

Conductivité électrique totale du système iodure d'argent–diiodure de diazonia-6,9-dispiro[5.2.5.3]heptadecane

JACQUES ESTIENNE

*Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Centre de Saint Jérôme, Université de Provence,
13397 Marseille Cedex 13, France*

JOSEPH J. ROSENBERG*

Département de Chimie, Université de Niamey, Faculté des Sciences, BP 10662, Niamey, Niger

Received 12 December 1985; revised 21 April 1986

La réaction entre l'homopipérazine, $\text{HN} \langle (\text{CH}_2)_5 \rangle \text{NH}$, et le dibromo-1,5-pentane, $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$, conduit à la formation du dibromure de diazonia-6,9-dispiro[5.2.5.3]heptadécane de formule $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2^{2+} \cdot 2\text{Br}^-$. Par permutation en milieu aqueux ou organique on obtient le sel iodé. Ce diiodure est associé à l'iodure d'argent dans des proportions variant entre 75 et 95% en équivalent de AgI. L'étude de la conductivité électrique totale de ce système en fonction de la température montre que le sel double renfermant 82,5% en équivalent de AgI présente, à 25° C, une conductivité électrique totale de $0,0083 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

The reaction between homopiperazine, $\text{HN} \langle (\text{CH}_2)_5 \rangle \text{NH}$, and dibromo-1,5-pentane, $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$, gives a diazonia-6,9-dispiro[5.2.5.3]heptadecane dibromide, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2^{2+} \cdot 2\text{Br}^-$. This salt is iodized by permutation in aqueous or organic solution. This diiodide is associated with silver iodide in proportions varying between 75 and 95% equivalent silver iodide. The study of the total electric conductivity shows that the double salt, containing 82.5% equivalent silver iodide, gives a conductivity of $0.0083 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ at 25° C.

1. Introduction

Nous poursuivons l'étude de la conductivité électrique totale des composés organo-minéraux à base d'iodure d'argent [1–4]. Nous nous intéressons plus particulièrement, dans ce travail, aux diiodures ayant des ammoniums en position spiro.

Lors d'une étude systématique de la réaction de Menschutkin (réaction entre une diamine et un dihalogénure) [6] nous avons observé que la pipérazine et le dibromo-1,5-pentane donnaient un monomère ionique tricyclique ayant deux ammoniums en position spiro: le dibromure de diazonia-6,9-dispiro[5.2.5.2]hexadécane, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2$, Br_2 (en abrégé DDHBr₂). Par permutation ionique, on obtient le sel iodé qui associé à 80% en équivalent d'iodure d'argent donne un électrolyte ayant une conductivité de $0,01 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ à 25° C [5]. Nous avons obtenu un sel de même type en faisant réagir l'homopipérazine avec le dibromo-1,5-pentane. Le composé a été iodé par permutation. Sa structure aux rayons X nous permet de le désigner comme étant le diiodure de diazonia-6,9-dispiro[5.2.5.3]heptadécane (en abrégé DDHep · I₂) [7].

* A qui la correspondance sera adressée.

2. Methodes experimentales

2.1. Préparation du sel organique

La réaction se déroule à 25° C dans une solution de diméthylformamide-méthanol (1 : 1 en volume). Les réactifs de départ sont en concentration équimolaire ($c \geq 0,2$ mol). Le principe du mode opératoire s'appuie sur les travaux de Rembaum et de ses collaborateurs [8-15]. Le rendement est de l'ordre de 63%.

2.2. Structure RX

L'enregistrement des données cristallographiques a été effectué sur un diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius. La résolution structurale utilise la méthode de l'atome lourd. Les programmes de calcul sont ceux du système SDP [16].

