

**CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET STRUCTURALE  
D'UN NOUVEAU DIHYDROGÉNODIPHOSPHATE ORGANIQUE :**  
 **$[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]_2 \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$**

A. GHARBI, A. JOUINI

*Laboratoire de chimie du solide, Département de chimie,  
Faculté des sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie.*

(Soumis en mai 1995, accepté en octobre 1995)

**RÉSUMÉ.** La préparation chimique, l'étude structurale et les caractérisations thermique et spectrométrique I.R sont apportées pour un nouveau diphosphate organique:  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]_2 \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , qui cristallise dans le système monoclinique avec les dimensions de maille:  $a=11,441(7)$ ,  $b=10,360(1)$ ,  $c=6,799(1)\text{Å}$ ,  $\beta=98,42(1)^\circ$ ,  $V=797,2(6)\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{cal.}}=1,35$ ,  $\rho_{\text{mes.}}=1,34\text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{AgK}\alpha)=1,635\text{ mm}^{-1}$ , groupe d'espace Pc et  $Z = 2$ . Comme dans tous les arrangements atomiques renfermant l'acide diphosphorique, on observe dans ce cas de structure la formation de couches infinies  $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_n$  perpendiculaires à la direction  $a$ , construites par une infinité d'anions connectés par de fortes liaisons "hydrogène" [O-O=2,464(4) et 2,519(5)Å]. L'analyse thermique par DSC montre une faible transition de phase non réversible. Le composé fondu ne cristallise pas après refroidissement; Apparemment il se polymérise en conduisant à une phase amorphe confirmée par des tests de diffractométrie sur poudres.

**ABSTRACT.** Chemical preparation, crystal structure, thermal behaviour and IR absorption spectrum are given for a new organic diphosphate:  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]_2 \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . The 2-ammonium 2-methyl propanol dihydrogenodiphosphate is monoclinic with unit cell dimensions:  $a=11.441(7)$ ,  $b=10.360(1)$ ,  $c=6.799(1)\text{ Å}$ ,  $\beta=98.42(1)^\circ$ ,  $V=797.2(6)\text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{cal.}}=1.35$ ,  $\rho_{\text{mes.}}=1.34\text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{AgK}\alpha)=1.635\text{ mm}^{-1}$  space group Pc and  $Z=2$ . As in all atomic arrangements including acidic diphosphate groups one observes the formation of an infinite network of anions connected by strong H-bonds [O-O=2.464 and 2.519 Å]; infinite  $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_n$  layers perpendicular to the  $a$  direction, for the present structure. The differential scanning calorimetric study reveals an irreversible weak phase transition. The anhydrous title compound melts and does not crystallise when cooled at room temperature but becomes a super cooled liquid. Apparently, the compound is polymerised and an amorphous phase, as confirmed by RX powder diffraction tests, is formed.

\* A qui la correspondance doit être adressée

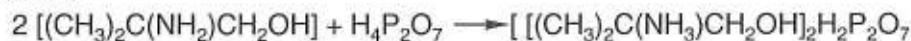
## I- INTRODUCTION

La connaissance actuelle des différents arrangements structuraux des phosphates permet d'affirmer qu'il est rare d'observer des anions acides dans la famille des phosphates condensés cycliques. En revanche, cette caractéristique est fréquente dans la famille des monophosphates et des diphosphates. Alors que les acides cyclophosphoriques, de formule générale  $H_nP_nO_{3n}$  ( $n = 3, 4, 6, 8, 12$ ), sont le siège de protons équivalents. Les forces acides inégales dans les monophosphates et les diphosphates induisent souvent la formation de cristaux renfermant des anions acides de types  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HP_2O_7^{3-}$ ,  $H_2P_2O_7^{2-}$  et  $H_3P_2O_7^-$ . Le présent travail est une contribution à l'investigation de "macroanions" construits en réseaux infinis d'anions acides appartenant à l'un de ces types. Dans tous ces arrangements atomiques, les anions sont reliés par des liaisons hydrogène fortes pour former des réseaux infinis, de géométrie variées, tels que des chaînes, des rubans, des couches ou des arrangements tridimensionnels. Dans la plupart des cas, les distances O-O impliquées dans les liaisons hydrogène sont plus courtes que les distances O-O constituant les tétraèdres  $PO_4$ . Le 2-ammonium 2-méthyl propanol dihydrogénodiphosphate, concerné par cette étude, apporte un nouvel exemple d'une telle association en chaîne infinie de formule  $(H_2P_2O_7)_n$ . Notons que, dans le cadre de l'investigation du système quaternaire "H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-M<sup>II</sup>O-ORGANIQUE-H<sub>2</sub>O", nous avons déjà caractérisé les diphosphates organiques:  $(C_2H_{10}N_2)_2P_2O_7$  [1],  $(C_2H_{10}N_2)_3[HP_2O_7]_2$  [2] et  $Cu_2(C_2H_{10}N_2)[HP_2O_7]_2(C_2H_8N_2).3H_2O$  [3]. Nous apportons dans ce travail une caractérisation physico-chimique par TG-ATD, DSC et spectrométrie IR que nous complétons par une étude structurale détaillée du 2-ammonium 2-méthyl propanol dihydrogénodiphosphate  $[(CH_3)_2C(NH_3)CH_2OH]_2H_2P_2O_7$ .

## II- CRISTALLOCHIMIE

### II-1 Préparation Chimique

L'élaboration des monocristaux de  $[(CH_3)_2C(NH_3)CH_2OH]_2H_2P_2O_7$  se fait en deux étapes. Une solution diluée d'acide diphosphorique  $H_4P_2O_7$  est d'abord préparée en passant 10,6g de  $Na_4P_2O_7$  dans 100 ml d'eau à travers une colonne de résine échangeuse d'ions de type "Amberlite IR 120". La solution d'acide obtenue est ensuite immédiatement neutralisée par ajout goutte à goutte, sous agitation, du 2-amino 2-méthyl propanol de densité 0,93. La réaction se faisant dans le rapport molaire 2:1 a pour équation:



La solution obtenue est concentrée par évaporation sous circulation d'air pendant quelques heures puis maintenue pendant un mois à la température ambiante avec une vitesse d'évaporation très lente (environ 5 ml/jour). Lorsque le volume de la solution a atteint 1/4 de sa valeur initiale, des monocristaux apparaissent et atteignent rapidement des formes prismatiques de section allant jusqu'à 3 mm<sup>2</sup>. Les monocristaux du 2-ammonium 2-méthyl propanol dihydrogénodiphosphate sont stables dans les conditions normales de température et d'hygrométrie.

