

CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET STRUCTURALE D'UN NOUVEAU CYCLOTÉTRAPHOSPHATE ORGANIQUE : [NH₃(CH₂)₅NH₃]₂P₄O₁₂·2H₂O

I. AOUN, M. BDIRI, A. JOUINI

*Laboratoire de Chimie du Solide, Département de Chimie,
Université du Centre, Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie*

(Soumis en juin 2001, accepté en mai 2002)

RESUME : La préparation chimique, l'étude structurale et les caractéristiques thermique et spectroscopique IR sont rapportées pour un nouveau cyclotétraphosphate organique [NH₃(CH₂)₅NH₃]₂P₄O₁₂·2H₂O, cristallisant dans le système monoclinique avec les paramètres : a = 8,471(1) Å, b = 15,958(2) Å, c = 9,175(2) Å, β = 108,29(2)°, V = 1177,6(3) Å³, ρ_{cal.} = 1,58 g/cm³, ρ_{mes.} = 1,57 g/cm³, μ = 3,633 mm⁻¹, groupe d'espace P2₁/c, Z = 2. La structure du 1,5-diammonium pentane cyclotétraphosphate dihydrate est décrite à l'aide d'un arrangement tridimensionnel établi par un réseau de liaisons hydrogène. L'anion cyclique P₄O₁₂⁴⁻ se développe autour du centre d'inversion; il possède de ce fait la symétrie locale C_i. L'environnement de P₄O₁₂ est constitué de dix groupements organiques et quatre molécules d'eau, celui du cation organique est construit par cinq cycles P₄O₁₂ et une molécule d'eau. L'analyse thermique par ATG-ATD confirme la présence de deux molécules d'eau. L'étude spectroscopique infrarouge permet les attributions des bandes du spectre IR aux différents types de mouvements atomiques du composé étudié.

Mots clés : Cyclotétraphosphates, structure cristalline, comportement thermique, spectroscopie IR.

ABSTRACT : Chemical preparation, structural, thermal behavior and IR studies are reported for a new monoclinic organic cyclotetraphosphate, [NH₃(CH₂)₅NH₃]₂P₄O₁₂·2H₂O, having the following parameters : a = 8.471(1) Å, b = 15.958(2) Å, c = 9.175(2) Å, β = 108.29(2)°, V = 1177.6(3) Å³, ρ_{cal.} = 1.58 g/cm³, ρ_{mes.} = 1.57 g/cm³, P2₁/c, Z = 2. Atomic arrangement of 1,5-diammonium pentane cyclotetraphosphate dihydrate is described by a three dimensional network. The P₄O₁₂ anion having a C_i local symmetry, is surrounded by ten organic groups and four water molecules. Organic cation environment is made by five P₄O₁₂ groups and one water molecule. Thermal behavior exhibits the presence of two water molecules. IR bands are attributed by comparison with spectra of similar other compounds.

Keywords : Cyclotetraphosphates, crystal structure, thermal behavior, IR spectroscopy.

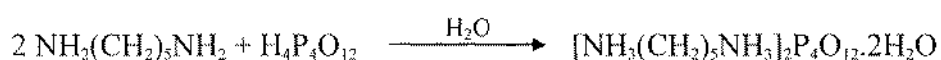
I- INTRODUCTION

Les composés résultant de l'interaction entre les amines aliphatiques et les acides phosphoriques tels que H₃PO₄, H₂P₂O₇, H₃P₃O₉, H₄P₄O₁₂ et H₆P₆O₁₈ ont été intensément étudiés. L'analyse bibliographique révèle les caractéristiques suivantes : (i) Aucun cyclophosphate organique connu ne renferme un anion acide à l'instar des monophosphates et des diphosphates qui peuvent exister sous forme acide tels que: HPO₄²⁻ observé dans [NH₃(CH₂)₂NH₃]HPO₄ [1], H₂PO₄⁻ dans [NH₃(CH₂)₂NH₃](HPO₄)₂ [2], HP₂O₇³⁻ dans [NH₃(CH₂)₂NH₃]HP₂O₇·2H₂O [3]. (ii) La plupart des cyclophosphates décrits sont obtenus soit par la méthode de Boullé [4], soit par la méthode directe en utilisant l'acide cyclophosphorique à basse température [5]. (iii) La molécule d'éthylène diamine réagit facilement avec la plupart des acides phosphoriques et la cristallisation devient difficile pour les diamines de chaînes carbonées plus longues. L'étude systématique de l'interaction de l'acide H₄P₄O₁₂ avec les amines aliphatiques, NH₂(CH₂)_nNH₂, a conduit aux composés : [NH₃NH₃]₄P₄O₁₂ (n = 0) [6], [NH₃(CH₂)₂NH₃]₂P₄O₁₂·2H₂O (n = 2) [7], [NH₃(CH₂)₃NH₃]₂P₄O₁₂·2H₂O (n = 3) [8] et [NH₃(CH₂)₄NH₃]₂P₄O₁₂·9/2H₂O (n = 4) [9]. Le présent travail, concernant le 1,5-

diammoniumpentane cyclotétraphosphate dihydrate $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3]_2\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5$), complète la série des cyclotétraphosphates associés à des amines aliphatiques.