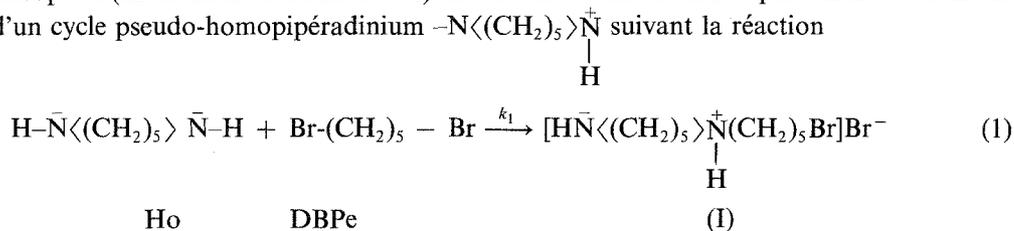
2.3. Etude de la conductivité électrique

Les échantillons sont élaborés suivant la méthode habituelle [1]. La conductivité électrique totale est déterminée par la méthode des diagrammes d'impédance complexe. Cette mesure est faite à l'aide d'un impédancemètre Radiometer type GB 11 dont la fréquence varie de 25 Hz à 100 kHz.

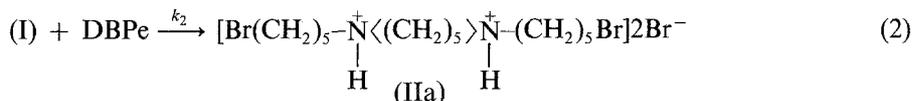
3. Resultats et discussion

3.1. Etude du sel organique

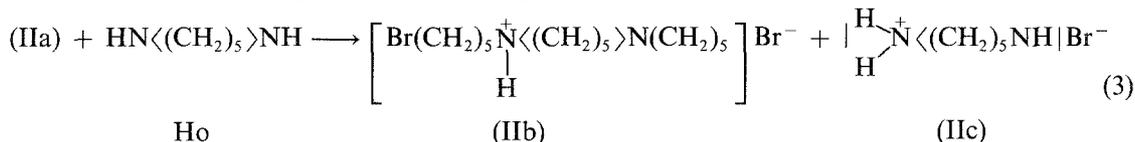
3.1.1. Réaction de formation. La première étape (1) de la réaction entre l'homopipérazine (en abrégé Ho) et le dibromo-1,5-pentane (en abrégé DBPe) correspond à la mise en jeu du doublet électronique de l'atome d'azote. On a une substitution nucléophile de l'halogénure d'alkyle (substrat) par l'agent nucléophile (azote de la fonction amine). La formation de cet azote quaternaire entraîne la création d'un cycle pseudo-homopipéradinium $-\text{N}^{\oplus}\langle(\text{CH}_2)_5\rangle$ suivant la réaction

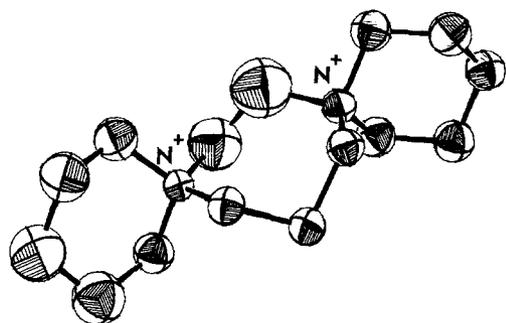
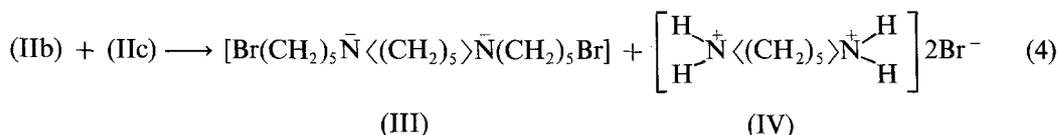


Cette réaction se fait avec constante de vitesse k_1 . La seconde étape (b) correspond à l'hybridation de l'azote de la deuxième fonction amine. On a formation d'un cycle homopipérazinium $\text{N}^{\oplus}\langle(\text{CH}_2)_5\rangle\text{N}^{\oplus}$. Cette réaction se fait avec une constante de vitesse k_2 .

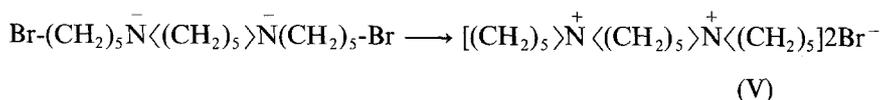


La deuxième phase est due à la réaction de la base (homopipérazine) avec le composé intermédiaire (IIa). Deux temps sont nécessaires pour obtenir le composé intermédiaire (III).



