

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA CONDUCTION
ELECTRIQUE D'UN SEL DE PHOSPHONIUM :
LE THIOCYANURE DE N,N DIMETHYL VINYL TRIPHENYL
PHOSPHONIUM $[(CH_3)_2N(C_2H_5)P(C_6H_5)_3]^+[(SCN)]^-$

Yapi Marcellin YAPO^{1*} ; Jules A. TENON¹ ; N'dédé EBBY¹ ; Etchié DEGNY²

¹ Laboratoire de Cristallographie et Physique Moléculaire

² Laboratoire de chimie organique structurale

UFR SSMT-Université de Cocody-Abidjan ; 22 Bp 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

(Reçu le 25 / 07 / 04 - Accepté le 12 / 11 / 04)

Summary : The structure of the title compound has been resolved for studying its electric conduction. For this, we use two methods to explain the charge transfer mode in the crystal. The first method is based on calculated charge distribution with semi-empirical method AM1. The second method is based on bond length variation. We observe alternatively positive and negative charges in the chain of atoms which ensure electric conduction in the crystal

Key works : organic molecular, electric conduction, semi-empirical method AM1, charge distribution, bond length variation, charge transfer.

I - INTRODUCTION

C'est seulement en 1954 que furent observées pour la première fois des molécules organiques ayant une conduction électrique^[1,2]. Les études sur ces composés ont montré qu'un complexe organique dans lequel a lieu un transfert de charge possède une propriété conductrice ou semi-conductrice s'il satisfait aux critères structuraux suivants :

* Auteur de correspondance : yapimarcellin@caranail.com

- le complexe est constitué d'un fragment "donneur" d'électrons et d'un autre "accepteur" d'électrons ;
- le complexe ne comporte pas de liaisons hydrogène intermoléculaires ;
- le complexe présente un empilement moléculaire du type séparé avec un transfert de charge incomplet.

Le sel de phosphonium, dont la structure a déjà été résolue^[3] et qui est l'objet de cette étude, appartient à la famille des complexes organiques. Deux méthodes, basées sur les variations des longueurs de liaison et la distribution des charges sur les atomes de la molécule, vont être utilisées pour étudier et expliquer cette conduction électrique.

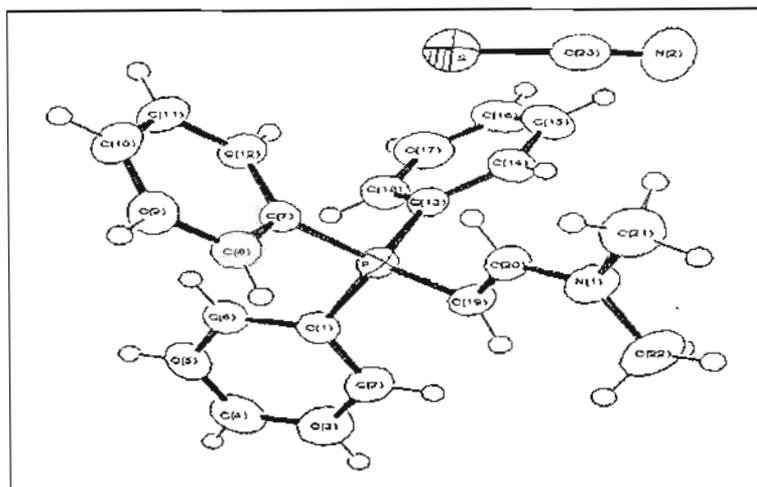
1- Etude structurale du sel de phosphonium

La détermination de la structure moléculaire de ce composé^[3] montre qu'il s'agit d'un complexe solide ionique constitué de deux entités :

- un fragment "donneur" d'électrons : le cation "N,N diméthyl vinyl triphényl phosphonium" de formule $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$
- l'autre "accepteur" d'électrons : l'anion "thiocyanure" de formule $[\text{SCN}]^-$

L'étude structurale montre que l'anion $[\text{SCN}]^-$ est quasi plan alors que le cation $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ ne l'est pas (Figure 1).

