

CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET STRUCTURALE D'UN NOUVEAU SULFATE ORGANIQUE: $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]_2\text{SO}_4$

T. Guerfel, A. Jouini

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

(Soumis en septembre 1999, accepté en février 2000)

RESUME: La préparation chimique, l'étude structurale et les caractéristiques thermique et spectrométrique IR sont apportées pour un nouveau sulfate organique de formule: $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]_2\text{SO}_4$. Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres: $a=10,141(1)$, $b=6,147(1)$, $c=22,548(4)$ Å, $\beta=97,170(8)^\circ$, $v=1394,6(4)$ Å³, $\rho_{\text{cal}}=1,316$, $\rho_{\text{mes}}=1,305$ g/cm³, $\mu=0,250$ mm⁻¹, groupe d'espace $P2_1/n$, $Z=4$. L'arrangement atomique du 2-ammonium-2-méthyl propanol sulfate, noté AMPS, est décrit par un arrangement de couches ayant pour plan moyen (101). Un anion sulfate et deux cations organiques, cristallographiquement indépendant dénommés A et B, constituent l'unité asymétrique. Ces entités se connectent, dans la couche, par l'intermédiaire de deux types de liaisons hydrogène, O—H···O et N—H···O. La cohésion entre les couches successives est assurée par des interactions de van der Walls C—H···O. L'analyse thermique par ATG -ATD et DSC montre deux transitions de phases réversibles d'enthalpies respectives 13,20 KJ/mol et 0,87 KJ/mol. L'étude spectrométrique IR permet les attributions des bandes du spectre IR aux différents types de mouvements atomiques au sein du AMPS.

ABSTRACT: Chemical preparation, structural, thermal behavior and IR studies are reported for a monoclinic new organic sulfate, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]_2\text{SO}_4$, having the following parameters: $a=10.141(1)$, $b=6.147(1)$, $c=22.548(4)$ Å, $\beta=97.170(8)^\circ$, $Z=4$, $P2_1/n$. The atomic arrangement of the 2-ammonium-2-methyl propanol sulfate denoted AMPS is organized as a layer in the (101) plane. The asymmetric unit of the crystal consists of two independent organic cations and one SO_4 anion. These entities are assembled by two types of hydrogen bonds, O—H···O and N—H···O. The stability between successive layers is performed by van der Walls interactions C—H···O originating from the organic cations. Thermal behavior exhibits two reversible phase transitions. IR bands are attributed by comparison with spectra of similar other compounds.

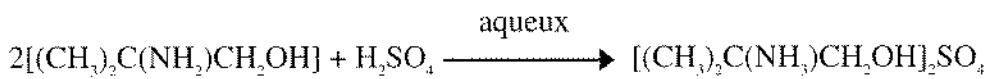
I- INTRODUCTION

L'étude structurale de plusieurs arrangements atomiques de sulfates organiques a montré le rôle important de l'anion sulfate dans la construction de réseaux de liaisons hydrogène. Les atomes d'oxygène de SO_4 , agissant en tant qu'accepteurs, apportent une forte contribution à la construction de chaînes ou de couches capables d'encapsuler des molécules organiques polarisables. Le matériau ainsi obtenu est peu sensible à des agents chimiques externes et offre des propriétés mécaniques et thermiques proches de celles des composés minéraux. La cohésion cristalline est accrue par l'introduction d'une distribution de charge à l'origine de la création de réseaux de liaisons hydrogène courtes. La synthèse du AMPS, décrite dans ce travail, rentre dans le cadre d'une

approche visant à encapsuler les cations ammonium propanol entre des couches anioniques sulfatées. Outre les considérations structurales déduites de l'étude cristallographiques de tels matériaux peuvent être le siège de propriétés d'optique non-linéaire telles que celles observées dans $C_5H_6N_2O_2HSO_4$ [1] ou de transitions de phases constatées dans $N(CH_3)_4HSO_4$ [2]. Nous décrivons dans ce travail la préparation chimique du AMPS, son étude cristallographique détaillée et ses propriétés physico-chimiques déterminées par TG-ATD, DSC et spectrométrie IR.