Fig. 1. Cation tricyclique (C₁₅H₃₀N₂)²⁺.

La troisième phase correspond à la formation de liaisons intramoléculaires entre les azotes ternaire du cycle homopipérazine de (III) et leur bout de chaîne halogénoalkyl. On obtient le composé final (V) suivant la réaction



Pour faire précipiter (IV) et (V) on ajoute de l'acétone au milieu réactionnel. Après filtration sur buchner et lavage à l'acétone, le mélange de sels est permuté au contact de KI en solution aqueuse et recristallisé dans une solution eau-éthanol. Le sel iodé (V) ayant un volume cationique plus important que (IV) cristallise en premier.

3.1.2. *Structure RX* [7]. Nous avons montré que le diiodure de DDHep cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial $Pna2_1$, avec pour paramètres $a = 20,695(5)$, $b = 10,596(3)$, $c = 8,945(8)\text{\AA}$.

Il consiste en un réseau d'anions iodures dispersés entre des cations tricycliques-6,9-diazonia-[5.2.5.3]heptadécane. Le cycle homopipérazinium est dans une conformation chaise-croisée déformée. Les deux cycles pipéridinium adoptent une conformation chaise déformée (Fig. 1).

3.2. Conductivité électrique totale

Nous avons déterminé la conductivité électrique totale du système formé de diiodure (V) associé à de l'iodure d'argent. Les compositions de ce système renferment entre 75 et 95% en équivalent de AgI. Nous avons reporté sur la Fig. 2 le logarithme de la conductivité de ce système en fonction de l'inverse des températures absolues. Nous obtenons un faisceau de droites, d'où il apparaît que la composition renfermant 82,5% en équivalent de AgI, présente la meilleure conductivité du système. A 25° C nous avons $\sigma = 0,0083 (\Omega \text{cm})^{-1}$. Le calcul de l'énergie d'activation de conduction de cette composition est fait entre les températures de 100 et 25° C. Nous obtenons $E_a = 0,22 \text{ eV}$. Cette valeur (inférieure à 0,26 eV) laisse supposer que nous sommes en présence d'un composé à structure moyenne (ou ouverte). De plus nous n'observons aucune rupture de pente entre les températures maximale et minimale de travail. Nous en concluons que cette structure reste inchangée dans tout le domaine précité. Nous avons reporté les isothermes du logarithme de la conductivité en fonction de la composition du système (Fig. 3). La composition contenant 82,5% en équivalent de AgI

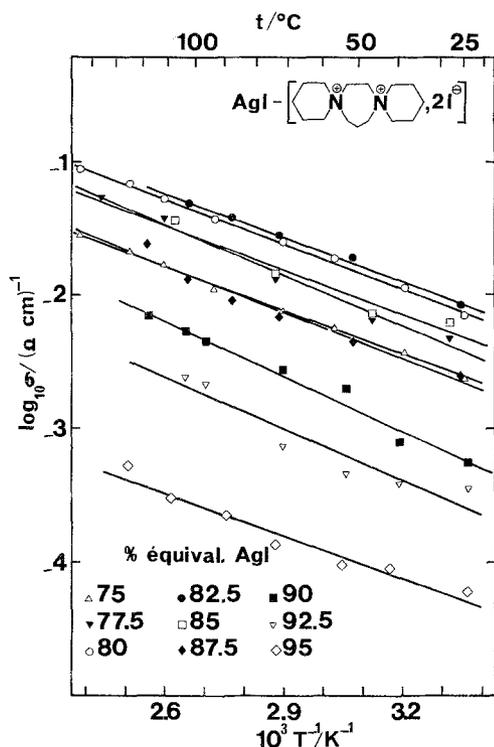


Fig. 2. Logarithme de la conductivité électrique totale en fonction de l'inverse de la température absolue.

conserve un maxima de conductivité électrique totale quelque soit la température choisie (25, 50 ou 100°C).

