYSICS A, vol. 30, 1983, pages 227-231, Heidelberg, DE; **E. DORMANN et al.**: "Gaussmeter application of an organic conductor"

JOURNAL OF PHYSICS E: SCIENTIFIC INSTRUMENTS, vol. 22, no. 5, mai 1989, pages 321-324, Bristol, GB; **H. GEBHARDT et al.**: "ESR gaussmeter for low-field applications"

- (73) Titulaire: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
31/33, rue de la Fédération
F-75015 Paris Cédex 15 (FR)

- (72) Inventeur: **Moussavi, Mehdi**
20 rue Joseph Rolland
F-38120 Saint Egrève (FR)

- (74) Mandataire: **Mongrédien, André et al**
c/o BREVATOME
25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris (FR)

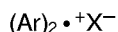
Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 403 367 B1

Description

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire utilisable en magnétométrie par résonance paramagnétique électronique (RPE).

De façon plus précise, elle concerne des sels de cations radicalaires répondant à la formule :



dans laquelle Ar représente un hydrocarbure aromatique éventuellement substitué, et X représente un anion tel que AsF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , SbF_6^- et $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$.

Dans ces sels, Ar peut représenter en particulier le naphthalène, le fluoranthène, le pérylène, le pyrène ou le triphénylène.

Des sels de cations radicalaires de ce type, par exemple l'hexafluorophosphate de fluoranthène, ont été développés récemment en tant que matériau pour la magnétométrie car ils présentent des caractéristiques RPE intéressantes comme il est décrit par E. Dormann et al dans Appl. Phys. A30, 227-231, 1983.

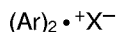
Ces sels de cations radicalaires peuvent être préparés par réaction électrochimique entre une solution de l'hydrocarbure aromatique Ar dans un solvant organique approprié avec un sel d'ammonium quaternaire comportant l'anion X^- comme il est décrit par Kröhnke et al dans Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 1980, n° 11, 912-913.

Toutefois bien que ces sels de cations radicalaires aient des caractéristiques intéressantes, leur développement a été ralenti car ils ont l'inconvénient de ne pas présenter une stabilité suffisante comme il est indiqué dans le document FR-A- 2 603 384. En effet, les cristaux d'hexafluorophosphate de fluoranthène sont stables à la température ambiante seulement pendant une durée de deux jours à quatre semaines ; les cristaux d'hexafluorophosphate de naphthalène ont une stabilité encore plus courte, de deux heures à deux jours, à la température ambiante. Toutefois, lorsqu'on conserve ces cristaux au réfrigérateur en tubes scellés, on peut observer des durées de stabilité allant jusqu'à quatre à six mois, mais ce mode de stockage n'est pas toujours réalisable, notamment pour les applications en magnétométrie RPE.

Aussi, il est difficile d'utiliser de tels sels dans une sonde pour magnétomètre à RPE qui doit pouvoir fonctionner longtemps de façon autonome, avec peu ou pas de contraintes de stockage.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire de ce type qui conduit à une meilleure stabilité, qui permet de pallier les inconvénients décrits ci-dessus.

Selon l'invention, le procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire de formule :



dans laquelle

- Ar est un hydrocarbure aromatique non substitué ou substitué par au moins un élément choisi dans le groupe constitué des atomes d'halogène et des radicaux alkyle et alcoxy, et
- X^- est un anion choisi parmi AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- et $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$,

par réaction électrochimique d'une solution de Ar dans un solvant organique avec un sel de formule $\text{X}^- \text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 et R^4 qui sont identiques, représentent un radical alkyle, se caractérise en ce que le solvant organique est un formiate d'alkyle.

Selon une caractéristique avantageuse de ce procédé, le radical alkyle du formiate utilisé comme solvant a de préférence de 1 à 2 atomes de carbone.

A titre d'exemples de tels formiates d'alkyle, on peut citer le formiate de méthyle et le formiate d'éthyle.

De préférence, selon l'invention, le formiate d'alkyle est purifié afin d'éliminer les traces d'acide, d'eau et d'alcool qu'il contient, avant d'être utilisé pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

Cette purification peut être effectuée par agitation du solvant sur Na_2CO_3 ou K_2CO_3 et par distillation en présence de P_2O_5 . Dans le cas du formiate d'éthyle, on peut aussi le mettre en contact avec CaH_2 , puis le distiller en présence de CaH_2 .

L'emploi de tels solvants organiques permet d'améliorer la stabilité des sels de cations radicalaires.