FIGURE 1 : Dessin ortep-3[17] de la structure moléculaire du sel de phosphonium



2 - Distribution et transfert de charges

Pour mieux comprendre et interpréter le mode de transfert de charges dans ce sel de phosphonium et donc sa conduction électrique, nous avons, par la méthode semi-empirique AM1^[4,5,6], déterminé la distribution des charges sur les différents atomes. Les charges les plus significatives sont reportées dans le Tableau I. L'analyse de ce tableau révèle que les charges portées par les atomes qui pourraient être impliqués dans la conduction électrique sont alternativement positives et négatives. En effet, les atomes de phosphore, d'azote et de soufre portent les charges électriques suivantes : P(+4,370e), N₍₁₎ (-0,385e), S (+0,239e), N₍₂₎ (-0,125e). Cette distribution alternée de charges permet de supposer qu'au sein du sel de phosphonium, le transfert de charge a principalement lieu entre ces atomes lourds et s'effectue probablement selon les trois étapes suivantes (Figure 2) :

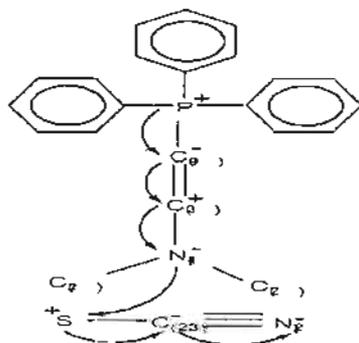
- de l'atome de phosphore P à l'atome d'azote N₍₁₎ en passant par les atomes de carbone C₍₁₉₎ et C₍₂₀₎ ;
- de l'atome d'azote N₍₁₎ à l'atome de soufre S ;
- de l'atome de soufre S à l'atome d'azote N₍₂₎.

TABLEAU I : Charges calculées de quelques atomes par la méthode semi-empirique AM1

Atomes	Sel de phosphonium C ₂₃ H ₂₃ N ₂ SP Charge (e)*
P	+4,370e
C ₍₁₉₎	-1,519e
C ₍₂₀₎	+0,194e
N ₍₁₎	-0,385e
S	+0,239 ^e
C ₍₂₃₎	-0,307 ^c
N ₍₂₎	-0,125e

e : charge élémentaire, en valeur absolue, de l'électron = $1,610^{-19}C$

FIGURE 2 : Différentes étapes du transfert de charges dans le complexe



3 - Comparaison de longueur de liaison et transfert de charge

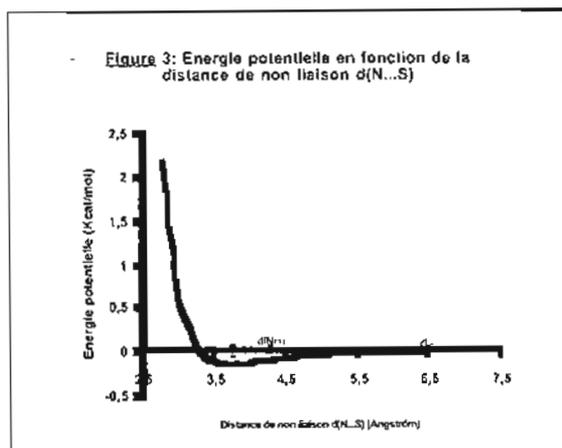
La longueur de la liaison carbone-phosphore P-C₍₁₉₎ (1,728(4) Å) est proche de celle d'une double liaison carbone-phosphore (1,698 Å)^[7] (Tableau II). Ce type de liaison, que l'on rencontre dans les sels de phosphonium [8,9,10,11], met en évidence le caractère tétravalent de l'atome de phosphore. C'est une liaison covalente polarisée ou encore une pseudo double liaison. Par conséquent, il en résulte une délocalisation des électrons de l'atome de phosphore P vers l'atome de carbone C₍₁₉₎. Par ailleurs, l'atome d'azote N₍₁₎ étant plus électronégatif que les atomes de carbone C₍₁₉₎ et C₍₂₀₎, il s'ensuit une nouvelle délocalisation de ces électrons libres depuis les atomes C₍₁₉₎ et C₍₂₀₎ sur l'atome d'azote N₍₁₎ qui, de ce fait, présente un excès de charge négative. Ainsi, le transfert de charge qui a lieu de l'atome de phosphore P vers l'atome d'azote N₍₁₎ se fait par effet de conjugaison, c'est-à-dire, par délocalisation des électrons non engagés dans les liaisons chimiques.