## II-2 Données cristallographiques et structurales

Les dimensions précises de la maille sont mesurées, à haut angle de diffraction, avec un diffractomètre automatique à quatre cercle de type "Enraf-Nonius CAD4". Les paramètres affinés sont  $a = 11,441(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,360(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,799(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98,42(1)^\circ$ . Le composé étudié cristallise dans le système monoclinique avec le groupe spatial non centrosymétrique  $Pc$ . La masse volumique est mesurée par pycnométrie à la température ambiante en utilisant le toluène comme liquide surnageant. La valeur

**TABLEAU I:** *Caractéristiques d'enregistrement, de traitement des intensités et de résolution structurale de  $(C_4H_{12}NO)_2H_2P_2O_7$*

<b>I. Données cristallographiques</b>	
Formule: $(C_4H_{12}NO)_2H_2P_2O_7$ .	$M = 356,241 \text{ g.mol}^{-1}$
système Cristallin : Monoclinique	Groupe d'espace : $PC$
$a = 11,441(7)$ ; $b = 10,360(1)$	$V = 797,2(6) \text{ \AA}^3$
$c = 6,799(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 98,42(1)^\circ$ ,	$Z = 2$
$\rho_{\text{cal.}} = 1,35$ , $\rho_{\text{mes.}} = 1,34 \text{ cm}^{-3}$	$F(000) = 380$
Facteur d'absorption linéaire:	$\mu(\text{AgK}\alpha) = 1,635 \text{ mm}^{-1}$
Morphologie des cristaux:	Prismatique
Dimensions du cristal:	$0,12 \times 0,13 \times 0,10 \text{ mm}$
<b>II. Mesure des intensités</b>	
Température: $25^\circ\text{C}$	$\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Ag}) = 0,5608 \text{ \AA}$
Diffractomètre: Nonius CAD4	Type de balayage: $\omega$
Monochromateur: Graphite	Domaine de balayage: $1-30^\circ$
Vitesse de balayage variable	$T_{\text{max.}}$ de mesure: 60 s
Domaine de mesure:	$2-25^\circ$
Temps de mesure du fond continu:	$T_{\text{max.}}/2$
Réflexions mesurées:	1450 ( $\pm h, k, l$ )
$h_{\text{max}}$ , $k_{\text{max}}$ , $l_{\text{max}}$ :	13, 11, 12
Réflexions indépendantes	1378
Réflexions retenues:	1347
<b>III. Détermination structurale</b>	
Correction Lorentz-polarization	Pas de correction d'absorption
Programmes utilisés: SDP [4]	Ordinateur: Micro-Vax 2000
Méthodes de détermination:	Patterson
Poids: unitaire	Paramètres affinés: 292
Facteur de confiance R:	0.029 ( $R_w$ : 0,031)
Esd: 0,634	Shift/erreur = 0,30
Max. de densité résiduelle:	$0,238 \text{ e. \AA}^{-3}$

moyenne obtenue  $\rho_{\text{obs.}} = 1,34 \text{ g/cm}^3$ , en bon accord avec celle calculée  $\rho_{\text{cal.}} = 1,35 \text{ g/cm}^3$ , permet de déduire deux groupements formulaires  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  dans la maille. Les principales caractéristiques cristallographiques, les paramètres utilisés pour l'enregistrement des intensités ainsi que la stratégie employée pour la résolution structurale sont données dans le tableau I. Les coordonnées atomiques finales, les coefficients d'agitation thermique équivalents pour les atomes non hydrogène et les coefficients d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène sont consignés dans les tableaux II et III. Les valeurs des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et la liste des facteurs de structure observés et calculés sont disponibles chez les auteurs.

**TABLEAU II:** *Coordonnées atomiques finales et coefficients d'agitation thermique  $B_{\text{éq.}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) et  $B_{\text{iso.}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) de  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .*

Atomes	x( $\sigma$ )	y( $\sigma$ )	z( $\sigma$ )	$B_{\text{éq.}}$
P(1)	0,1699(1)	0,1424(1)	0,1748(1)	1,69(2)
P(2)	0,240(1)	0,3833(1)	0,398(1)	1,71(2)
O(E11)	0,2029(3)	0,1343(3)	-0,0293(4)	2,61(6)
O(E12)	0,0493(3)	0,0957(3)	0,1993(5)	2,51(6)
O(L12)	0,1729(3)	0,2923(3)	0,2289(4)	2,52(6)
O(E13)	0,2648(3)	0,0809(3)	0,3323(5)	2,78(7)
O(E21)	0,2224(3)	0,3326(3)	0,5974(4)	2,22(6)
O(E22)	0,3655(3)	0,3992(3)	0,3600(5)	2,59(6)
O(E23)	0,1698(3)	0,5117(3)	0,3626(5)	2,24(6)
O(1)	0,5481(3)	0,6638(4)	0,1494(5)	4,03(8)
O(2)	0,8658(3)	0,8390(4)	0,4109(5)	3,84(7)
N(1)	0,4057(3)	0,6771(4)	0,4743(6)	2,17(7)
N(2)	0,0129(3)	0,8301(4)	0,0893(5)	2,28(7)
C(1)	0,5329(4)	0,7764(5)	0,2582(8)	3,0(1)
C(2)	0,5216(4)	0,7471(4)	0,4755(7)	2,19(9)
C(3)	0,5172(5)	0,8712(5)	0,5907(9)	3,7(1)
C(4)	0,6182(5)	0,6579(5)	0,5695(8)	3,3(1)
C(5)	0,8868(5)	0,7261(5)	0,3069(2)	3,0(1)
C(6)	0,8999(4)	0,7547(5)	0,0911(7)	2,37(9)
C(7)	0,9094(5)	0,6305(5)	-0,0231(8)	3,4(1)
C(8)	0,7997(4)	0,8395(5)	-0,0079(8)	3,1(1)

Note.  $B_{\text{éq.}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$ .

