STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DU 1,2-DIAMMONIUM PROPANE SULFATE

T. GUERFEL, A. JOUIN1

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

(Soumis en février 1999, accepté en juin 1999)

RESUME

Un nouveau sulfate organique $C_3H_{12}N_2SO_4$ (DAPS) est obtenue par interaction de l'acide sulfurique avec le 1,2-diamino propane. Nous décrivons ses caractéristiques cristallographiques et structurales ainsi que ses propriétés physico-chimiques. Ce composé cristallise dans le système monoclinique, $P2_1/n$, Z=4 avec les paramètres: a=5,540(2), b=15,667(3), c=8,506(2)Å, $\beta=104,13(2)^\circ$, $\rho_m=1,579g/cm^3$, $\rho_c=1,598(7)g/cm^3$, $\mu=0,415mm^{-1}$. L'unité asymétrique est constituée d'un anion sulfate et d'un cation organique. La structure est stabilisée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène du type N-H-O. Le DAPS est le siège de transitions de phases d'enthalpie globale endothermique: 107,72J/g. L'étude spectrométrique IR permet les attributions des bandes du spectre IR aux différents types de mouvements atomiques au sein du DAPS.

ABSTRACT

A new organic sulfate $C_3H_{12}N_2SO_4$ (DAPS) is prepared by interaction of H_2SO_4 with the organic molecule 1,2-diamino propan. We describe its cristallographic and structural features. The thermal behavior and spectroscopic properties are given for this compound which crystallizes in the monoclinic system $P2_1/n$, Z=4 with the parameters: a=5.540(2), b=15.667(3), c=8.506(2)Å, $\beta=104.13(2)^\circ$, $\rho_m=1.579g/cm^3$, $\rho_c=1.598(7)g/cm^3$, $\mu=0.415mm^{-1}$. The asymmetric unit of the crystal consists of one sulfate anion and one organic cation. The structural cohesion is established by a three dimensional network of N-H-O hydrogen bonds. Phase transitions are observed in the DAPS. Their total endothermic enthalpy is 107.72J/g. The IR spectrum is discussed by comparison with spectra of similar compounds.

I- INTRODUCTION

La stabilisation des conformations du site actif des protéines est souvent due aux ions du milieu réactionnel. L'ion sulfate joue un rôle intéressant dans la cristallogénèse des protéines à partir de solutions concentrées de sulfate d'ammonium. La connaissance précise de l'arrangement tridimensionnel des molécules organiques permet de mettre en évidence la stéréochimie des centres actifs pour l'identification de certains nouveaux médicaments. Ainsi, plusieurs propriétés importantes ont été montrées lors de l'étude structurale de sulfates organiques. Le sulfate de debrisoquinium, $2C_{10}H_{14}N_3^+$. SO_4^{-2} [1], est reconnu comme médicament contre l'hypertension. Le sulfate de N-[3-(3-ammoniopropylammonio) propyl]succinamique, $C_{10}H_{23}N_3O_3^{-2+}$. SO_4^{-2-} [2], joue un rôle d'intermédiaire réactionnel dans la synthèse de l'insuline. Le sulfate de dihydrotriazinium

monohydrate, $C_{11}H_{17}N_5O^{2+}.SO_4^{-2-}.H_2O$ [3], possède des propriétés antimalariques et anticancéreuses.

D'autre part, par sa taille comparable à PO₄. l'anion SO₄. est récemment utilisé, dans l'ingénierie cristalline, pour l'élaboration de cristaux efficaces pour l'optique non linéaire. L'ancrage des cations organiques dans une matrice inorganique conduit à des arrangements noncentrosymétriques. Les assemblages polaires résultent de l'association de l'effet des molécules chirales polarisables et de "l'effet de protection" des polyanions inorganiques capables d'écranter les cations organiques. Le rôle prédominant des polyanions (HSO₄), dans la construction d'assemblage compact non-centrosymétrique, est mis en relief dans la structure du sulfate du 2-amino-5-nitropyridinium C₅H₆N₃O₂. HSO₄ [4]. Cette propriété est étudié par l'introduction d'entités organiques à systèmes conjugués d'électrons π dans une matrice d'oxoanions XO₄(X=S,P,As) [4],[5] ou de phosphates condensés [6-9]. L'assemblage structural est une conséquence de la formation d'un réseau de liaisons hydrogène maintenant la cohésion entre les différentes entités du matériau. Nous apportons dans ce travail la structure cristalline du DAPS et nous discutons ses propriétés thermiques étudiées par TG-ATD et DSC ainsi que ses caractéristiques spectroscopiques par Infrarouge.