3.3. Influence du volume cationique sur la conductivité dans des iodures organiques ayant des ammoniums en position spiro

La première étude sur l'existence d'un rapport entre la conductivité des électrolytes solides et le volume cationique de l'iodure organique formant un sel double, est due à Owens. Cet auteur a montré qu'un électrolyte organo-minéral, formé à partir de AgI bêta, était conducteur ($\sigma > 0,0001 (\Omega \text{ cm})^{-1}$) si:

- (i) la masse molaire du sel organique est inférieure à 290 g mol^{-1} [17],
- (ii) le volume de l'isologue carboné du cation organique était compris entre 42 et 85 \AA^3 [18, 19]

Nous avons signalé que ces deux règles étaient en défaut dans le cas de sels organiques ayant plusieurs ammoniums [20]. Nous avons proposé de modifier ces règles de Owens en introduisant la notion du volume relatif [1] et de masse relative [20]. Le volume relatif et la masse relative sont respectivement le volume réel de l'isologue carboné au cation et la masse molaire du sel organique rapportés au nombre d'ammoniums compris dans l'iodure organique. Les plafonds des règles de Owens (85 \AA^3 pour le volume et 290 g mol^{-1} pour la masse molaire) sont alors respectés.

Cinq systèmes comportant des ammoniums en position spiro ont été étudiés à ce jour. Owens s'est intéressé aux systèmes AgI-iodures de 5-azoniaspiro[4.4]nonane, 5-azoniaspiro[4.5]décane et 6-azoniaspiro[5.5]undécane [21]. Pour notre part nous avons étudié le système AgI-diiodure de diazonia-6,9-dispiro[5.2.5.2]hexadécane et le système AgI-diiodure de diazonia-6,9-dispiro[5.2.5.3]heptadécane dans le présent travail. Nous avons porté sur le Tableau 1 les paramètres physiques des différents cations tels que la composition, la conductivité électrique totale à température ambiante, la masse molaire, la masse molaire relative, le volume cationique et le volume cationique relatif. Le

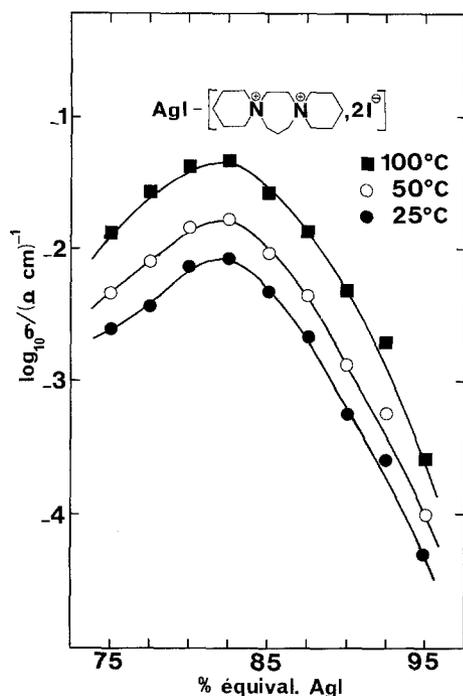


Fig. 3. Logarithme de la conductivité électrique totale en fonction de la composition du système.

calcul du volume cationique a été proposé par Owens [18, 19] à partir de la formule

$$V = \frac{1}{7,228} \left(\frac{M}{d} \right)$$

où V représente le volume du cation en Å^3 , et M et d étant respectivement la masse molaire (g) et la densité critique (g cm^{-3}) de l'isologue carboné au cation.

L'examen de ces données fait apparaître que les règles de Owens sont en défaut pour les deux systèmes que nous avons étudiés. Les règles deviennent applicables si nous introduisons les notions de masse relative et de volume cationique relatif.

4. Conclusion

Ce travail nous a permis de montrer que le diiodure de diazona-6,9-dispiro[5.2.5.3]heptadécane peut être obtenu directement à partir de l'homopipérazine et d'un dihalogéno-1,5-pentane. Cette réaction se fait en trois phases. La dernière de celles-ci comporte une réaction intramoléculaire. Ce sel est associé à de l'iodure d'argent. La composition, renfermant 82,5% en équivalent de AgI, donne à 25°C une conductivité égale à $0,0083 (\Omega \text{cm})^{-1}$. L'étude des relations de la conductivité électrique totale avec la masse molaire ou le volume cationique du sel organique montre que les règles de Owens sont inapplicables dans le cas des deux sels étudiés. Ces règles deviennent applicables si nous introduisons les notions de masse relative et de volume cationique relatif.