II- PREPARATION CHIMIQUE

La préparation chimique est réalisée en deux étapes : (i) Une solution concentrée de $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est écoulee à travers une colonne de résine cationique «Amberlite IR 120» pour obtenir, au moyen d'une élution par de l'eau distillée, une solution d'acide cyclotétraphosphorique. (ii) La solution d'acide obtenue est neutralisée par une quantité stœchiométrique de 1,5-diaminopentane (Fluka; purum; > 97%). La solution résultante est évaporée à l'ambiante. Au bout de quelques semaines, elle donne naissance à des cristaux qui croient rapidement pour atteindre des dimensions appréciables. Des cristaux de dimensions convenables, pour une étude structurale, sont sélectionnés et extraits directement de la solution. L'équation de la réaction globale est la suivante :



III- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les clichés d'oscillation et de Weissenberg obtenus avec le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre montrent que le composé étudié cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille $a = 8,471(1) \text{ \AA}$, $b = 15,958(2) \text{ \AA}$, $c = 9,175(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108,29(2)^\circ$; les extinctions relevées dans le spectre de diffraction conduisent au groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$. La mesure de la masse volumique, à la température ambiante, est effectuée par pycnométrie en utilisant le toluène comme liquide surnageant. La valeur moyenne mesurée $\rho_{\text{mes.}} = 1,57 \text{ g/cm}^3$ est en bon accord avec celle calculée $\rho_{\text{cal.}} = 1,58 \text{ g/cm}^3$. La maille élémentaire renferme deux groupements formulaires. Les caractéristiques d'enregistrement et de traitement des données ainsi que les résultats de l'affinement et de la résolution structurale sont rapportées dans le tableau I. Les coordonnées atomiques finales et les facteurs d'agitation thermique équivalents (isotropes pour les atomes d'hydrogène) sont consignés dans le tableau II.

IV- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La figure 1 représente la projection de l'arrangement atomique sur le plan (\mathbf{b}, \mathbf{c}) . Les entités minérales s'organisent, grâce aux liaisons hydrogène du type $\text{O}(\text{w})\text{---H}\cdots\text{O}$, en rubans infinis de formule $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}]_n$, parallèles à la direction \mathbf{a} et situés en $y = z = 0$ et $y = z = 1/2$. La figure 2 montre cet enchaînement linéaire. Les cations organiques, intercalés entre les rubans, se greffent, au moyen des liaisons hydrogène de type $\text{N}\text{---H}\cdots\text{O}$, aux entités minérales pour créer l'arrangement tridimensionnel indiqué sur la figure 1.

L'anion cyclique $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, se développant autour du centre d'inversion, est construit à partir de deux tétraèdres PO_4 cristallographiquement indépendants. Les principales caractéristiques géométriques du cycle P_4O_{12} sont consignées dans le tableau III. La valeur moyenne des distances $\text{P}\text{---}\text{O}$ est la même dans les deux tétraèdres [$2 \times 1,543(1) \text{ \AA}$]; elle est en bon accord avec celles observées pour d'autres cyclotétraphosphates [11-13]. Les moyennes des angles des deux tétraèdres [$109,13(1)^\circ$ et $109,32(1)^\circ$] sont très proches de celle d'un tétraèdre régulier ($109,5^\circ$).

Les valeurs moyennes des indices de distorsion des différents angles et liaisons, calculées selon la méthode de Baur [14] respectivement dans les deux tétraèdres $\text{P}(1)\text{O}_4$ et $\text{P}(2)\text{O}_4$, sont : $\text{ID}(\text{P}\text{---}\text{O}) = 0,043$ et $0,037$; $\text{ID}(\text{O}\text{---}\text{O}) = 0,011$ et $0,014$; $\text{ID}(\text{O}\text{---}\text{P}\text{---}\text{O}) = 0,038$ et $0,033$. Elles montrent une forte distorsion des distances $\text{P}\text{---}\text{O}$ par rapport aux distances $\text{O}\text{---}\text{O}$. Les tétraèdres PO_4 du groupement cyclotétraphosphate peuvent être décrits par un arrangement régulier d'atomes d'oxygène avec les atomes de phosphore légèrement déplacés des centres de gravité.

TABLEAU I : Conditions expérimentales de la collecte des données et de la résolution structurale de $(C_5H_{16}N_2)_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$.

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	
Formule : $(C_5H_{16}N_2)_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$	Masse molaire = 560,3 g.mol ⁻¹
Système Cristallin : Monoclinique	Groupe d'espace : P2 ₁ /c
a = 8,471(1) Å	α = 90,00 °
b = 15,958(2) Å	β = 108,29(2) °
c = 9,175(2) Å	γ = 90,00 °
V = 1177,6(3) Å ³	Z = 2
Maille élémentaire à partir de 25 réflexions :	(10<θ(°)<14)
ρ _{cal.} = 1,580; ρ _{mes.} = 1,567.10 ³ g/cm ³	F(000) = 592,0
Coefficient d'absorption linéaire :	μ(CuKα) = 3,633
Morphologie des cristaux :	plaques prismatiques
Dimensions du cristal :	(0,30 × 0,20 × 0,20)mm ³
MESURE DES INTENSITES	
Température : 25(2) °C	λK _α (Cu) = 1,5418 Å
Diffractomètre : Nonius CAD4	Type de balayage : ω/2θ
Monochromateur : Graphite	Domaine de balayage : 5,50<θ(°)<64,93
Vitesse de balayage : variable	T _{max} de mesure : 60 s
Temps de mesure du fond continu :	T _{max} /2
h _{min} ; k _{min} ; l _{min} :	-9 ; -18 ; -10
h _{max} ; k _{max} ; l _{max} :	9 ; 0 ; 0
Réflexion de référence (0 10 1) :	toutes les 2 heures ; pas de variation
Nombre de réflexions mesurées :	1791
Nombre de réflexions observées :	1787 avec I > 2σ(I)
DETERMINATION STRUCTURALE	
Aucune correction d'absorption	Correction Lorentz-polarisation: oui
Méthode de détermination:	Méthodes directes: SHELXS 97 [10]
Programmes utilisés : SHELXL 97 [10]	Ordinateur : PC
Affinement basé sur F ²	R[F ² > 2σ(F ²)] = (0,0293)
Coefficient d'extinction : 0,0037(4)	Rw(F ²) = 0,0823
Facteur de pondération	218 paramètres affinés
W = 1/[σ ² (F _o ²)+(0,0347p) ² +0,23p] avec p = (F _o ² +2F _c ²)/3	x, y, z, U _{iso} des atomes d'hydrogène sont affinés

Les paramètres de condensation (distances P—P, angles P—P—P et P—O—P) ne diffèrent guère de ceux communément observés pour ce type de groupement à l'exception de l'écart, relativement élevé de l'angle P—P—P, par rapport à la valeur idéale (90°). Le groupement P₄O₁₂ de cette structure présente une forte déformation du carré formé par les quatre atomes de phosphore. Les valeurs des angles P—P—P (97,26° et 82,74°) sont comparables à celles observées dans le composé [NH₃(CH₂)₃NH₃]₂P₄O₁₂·2H₂O [8] ayant la déformation la plus accentuée (99° et 81°).