II- ETUDE STRUCTURALE

a) Cristallochimie

La réaction acide-base, communément appelée méthode directe, est probablement la seule valable pour la synthèse des sulfates organiques. Cependant, la cristallisation reste tributaire de plusieurs facteurs, en particulier la concentration, la température, la pression et la cinétique d'évaporation de la solution. Nous avons préparé le DAPS par neutralisation de 200 ml d'une solution $H_2SO_4(0,1M)$ avec le 1,2-diamino propane. La base organique est ajoutée goutte à goutte, sous agitation mécanique, jusqu'à pH neutre. La solution obtenue est évaporée à l'ambiante. En outre, nous avons effectué d'autres synthèses en changeant un ou plusieurs facteurs influençant la cristallisation. Dans tous les cas, l'évaporation des solutions conduit, au bout de quelques jours, à des monocristaux transparents, de forme prismatique et de taille pouvant atteindre le centimètre. La préparation de ce composé, devenue reproductible, est faite selon l'équation de la réaction:

aqueux

$$(C_3H_{10}N_2) + H_2SO_4 - \leftarrow \leftarrow (C_3H_{12}N_2)SO_4$$

Les clichés d'oscillation et d'équi-inclinaison de Weissenberg, obtenus avec le rayonnement K_{α} du cuivre, montrent que les cristaux du DAPS appartiennent au système monoclinique avec les paramètres a=5,540(2), b=15,667(3), c=8,506(2)Å, β =104,13(2)°. Ces paramètres sont affinés par une méthode de moindres carrés à partir du diffractogramme de poudre rapporté dans le tableau I.

Les extinctions observées: h0l, h+l=2n+1; 0k0, k=2n+1 sont celles du groupe spatial P2₁/n. La mesure de la masse volumique est effectuée à la température ambiante par pycnométrie. Le toluène est utilisé comme liquide surnageant. La valeur moyenne mesurée, en bon accord avec celle calculée, montre que la maille élémentaire renferme quatre unités formulaires. Le tableau II fournit les conditions de la collecte et du traitement des données ainsi que les principaux résultats de la résolution structurale. Les coefficients d'agitation thermique anisotropes et les facteurs de structure observés et calculés sont disponibles chez les auteurs.

TABLEAU I: Diagramme indexé de $(C_3H_{12}N_2)SO_4$. Cu $K_{\alpha_1\alpha_2}(\lambda=1,5418\text{Å})$

hkl	d _{obs}	d_{cat}	$I_{_{ m obs}}$	hkl	$ extbf{d}_{ ext{obs}}$	${f d}_{_{ m cat}}$	I_{obs}
011	7,30	7,30	6	200	2,677	2,680	9
021	5,67	5,68	38	$\overline{2}21$	2,597	2,599	6
110	5,07	5,07	4	$\overline{1}23$	2,580	2,581	2
031	4,14	4,14	100	$\overline{2}02$	2,547	2,551	11
002	4,12	4,13	20	052	2,490	2,493	7
101	4,05	4,06	7	$\overline{2}31$	2,433	2,436	1
012	3,987	3,989	46	<u>1</u> 52	2,399	2,400	11
040	3,910	3,910	22	211	2,352	2,356	2
$\overline{1}12$	3,636	3,640	18	$\frac{-1}{161}$	2,319	2,321	1
032	3,231	3,235	2	$\frac{1}{1}43$	2,238	2,241	4
131	3,204	3,204	1	113	2,211	2,212	2
$\frac{1}{141}$	3,101	3,103	5	$\overline{1}62$	2,137	2,139	2
$\overline{1}32$	3,037	3,040	15	$\frac{102}{223}$	2,124	2,126	1
051	2,921	2,924	5	053	2,064	2,066	л. 1
112	2,888	2,889	1	202	2,031	2,032	5
141	2,815	2,817	9	222	1,964	1,966	5
122	2,749	2,752	17	171	1,956	1,958	2

b) Description de la structure

Les coordonnées atomiques finales et les coefficients d'agitation thermique équivalents (isotropes pour les atomes d'hydrogène) sont rapportés dans le tableau III. L'arrangement atomique est décrit par un empilement tridimensionnel; la figure 1 représente une projection selon la direction a. Les distances interatomiques et les angles des liaisons décrivant le tétraèdre SO₄ sont consignés dans le tableau IV. Les angles OSO et les distances S-O, O-O constituent les principales caractéristiques géométriques du tétraèdre SO₄. La valeur moyenne des angles OSO (109,48°) est celle d'un tétraèdre régulier. Les distances S-O, O-O varient respectivement dans les domaines: 1,466(2)-1,487(2)Å et 2,399(2)-2,420(2)Å. En effet, le calcul des indices de distorsion des liaisons du tétraèdre SO₄ [13] montre que l'élongation des liaisons S-O: ID(SO)=0,0061 est plus prononcée que celle des liaisons O-O: ID(OO)=0,0026.