En effet, on a trouvé que le défaut de stabilité des sels de cations radicalaires du type $(\text{Ar})_2 \cdot^+ \text{X}^-$ provenait de la présence de traces d'eau car ces sels réagissaient avec l'eau en se décomposant, par exemple selon le schéma réactionnel suivant dans le cas de l'hexafluorophosphate de fluoranthène :



Dans ce schéma réactionnel FA représente le fluoranthène.

Cette réaction a lieu même si l'eau n'est présente qu'à l'état de traces, en particulier en inclusions dans les cristaux produits lors de l'électrocrystallisation de l'hexafluorophosphate de fluoranthène par les procédés classiques.

Les effets néfastes de cette réaction de décomposition sont les suivants :

- la production d'acides phosphorique et fluorhydrique qui accélère la dégradation du radical par effet catalytique.
- L'élargissement de la raie RPE du sel en raison du dégagement d'oxygène car il se produit un couplage entre le spin électronique du radical et l'oxygène paramagnétique.

La manifestation de ces effets se traduit par la formation de microcristaux de l'hydrocarbure aromatique Ar, par exemple le fluoranthène, généralement blanc qui en se déposant à la surface des cristaux du sel de cation radicalaire (noirs ou violets) leur donne une couleur grise. Par ailleurs, le dégagement d'acide fluorhydrique (fumée blanche) rend opaques les parois de la sonde en magnétométrie RPE car celle-ci est généralement réalisée en verre qui est attaqué par l'acide fluorhydrique.

Dans le procédé de l'invention, on réalise l'électrocristallisation du sel de cation radicalaire en l'absence d'eau, grâce au choix du solvant utilisé, ce qui permet d'obtenir un sel pratiquement exempt d'eau et d'améliorer sa stabilité. Toutefois, pour que l'on puisse utiliser ce sel pendant une durée prolongée dans un magnétomètre à RPE, il est nécessaire de modifier les sondes contenant ce sel, utilisées en magnétométrie RPE, pour augmenter encore la durée de stabilité du sel de cation radicalaire.

Dans ce but, une sonde pour magnétomètre à résonance paramagnétique électronique (RPE) comprend un tube contenant une substance présentant un moment magnétique électronique, sensible à l'eau, telle qu'un sel de cation radicalaire, et un matériau capable d'absorber l'eau ne donnant pas de signal RPE parasite.

Le sel de cation radicalaire est en particulier le sel de formule $(Ar)_2 \cdot^+ X^-$ décrit ci-dessus, et on utilise de préférence dans la sonde de l'invention un sel de ce type obtenu par le procédé de l'invention.

Le matériau capable d'absorber l'eau utilisée dans la sonde peut être en particulier un tamis moléculaire zéolithique.

Les tamis moléculaires zéolithiques sont des substances cristallines, absorbantes, qui comportent des pores que l'on peut combler avec des molécules de dimensions correspondantes. Dans la sonde de l'invention, on utilise cette propriété des tamis moléculaires pour piéger les traces d'eau, de solvant ou d'acide fluorhydrique qui pourraient provenir du sel de cation radicalaire. De la sorte, on empêche la réaction de décomposition décrite ci-dessus de se produire et on augmente ainsi la stabilité du sel de cation radicalaire.

Le tube contient au moins une couche d'une substance présentant un moment magnétique électronique, chaque couche de substance présentant

un moment magnétique électronique étant disposée entre deux couches de matériau capable d'absorber l'eau.

Dans ce cas, pour obtenir un bon signal RPE, il est préférable que chaque couche de substance présentant un moment magnétique électronique, soit en contact direct avec la paroi du tube et avec les deux couches de matériau capable d'absorber l'eau qui l'entourent

Selon une variante de ce mode de réalisation, les couches de matériau capable d'absorber l'eau comprennent de plus de la poudre d'alumine basique.

En effet, lorsque le matériau capable d'absorber l'eau est constitué de particules de tamis moléculaires, il peut être avantageux de les mélanger avec de la poudre d'alumine, car on augmente ainsi la compacité de l'ensemble formé par le tamis moléculaire et on évite la dispersion de la substance présentant un moment magnétique électronique, par exemple du sel de cation radicalaire, à travers la couche de tamis moléculaire.

Par ailleurs, l'alumine étant basique peut fixer les traces d'acide phosphorique et fluorhydrique éventuellement formées.

Généralement, on utilise comme tamis moléculaire, un aluminosilicate ou un mélange d'aluminosilicates ayant des pores d'environ 0,4 à 1 nm.

De bons résultats sont obtenus lorsqu'on utilise un tamis moléculaire du type 4A qui est de l'aluminosilicate de sodium ayant une dimension de pores de 0,4 nm, un tamis moléculaire du type 5A qui est un aluminosilicate de calcium ayant une dimension de pores 0,5 nm un tamis laire du type 13X qui est un aluminosilicate de sodium cristallin ayant une dimension de pores d'environ 1 nm.