### II-3 Caractéristiques thermiques et calorimétriques

L'étude thermique est réalisée à l'aide des thermoanalyseurs de type Setaram TG-ATD et DSC 92. L'analyse thermogravimétrique est effectuée avec 30,5 mg de produit placé dans un creuset en alumine et chauffé de l'ambiante jusqu'à 400 °C avec

une vitesse de 3 °C/mn, sous atmosphère d'azote. L'analyse calorimétrique par DSC est faite avec des échantillons de 10 mg chauffés dans des creusets en aluminium, de l'ambiante jusqu'à 350 °C sous air, avec des vitesses variant de 3 à 15 °C/mn. Dans ces deux méthodes, un creuset vide en alumine ou en aluminium est utilisé comme référence. Les thermogrammes TG-ATD du composé étudié sont donnés dans la figure 1. La courbe thermogravimétrique (TG) ne révèle aucune perte de masse dans le

**TABLEAU III:** *Coordonnées atomiques finales et coefficients d'agitation thermique  $B_{iso.}(\text{Å}^2)$  des atomes d'hydrogène de  $(C_4H_{12}NO)_2H_2P_2O_7$ .*

Atomes	x( $\sigma$ )	y( $\sigma$ )	z( $\sigma$ )	$B_{iso.}$
H(O13)	0,248(5)	0,018(6)	0,367(9)	2(1)
H(O23)	0,200(7)	0,590(8)	0,280(1)	5(2)
H(O1)	0,476(6)	0,650(7)	0,072(1)	1(1)
H(O2)	0,921(6)	0,848(7)	0,532(1)	3(1)
H(1N1)	0,331(5)	0,716(6)	0,417(9)	1(1)
H(2N1)	0,401(5)	0,350(6)	0,130(8)	1(1)
H(3N1)	0,408(6)	0,590(6)	0,414(9)	2(1)
H(1N2)	0,021(5)	0,859(5)	-0,007(8)	2(1)
H(2N2)	0,018(6)	0,885(7)	0,166(1)	2(1)
H(3N2)	0,082(6)	0,216(7)	0,673(1)	4(2)
H(1C1)	0,476(6)	0,835(6)	0,199(1)	1(1)
H(2C1)	0,617(6)	0,831(6)	0,273(9)	1(1)
H(1C3)	0,581(5)	0,089(6)	0,095(8)	1(1)
H(2C3)	0,469(6)	0,092(6)	0,031(1)	1(1)
H(3C3)	0,527(5)	0,839(6)	0,754(9)	2(1)
H(1C4)	0,604(6)	0,350(6)	0,234(9)	1(1)
H(2C4)	0,617(5)	0,431(6)	0,001(4)	1(1)
H(3C4)	0,690(5)	0,702(5)	0,570(8)	1(1)
H(1C5)	0,960(6)	0,682(6)	0,393(9)	1(1)
H(2C5)	0,832(5)	0,333(6)	0,824(9)	1(1)
H(1C7)	0,981(6)	0,574(6)	0,067(1)	2(1)
H(2C7)	0,925(5)	0,355(6)	0,331(9)	1(1)
H(3C7)	0,823(7)	0,407(7)	0,449(1)	4(1)
H(1C8)	0,805(5)	0,143(6)	0,370(9)	2(1)
H(2C8)	0,729(6)	0,789(6)	-0,025(9)	3(1)
H(3C8)	0,802(5)	0,919(6)	0,043(9)	2(1)

domaine de température étudié. Le 2-ammonium 2-méthyl propanol dihydrogénodiphosphate cristallise sans molécule d'eau. En revanche, la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) montre un effet endothermique correspondant à la fusion de l'échantillon dans le domaine 162-188 °C avec un maximum à 178 °C. Étudié par



DSC, ce composé manifeste, outre la fusion qui se produit dans le même domaine de température, une faible transition de phase à 88 °C perceptible sur la courbe dérivée de la variation d'énergie. La figure 2 apporte le thermogramme DSC avec amplification de la transition, probablement du second ordre. Le refroidissement de l'échantillon fondu ne conduit en aucune manière à un produit cristallisé, quelque soit la vitesse de

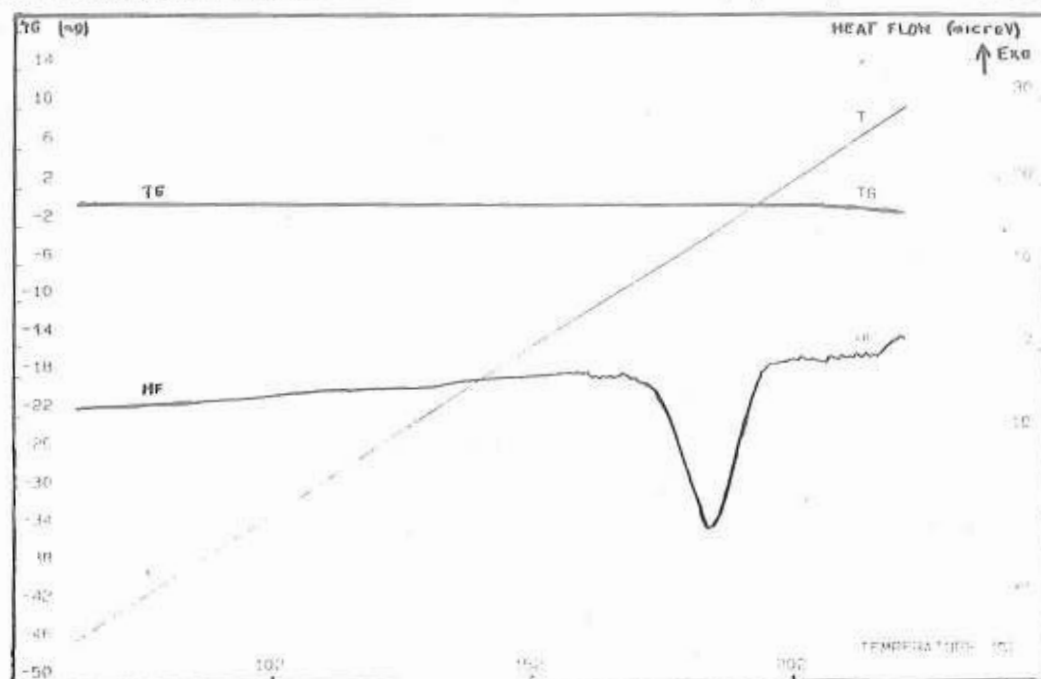


Figure 1: Analyse par TG-ATD couplées sur  $(C_4H_{12}NO)_2H_2P_2O_7$ .