TABLEAU II: Caractéristiques d'enregistrement, de traitement des intensités et de résolution de la structure dans le DAPS.

Données cristallographiques

M = 172,21g/molFormule:(C₁H₁₂N₂)SO₄ Système cristallin: Monoclinique Groupe d'espace: P2₁/n V = 715.9(3)Å³ a = 5.540(2), b = 15.667(3), $c = 8,506(2) \text{ Å}, \beta = 104,13^{\circ}(2)$ Z = 4 $\rho_{cat} = 1,598(7), \, \rho_{obs} = 1,579 \, \text{g/cm}^3$ F(000) = 368 $\mu = 0.415 \text{ mm}^{-1}$ Facteur d'absorption linéaire: Morphologie des cristaux: Prismatique $0.25 \times 0.29 \times 0.40 \text{ mm}$ Dimension du cristal:

Mesure des intensités $K_{\alpha}(Mo) = 0.7107 \text{ Å}$ Température: 25°C Type de balayage: $\omega/2\theta$ Diffractomètre: Nonius CAD4 Monochromateur: Graphite Dom, de balayage: 0,60+0,60tanθ t_{max} de mesure 60 s Vitesse de balayage variable 3 - 26° Domaine de mesure: Temps de mesure du fond continu $t_{\text{max}}/2$ 1553 (±h, k, l) Nombre total de réflexions mesurées: 6, 19, 10 $\pm h_{max}$, k_{max} , l_{max} : $1395 (R_{int}=0.015)$ Nombre de réflexions indépendantes: Nombre de réflexions observées: 1145 avec $F_a > 2\sigma_{E_0}$ Réflexion de référence: (2 5 4) 2 heures (variation 2,4%)

Détermination structurale

Pas de correction d'absorption Correction Lorentz-polarisation: oui Programmes utilisés: SHELXL 93 [10] Ordinateur: PC Méthode directe: SHELXS 86 [11] Méthode de détermination: $R[F^2>2\sigma(F^2)] = 0.0403$ Affinement basé sur F $R_{yy} = 0,1080; S = 1,127$ Coefficient d'extinction: 0.008(4) 140 Paramètres affinés Facteur de diffusion atomique [12] avec p = $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $W = 1/[s^{2}(F_{o}^{2})+(0.0718p)^{2}+0.3897p]$ $\Delta \rho_{\min} = -0.526 \,\mathrm{e} \,/\,\mathrm{\mathring{A}}^3$ $\Delta \rho_{\text{max}} = 0.464 \text{ e/ Å}^3$

TABLEAU III: Coordonnées finales et coefficients d'agitation thermique

	U_{du} (* U_{iso}) (Å ²) dans le DAPS avec $U_{\text{du}} = 1/3\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_j^* a_j^*$.				
Atomes	X(σ)	Y(\sigma)	Z(o)	$U_{eq}(\mathring{A}^2)$	
S	0,2377(1)	0,37835(3)	0,30536(7)	0,0174(2)	
O(1)	0,2289(3)	0,4474(1)	0,1875(2)	0,0275(5)	
O(2)	0,4531(3)	0,3887(1)	0,4438(2)	0,0258(4)	
O(3)	0,0068(3)	0,3802(1)	0,3648(2)	0,0283(5)	
O(4)	0,2566(3)	0,2943(1)	0,2277(2)	0,0241(4)	
N(1)	-0,3001(4)	0,5255(1)	0,3029(3)	0,0210(5)	
N(2)	-0,2397(4)	0,7347(1)	0,1005(3)	0,0208(5)	
C(1)	-0,6113(5)	0,6437(2)	0,0475(4)	0,0264(6)	
C(1)	-0,3689(4)	0,6657(2)	0,1697(3)	0,0194(5)	
C(3)	-0,1927(5)	0,5899(2)	0,2121(4)	0,0210(5)	

TABL	EAU	III:	(Suite)