La poudre d'alumine utilisée peut être par exemple Al_2O_3 basique activité I (sans eau).

La sonde qui contient une substance présentant un moment magnétique électronique constituée par exemple par un sel de cation radicalaire peut être utilisée dans un magnétomètre à RPE comprenant de façon classique une sonde constituée par un tube contenant une substance présentant un moment magnétique électronique, un premier enroulement (E_1) bobiné autour de ce tube et apte à produire une tension due à une variation de flux magnétique résultant de la précession du moment magnétique électronique autour d'un champ magnétique ambiant (HO), cette tension ayant une fréquence dite de Larmor égale à $\nu_{HO}/2\pi$ où ν est le rapport gyromagnétique propre à la substance utilisée, un deuxième enroulement (E_2) apte à créer un champ magnétique tournant (H_1) à cette fréquence de Larmor pour entretenir la précession, et des moyens électroniques aptes, d'une part, à mesurer la fréquence du signal prélevé aux bornes du premier enroulement, ce qui donne le module

du champ magnétique ambiant (H_0) et, d'autre part, à délivrer le champ d'entretien (H_1).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 représente schématiquement en coupe verticale un appareil d'électrocristallisation pour préparer le sel de cation radicalaire selon le procédé de l'invention,
- la figure 2 représente une sonde cylindrique pour magnétomètre RPE conforme à l'invention,
- la figure 3 représente le mode de réalisation d'une sonde cylindrique conforme à l'invention,
- la figure 4 illustre schématiquement un magnétomètre RPE comprenant une sonde cylindrique,
- la figure 5 représente schématiquement un magnétomètre RPE comprenant une sonde torique,
- la figure 6 représente la réalisation d'une sonde torique conforme à l'invention, et
- la figure 7 est un diagramme représentant l'évolution des caractéristiques RPE du matériau de l'invention en fonction du temps (courbe 1) ; elle donne également l'évolution des caractéristiques d'un matériau selon l'art antérieur en fonction de la durée (courbe 2).

Sur la figure 1, on a représenté une cellule d'électrocristallisation permettant de mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

Cette cellule est constituée par un tube en U (1) séparé en deux compartiments (1a) et (1b) par une membrane en verre fritté (3).

A la partie supérieure du tube en U une conduite (5) permet de relier les extrémités supérieures des deux compartiment (1a) et (1b) afin d'équilibrer les pressions dans les deux compartiments.

Le compartiment (1a) comprend une électrode en platine (7) reliée au pôle positif d'un générateur de courant électrique, qui est recouverte partiellement d'une gaine en polytétrafluoréthylène (8) sauf à son extrémité inférieure (7a) pour laisser libre une longueur d'électrode de 1 à 2mm.

Le compartiment (1b) est muni d'une électrode (9) réalisée également en platine qui est reliée au pôle négatif d'un générateur de courant électrique. Les deux compartiments sont obturés hermétiquement par des bouchons (11) et (13).

On décrit, ci-après, l'utilisation de cette cellule d'électrocristallisation pour la préparation d'hexafluorophosphate de fluoranthène en utilisant comme solvant du formiate de méthyle.

Tout d'abord, on purifie le formiate de méthyle pour éliminer les traces d'eau, d'acide et d'alcool qu'il contient, en le lavant avec une solution aqueuse concentrée de Na_2CO_3 , en le séchant ensuite sur du Na_2CO_3 sodide et en le distillant en présence de P_2O_5 .

On prépare ensuite une solution de fluoranthène et d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium en dissolvant 0,9g de fluoranthène et 1,2g d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium dans 150ml du formiate de méthyle ainsi purifié. On introduit cette solution dans la cellule d'électrocristallisation (1) et on applique un courant constant de $30\mu\text{A}$ aux bornes des électrodes de platine (7) et (9) qui sont plongées dans la solution, en maintenant l'ensemble à -30°C . On forme ainsi des cristaux d'hexafluorophosphate de fluoranthène ayant la forme d'aiguilles noires de 0,5 à 1,5cm, avec des reflets violets. Après 7 jours d'électrocristallisation, on isole ces cristaux par filtration et on les lave 3 fois avec 50ml de formiate de méthyle également purifié. On transfère ensuite ces cristaux dans une boîte à gants munie d'un banc de purification et d'un dispositif de mesure du taux d'oxygène et du taux d'humidité.

On introduit également dans la boîte à gants un assortiment de tamis moléculaires de 0,4nm, 0,5nm et 1nm ainsi que des tubes calibrés de forme appropriée, pour sondes de magnétomètres RPE, de la graisse Apiezon L et de l'alumine basique d'Activité 1 provenant de Prolabo.