II- CRISTALLOCHIMIE

Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 est préparée par dilution de 2,22 ml (H_2SO_4 , 96%, $d=1,84$) jusqu'à un volume de 400 ml. La solution d'acide obtenue est neutralisée par ajout goutte à goutte, sous agitation magnétique du 2-amino-2-méthyl propanol (99%, $d=0,93$). 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 deux jours puis maintenue pendant trois semaines à la température ambiante. Lorsque le volume de la solution atteint environ 25 ml, des monocristaux apparaissent et atteignent rapidement des formes prismatiques de section allant jusqu'à 3 mm². Les monocristaux sont stables dans les conditions normales de température et d'hygrométrie. La préparation des monocristaux du AMPS, par réaction acido-basique, est reproductible dans les conditions ainsi décrites.

L'étude préliminaire par la méthode de Weissenberg montre que le AMPS cristallise dans le système monoclinique. L'affinement des paramètres de la maille est effectué par la méthode des moindres carrés à partir des données angulaires relevées sur le diffractogramme de poudre indexé dans le tableau I, il est enregistré à l'aide d'un diffractomètre automatique à deux cercles «STOE/CSS». Les mesures sont faites à la longueur d'onde du cuivre K_{α} . La largeur du pas est de 0,04° en 2θ , le temps de comptage sur chaque pas est de 30 secondes. La masse volumique est mesurée par pycnométrie à la température ambiante en utilisant le toluène comme liquide surnageant. La valeur moyenne obtenue $\rho_{\text{obs}}=1,31$ g/cm³, en bon accord avec celle calculée $\rho_{\text{cal}}=1,316$ g/cm³, permet de déduire quatre groupements formulaires par maille. Les caractéristiques d'enregistrement et de traitement des données ainsi que les résultats de l'affinement et de la résolution de la structure sont rapportés dans le tableau II. Les coordonnées atomiques finales et les facteurs d'agitation thermique équivalents (isotropes pour les atomes d'hydrogène) sont rapportés dans le tableau III. Les coefficients d'agitation thermique anisotropes et les facteurs de structure observés et calculés sont disponibles chez les auteurs.

TABLEAU I: Diagramme indexé de AMPS.
Cu K_{α1,α2} ($\lambda=1,5418\text{\AA}$).

hkl	do _{bs}	d _{cal}	I _{obs}	hkl	do _{bs}	d _{cal}	I _{obs}
022	11,181	11,186	9	301	3,378	3,379	36
101	9,625	9,637	6	303	3,211	3,212	3
101	8,768	8,776	39	215	3,085	3,089	45
103	6,375	6,385	5	116	2,947	2,950	9
103	5,654	5,663	3	121	2,925	2,928	7
012	5,381	5,387	67	122	2,866	2,869	3
111	5,175	5,183	18	313	2,845	2,847	100
200	5,023	5,031	8	117	2,812	2,812	10
202	4,812	4,819	61	124	2,639	2,642	15
013	4,736	4,743	79	221	2,623	2,625	6
112	4,628	4,635	7	222	2,589	2,591	6
113	4,427	4,428	11	223	2,524	2,526	3
105	4,287	4,292	7	125	2,497	2,499	49
113	4,160	4,165	29	320	2,264	2,266	11
204	3,994	3,997	6	412	2,226	2,228	4
105	3,907	3,911	4	413	2,151	2,153	32
211	3,770	3,775	20	425	1,850	1,852	6
114	3,705	3,708	21	505	1,753	1,755	3
212	3,570	3,571	12	514	1,746	1,747	2
204	3,525	3,528	12	235	1,717	1,718	6

TABLEAU II: Caractéristiques d'enregistrement, de traitement des intensités, de résolution de la structure du AMPS et résultats finals.