Atomes	$X(\sigma)$	$Y(\sigma)$	$Z(\sigma)$	$U_{so}(\mathring{A}^2)$
H(1N1)	-0,321(7)	0,551(3)	0,391(5)	0,06(1)
H(2N1)	-0,195(6)	0,481(2)	0,330(4)	0,030(8)
H(3N1)	-0,458(6)	0,505(2)	0,241(4)	0,028(7)
H(1N2)	-0,237(6)	0,725(2)	-0,003(4)	0.037(8)
H(2N2)	-0,092(6)	0,745(2)	0,158(3)	0,022(7)
H(3N2)	-0,335(5)	0,785(2)	0,093(3)	0,029(8)
H(1C1)	-0,583(6)	0,622(2)	-0,049(4)	0,029(8)
H(2C1)	-0,715(6)	0,694(2)	0,022(4)	0,036(8)
H(3C1)	-0,710(6)	0,604(2)	0,088(4)	0,044(9)
H(C2)	-0,396(5)	0,687(2)	0,276(3)	0,025(7)
H(1C3)	-0,170(5)	0,564(2)	0,112(3)	0,020(6)
H(2C3)	-0.041(5)	0,607(2)	0,280(3)	0,011(6)

Ceci révèle un assemblage tétraédrique compact d'atomes d'oxygène dans lequel l'atome de soufre est décalé du centre de gravité d'une distance faible de 0,0143Å.

L'unité asymétrique du cristal est constituée de l'anion sulfate et du cation 1,2-diammonium propane (DAP). Les caractéristiques du cation DAP, rassemblées dans le tableau IV, sont comparables à celles du même cation étudié avec d'autres types d'anions [14],[15]. La valeur moyenne des longueurs des liaisons C-N: 1,489(3)Å est inférieure à celle des liaisons C-C: 1,523(3)Å. Cependant, cette moyenne est comparable à celle donnée par le model de Herbert: 1,486Å [16]. Le nombre de coordination de l'ion sulfate défini par le nombre total de liaisons hydrogène autour de SO₄, varie fréquemment entre 8 et 10 [17]. Ce nombre montre que chaque atome d'oxygène de SO₄ joue le rôle de double ou de triple accepteur. L'arrangement atomique de la figure 1, montre que le nombre de coordination de SO₄ est de 6; il est crée par le greffage de six cations DAP sur l'ion sulfate.

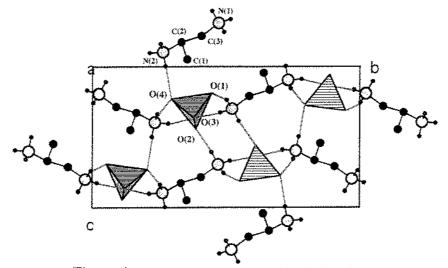


Figure 1: projection de la structure selon la direction a.

TABLEAU IV: Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans le DAPS.

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Tétraèdre SO ₄	
S-O(1) :1,466(2)	O(1)-S- $O(2)$:110,6(1)
S-O(2) :1,467(2)	O(1)-S- $O(3)$:109,3(1)
S-O(3) :1,487(2)	O(1)-S-O(4) :110,0(1)
S-O(4) :1,482(2)	O(2)-S- $O(3)$:108,9(1)
,	O(2)-S- $O(4)$:108,9(1)
	O(3)-S- $O(4)$:109,2(1)
Molécule Organique	
N(1)- $C(3)$: 1,482(3)	C(3)-N(1)-H(1N1) : 107(3)
N(1)-H(1N1): 0,88(4)	C(3)-N(1)-H(2N1) : 110(2)
N(1)-H(2N1): 0,91(3)	C(3)-N(1)-H(3N1) : 112(2)
N(1)-H(3N1): 0,96(3)	H(1N1)-N(1)-H(2N1):110(3)
11(1) **(01/11) ** 0,5 0(2)	H(1N1)-N(1)-H(3N1):109(3)
	H(2N1)-N(1)-H(3N1): 109(3)
N(2)-C(2) : 1,495(3)	C(2)-N(2)-H(1N2) : 113(2)
N(2)-H(1N2): 0,90(4)	C(2)-N(2)-H(2N2) : 113(2)
N(2)-H(2N2): 0,86(3)	C(2)-N(2)-H(3N2) : 108(2)
N(2)-H(3N2): 0,94(3)	H(1N2)-N(2)-H(2N2):111(3)
11(2) 11(21/2) / 6,5 / (6)	H(1N2)-N(2)-H(3N2):103(3)
	H(2N2)-N(2)-H(3N2): 109(3)
C(2)- $C(3)$: 1,523(3)	N(2)-C(2)-C(3) : 108,4(2)
C(2)- $C(1)$: 1,523(3)	N(2)-C(2)-C(1) : 108,8(2)
C(2)- $H(C2)$: 1,01(3)	N(2)-C(2)-H(C2) : 108(2)
~(-)() ·	C(3)-C(2)-C(1) : 113,1(2)
	C(3)-C(2)-H : $106(2)$
	C(1)- $C(2)$ - H : 113(2)
C(3)-H(1C3):0,98(3)	N(1)-C(3)-C(2) : 109,8(2) N(1)-C(3)-H(1C3) : 108(2)
C(3)- $H(2C3): 0,94(3)$	
	N(1)-C(3)-H(2C3) : 106(1)
	C(2)-C(3)-H(1C3) : 109(2)
	C(2)-C(3)-H(2C3) : 111(1)
	H(1C3)-C(3)-H(2C3):112(2)
C(1)-H(1C1): 0,94(3)	C(2)-C(1)-H(1C1) : 112(2)
C(1)- $H(2C1)$: 0,97(3)	C(2)-C(1)-H(2C1) : 110(2)
C(1)- $H(3C1)$: 0,95(4)	C(2)-C(1)-H(3C1) : 113(2)
C(1) 11(0°1) 1 0,00(1)	H(1C1)-C(1)-H(2C1):109(3)
	H(1C1)-C(1)-H(3C1):109(3)
	H(2C1)-C(1)-H(3C1):104(3)