La participation des atomes d'oxygène extérieurs dans le réseau des liaisons hydrogène confère au cycle P₄O₁₂ un environnement constitué de quatre molécules d'eau et de dix groupements organiques. La figure 3 représente cet environnement. La protonation de la molécule organique conduit au cation [NH₃(CH₂)₃NH₃]²⁺ dont la chaîne carbonée, en zigzag, est sans symétrie locale. Les caractéristiques géométriques de cet ion sont données dans le tableau III. La valeur moyenne des longueurs des liaisons C—N [1,489(3) Å], comparable à celle donnée par le modèle de Herbert

(1,486 Å) [15], est inférieure à celle des liaisons C—C [1,514(3) Å]. Chaque groupement organique se lie, par l'intermédiaire des liaisons hydrogène N—H...O, à cinq cycles P_4O_{12} et une molécule d'eau : deux cycles et une molécule d'eau du ruban placé en ($y = 0, z = 0$) se connectent au cation organique par les liaisons N(1)—H(1N1)...O⁽ⁱ⁾(E21), N(2)—H(2N2)...O^(iv)(E21) et N(2)—H(3N2)...O^(v)(W) ; deux cycles du ruban situé en ($y = 0, z = 1$) se greffent au même cation organique par l'intermédiaire de N(1)—H(3N1)...O(E11) et N(1)—H(2N1)...O⁽ⁱⁱⁱ⁾(E22) ; enfin un cycle, lié par N(2)—H(1N2)...O⁽ⁱⁱⁱ⁾(E12) provient du ruban localisé en ($y = \frac{1}{2}, z = \frac{1}{2}$). L'arrangement tridimensionnel ainsi créé, est stabilisé par le réseau des liaisons hydrogène. La figure 4 montre l'environnement du cation organique.

TABLEAU II : Coordonnées atomiques finales et coefficients d'agitation thermique $U_{eq}(Å^2)$ ou $U_{iso}(Å^2)$ de $(C_5H_{16}N_2)_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$.

Atome	x(σ)	y(σ)	z(σ)	$U_{eq}(\sigma)$ $U_{iso}(\sigma)^*$
P(1)	0,44989(6)	0,90223(3)	0,10308(6)	0,0201(2)
P(2)	0,28759(6)	0,96920(3)	-0,20315(6)	0,0211(2)
O(E11)	0,3437(2)	0,9588(10)	0,1582(2)	0,0303(4)
O(E12)	0,4747(2)	0,81528(10)	0,1574(2)	0,0361(4)
O(L12)	0,3869(2)	0,90012(9)	-0,0818(2)	0,0252(4)
O(L21)	0,6303(2)	0,94392(9)	0,1318(2)	0,0237(3)
O(E21)	0,3257(2)	0,95012(10)	-0,3473(2)	0,0302(4)
O(E22)	0,1114(2)	0,97309(10)	-0,2069(2)	0,0343(4)
O(W)	0,1050(3)	0,10004(11)	0,0583(2)	0,0397(5)
N(1)	0,1601(2)	0,91905(12)	0,3437(2)	0,0242(4)
N(2)	-0,3969(3)	0,84455(13)	0,6953(2)	0,0290(4)
C(1)	0,1292(3)	0,82707(15)	0,3363(3)	0,0320(5)
C(2)	0,0536(3)	0,79889(15)	0,4573(3)	0,0293(5)
C(3)	-0,1121(3)	0,8403(2)	0,4440(3)	0,0305(5)
C(4)	-0,1847(3)	0,81280(15)	0,5679(3)	0,0290(5)
C(5)	-0,3428(3)	0,8596(2)	0,5580(3)	0,0325(5)
H(1N1)	0,2089(32)	0,9319(17)	0,4386(34)	0,033(7)*
H(2N1)	0,0627(37)	0,9497(18)	0,3071(32)	0,038(7)*
H(3N1)	0,2241(31)	0,9315(17)	0,2825(30)	0,031(7)*
H(1N2)	-0,4299(35)	0,7947(21)	0,6959(34)	0,048(8)*
H(2N2)	-0,4801(33)	0,8795(18)	0,6978(30)	0,035(7)*
H(3N2)	-0,3165(35)	0,8576(18)	0,7828(33)	0,039(8)*
H(1C1)	0,2382(34)	0,7980(18)	0,3510(32)	0,042(7)*
H(2C1)	0,0542(33)	0,8157(17)	0,2354(34)	0,041(7)*
H(1C2)	0,1322(31)	0,8106(17)	0,5547(32)	0,034(7)*
H(2C2)	0,0421(30)	0,7386(18)	0,4497(30)	0,035(7)*
H(1C3)	-0,1913(32)	0,8276(17)	0,3420(32)	0,037(7)*
H(2C3)	-0,0954(33)	0,8991(19)	0,4565(32)	0,041(7)*
H(1C4)	-0,2090(29)	0,7551(17)	0,5599(28)	0,030(6)*
H(2C4)	-0,1018(31)	0,8235(16)	0,6665(32)	0,035(7)*
H(1C5)	-0,3256(34)	0,9174(21)	0,5519(33)	0,047(8)*
H(2C5)	-0,4348(34)	0,8414(18)	0,4694(34)	0,044(8)*
H(1W)	0,0295(45)	0,0880(22)	0,0881(42)	0,062(11)*
H(2W)	0,1424(46)	0,0661(26)	0,0273(43)	0,066(12)*