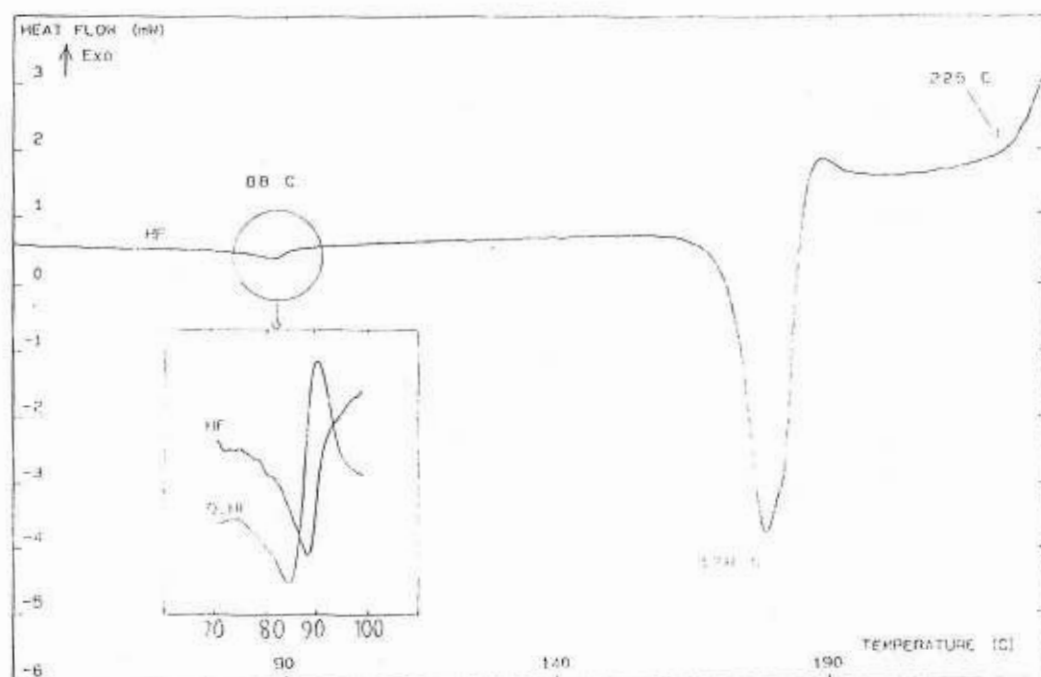


Figure 2: Thermogramme DSC de  $(C_4H_{12}NO)_2H_2P_2O_7$  avec amplification de la transition de phase.

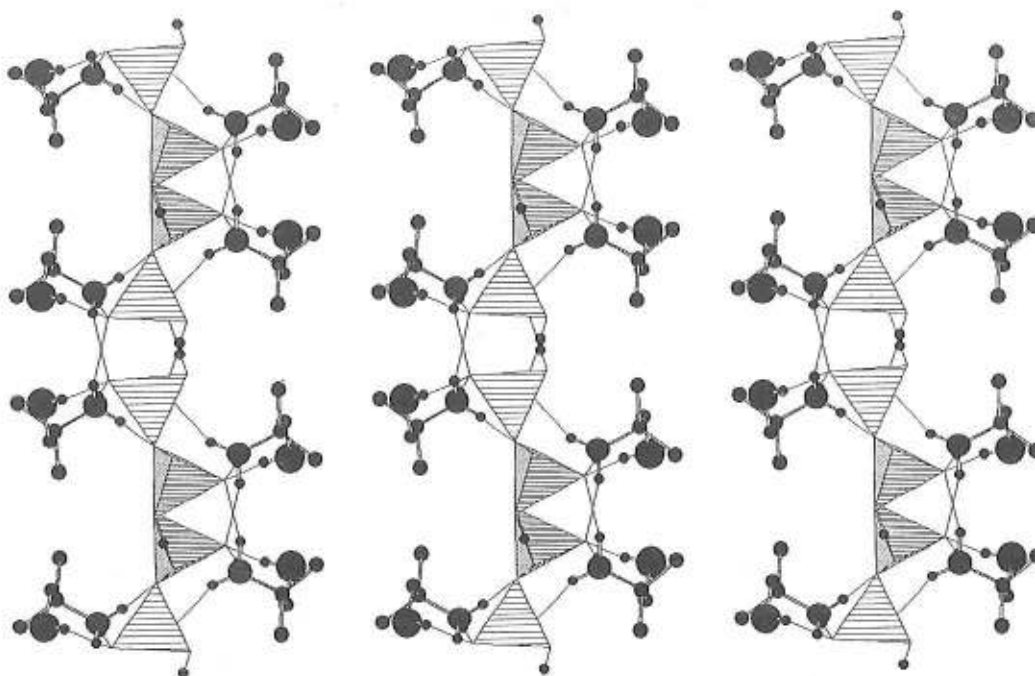
refroidissement. L'hystérèse est si grande que le produit obtenu reste sous un état liquide très visqueux. Apparemment, le 2-ammonium 2-méthyl propanol dihydrogénodiphosphate se polymérise pour conduire à une phase amorphe confirmée par diffraction RX; ses caractéristiques thermodynamiques sont  $\Delta H = 36,44 \text{ K.J.mol}^{-1}$  et  $\Delta S = 80,80 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Néanmoins, la stabilité du composé n'est pas si importante, car la destruction de l'échantillon se produit à partir de  $225 \text{ }^\circ\text{C}$ . A cette température, un dégagement de gaz plutôt désagréable s'échappe du résidu noir, résultat de cette pyrolyse.

### III- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

L'arrangement atomique de la structure est organisé en deux types de couches parallèles au plan (b c). Le premier type de couche est construit par les groupements dihydrogénodiphosphate. Le deuxième type de couche concerne le cation organique. La couche organique, située en  $x=0$  et  $1/2$ , se greffe à la couche minérale placée en  $x=1/4$ . La figure 3, donnant l'ensemble de cet arrangement atomique en projection le long de l'axe c, n'apporte probablement pas suffisamment d'arguments explicatifs de la structure; néanmoins, elle a l'avantage de montrer clairement l'organisation en couches des deux composantes de cette structure.

#### III-1 LE GROUPEMENT $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$

La couche constituée par le groupement  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  est illustrée sur la figure 4, en projection le long de l'axe a. Chaque anion  $[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}$  est lié à quatre voisins proches



**Figure 3:** Projection le long de l'axe c de l'arrangement atomique. Les groupements diphosphates sont en représentation polyédrique. Les cercles noirs représentent, par ordre de rayons décroissants, les atomes d'oxygène, d'azote, de carbone et d'hydrogène.