TABLEAU V: Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène dans le DAPS.

	N…H	HO	N…O	N-H···O
$N(1)-H(1N1)-O(2)^{1}$	0,88(4)	1,98(4)	2,839(3)	166(4)
N(1)-H(2N1)-O(3)	0,91(3)	1,91(3)	2,813(3)	173(3)
$N(1)-H(3N1)-O(1)^{II}$	0,96(3)	1,91(3)	2,832(3)	160(3)
$N(2)-H(1N2)-O(4)^{111}$	0,90(4)	1,91(4)	2,808(3)	176(3)
$N(2)-H(2N2)-O(4)^{IV}$	0,86(3)	2,03(3)	2,876(3)	167(3)
$N(2)-H(3N2)-O(3)^{v}$	0,94(3)	1,85(3)	2,771(3)	165(3)

(I): -x, -y+1, -z+1; (II): x-1, y, z; (III): -x, -y+1, -z; (IV): -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; (V): -x-1/2, y+1/2, -z+1/2.

Les paramètres géométriques de la liaison hydrogène sont les distances O··N, O··H et l'angle O··H-N. L'arrangement structural comprend un seul type de liaisons hydrogène: O··H-N. Les distances O··N et O··H sont respectivement distribuées dans les domaines: 2,771(3)-2,876(3)Å et 1,85(3)-2,03(3)Å. Les angles O··H-N, variant de 160(3) à 176(3)°, montrent un fort caractère de linéarité de la liaison hydrogène. Les six liaisons O··H-N sont considérées faibles [18],[19]. La structure cristalline renferme six donneurs et quatre accepteurs. Les atomes O₃ et O₄ sont doublements accepteurs; les atomes O₁ et O₂ acceptent chacun une seule fois l'atome d'hydrogène. Les caractéristiques des liaisons hydrogène sont consignées dans le tableau V. La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont dues au réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène.

III- COMPORTEMENT THERMIQUE

Le thermogramme TG-ATD, de la figure 2, est enregistré sous atmosphère d'air à l'aide d'un échantillon de 17,7mg placés dans une nacelle en platine. L'échantillon est chauffé de l'ambiante jusqu'à 315°C avec une vitesse de 3°C/mn. Aucune perte de masse n'est observée dans le domaine 21-270°C. Cependant la courbe TG révèle une perte importante, à partir de 270°C, marquant la dégradation du composé. En revanche La courbe ATD montre deux effets endothermiques. Le premier à deux composantes (220 et 233°C) semble indiquer la présence de transitions de phase. Le deuxième, à 300°C, correspond à la décomposition de l'échantillon; le résidu final est un solide de couleur noir charbon.

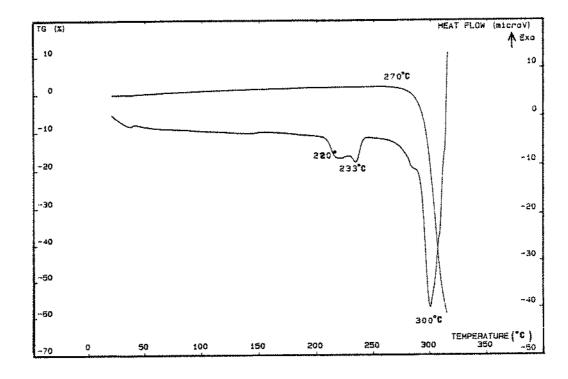


Figure 2: Courbes d'analyse thermique TG-ATD du DAPS

Le thermogramme DSC, donné sur la figure 3, est enregistré dans des conditions proches de celles ayant servi à tracer le thermogramme TG-ATD. 18mg de produit placés dans une nacelle en aluminium sont chauffés de 20 à 330°C avec une vitesse de 3°C/mn. Le thermogramme DSC montre les mêmes effets endothermiques constatés sur la courbe ATD: deux pics faibles à 219 et 236°C et un pic intense à 316°C.