Note $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

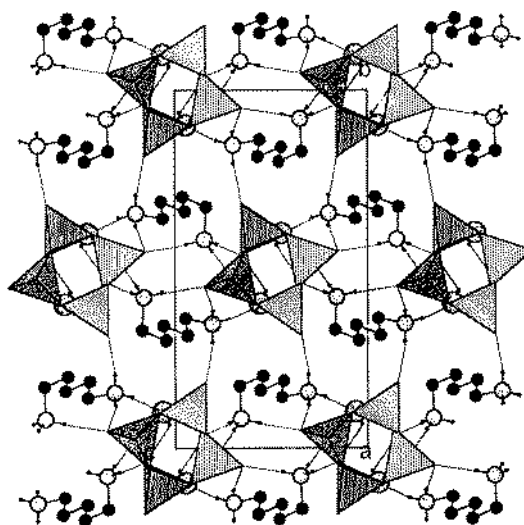


Figure 1 : Projection, sur le plan (b,c), de l'arrangement atomique de $(C_5H_{16}N_2)_2P_4O_{12}.2H_2O$: les groupements PO_4 sont représentés par des tétraèdres, les atomes O par de gros disques gris, les atomes N par des disques gris plus petits et les atomes C par des disques en noir. Les minuscules disques en noir représente les atomes H ; pour raison de clarté, les atomes H liés aux atomes C sont omis.

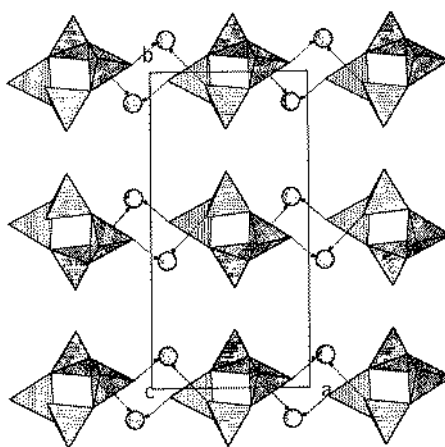


Figure 2 : Projection, sur le plan (a,b), des rubans infinis $(P_4O_{12}(H_2O)_2)^{\infty}$.

Les caractéristiques des liaisons hydrogène, D(donneur)—H...A(accepteur), sont listées dans le tableau IV, avec une limite supérieure de 2,437(4) Å pour les distances H...A et une limite inférieure de 130(4)° pour les angles des liaisons D—H...A [16-20]. L'arrangement atomique est ainsi le siège de deux types d'interactions : (i) O(w)—H...O renfermant une courte distance de 2,09(4) Å pour les contacts H...O, (ii) N—H...O comprenant six contacts H...O avec des distances allant de 1,81(3) Å à 2,04(3) Å. Le premier type d'interaction provoque la formation des rubans infinis $[P_4O_{12}(H_2O)_2^{\infty}]_n$, le deuxième type rassemble les différents rubans pour engendrer le réseau tridimensionnel. La structure cristalline renferme huit donneurs et cinq accepteurs. Les atomes O(E11), O(E21) et O(E22) sont doublement accepteurs ; les atomes O(E12) et O(W) acceptent chacun une seule fois l'atome d'hydrogène. Il est utile de remarquer que la molécule d'eau de l'unité asymétrique, siège d'une liaison hydrogène faible [H...O : 2,43(4) Å], est engagée dans une troisième liaison en tant qu'accepteur, il est probable de ce fait, qu'elle est bien retenue dans l'édifice cristallin.

TABLEAU III : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans $(C_5H_{16}N_2)_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$.

Le groupement cyclique P_4O_{12}				
P(1)O₄				
P(1)	O(E11)	O(E12)	O(L12)	O(L21)
O(E11)	<u>1,482(2)</u>	2,561(2)	2,529(2)	2,527(2)
O(E12)	120,57(10)	<u>1,467(2)</u>	2,486(2)	2,490(2)
O(L12)	109,63(9)	107,63(9)	<u>1,611(2)</u>	2,458(2)
O(L21)	109,52(9)	107,93(9)	99,47(8)	<u>1,611(2)</u>
P(2)O₄				
P(2)	O(E21)	O(E22)	O(L21)	O(L12)
O(E21)	<u>1,488(2)</u>	2,561(2)	2,539(2)	2,459(2)
O(E22)	119,04(10)	<u>1,483(2)</u>	2,464(2)	2,537(2)
O(L21)	110,73(9)	106,19(9)	<u>1,597(2)</u>	2,527(2)
O(L12)	105,28(8)	110,45(9)	104,24(8)	<u>1,604(2)</u>
P(1)–P(2)	2,916(1) × 2	P(1)–O(L12)–P(1)	130,14(9)	
P(2)–P(1)	2,952(1) × 2	P(2)–O(L21)–P(1)	133,99(9)	
P(2)–P(1)–P(2)	97,26(2)	P(1)–P(2)–P(1)	82,74(2)	
Le groupement organique				
N(1)—C(1)	1,489(3)	N(1)—C(1)—C(2)	111,60(2)	
C(1)—C(2)	1,514(3)	C(1)—C(2)—C(3)	113,80(2)	
C(2)—C(3)	1,521(3)	C(2)—C(3)—C(4)	113,20(2)	
C(3)—C(4)	1,517(3)	C(3)—C(4)—C(5)	111,80(2)	
C(4)—C(5)	1,511(3)	N(2)—C(5)—C(4)	111,80(2)	
C(5)—N(2)	1,490(3)			