Le transfert de charge entre l'atome d'azote N₍₁₎, du cation et le soufre S de l'anion thiocyanure relève d'une interaction électrostatique occasionnant une délocalisation spatiale des électrons entre ces deux atomes dont les charges sont de signes opposés. L'analyse de la courbe (Figure 3) représentant l'énergie potentielle^[12] du système formé par les atomes d'azote N₍₁₎ et de soufre S, en fonction de la distance de non liaison d(N_{(1)...S}), utilisant l'expression de Buckingham et les paramètres proposés par Mirsky^[13], montre que la distance d'équilibre d₀ est égale à 3,8Å. C'est la distance à laquelle l'énergie potentielle est minimale et où les effets répulsifs et attractifs entre les atomes d'azote N₍₁₎ et de soufre S se compensent et s'annulent. Quant à la distance d_m correspondant à une énergie potentielle pratiquement nulle, elle est égale à 6,5Å. A cette distance, aucune interaction électrostatique entre les atomes d'azote N₍₁₎ et de soufre S n'est possible. En effet, les atomes d'azote N₍₁₎ et de soufre S se trouveraient alors dans des positions assez éloignées l'un de l'autre de sorte que les effets

attractifs et répulsifs entre eux seraient nuls. La distance de non liaison entre les atomes d'azote $N_{(1)}$ et de soufre S [$d(N_{(1)}...S)$], déterminée par une étude cristallographique, est égale à 4,447(5) Å. Cette distance est légèrement supérieure à la distance d'équilibre d_0 mais relativement proche de celle-ci (Figure 3) montrant ainsi que le recouvrement des orbitales atomiques des deux atomes est possible et susceptible de permettre un transfert de charge. Ce transfert de charge entre les atomes d'azote $N_{(1)}$ et de soufre S demeure cependant faible^[14,15]. Au sein de l'anion thiocyanure [SCN]⁻, le transfert de charge qui a lieu entre les atomes de soufre S et d'azote $N_{(2)}$ se résume en un effet de conjugaison. L'atome d'azote $N_{(2)}$ étant plus électronégatif que les atomes de soufre S et de carbone $C_{(23)}$, il se produit une délocalisation d'électrons de l'atome de soufre S vers l'atome d'azote $N_{(2)}$. L'atome d'azote $N_{(2)}$ et l'atome de phosphore P de la molécule voisine (Figure 4) ayant des charges de signes opposés, il existe, comme précédemment, une interaction électrostatique de transfert de charge entre ces deux atomes. Ainsi, l'atome d'azote $N_{(2)}$ cède une fraction de son excès d'électrons à l'atome de phosphore P de la molécule voisine, ce qui permet d'assurer la continuité du transfert de charges dans la structure cristalline.

TABLEAU II : Quelques longueurs de liaisons significatives

Liaisons	Sel de phosphonium $C_{23}H_{23}N_2SP$	Valeur de référence [7] Cas d'une simple liaison	Valeur de référence [7] Cas d'une double liaison
P- $C_{(19)}$	1,728(4)	1,793	1,698
$C_{(19)}-C_{(20)}$	1,357(5)	1,513	1,299
$C_{(20)}-N_{(1)}$	1,335(5)	1,469	1,319
S- $C_{(23)}$	1,633(5)	1,789	1,671
$C_{(23)}-N_{(2)}$	1,143(5)	1,469	1,302