Données cristallographiques

Formule: (C ₄ H ₁₂ NO) ₂ SO ₄	M = 276,35g/cm ³
Système cristallin: Monoclinique	Groupe d'espace: P2 ₁ /n
a = 10,141(1), b = 6,147(1),	V = 1394,6(4) Å ³
c = 22,548(4) Å, $\beta = 97,170(8)^\circ$	Z = 4
$\rho_{\text{cal}} = 1,316$; $\rho_{\text{obs}} = 1,305$ g/cm ³	F(000) = 600
Facteur d'absorption linéaire:	$\mu = 0,250$ mm ⁻¹
Morphologie des cristaux:	Prismatique
Dimensions du cristal:	0,19x0,22x0,35 mm

Mesure des intensités

Température: 25°C	K _α (Mo) = 0,7107 Å
Diffractomètre: Kappa CCD Nonius	Monochromateur: Graphite
Domaine de mesure et température	3 -27° et 25°C
Nombre total de réflexions mesurées:	2755
$h_{\text{max}}, k_{\text{max}}, \pm l_{\text{max}}$:	16, 6, 28
Réduction des données	Denzo [3]
Nombre des réflexions standards	1
Temps de mesure	120 s

TABLEAU II: (Suite)

Détermination structurale

Correction Lorentz-polarisation	pas de correction d'absorption
Détermination de la structure	SHELXS 86 [4]
Affinement	SHELXL 93 [5]
Nombre de réflexions observées:	1803 [2 sigma (I)]
Nombre de paramètres affinés:	251
Affinement basé sur: F^2	$R_1(\text{obs}) = 0,0314; R_1(\text{all}) = 0,0519$
$W = 1/[s^2(F_{\text{w}}^2) + (0,0297P)^2]$	$R_{\text{w}2}(\text{obs}) = 0,073; R_{\text{w}2}(\text{all}) = 0,0768$
S et Coefficient d'extinction	$P = (F_{\text{w}}^2 + 2F_{\text{c}}^2)/3$
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,182$	1,056 et 0,021(2)
	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,236$

TABLEAU III: Coordonnées atomiques finales et coefficients d'agitation Thermique $U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$ (* U_{iso} pour les atomes d'hydrogène) du AMPS.

Atomes	X(σ)	Y(σ)	Z(σ)	U_{eq}
S	0,88430(4)	0,09146(6)	0,16167(2)	0,0365(2)
O(1)	0,8099(1)	- 0,0868(2)	0,18506(6)	0,0462(3)
O(2)	0,7925(1)	0,2720(2)	0,14443(6)	0,0554(4)
O(3)	0,9408(1)	0,0131(2)	0,10928(6)	0,0560(4)
O(4)	0,9880(1)	0,1691(2)	0,20615(6)	0,0600(4)
O(5)	0,9749(2)	- 0,2310(2)	0,38424(7)	0,0646(4)
O(6)	0,9347(1)	- 0,2917(2)	- 0,04461(7)	0,0625(4)
N(1)	0,9163(1)	- 0,4429(2)	0,26171(7)	0,0380(3)
N(2)	0,8665(1)	- 0,3986(2)	0,06684(6)	0,0378(3)
C(1)	0,0358(2)	- 0,1911(3)	0,3331(1)	0,0517(5)
C(2)	0,0505(2)	- 0,3904(2)	0,29481(8)	0,0392(4)
C(3)	0,0988(2)	- 0,5856(3)	0,3322(1)	0,0517(5)
C(4)	0,1401(2)	- 0,3394(4)	0,2477(1)	0,0544(5)
C(5)	0,8183(2)	- 0,2051(3)	- 0,02683(9)	0,0439(4)
C(6)	0,7611(2)	- 0,3612(2)	0,01517(8)	0,0390(4)
C(7)	0,7279(2)	- 0,5800(3)	- 0,0143(1)	0,0537(5)
C(8)	0,6426(2)	- 0,2594(4)	0,0383(1)	0,0560(5)
H(O5)	0,885(2)	- 0,233(4)	0,372(1)	0,079(8)*
H(O6)	0,976(2)	- 0,201(4)	- 0,065(1)	0,095(8)*
H(1N1)	0,858(2)	- 0,472(3)	0,2831(9)	0,047(6)*
H(2N1)	0,926(2)	- 0,557(3)	0,2383(9)	0,055(6)*
H(3N1)	0,883(2)	- 0,331(3)	0,2358(9)	0,059(6)*
H(1N2)	0,940(2)	- 0,459(3)	0,0560(8)	0,045(5)*
H(2N2)	0,892(2)	- 0,267(3)	0,0851(9)	0,059(6)*
H(3N2)	0,836(2)	- 0,508(3)	0,093(1)	0,066(6)*
H(1C1)	0,986(2)	- 0,080(3)	0,3069(9)	0,055(5)*
H(2C1)	0,127(2)	- 0,145(3)	0,347(1)	0,071(6)*
H(1C3)	0,034(2)	- 0,617(3)	0,356(1)	0,068(7)*
H(2C3)	0,192(2)	- 0,560(3)	0,3538(9)	0,064(6)*