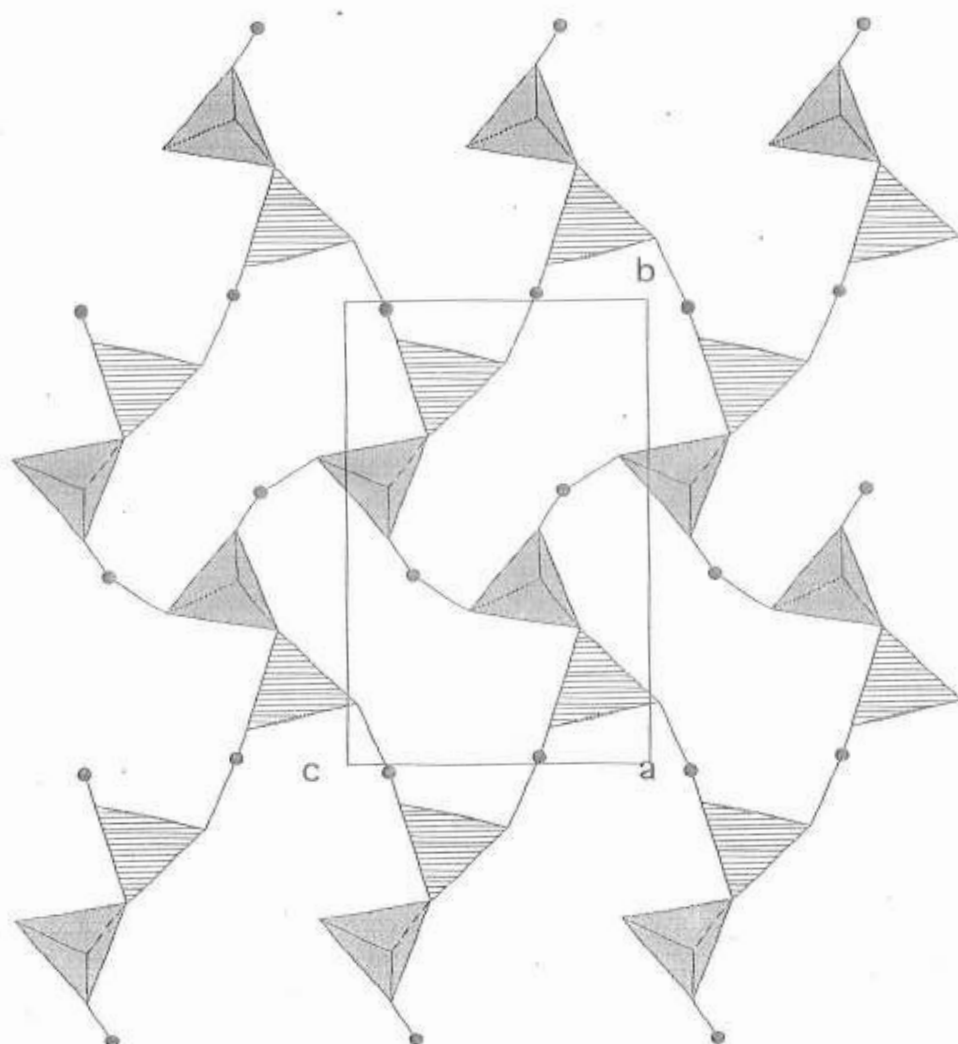


Figure 4: Projection le long de l'axe *a* de la couche construite par les groupements dihydrogénodiphosphates  $(H_2P_2O_7)_n$ .

par des fortes liaisons hydrogène [5, 6] relatives à des distances O-O= 2,461(2) Å plus courtes que les distances moyennes O-O constitutives du tétraèdre  $PO_4$ . Un "macroanion" de formule  $(H_2P_2O_7)_n$  est ainsi créé dans le plan parallèle à  $(b\ c)$  en  $x=1/4$ . Le groupement impliqué dans ce "macroanion" n'a pas de symétrie propre. Les caractéristiques géométriques de  $H_2P_2O_7$ , rassemblées dans le tableau III, montre que ce groupement possède une géométrie coudée avec un angle P-O(L)-P de 137,2 (2)°. Il existe en général deux types de liaisons P-O dans les tétraèdres  $PO_4$  engagés dans les phosphates condensés, la liaison phosphore-oxygène extérieur P-O(E)=1,497(3) Å est plus courte que la liaison phosphore-oxygène de liaison P-O(L)=1,595(3) Å. La localisation d'un proton au voisinage des atomes d'oxygène extérieur introduit un troisième type de liaisons, P-O(E)H=1,553(3) Å, intermédiaire entre les liaisons P-O(E) et P-O(L). Ceci entraîne l'existence de trois types d'angles dans le tétraèdre  $PO_4$ . Les



angles O(L)-P-O(E)H, correspondant aux plus longues distances P-O, sont proches de 103°. Les angles O(L)-P-O(E) ont des valeurs proches de celles observées dans un tétraèdre régulier, alors que les angles O(E)-P-O(E), relatifs aux plus courtes distances P-O, ont des valeurs élevées proches de 117°, probablement dûes aux répulsions mutuelles des atomes d'oxygène extérieur. Cependant, le calcul des indices de

TABLEAU IV: Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

Tétraèdre P(1)O<sub>4</sub>

P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	O(E13)
O(E11)	<u>1,493(3)</u>	116,7(1)	105,6(2)	111,9(2)
O(E12)	2,543(5)	<u>1,495(3)</u>	106,1(2)	110,8(2)
O(L12)	2,462(4)	2,471(4)	<u>1,596(3)</u>	104,6(2)
O(E13)	2,518(4)	2,503(4)	2,486(4)	<u>1,546(3)</u>

Tétraèdre P(2)O<sub>4</sub>

P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L12)	O(E23)
O(E21)	<u>1,496(3)</u>	116,9(2)	109,3(2)	107,8(2)
O(E22)	2,556(5)	<u>1,504(3)</u>	108,3(2)	111,4(2)
O(L12)	2,521(4)	2,511(5)	<u>1,594(3)</u>	102,1(2)
O(E23)	2,464(4)	2,526(4)	2,449(4)	<u>1,555(3)</u>

P(1)-P(2) 2,969(1) P(1)-O(L12)-P(2) 137,2(2)

P(1)-O(E13)-H(O13) 113(4) P(2)-O(E23)-H(O23) 122(4)

distorsion [7] relatifs aux différents angles et distances dans un tétraèdre PO<sub>4</sub>: ID(PO)=0,0247, ID(OPO) =0,0322 et ID(OO)=0,0112 montre une distorsion élevée des distances P-O en comparaison aux distances O-O. Ainsi le tétraèdre PO<sub>4</sub>, engagé dans le groupement dihydrogénodiphosphate est construit par un arrangement régulier d'atomes d'oxygène où le phosphore se trouve légèrement décalé de son centre de gravité. Le tétraèdre PO<sub>4</sub> est de symétrie locale 3m au lieu de la symétrie idéale  $\bar{4}3m$ .