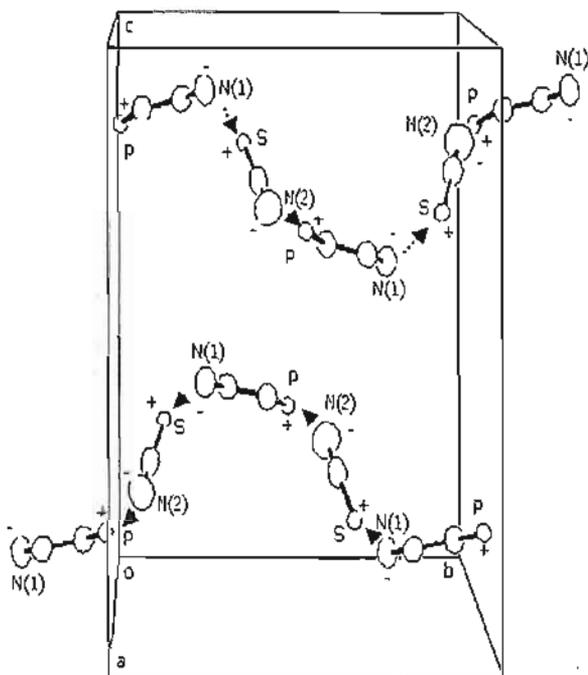


4- Empilement moléculaire et transfert de charge

L'étude cristallographique du sel de phosphonium montre qu'il n'existe pas de liaisons hydrogène intermoléculaires et que l'empilement moléculaire est de type séparé où les fragments "donneur" et "accepteur" alternent suivant le processus : « donneur-accepteur-donneur-accepteur » (Figure 4). Les positions géométriques des fragments "donneur" et "accepteur" dans la maille cristalline sont telles que les électrons transférés se positionnent en des points de charges de signes opposés. Cet empilement moléculaire montre que la possibilité de transfert de charges du fragment "donneur" au fragment "accepteur" est le fait d'une combinaison alternée de charges électriques portées par les principaux atomes lourds : [P(+)...N₍₁₎(-)...S(+)...N₍₂₎(-)]. Cette possibilité de transfert de charge est également due au fait que la distance de non liaison entre fragments "donneur" et "accepteur" d'une part et celle entre fragments "accepteur" et "donneur" d'autre part sont pratiquement identiques^[16]. L'anion [SCN]⁻, soumis aux interactions électrostatiques de la part des deux cations voisins [(CH₃)₂N(C₂H₅)P(C₆H₅)₃]⁺, se situe à mi distance entre eux : la distance de non liaison d(N₍₁₎...S) entre les

atomes d'azote $N_{(1)}$ et de soufre S, déduite de l'empilement moléculaire, est de $4,447(5)\text{\AA}$ et celle entre les atomes d'azote $N_{(2)}$ et de phosphore de la molécule voisine d($N_{(2)}\dots P$) est égale à $4,487(4)\text{\AA}$. Ces distances, presque égales, restent uniformes dans tout le cristal (Figure 4).

FIGURE 4 : Empilement moléculaire partiel du sel de phosphonium mettant en évidence le transfert de charge dans le cristal



CONCLUSION

L'analyse de l'empilement moléculaire, le calcul de la distribution des charges sur les atomes (méthode AM1) et les variations des longueurs de liaison ont permis de proposer une explication de la conduction électrique et aussi de montrer que les principaux facteurs favorables à cette conduction électrique dans les complexes organiques sont réunis dans le thiocyanure de N,N diméthyl vinyl triphényl phosphonium étudié.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - Akamatu H., Inokuchi H., Matsunaga Y.J. *H. Nature (London) (1954), 168-173*
- [2] - Akamatu H., Inokuchi H., Matsunaga Y.J. *Bull. Chem. Soc. (1956) Jpn 29213*
- [3] - Yapo Y. M., Tenon A. J., Aycard J. P.J. *Z. Kristallogr. (2002) NCS 217, 389-390*
- [4] - Robert Boka N'guessan, *Thèse de doctorat 3è cycle (1999), Université de Cocody-Abidjan Côte d'Ivoire*
- [5] - Peter H., Trommsdorff J-C. V., *L'actualité chimique Janvier-Fevrier (1991)*
- [6] - Dewar M. S. J., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stawart J. J. P., *J. Am. Chem. Soc. (1985) 107, 3902-3909*
- [7] - Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A.G., *J. Chem. Soc. (1987) Perkin Trans II, S1-S19*
- [7] - Kennard O., Watson D. G., Allen F. H., Bellard S. A., Cartwright B. A., *Molecular Structures and Dimensions, Vol. 13 Bibliography (1980-81) pp D117, Organic and Organometallic Crystal Structures*
- [9] - Kaaran H., Barton R. J., Lee D. G., Robertson B. E., *J. Acta Crystallogr. Sect. A (1981) 37, C178*
- [10] - Fenske D., Shihada A. F., Schwab H., Dehnicke K., *J. Z. Anorg. Allg. Chem. (1980) 471, 140*
- [11] - Hey E., Muller U., *J. Z. Naturforsch. Teil B (1981) 36, 135*
- [12] - Gavezzotti A., *J. Am. Chem. Soc. (1983) 105, 5220*

- [13] - Mirsky K., *Computing in Cristallography, Proceedings of an International Summer School in Crystallography Computing*, Delft Univ. Press, Twente (1978) p 169
- [14] - Gaultier J., Houw C., Schvoerer M., *J. Acta Cryst.* (1971) B17, 2199-2204
- [15] Van Meerssche M., Feneau-Dupont J., *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale* (1976) 2^e édition, Université de Louvain.
- [16] - Dahl T., *J. Acta Chem. Scand.* (1994) 48, 95-106
- [17] - Farrugia L. J., *Ortep-3 for Windows in J. Appl. Crystallogr.* (1997) 30, 565