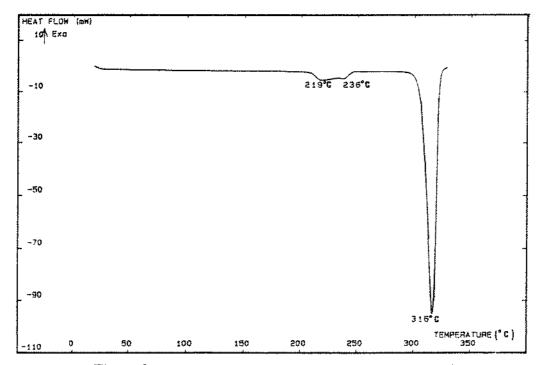


Figure 3: Courbe d'analyse calorimétrique différentielle du DAPS

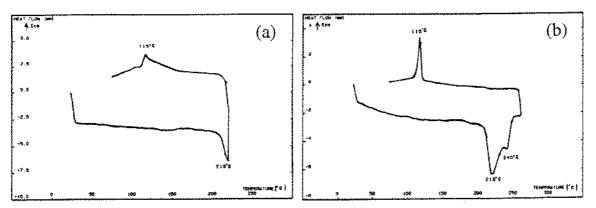


Figure 4: Thermogrammes DSC du DAPS en montée jusqu'aux températures du premier pic (a) et du deuxième pic (b) puis descente jusqu'à 70°C

Des cycles de chauffage suivi de refroidissement, à vitesses égales, révèlent la présence d'un pic exothermique à 115°C. Les thermogrammes donnés sur la figure 4 correspondent au chauffage de deux échantillons, de masses comparables, de l'ambiante jusqu'à des températures avoisinant celle du premier pic (fig4.a) et du deuxième pic (fig4.b). Le refroidissement, à partir de ces températures, conduit au même pic exothermique à 115°C. Des tests de traitement thermique aux

températures des deux pics endothermiques, dans un four séparé, montrent que le DAPS garde la même couleur et le même aspect granulométrique. Les cristallites réfléchissent de la même manière la lumière polarisée avant et après traitement thermique. La mesure de la densité et le tracé du diffractogramme RX, à température ambiante, effectués sur des échantillons traités sont comparables à ceux du produit non traité. Le thermogramme DSC de la figure 5, obtenu lors d'un cycle de chauffage jusqu'à la température du deuxième pic endothermique suivi d'un refroidissement puis chauffage jusqu'à la dégradation du composé, est comparable dans le domaine 20-270°C à celui enregistré à partir d'un échantillon non traité. La seule différence provient de la nette séparation du phénomène endothermique de la dégradation, largement dissymétrique sur la courbe ATD (cf. fig.2). De ces constatations sommaires, il parait probable que le DAPS soit le siège de transformations résumées par le schéma réactionnel suivant:

DAPS
$$\xrightarrow{219^{\circ}\text{C}}$$
 α DAPS $\xrightarrow{234^{\circ}\text{C}}$ β DAPS $\xrightarrow{115^{\circ}\text{C}}$ DAPS

Cependant les caractéristiques de ces transformations devraient être déterminées par diffraction RX à haute température, par dilatométrie et par mesure de la résistivité. En revanche nous donnons ici la variation d'enthalpie relative respectivement à la somme des deux effets endothermiques (107,72J/g) et à l'effet exothermique (-17,02J/g).

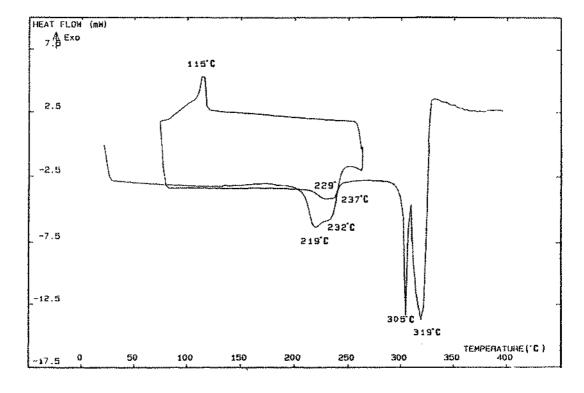


Figure 5: Courbe d'analyse calorimétrique différentielle du DAPS. Cycle: Chauffage-refroidissement-chauffage