Les tubes peuvent être en verre ou en un autre matériau, par exemple en matière plastique, étanche au gaz et ne donnant pas de signal RPE parasite. Ils peuvent être de différentes formes selon le magnétomètre utilisé, par exemple de forme cylindrique ou torique.

On procède alors à la réalisation des sondes pour magnétomètres RPE dans cette boîte à gants pour conserver le degré de pureté du sel de cation radicalaire et obtenir la stabilité souhaitée.

Sur la figure 2, on a représenté une sonde de type cylindrique pour magnétomètre RPE.

Sur cette figure, on voit que la sonde comprend un tube cylindrique en verre (21) ayant la qualité requise pour la RPE, à l'intérieur duquel sont disposés successivement une première couche C1 du matériau absorbant l'eau (23) qui dans cet exemple est associé à de la poudre d'alumine (25), une deuxième couche C2 d'une substance présentant un moment magnétique électronique (27) telle qu'un sel de cation radicalaire, et une troisième couche C3 du matériau absorbant l'eau (23) associé à de la poudre d'alumine 25. Le tube est obturé à sa partie supérieure par un bouchon (29), une couche de graisse hydrophobe (30) étant interposée entre le bouchon (29) et la couche C3.

Cette sonde est réalisée en introduisant successivement dans le tube (21) le mélange de particules des tamis moléculaires de 0,4, 0,5 et 1nm (23) et la poudre d'alumine (25) pour former la première couche C1 puis le sel de cation radicalaire obtenu précédemment soit l'hexafluorophosphate de fluoranthène (27), et à nouveau le mélange de tamis moléculaires (23) associé à de la poudre d'alumine (25). On obture ensuite le tube avec le bouchon (29) après avoir ajouté la couche de graisse hydrophobe Apiezon L (30).

Dans la réalisation représentée sur la figure (2), le diamètre du tube est de 10mm et les trois couches C1, C2 et C3 ont chacune une hauteur de 15mm.

En variante, on peut sceller le tube sous vide comme représenté sur la figure 3. Dans ce cas, le tube (21) est surmonté d'une ouverture en verrerie rodée (33) qui peut être connectée sur une rampe à vide, puis il est scellé sous vide. Dans ce cas, la couche de graisse hydrophobe (30) peut être supprimée.

Dans la sonde des figures 2 et 3, la poudre d'alumine (25) permet d'augmenter la compacité des couches C1 et C3 de tamis moléculaires (23) en évitant ainsi la dispersion du sel de cation radicalaire (27) entre les particules de tamis moléculaires (23) des couche C1 et C3. De plus, l'alumine étant basique, elle permet de fixer les traces d'acide fluorhydrique et d'acide phosphorique éventuellement formés.

La disposition en couches telle que représentée sur la figure 2 est importante car elle permet d'obtenir un bon signal RPE, en donnant le meilleur coefficient de remplissage du tube en sel de cation radicalaire sans interposition d'un autre matériau entre la paroi du tube et le sel, tout en ayant la surface de contact la plus grande possible entre les tamis moléculaires et le sel de cation radicalaire. En effet, on obtiendrait une sensibilité beaucoup plus faible si l'on disposait les couches de tamis moléculaire de matériau radicalaire dans le sens radial au lieu du sens longitudinal car les bobines de détection qui sont situées généralement autour du tube ne permettraient pas d'extraire le maximum de signal RPE provenant du sel de cation radicalaire. Il en serait de même, si l'on incluait des membranes de séparation entre les couches C1, C2 et C3 dans la disposition de la figure 2.

La sonde décrite sur les figures 2 et 3 peut être utilisée dans un magnétomètre RPE à sonde cylindrique tel que celui représenté sur la figure 4.

Sur cette figure, on voit que le magnétomètre comprend une sonde (41) constituée par un tube cylindrique contenant une substance présentant un moment magnétique électronique, par exemple par la sonde représentée sur la figure 2. La sonde est entourée par un premier enroulement E_1 bobiné

autour du tube et apte à produire une tension due à une variation de flux magnétique résultant de la précession du moment magnétique électronique autour d'un champ magnétique ambiant H_0 . Elle est associée à deux enroulements E_2 et E'_2 constitués par des bobines de Helmholtz qui permettent de créer un champ magnétique tournant H_1 à la fréquence de Larmor pour entretenir la précession. Le magnétomètre comprend de plus des moyens électroniques non représentés sur le dessin aptes, d'une part, à mesurer la fréquence du signal prélevé aux bornes de l'enroulement E_1 et, d'autre part, à délivrer le champ magnétique tournant H_1 .