Remerciements

Nous remercions les Professeurs Guy Robert, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie des Solides de la Faculté des Sciences et Techniques de Besançon, et Hubert Bodot, Directeur du Laboratoire de Chimie Organique Structurale de l'Université de Provence, pour les moyens mis à notre disposition et l'intérêt porté à ce travail.

Tableau 1. Caractéristiques physiques des iodures du type azoniaspiro et des sels associés

Composés	Composition (% AgI)	Conductivité ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	Masse molaire du sel iodé (g mol^{-1})	Masse molaire relative du sel iodé (g mol^{-1})	Volume moléculaire (Å^3)	Volume moléculaire relatif (Å^3)
A	87	0,02 [21]	253	253	63,5	63,5
B	87	0,006 [21]	267	267	70,7	70,7
C	87	0,006 [21]	281	281	77,9	77,9
D	80	0,01 [22]	478	239	114,8	57,4
E	82,5	0,0083 (ce travail)	492	246	122	61

A = iodure de 5-azoniaspiro[4.4]nonane.

B = iodure de 5-azoniaspiro[4.5]décane.

C = iodure de 6-azoniaspiro[5.5]undécane.

D = diiodure de diazonia-6,9-dispiro[5.2.5.2]hexadécane.

E = diiodure de diazonia-6,9-dispiro[5.2.5.3]heptadécane.

References

- [1] G. Robert, J. Faucheu et J. J. Rosenberg, *J. Power Sources* **1** (1976/77) 359.
- [2] A. Benchettara, A. Nouacer et J. J. Rosenberg, *J. Appl. Electrochem.*, sous presse.
- [3] *Idem*, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 155.
- [4] G. Schmitt et J. J. Rosenberg, *J. Appl. Electrochem.* **16** (1986) 505.
- [5] J. Estienne, M. Pierrot, A. Baldy, J. Rosenberg et G. Robert, *Acta Cryst.* **C40** (1984) 1478.
- [6] J. J. Rosenberg, Thèse d'Etat, Besançon (septembre 1983).
- [7] J. Estienne, G. Davidovics, M. Pierrot, A. Baldy, J. J. Rosenberg et G. Robert, *Acta Cryst.* **C42** (1986) 496.
- [8] A. Rembaum, W. Baumgartner et H. Eisenberg, *J. Polym. Sci. B* **6** (1968) 159.
- [9] H. Noguchi et A. Rembaum, 158th National Meeting, Ann. Chem. Soc. (NY), Div. Polym. Chem. Polym. Prepr. 10, 718 (septembre 1969).
- [10] A. Rembaum, *J. Macromol. Sci.* **A3** (1969) 87.
- [11] H. Noguchi et A. Rembaum, *J. Polym. Sci.* **B7** (1969) 383.
- [12] A. Rembaum, H. Rile et R. Somoano, *ibid.* **B8** (1970) 457.
- [13] D. Casson et A. Rembaum, *Macromolécules* **5** (1972) 75.
- [14] A. Rembaum et H. Noguchi, *ibid.* **5** (1972) 253.
- [15] *Idem*, *ibid.* **5** (1972) 261.
- [16] B. Frenz, The Enraf-Nonius CAD-4-SDP; a real time system for concurrent X-ray data collection and crystal structure determination in crystallography, Enraf-Nonius, Delft (1978).
- [17] B. Owens, J. Christie et J. Tiedman, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1144.
- [18] B. Owens, Brevet Français n° 1581 648 (juillet 1968).
- [19] B. Owens, US Patent n° 3541 124 (novembre 1970).
- [20] J. J. Rosenberg, Doctorat de 3ème cycle (Besançon, mai 1976).
- [21] B. Owens, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 1536.
- [22] J. Estienne et J. Rosenberg, *J. Appl. Electrochem.*, accepté pour publication.