### III-2 LE GROUPEMENT ORGANIQUE

Les deux anions [H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> de la structure cristalline s'associent à quatre cations organiques [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(NH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup> distribués sur deux sites cristallographiquement indépendants (fig.3). Les caractéristiques géométriques de ces cations sont consignées dans le tableau V. Chaque groupement organique établit des liaisons hydrogène, de type N-H...O et O-H...O, avec les entités minérales. Un enchaînement bidimensionnel fait d'une couche minérale à laquelle sont gréffées deux couches organiques décrit l'arrangement structural du 2-ammonium 2-méthyl propanol dihydrogénodiphosphate. Trois types de liaisons hydrogène existent dans cet arrangement atomique: P-O-H...O-P,

**TABLEAU V:** Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans  $(CH_3)_2C(NH_3)-(CH_2)-OH$

N(1)-H(1N1)	0,97(5)	H(1N1)-N(1)-H(2N1)	109(4)
N(1)-H(2N1)	1,09(5)	H(1N1)-N(1)-H(3N1)	106(4)
N(1)-H(3N1)	0,99(6)	H(2N1)-N(1)-H(3N1)	100(4)
N(2)-H(1N2)	0,74(5)	H(1N2)-N(2)-H(2N2)	107(6)
N(2)-H(2N2)	0,77(6)	H(1N2)-N(2)-H(3N2)	120(6)
N(2)-H(3N2)	1,01(6)	H(2N2)-N(2)-H(3N2)	90(6)
O(1)-C(1)	1,406(7)	O(1)-C(1)-C(2)	112,2(4)
N(1)-C(2)	1,511(6)	N(1)-C(2)-C(1)	106,8(3)
C(1)-C(2)	1,532(7)	N(1)-C(2)-C(3)	108,4(4)
C(2)-C(3)	1,510(7)	N(1)-C(2)-C(4)	107,3(4)
C(2)-C(4)	1,510(7)	C(1)-C(2)-C(3)	110,2(4)
O(1)-H(O1)	0,92(5)	C(1)-C(2)-C(4)	111,7(4)
		C(3)-C(2)-C(4)	112,3(4)
O(2)-C(5)	1,405(7)	O(2)-C(5)-C(6)	111,8(4)
N(2)-C(6)	1,512(6)	N(2)-C(6)-C(5)	108,3(4)
C(5)-C(6)	1,526(7)	N(2)-C(6)-C(7)	108,0(4)
C(6)-C(7)	1,515(7)	N(2)-C(6)-C(8)	106,8(4)
C(6)-C(8)	1,521(7)	C(5)-C(6)-C(7)	110,6(4)
O(2)-H(O2)	0,96(6)	C(5)-C(6)-C(8)	111,3(4)
		C(7)-C(6)-C(8)	111,7(4)
H(O1)-O(1)-C(1)	105(3)	H(O2)-O(2)-C(5)	112(4)
H(1N1)-N(1)-C(2)	122(3)	H(1N2)-N(2)-C(6)	116(4)
H(2N1)-N(1)-C(2)	106(3)	H(2N2)-N(2)-C(6)	111(4)
H(3N1)-N(1)-C(2)	111(3)	H(3N2)-N(2)-C(6)	110(4)
C(1)-H(2C1)	1,11(5)	H(1C1)-C(1)-O(1)	116(3)
		H(2C1)-C(1)-O(1)	108(3)
C(3)-H(1C3)	0,83(5)	H(1C3)-C(3)-H(2C3)	110(6)
C(3)-H(2C3)	0,74(5)	H(1C3)-C(3)-H(3C3)	99(5)
C(3)-H(3C3)	1,15(6)	H(2C3)-C(3)-H(3C3)	130(6)
C(4)-H(1C4)	1,16(6)	H(1C4)-C(4)-H(2C4)	112(4)
C(4)-H(2C4)	1,03(5)	H(1C4)-C(4)-H(3C4)	102(4)
C(4)-H(3C4)	0,94(5)	H(2C4)-C(4)-H(3C4)	115(4)
H(1C3)-C(3)-C(2)	110(4)	H(1C4)-C(4)-C(2)	105(3)
H(2C3)-C(3)-C(2)	103(4)	H(2C4)-C(4)-C(2)	113(3)

TABLEAU V: (suite)

H(3C3)-C(3)-C(2)	105(3)	H(3C4)-C(4)-C(2)	108(3)
C(5)-H(1C5)	1,05(5)	H(1C5)-C(5)-H(2C5)	98(4)
C(5)-H(2C5)	0,90(5)	H(1C5)-C(5)-O(2)	105(3)
		H(2C5)-C(5)-O(2)	109(4)
C(7)-H(1C7)	1,13(7)	H(1C7)-C(7)-H(2C7)	113(5)
C(7)-H(2C7)	1,05(8)	H(1C7)-C(7)-H(3C7)	119(5)
C(7)-H(3C7)	1,05(8)	H(2C7)-C(7)-H(3C7)	100(5)
C(8)-H(1C8)	0,88(6)	H(1C8)-C(8)-H(2C8)	103(5)
C(8)-H(2C8)	0,95(7)	H(1C8)-C(8)-H(3C8)	100(6)
C(8)-H(3C8)	0,89(6)	H(2C8)-C(8)-H(3C8)	123(6)
H(1C7)-C(7)-C(6)	105(3)	H(1C8)-C(8)-C(6)	113(4)
H(2C7)-C(7)-C(6)	113(3)	H(2C8)-C(8)-C(6)	108(4)
H(3C7)-C(7)-C(6)	106(4)	H(3C8)-C(8)-C(6)	113(3).