La sonde de l'invention peut être également de forme torique comme il est décrit dans le brevet français FR-A- 2 603 384.

Sur la figure 5, on a représenté de façon schématique un magnétomètre RPE comportant une telle sonde (51). Dans ce cas, l'enroulement E_1 est bobiné autour du tore (51) et deux bobines E_2 et E'_2 sont associées à la sonde (51) de part et d'autre du plan médian de cette sonde ; elles sont coaxiales à la sonde (51) mais alimentées de telle sorte que les champs magnétiques qu'elles créent soient en opposition. Il en résulte des lignes de champ formant dans le plan médian de la sonde (51) un champ H_1 de distribution radiale.

Les connexions 53, 55 et 53', 55' permettent d'amener le courant dans les bobines E_2 et E'_2 alors que les connexions (57, 59) permettent de prélever le signal sortant de l'enroulement E_1 .

La sonde torique (51) peut être réalisée comme représenté sur la figure 6 en remplissant successivement un tube torique en verre (61) de couches alternées de sel de cation radicalaire (27), et de mélange de tamis moléculaires (23) et d'alumine (25). On peut utiliser en particulier un tube torique (61) surmonté d'une ouverture en verrerie rodée (63) par laquelle on réalise le remplissage puis connecter ensuite l'ouverture sur une rampe à vide et sceller enfin le tore sous vide. Comme précédemment, il n'est pas nécessaire, dans ce cas, de disposer une couche de graisse au niveau de l'obturation du tube.

Comme dans le cas du tube cylindrique de la figure 2, la disposition du sel de cation radicalaire et des tamis moléculaires doit être non symétrique pour préserver l'isotropie de la sonde et pour avoir le meilleur compromis entre la longévité de la sonde et la sensibilité du magnétomètre.

On a utilisé la sonde obtenue selon l'invention dans la structure représentée sur la figure 2 pour mesurer une caractéristique significative du signal RPE de la sonde et on a effectué cette mesure en fonction du temps sur une durée de 24 semaines, en utilisant le spectromètre RPE décrit dans Synthétic Metals, 27(1988) B175-B180.

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 7 où la courbe I représente l'évolution (en %) de cette caractéristique RPE en fonction du temps (en semaines). On remarque que cette caractéristique est pratiquement conservée pendant 24 semaines.

Sur cette figure (courbe II), on a représenté également l'évolution de la même caractéristique en fonction du temps pour une sonde RPE réalisée conformément à l'art antérieur.

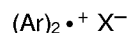
Dans les deux cas, on a utilisé un tube en verre Pyrex d'un diamètre de 5mm scellé sous vide secondaire de 10^{-5} mbars et 100g d'hexafluorophosphate de fluoranthène obtenu selon le procédé de l'invention, mais la sonde conforme à l'invention avait la structure représentée sur la figure 2.

Les deux sondes ont été conservées à la température ambiante 20 à 25 °C.

Dans ces conditions, comme le montre la courbe II de la figure 7, la caractéristique RPE de la sonde selon l'art antérieur n'est pas conservée puisqu'au bout de 4 semaines, elle est pratiquement nulle.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire de formule :



dans laquelle

- Ar est un hydrocarbure aromatique non substitué ou substitué par au moins un élément choisi dans le groupe constitué des atomes d'halogène et des radicaux alkyle et alcoxy, et
- X^- est un anion choisi parmi AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- et $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$,

par réaction électrochimique d'une solution de Ar dans un solvant organique avec un sel de formule $\text{X}^-[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$ dans laquelle R^1 , R^2 , R^3 et R^4 qui sont identiques, représentent un radical alkyle, caractérisé en ce que le solvant organique est un formiate d'alkyle.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le formiate d'alkyle est du formiate de méthyle.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le formiate d'alkyle est du formiate d'éthyle.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le formiate d'alkyle est purifié afin d'éliminer les traces

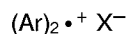
d'acide, d'eau et d'alcool qu'il contient, avant d'être utilisé dans le procédé.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que Ar représente un hydrocarbure aromatique choisi parmi le naphthalène, le fluoranthène, le pérylène, le pyrène et le triphénylène.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que Ar représente le fluoranthène, et X^- représente PF_6^- .

Claims

1. Process for the preparation of a radical cation salt of formula:

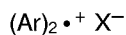


in which Ar is an aromatic hydrocarbon, which is either unsubstituted or substituted by at least one element chosen from the group constituted by halogen atoms and alkyl and alkoxy radicals and X^- is an anion chosen from among AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- and $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$, by the electrochemical reaction of a solution of Ar in an organic solvent with a salt of formula $\text{X}^-[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$ in which R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 , which are identical, represent an alkyl radical, characterized in that the organic solvent is an alkyl formate.