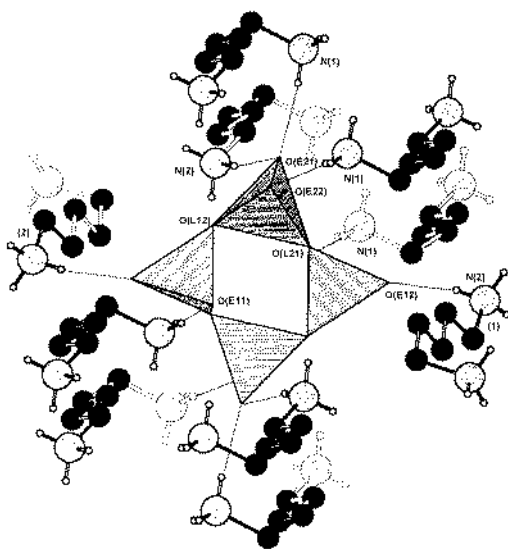
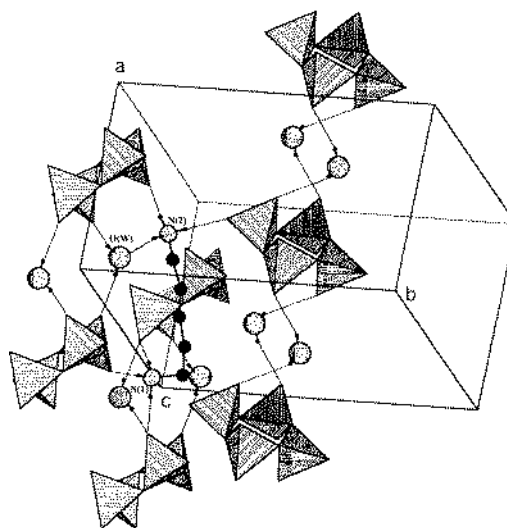
Figure 3 : Environnement du cycle P_4O_{12} . Les molécules d'eau sont omises pour plus de clarté.Figure 4 : Environnement du cation $[NH_5(CH_2)_5NH_3]^{2+}$.

TABLEAU IV : Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans $(C_3H_{16}N_2)_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$.

	N—H O—H	H...O	N...O O...O	N—H...O O—H...O
O(W)—H(1W)...O ⁽ⁱⁱ⁾ (E22)	0,79(4)	2,09(4)	2,855(3)	161(3)
O(W)—H(2W)...O(E11)	0,73(4)	2,43(4)	2,961(3)	130(4)
N(1)—H(1N1)...O ⁽ⁱ⁾ (E21)	0,86(3)	1,92(3)	2,785(3)	175(3)
N(1)—H(2N1)...O ⁽ⁱⁱ⁾ (E22)	0,93(3)	1,92(3)	2,832(3)	167(3)
N(1)—H(3N1)...O(E11)	0,92(3)	1,81(3)	2,720(2)	177(3)
N(2)—H(1N2)...O ⁽ⁱⁱⁱ⁾ (E12)	0,84(3)	1,92(3)	2,752(3)	169(3)
N(2)—H(2N2)...O ^(iv) (E21)	0,91(3)	1,93(3)	2,817(3)	167(2)
N(2)—H(3N2)...O ^(v) (W)	0,90(3)	2,04(3)	2,915(3)	165(2)

(i): x, y, 1+z; (ii): -x, 2-y, -z; (iii): x-1, -y+3/2, z+1/2; (iv): x-1, y, 1+z; (v): -x, 2-y, 1-z.

V- COMPORTEMENT THERMIQUE

L'étude thermique, réalisée à l'aide d'un thermoanalyseur de type « SETRAM TG-ATD 92 » est effectuée avec 17 mg de produit placé dans un creuset en platine, un creuset vide est utilisé comme référence. Le chauffage est fait de l'ambiante jusqu'à 450 °C avec une vitesse de 3 °C/mn, sous atmosphère d'air. Le thermogramme TG-ATD du composé étudié est donné sur la figure 5. La courbe de l'analyse thermique différentielle notée, "HF", témoigne de trois transformations majeures, tandis que celle de l'analyse thermogravimétrique, notée "TG", ne présente que deux pertes en masse. La dernière transformation est traduite, sur la courbe "HF", par un pic large à plusieurs composantes. La courbe "TG" indique que cette transformation s'accompagne d'une perte en masse, à partir de 302 °C, relative à une dégradation de la molécule organique (maximum à 363 °C). En revanche, aucune perte en masse n'accompagne le pic endothermique, de forme aplatie ayant un maximum à 250 °C. Ce pic traduit la fusion du matériau résultant d'une déshydratation partielle amorcée à partir de 135 °C. En effet la perte en masse de 6%, relative au premier pic de la courbe HF, correspond à 1,87 au lieu de deux molécules d'eau par unité formulaire. Il est probable que l'accroissement de la pression de vapeur d'eau, créée à la surface de l'échantillon, provoque un retard à la déshydratation totale ayant alors lieu en même temps que la fusion. Les molécules d'eau, liées à deux cycles P_4O_{12} des rubans infinis $[P_4O_{12}(H_2O)_2]_n^{4+}$ et à un cation organique de l'édifice tridimensionnel, constituent des centres à trois connections dans l'arrangement atomique. Le départ total des molécules d'eau provoquerait l'effondrement de la structure, traduit par la fusion, immédiatement suivie de la dégradation (20 °C entre la fin de la fusion et le début de la pyrolyse).