C-O-H...O-P et N-H...O-P (tableau V). Ils créent un réseau de liaisons courtes et fortes pour les deux premiers types, longues et faibles pour le troisième type de liaison hydrogène. Les distances O...O variant entre 2,464(4) et 2,739(5) Å sont considérées fortes alors les distances N...O comprises entre 2,845(5) et 3,0315(5) Å. sont faibles [5, 6]. La structure cristalline renferme dix donneurs et huit accepteurs engagés dans les liaisons hydrogène: six N(H) et quatre O(H) comme donneurs et huit O(E) comme

TABLEAU VI: Caractéristiques géométriques des liaisons<sup>a</sup> hydrogène<sup>a</sup>

	N-H O-H	H...O	N...O O...O	N-H...O O-H...O
N(1)-H(1N1)...O(E11)	0,97(5)	2,20(5)	3,031(5)	142(7)
N(1)-H(2N1)...O(E22)	1,09(5)	1,76(6)	2,840(5)	169(4)
N(1)-H(3N1)...O'(E22)	0,99(6)	2,06(6)	2,999(5)	158(5)
N(2)-H(1N2)...O'(E12)	0,74(6)	2,12(5)	2,850(5)	168(6)
N(2)-H(2N2)...O(E12)	0,77(6)	2,22(6)	2,866(5)	142(6)
N(2)-H(3N2)...O(E21)	1,01(6)	2,14(7)	2,924(5)	133(5)
O(E13)-H(O13)...O(E11)	0,73(6)	1,83(6)	2,518(4)	176(7)
O(E23)-H(O23)...O(E21)	1,07(8)	1,53(8)	2,464(4)	158(7)
O(1)-H(O1)...O(E22)	0,92(5)	1,84(5)	2,731(5)	160(5)
O(2)-H(O2)...O(E12)	0,96(6)	1,82(6)	2,739(5)	159(6)

accepteurs; les atomes d'oxygène O(E11) et O(E22) jouent le rôle de double accepteur. Dans cette situation le groupement  $H_2P_2O_7$  se trouve engagé, par l'intermédiaire de quatre parmi ses atomes d'oxygène extérieurs, dans les liaisons hydrogène provenant de deux cations organiques. L'atome d'oxygène de liaison n'est pas impliqué dans ce type de liaison. Ce fait est à rapprocher de celui observé dans les phosphates inorganiques ou mixtes dans lesquels les atomes d'oxygène Q(L) ne participent pas aux polyèdres de coordination des cations associés. Les caractéristiques des liaisons "hydrogène" sont consignées dans le tableau V.

#### IV- CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE IR

Plusieurs investigations par spectrométrie IR ont portées sur les composés de la famille des diphosphates. A partir des résultats des études sur les diphosphates inorganiques [8-13] et organiques [14-18], un spectre IR peut être décomposé en trois domaines: de  $40 - 300\text{ cm}^{-1}$  pour les modes externes de l'anion et du cation, de  $300 - 1190\text{ cm}^{-1}$  pour

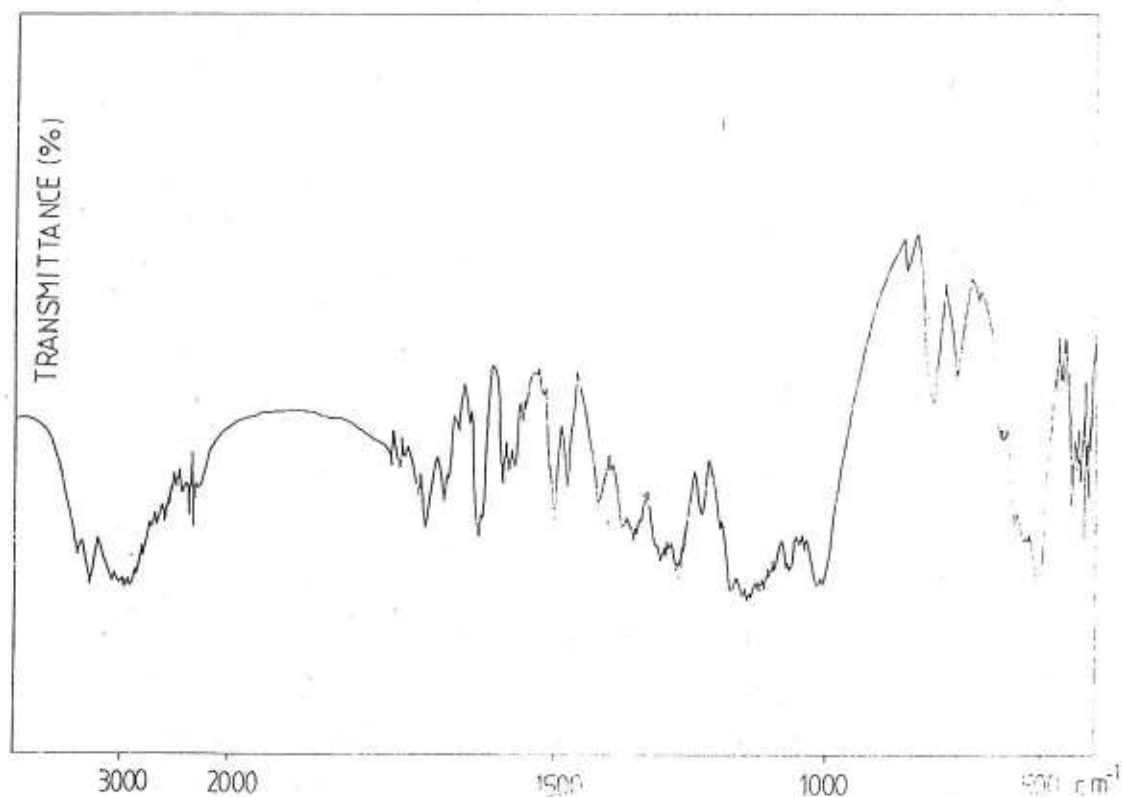


Figure 5: Spectre Infrarouge de  $(C_4H_{10}NO)_2H_2P_2O_7$  polycristallin à  $25\text{ }^\circ\text{C}$

les modes internes de l'anion et de  $400 - 3400\text{ cm}^{-1}$  pour les modes internes du cation. Les vibrations de valence des groupements terminaux  $PO_3$  s'observent dans la région  $975 - 1200\text{ cm}^{-1}$ , celles correspondant aux modes de vibrations POP se reconnaissent dans le domaine  $740 - 950\text{ cm}^{-1}$ . A l'aide de ces résultats nous caractérisons le spectre IR représenté sur la figure 5. Les fréquences relatives au domaine de vibrations de valence, relevées à partir de ce spectre sont attribuées aux différents mouvements

atomiques du groupement anionique; elles sont rapportées dans le tableau VII. Le groupement anionique, de géométrie coudée, possède la symétrie locale  $C_1$ ; il est le