2. Process according to claim 1, characterized in that the alkyl formate is methyl formate.
3. Process according to claim 1, characterized in that the alkyl formate is ethyl formate.
4. Process according to any one of the claims 1 to 3, characterized in that the alkyl formate is purified in order to eliminate the traces of acid, water and alcohol contained therein prior to use in the process.
5. Process according to any one of the claims 1 to 4, characterized in that Ar represents an aromatic hydrocarbon chosen from among naphthalene, fluoroanthene, perylene, pyrene and triphenylene.
6. Process according to any one of the claims 1 to 4, characterized in that Ar represents fluoroanthene and X^- represents PF_6^- .

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Radikal-Kation-Salzes der Formel:



5

bei dem

- Ar ein aromatischer Kohlenwasserstoff ist, nichtsubstituiert oder substituiert durch wenigstens ein Element, gewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Halogenatomen und Alkyl- und Alkoxyradikalen, und 10
- X^- ein Anion ist, gewählt aus AsF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- und $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$, 15

durch elektrochemische Reaktion einer Ar-Lösung in einem organischen Lösungsmittel mit einem Salz der Formel $\text{X}^-[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$, in dem R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , die identisch sind, ein Alkylradikal darstellen, 20

dadurch gekennzeichnet,

daß das organische Lösungsmittel ein Alkylformiat ist. 25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylformiat Methylformiat ist. 30

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylformiat Ethylformiat ist. 35

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylformiat gereinigt wird, um die Spuren von Säure, Wasser und Alkohol zu eliminieren, die es enthält, ehe es in dem Verfahren verwendet wird. 40

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Ar einen aromatischen Kohlenwasserstoff darstellt, ausgewählt unter dem Naphthalin, dem Fluoranthren, dem Perylen, dem Pyren und dem Triphenylen. 45

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Ar das Fluoranthren darstellt und X^- PF_6^- darstellt. 50