1645 m 3576 tf 992 ép \ v_s(SO₁) $\delta_{as}(NH_3)$ 966 m 3377 ép 1621 m 1608 m 3170 ép 944 ép 1594 m 3113 ép $V_s(NH_s) + V_{as}(NH_s)$ 885 m 3078 F $v_s(CH_s) + v_{as}(CH_s)$ $\delta_{x}(NH_{x})$ $\rho(NH_3) + \rho(CH_3)$ 1554 F 860 m 3037 F $v_s(CH_2) + v_{as}(CH_2)$ 1537 ép $v_x(CH) + v_{ax}(CH)$ 814 f $+ \rho(CH_{\gamma})$ 2892 F 2772 F 800 f 1517 F 2741 F 665 tf 1479 m 2706 F 617 TF 1460 f 510 tf $\delta_{ac}(SO_1) + \delta_c(SO_1)$ 1447 ép $\delta(CH_3) + \delta(CH_2)$ 2619 m 487 tf 1407 f $\delta(CH) + \omega(CH_{\gamma})$ 2594 ép 439 m 2538 m 1387 f $\nu(C-N)$ 1376 f 2504 m 2476 ép 1355 tf 1316 f 2442 ép 2359 tf Bandes de combinaisons et harmoniques 1244 ép 2211 tf 1222 m 2142 f 2088 ép 1133 ép 2056 tf 1114 TF $\nu_{as}(SO_{a}) + v(C-C)$ 1083 F 1949 tf 1909 tf 1043 ép 1032 F

TABLEAU VI: Attribution des fréquences IR(cm⁻⁴) aux différents Groupes atomiques dans le DAPS.

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

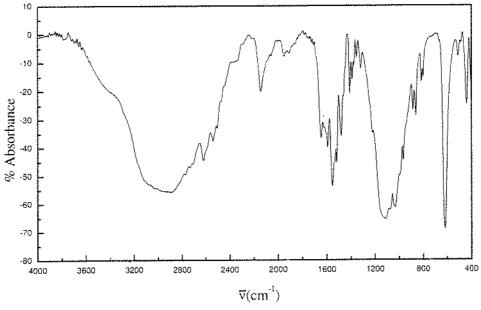


Figure 6: Spectre Infrarouge du DAPS

IV- SPECTROMETRIE IR

La représentation des modes internes de l'ion SO₄, dons sa symétrie idéale T_d, est $\Gamma_{int} = A_1 + E + 2F_2$. Les modes monodimensionnel A₁ et bidimensionnel E, inactifs en IR et actifs en Ra, sont attribués aux mouvements symétriques d'élongation et de déformation de fréquences respectives v_1 et v_2 [20]. Le mode F_2 de dimension 3, actif en IR et en Ra, correspond aux vibrations asymétriques d'élongation et de déformation de fréquences v_3 et v_4 [20]. L'étude bibliographique [21], effectuée sur plusieurs sulfates, montre que les vibrations de valence v_i et v_j s'observent dans le domaine 900-1300 cm $^{-1}$; les vibrations de déformation v_2 et v_4 se manifestent dans la région 400-700 cm⁻¹. Le calcul des fréquences des vibrations de l'ion SO₄ isolé dans sa symétrie idéale conduit aux valeurs $v_1=983$ cm⁻¹, $v_2=450$ cm⁻¹, $v_3=1105$ cm⁻¹ et $v_4=611$ cm⁻¹ [22]. Les fréquences des vibrations internes de l'ion SO4, engagé dans un solide, se retrouvent à des valeurs voisines de celles de l'ion libre de symétrie T_d. Cependant, l'examen des structures connues montre que le tétraèdre SO₄ admet souvent un environnement distordu. Le tétraèdre SO₄ du DAPS possède la symétrie locale C₁. La levée de dégénérescence et l'activité des modes inactifs, de la symétrie idéale, multiplient le nombre des bandes. Les corrélations du groupe T_a au sous-groupe C_i permettent de séparer les neufs modes internes, de classe A en quatre modes de valence et cinq modes de déformation. Les fréquences relatives aux différentes types de mouvements au sein du DAPS sont attribuées dans le tableau VI. Elle sont relevées à partir du spectre IR de la figure 6. La bande large de plusieurs composantes, observée dans le domaine 1032-1244 cm⁻¹, correspond à la levée de dégénérescence du mode F₂. Les vibrations de valence asymétrique V₃₀(SO₄) et V(C-C) se manifestent dans ce domaine. Le mode A, inactif en IR dans la symétrie T, devient actif dans la symétrie C₁. La fréquence à 966 cm⁻¹ est attribuée à la vibration symétrique v_s(SO₄). Les bandes observées dans la région 439-665 cm^{-t} sont relatives aux vibrations de déformation symétriques et asymétriques du groupement SO₄. Une tentative d'attribution des fréquences aux vibrations de valence et de déformation du cation DAP est basée sur les travaux de spectrométrie IR [21]. Les bandes observées dans la région 2706-3576 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence symétriques et asymétriques v(NH) et v(CH). L'établissement des liaisons hydrogène N-H-O et C-H-O déplace ces bandes vers les basses fréquences. Les bandes situées entre 1316 et 1645 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de déformation des liaisons N-H, C-H et C-N. Les vibrations de déformation de type rocking: $\rho(NH_3)$, $\rho(CH_3)$ et $\rho(CH_3)$ apparaissent dans la région 800-944 cm⁻¹. Enfin les bandes faibles et moyennes du domaine 1909-2619 cm⁻¹ sont attribuées aux harmoniques et bandes de combinaisons.