VI- SPECTROSCOPIE IR

La structure cristalline du composé étudié, décrite dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (C_2^5) avec $Z = 2$, renferme des cycles P_4O_{12} de symétrie locale C_i . La représentation réduite des modes internes d'un cycle P_4O_{12} est $\Gamma_{int} = 21A_u + 21A_g$. Les modes de classe A_u sont actifs en IR, ceux de classe A_g en Raman. Les 21 modes actifs en IR se séparent en 8 modes de valence et 13 modes de déformation. Les corrélations de groupe à sous groupes: (moléculaire, de site et facteur) sont consignées dans le tableau V; elles prévoient 16 modes de vibrations de valence, actifs en IR. Cependant le nombre des bandes, (<16), du spectre IR enregistré dans le domaine des vibrations de valence (figure 6), montre que les couplages entre les cycles P_4O_{12} sont négligeables. L'étude par la théorie des groupes permet ainsi de supposer le cycle P_4O_{12} isolé dans la maille. Les corrélations de groupe à sous groupes et les attributions effectuées sur le tableau VI sont limités aux mouvements de valence des groupements OPO et POP d'un cycle isolé P_4O_{12} .

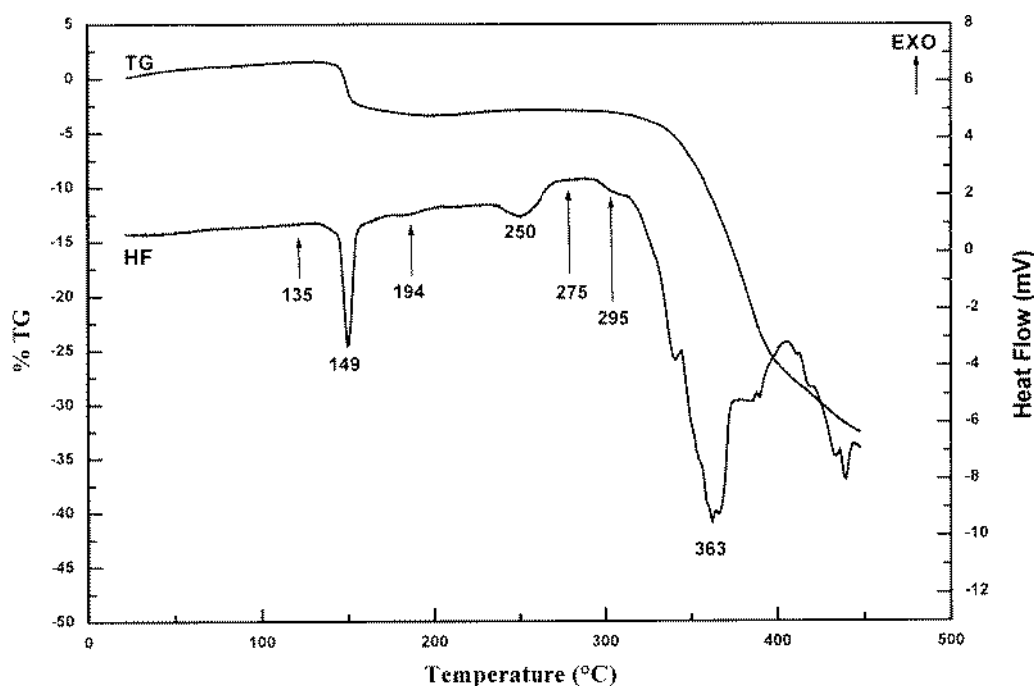


Figure 5 : Thermogrammes ATG-ATD, de $(C_5H_{16}N_2)_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$.

TG : courbe de l'analyse thermogravimétrique ; HF : courbe de l'analyse thermique différentielle

Une comparaison aux fréquences, calculées et observées pour la symétrie C_{2h} de P_4O_{12} [21] et observées pour la symétrie C_i de P_4O_{12} [6, 8], permet les attributions suivantes: (i) Les deux fréquences, relevées du spectre IR, à 1299 et 1274 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence asymétriques $\nu_{as}OPO$ qui apparaissent à la limite supérieure du domaine de valence de P_4O_{12} . Elles résultent du mode A_{2u} et de l'activité du mode B_{1u} de la symétrie idéale D_{4h} . (ii) Les modes doublement dégénérés, de classe E_u de la symétrie D_{4h} , sont séparés pour la configuration C_i .

TABLEAU V : Corrélations GM-GS-GF pour le cycle P_4O_{12} de $(C_5H_{16}N_2)_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$.

GM	GS	GF	activité	
D_{4h}	C_i	$C_{2h} (Z=2)$	IR	Raman
(2) A_{1g}	$A_g(8)$	$A_g(8)$	-	+
(1) A_{2g}				
(1) B_{1g}		$B_g(8)$	-	+
(2) B_{2g}				
(1) E_g				
- A_{1u}	$A_u(8)$	$A_u(8)$	+	-
(1) A_{2u}				
(1) B_{1u}		$B_u(8)$	+	-
- B_{2u}				
(3) E_u				

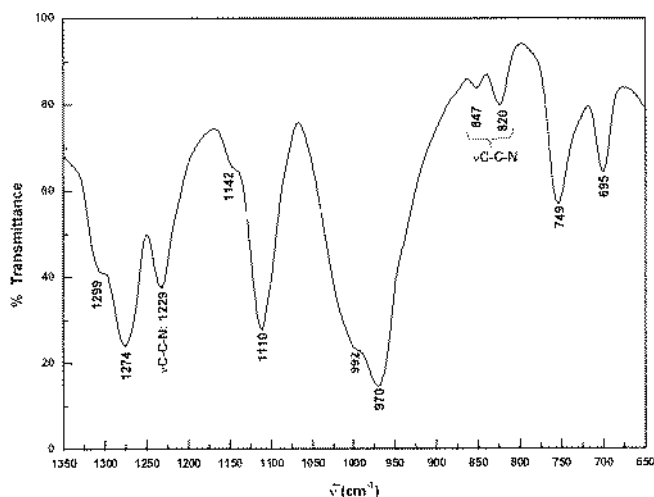


Figure 6 : Spectre IR, dans le domaine des vibrations de valence, du cycle P₄O₁₂ observé dans (C₅H₁₆N₂)₂P₄O₁₂.2H₂O.