55

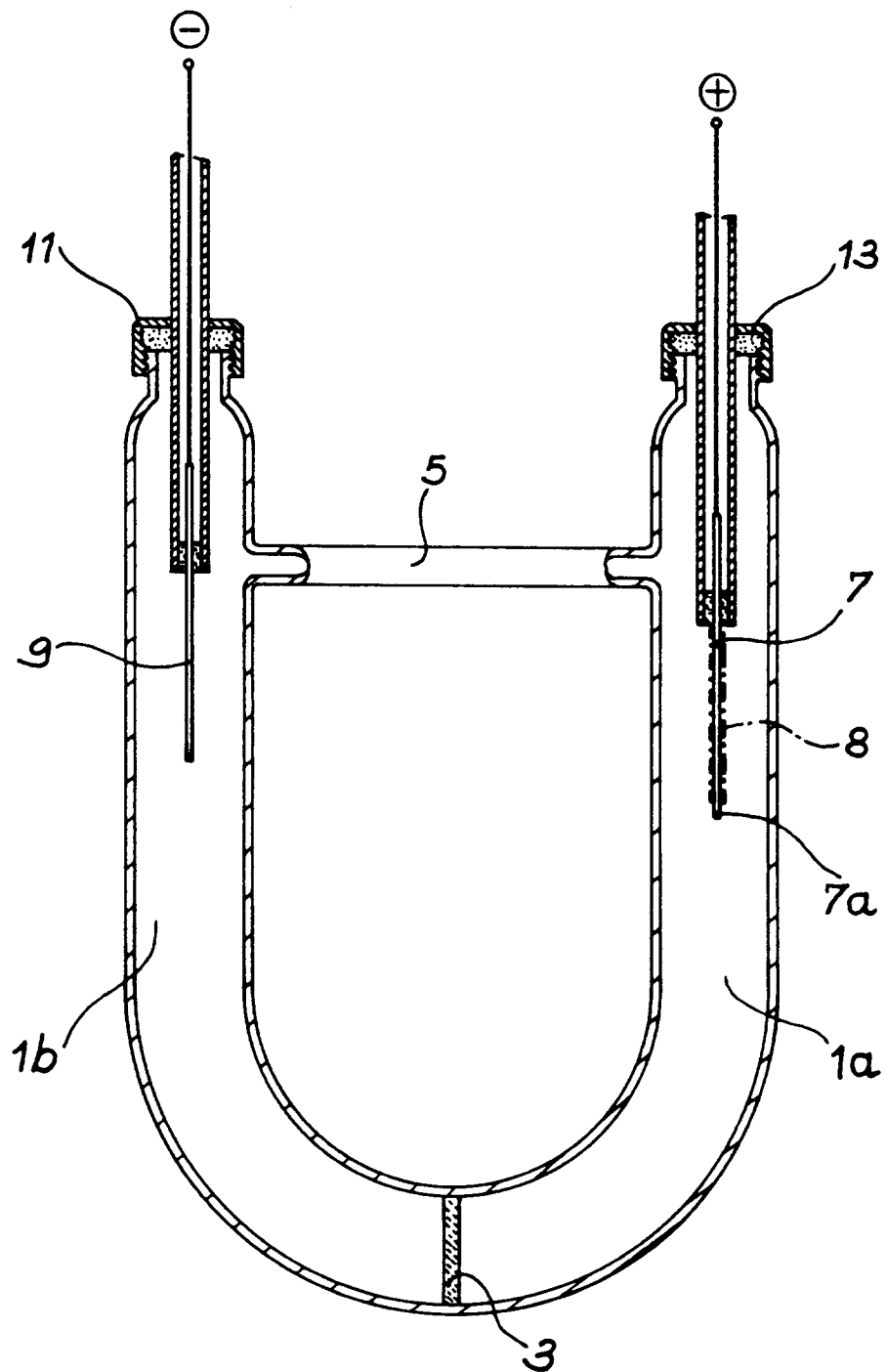


FIG. 1

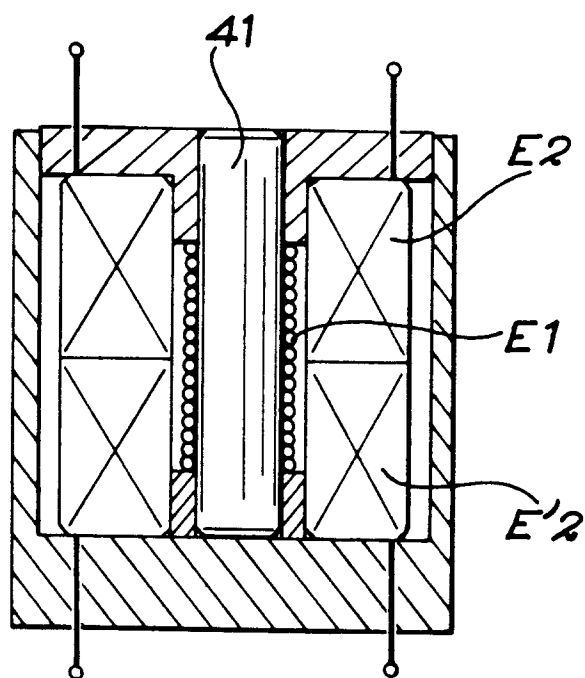
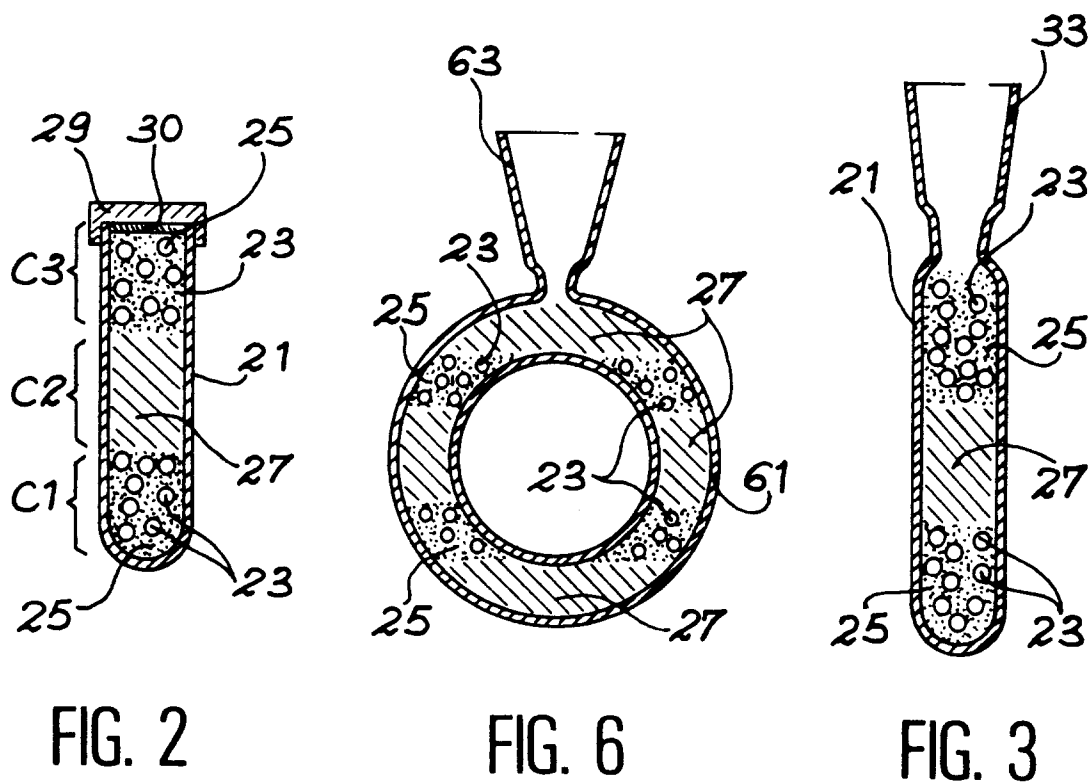