**TABLEAU VII:** Fréquences IR ( $cm^{-1}$ ) observées dans  $(C_4H_{12}NO)_2H_2P_2O_7$ .

$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Attributions	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Attributions	
{ 3420 TF } { 3300 TF }	$\nu_{as}(O-H)$	{ 1205 TF } { 1190 TF } { 1185 TF } { 1175 TF } { 1170 TF } { 1165 TF } { 1125 F }	$\nu_{as}(PO_3)$	
{ 3100 TF } { 3020 TF }	$\nu_s(O-H)$	{ 1090 ép } { 1075 TF } { 1050 TF } { 1042 TF } { 1035 TF }		
{ 2990 TF } { 2950 TF } { 2900 TF }	$\nu_{as}(NH_3^+)$	{ 1025 TF } { 1020 TF } { 1010 TF }		Vibrations de valence du squelette
{ 2870 ép } { 2800 ép } { 2730 ép } { 2690 ép } { 2600 ép } { 2500 F } { 2450 F } { 2400 F } { 2380 F } { 2350 F }	Bandes de combinaisons et harmoniques	{ 1000 ép } { 990 ép }		$\nu_s(PO_3)$
{ 1700 m } { 1685 m } { 1675 m } { 1650 F } { 1640 F } { 1610 F } { 1595 ép }	$\delta_{as}(NH_3^+)$	{ 970 TF } { 962 TF } { 950 TF } { 940 TF }		$\rho(NH_3)$
{ 1580 m } { 1560 m } { 1540 TF } { 1535 ép }	$\delta_s(NH_3^+)$	{ 915 TF } { 905 TF }	$\nu_{as}(POP)$	
{ 1498 F } { 1485 m } { 1475 m } { 1460 m } { 1455 ép }	$\delta(CH_2)$	{ 750 tf } { 700 m }	Bandes de combinaison	
{ 1420 ép } { 1400 F } { 1375 F } { 1320 F } { 1295 ép } { 1275 F } { 1255 TF } { 1245 ép } { 1240 ép } { 1230 F }	$\omega(CH_2)+\rho(CH_2)$	660 m	$\nu_s(POP)$	
		{ 618 ép } { 580 m } { 570 m } { 550 ép } { 535 ép } { 525 F } { 510 TF }	$\delta(PO_3)$	
		{ 475 ép } { 462 f } { 458 f } { 440 F } { 435 F } { 425 F } { 420 TF } { 415 F }	$\delta(CCN)+\tau(NH_3)$	

Note. TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; ép, épaulement

siège de 27 modes vibrations internes de type A actifs en IR et en Raman. Les fréquences des vibrations caractéristiques des groupements  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , et  $\text{OH}$  du cation organique sont aussi indiquées dans le tableau VII. Ces tentatives d'attribution sont basées sur les données relevées à partir des travaux de spectrométrie IR effectués sur des diphosphates organiques [14-18].

#### V- CONCLUSION:

Des monocristaux d'un nouveau dihydrogénodiphosphate organique  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sont obtenus par la méthode des résines échangeuses d'ions. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X, analyse thermique et spectrométrie IR. L'arrangement structural est décrit par un enchaînement bidimensionnel de couches minérales  $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_n$  auxquelles sont gréffées les couches organiques. La structure cristalline renferme dix atomes donneurs: [six N(H) et quatre O(H)] et huit atomes accepteurs [O(E)] engagés dans les liaisons hydrogène. Les liaisons de type  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  sont plus fortes que les liaisons de type  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ . L'analyse thermique par TG-ATD et DSC montre que le composé étudié cristallise sans molécule d'eau; seule sa fusion est révélée. L'analyse par DSC décèle une faible transition de phase non réversible.

#### Remerciements:

*La collecte des données de diffraction RX a été effectuée sur CAD4 du Laboratoire de l'état solide, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis. Les auteurs expriment leurs chaleureux remerciements au Professeur T. Jouini, responsable de ce Laboratoire pour sa gracieuse aide.*

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Kammoun, A. Jouini et A. Daoud, J. of Solid State Chem., 1992, **99**, 18.
- [2] S. Kammoun, A. Jouini, M. Debbabi et A. Daoud, Acta Crystallogr., 1990, **C46**, 420.
- [3] A. Gharbi, A. Jouini, M.T. Averbuch-Pouchot et A. Durif, J. Solid State Chem., 1994, **111**, 330.
- [4] Structure Determination Package, RSX11M, Enraf-Nonius, 1979.
- [5] I.D. Brown, Acta Crystallogr., 1976, **A32**, 24.
- [6] R.H. Blessing, Acta Crystallogr., 1986, **B42**, 613.
- [7] W.H. Baur, Acta Crystallogr., 1974, **B30**, 1195.
- [8] D.E.C. Corbridge, et J. Love, J. Chem. Soc., 1954, 493.
- [9] W.G. Palmer, J. Chem. Soc., 1961, 1552.
- [10] D. Philip, B.L. George et G. Arhulhas, J. Raman Spectrosc., 1990, **21**, 523.
- [11] A. Hezel et S.D. Ross, Spectrochim. Acta, 1967, **23A**, 1583.
- [12] A. Hezel et S.D. Ross, Spectrochim. Acta, 1968, **24A**, 131.
- [13] E. Steger et G. Leukrof Z. Anorg. Allg. Chem. 1960, 303, 169.
- [14] Z. Gabelica, Spectrochim. Acta, 1976, **32A**, 327.
- [15] M. Aliza, A. Bennett, A. Gary et D. Thornton, Spectrochim. Acta, 1989, **45A(2)**, 219.
- [16] M. Jouan, N. Quy Dao et H. Brunet, Spectrochim. Acta, 1983, **39A(11)**, 1021.
- [17] G. Diaz Fleming et R. Shepherd, Spectrochim. Acta, 1987, **43A(9)**, 1141.
- [18] R.D. Mc Lachlra, Spectrochim. Acta, 1974, **30A**, 985.