TABLEAU VI : Distribution des modes normaux des vibrations de valence du groupement P₄O₁₂⁴⁻, fréquences observées dans le composé étudié (C₅H₁₆N₂)₂P₄O₁₂.2H₂O (*).

M ^{vt}	G.M		(I)				(II), (III) et (*)									
	D _{4h}	IR	G.S		cm ⁻¹		G.S		cm ⁻¹							
			C _{2h}	IR	calc.	obs.	C _i	IR	obs.(II)	obs.(III)	obs.(*).					
ν _{as} OPO ⁻	A _{2u}	+	→	B _u	+	1272	1285	→	A _u	+	1280	TF	1275	F	1299	ép.
	B _{1u}	-	→	B _u	+	1241	1235	→	A _u	+	1235	TF	1255	TF	1274	TF
	E _g	-	↔	A _g	-	-	-	↔	A _g	-	-	-	-	-	-	-
ν _s OPO ⁻	A _{1g}	-	→	A _g	-	-	-	→	A _g	-	-	-	-	-	-	-
	B _{2g}	-	→	B _g	-	-	-	→	A _g	-	-	-	-	-	-	-
	E _u	+	↔	A _u	+	1128	1102	↔	A _u	+	1135	F	1100	TF	1142	ép.
ν _{as} POP	B _u	+	↔	B _u	+	1087	-	↔	A _u	+	1110	TF	-	-	1110	TF
	A _{2g}	-	→	B _g	-	-	-	→	A _g	-	-	-	-	-	-	-
	B _{2g}	-	→	A _g	-	-	-	→	A _g	-	-	-	-	-	-	-
ν _s POP	E _u	+	↔	B _u	+	993	987	↔	A _u	+	1000	TF	990	TF	992	ép.
	A _u	+	↔	A _u	+	982	-	↔	A _u	+	985	TF	-	-	970	TF
	A _{1g}	-	→	A _g	-	-	-	→	A _g	-	-	-	-	-	-	-
ν _s POP	B _{1g}	-	→	B _g	-	-	-	→	A _g	-	-	-	-	-	-	-
	E _u	+	↔	B _u	+	752	738	↔	A _u	+	745	F	750	F	749	F
	A _u	+	↔	A _u	+	689	693	↔	A _u	+	700	F	705	F	695	F

Note TF : très forte ; F : Forte ; ép : épaulement ; (I) Fréquences calculées et observées dans (NH₄)₄P₄O₁₂ [21] ; (II) Fréquences observées dans [NH₂NH₃]₄P₄O₁₂ [6] ; (III) Fréquences observées dans (C₅H₁₂N₂)₂P₄O₁₂.2H₂O [8].

Les bandes de fréquences 1110 et 970 cm⁻¹, précédées chacune d'un épaulement, sont respectivement attribuées aux vibrations de valence symétrique ν_sOPO et asymétrique ν_{as}POP. Les deux bandes de fréquences 749 et 695 cm⁻¹ correspondent aux mouvements de valence symétriques ν_sPOP. Les bandes à 1229, 847 et 820 cm⁻¹ qui se manifestent dans le domaine des vibrations de valence de P₄O₁₂, sont relatives aux mouvements des liaisons C-C-N. Le spectre IR, enregistré sur la figure 7 rapporte l'ensemble des bandes relatives aux différents types de mouvements du composé

étudié. Par ailleurs, une tentative d'attribution des bandes des vibrations du cation organique et de déformation du cycle P_4O_{12} , illustrée dans le tableau VII, est effectuée par comparaison aux données spectroscopiques relatives à des cations organiques associés à des anions organiques ou minéraux formés par des polyèdres analogues à ceux rencontrés dans les structures de type pérovskite ou phosphates condensés [22-26].

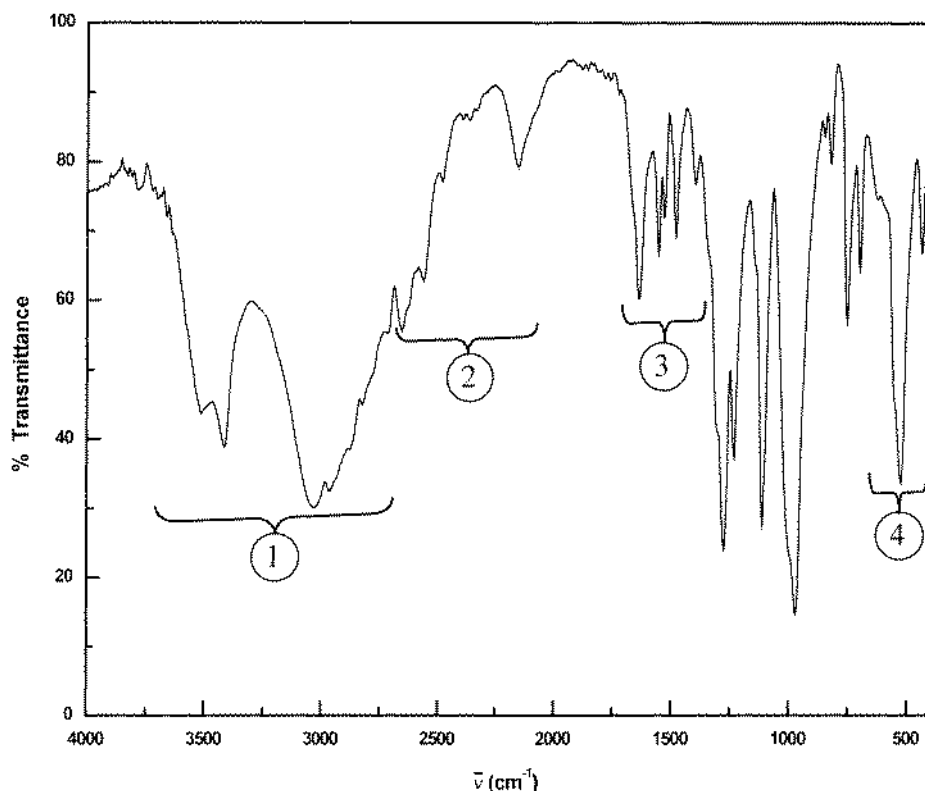


Figure 7 : Spectre IR de $(C_5H_{16}N_2)_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$.