FIG. 4

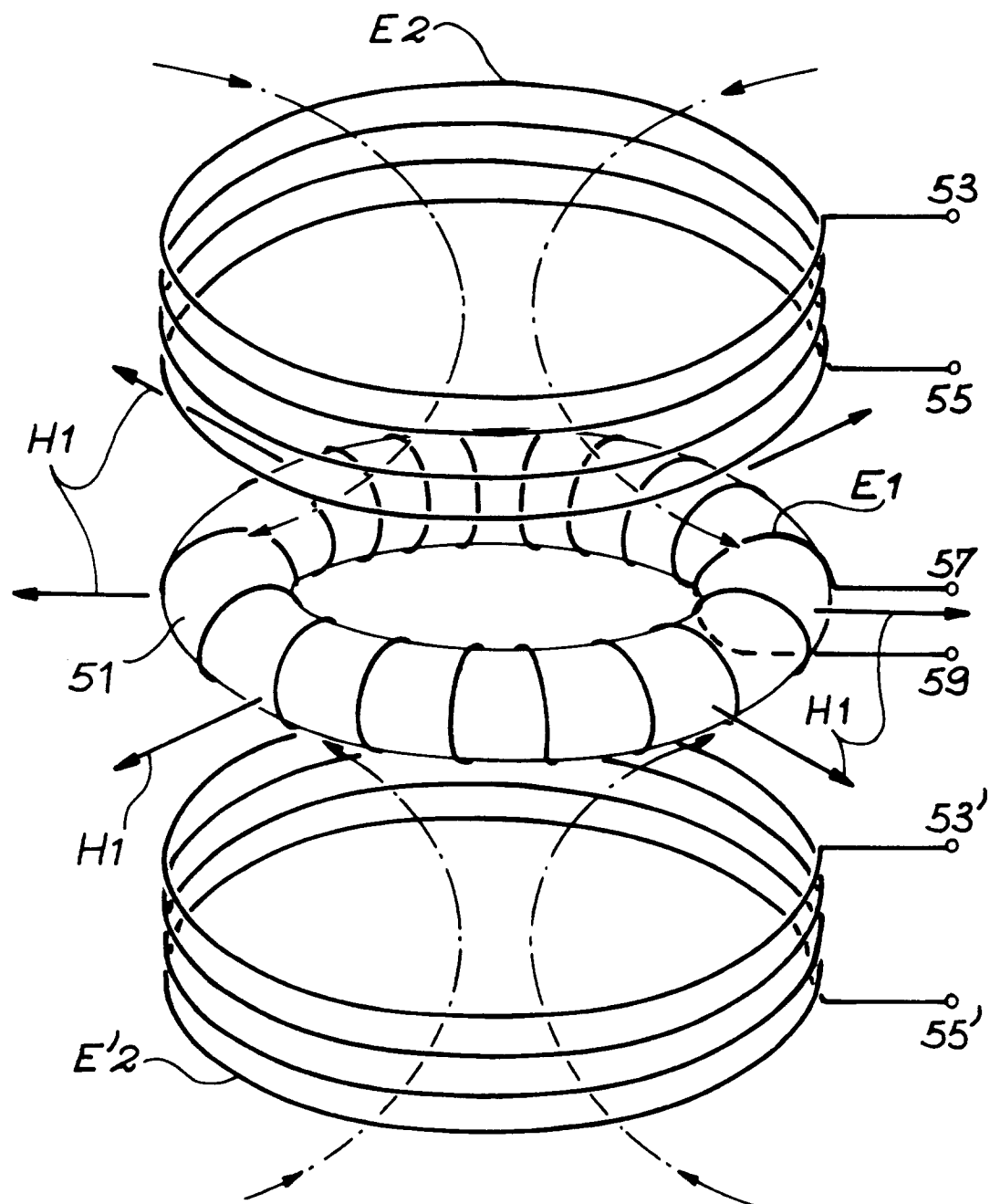


FIG. 5

FIG. 7