V- CONCLUSION

L'orientation de cristallisation vers un groupe non centrosymétrique peut résulter de l'encapsulation de molécules organiques chirales dans une matrice inorganique capable de créer des interfaces anioniques telles que (H₂PO₄)_n, (H₂AsO₄)_n et (HSO₄)_n [23]. L'effet de protection crée par le réseau anionique empêchent l'interaction dipolaire entre cations organiques [24], [25]. La protonation de la molécule asymétrique 1,2-diamino propane, selon le protocole expérimental décrit dans ce travail, conduit au DAPS dans lequel les configurations R et S du cation organique sont d'égale proportion. Ce groupe d'espace, semble indiquer que la solution basique, utilisée pour la synthèse, intervient avec un mélange racémique des deux énantiomères. La cohésion de la structure du DAPS est due au réseau tridimensionnel des liaisons hydrogènes. Une caractérisation préliminaire par analyses thermique et calorimétrique montre que le DAPS est le siège de transitions de phases. La spectrométrie IR, appuyée par l'examen des données bibliographiques sur des composés semblables, a permis une attribution probable des bandes du spectre IR aux différents types de mouvements atomiques du DAPS.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.A. Bates, S.A. Islam and M.J.E. Sternberg, Acta Cryst., 1993, C49, 300.
- [2] J.S.Suh, Z.B. Xu, K. Hofmann, C.S. Yoo and M. Sax, Acta Cryst., 1984, C40, 131.
- [3] A.R. Katrizky and C.W. Rees, In Comprehensive Heterocyclic Chemistry, vol.3.Oxford Pergamon, 1984.
- [4] J. Pecaut, Y. Le Fur and R. Masse, Acta Cryst., 1993, B49, 535.
- [5] L. Baouab and A. Jouini, J. Solid State Chem., 1998, 141, 343.
- [6] A. Gharbi, M. Charfi and A. Jouini, Acta Cryst., 1996, C52, 2246.
- [7] H. Thabet and A. Jouini, Acta Cryst., 1996, C52, 2248.
- [8] H. Thabet, M. Bdiri, A. Jouini and A. Durif, J. Soc. Chim., Tunisie, 1995, Vol.III(10), 693.
- [9] A. Gharbi and A. Jouini, Acta Cryst., 1996, C52, 1342.
- [10] G.M. Sheldrick, *Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, **1990**.
- [11] G.M. Sheldrick, Acta Cryst., 1990, A46, 467.
- [12] "International Tables for Crystallography" 1974, Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham (distributed by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht).
- [13] W.H. Baur, Acta Cryst., 1974, B30, 1195.
- [14] M. Charfi, Diplôme d'études approfondies, Faculté des Sciences de Tunis. 1995.
- [15] M. Bdiri and A. Jouini, Acta Cryst., 1990, C46, 1454.
- [16] H. Herbert, *Thesis*, Karolinska Institute Stockholm, 1979.
- [17] L. Chertanova and C. Pascard, Acta Cryst., 1996, B52, 677.
- [18] I.D. Brown, Acta Cryst., 1976, A32, 24.
- [19] R.H. Blessing, Acta Cryst., 1986, B42, 613.
- [20] G. Herzberg, *IR and Ra spectra of polyatomic molecules*, D. Van Nostrand Company Princeton, New Jersy, **1956**, p.167.
- [21] K. Nakamoto, IR and Ra spectra of Inorg. and Coord. Comp., Wiley-Interscience, 1984.
- [22] Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 1951, Vol. 2.
- [23] J. Pécaut, J.P. Lévy and R. Masse, J. Matter, 1993, 3(10), 999.
- [24] J. Zyss, J. Pécaut, J.P. Lévy and R. Masse, Acta Cryst., 1993, B49, 334.
- [25] S.D. Cox, T.E. Gier, G.D. Stucky and J. Bierlein, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 2986.