TABLEAU VII : Tentative d'attribution des fréquences IR, autres que celles de valence du cycle P_4O_{12} , pour $(C_5H_{16}N_2)_2P_4O_{12} \cdot 2H_2O$.

ν (cm^{-1})	attributions	ν (cm^{-1})	attributions
3513 TF	(1) νOH_2 + νNH_3^+ + νCH_2	1633 F	(3) δOH_2 + δNH_3^+ + δCH_2
3413 TF		1550 F	
3028 TF		1526 m	
2963 F		1477 F	
2820 f			1394 m
2713 f	(2) bandes de combinaisons et harmoniques	1229 F	$\nu C-C-N$
2654 m		847 f	
2561 m		820 m	
2482 f		(4) vibration de déformations + modes externes	621 ép
2395 tf			523 TF
2366 tf			434 F
2329 tf			
2151 F			

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

VII- CONCLUSION

L'étude structurale du 1,5-diammoniumpentane cyclotéraphosphate dihydrate s'inscrit dans le cadre d'une investigation systématique des matériaux du système : Amine-H₄P₄O₁₂-H₂O. L'arrangement tridimensionnel de ce composé est établi à l'aide de deux types d'interactions : Les liaisons hydrogène O(W)—H···O connectent les cycles P₄O₁₂ suivant des rubans infinis parallèles à la direction **a**, les liaisons N—H···O rassemblent les rubans pour créer le réseau tridimensionnel. La molécule d'eau, siège de trois connexions, joue un rôle important dans la cohésion de l'édifice cristallin. L'analyse thermique montre que la déshydratation totale provoque la fusion et la décomposition de l'échantillon; ceci confirme la rétention des molécules d'eau dans la structure. L'analyse par la théorie des groupes et la spectroscopie IR permettent les attributions des modes et des fréquences IR aux différents mouvements atomiques du cycle P₄O₁₂ dans le domaine des vibrations de valence.

REFERENCES

- [1] M. T. Averbuch-Pouchot et A Durif, *Acta. Cryst.*, **1988**, C43, 1894.
- [2] M. T. Averbuch-Pouchot et A Durif and J. C. Guitel, *Acta. Cryst.*, **1988**, C44, 888.
- [3] S.Kamoun, A. Jouini, M. Kamoun et A. Daoud, *Acta. Cryst.*, **1989**, C45, 481.
- [4] A. Boullé, *C.R.Acad. Sci. Paris*, **1938**, 206, 517.
- [5] M. T. Averbuch-Pouchot et A Durif and J. C. Guitel, *Acta. Cryst.*, **1988**, C44, 1189.
- [6] H. Thabet, M. Bdiri, A. Jouini et A. Durif, *J. Solid state Chem.*, **1992**, 101, 211.
- [7] M. T. Averbuch-Pouchot and A Durif et J. C. Guitel, *Acta Cryst.*, **1989**, C45, 428.
- [8] M. Bdiri et A. Jouini, *Acta. Cryst.*, **1990**, C46, 1454.
- [9] H. Thabet, M. Bdiri, A. Jouini et A. Durif, *J. Soc. Chim. Tun.*, **1995**, VIII(10), 693.
- [10] G.M. Sheldrick, SHELX-97, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [11] M. Bdiri et A. Jouini, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1989**, 26, 585.
- [12] M. T. Averbuch-Pouchot et A Durif and J. C. Guitel, *Acta Cryst.*, **1988**, C 44, 1416.
- [13] E. H. Soumhi, I. Saadoun, A. Driss and T. Jouini, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 144, 318.
- [14] W. H. BAUR, *Acta Crystallogr.*, **1974**, B 30, 1195.
- [15] H. Herbert, *Thesis*, Karolinska Institute Stockholm, **1976**.
- [16] M. Bagieu-Beucher, Y. Le Fur, K. P. Levy, J. Pécaut, *Acta Cryst.*, **1994**, C50, 1079.
- [17] I. Brown, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 24.
- [18] R. Taylor, O. Kennard, *J. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5063.
- [19] Th. Steiner, W. Saenger, *J. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4540.
- [20] Th. Steiner, W. Saenger, *Acta Cryst.*, **1994**, B50, 348.
- [21] Kh-Kh, Muldagaliev, A. N. Lazarey et A. P. Mirgorodskii, *Izv Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mat.*, **1974**, 10(4), 661.
- [22] S. Skaarup et R. W. Berg, *J. Solid State Chem.*, **1978**, 26, 59.
- [23] Z. Iqbal, H. Arend et P. Wachter, *J. Phys : Solid state phys.*, **1981**, 14, 1497.
- [24] D. Philip et G. Arulohas, *J. Solid State Chem.*, **1989**, 83, 198.
- [25] F. Scheinmann, *An introduction to spectroscopic methods for the determination of organic compounds, vol. 1*, Pergamon press, **1970**.
- [26] N. B. Colthup, L. H. Daly et S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy, 2nd edition*, Academic Press, New York, **1975**.