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

TABLEAU III: (Suite)

H(3C3)	0,105(2)	- 0,710(3)	0,3093(9)	0,060(6)*
H(1C4)	0,230(2)	- 0,313(3)	0,267(1)	0,075(7)*
H(2C4)	0,140(2)	- 0,457(4)	0,219(1)	0,078(7)*
H(3C4)	0,114(2)	- 0,199(3)	0,230(1)	0,065(6)*
H(1C5)	0,835(2)	- 0,059(3)	- 0,008(8)	0,043(5)*
H(2C5)	0,754(2)	- 0,176(3)	- 0,058(9)	0,047(5)*
H(1C7)	0,694(2)	- 0,680(3)	- 0,011(1)	0,061(6)*
H(2C7)	0,806(2)	- 0,643(3)	- 0,028(9)	0,057(6)*
H(3C7)	0,660(2)	- 0,556(3)	0,047(1)	0,078(7)*
H(1C8)	0,666(2)	- 0,122(3)	0,059(1)	0,061(6)*
H(2C8)	0,604(2)	- 0,352(3)	0,063(1)	0,066(6)*
H(3C8)	0,578(2)	- 0,232(3)	0,008(1)	0,080(8)*

III- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La figure 1, donnant la projection de la structure selon l'axe **b**, montre que l'arrangement atomique du AMPS peut être décrit par un empilement de couches épaisses centrées par les plans de famille (101). Les composantes de l'unité asymétrique, l'anion sulfate et les deux cations organiques A et B se relient entre elles, par les liaisons hydrogène O—H···O et N—H···O, pour construire la couche.

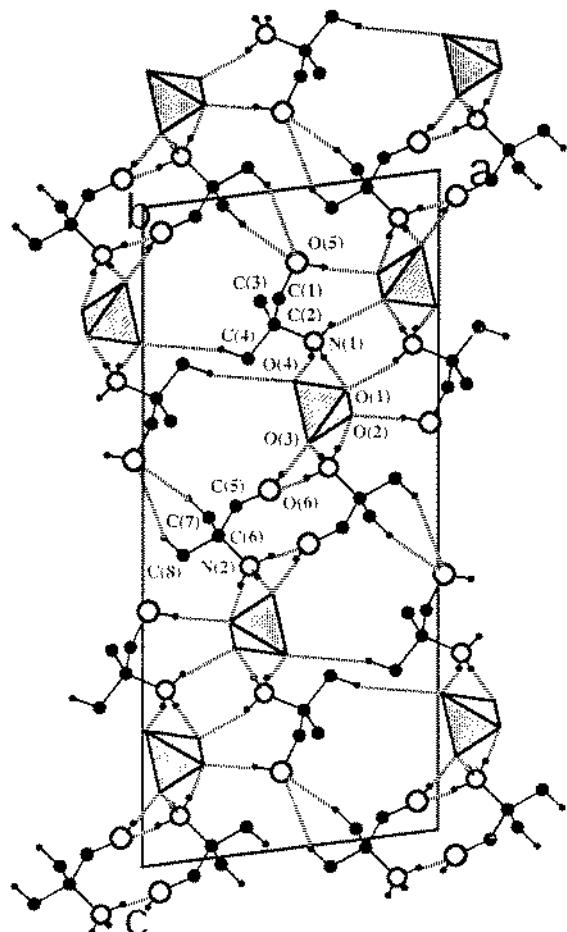


Figure 1: Projection de la structure selon l'axe **b**.

TABLEAU IV: Distances interatomiques (\AA) et angles de liaisons ($^{\circ}$) du AMPS.

Tétraèdre SO_4				
S	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
O(1)	1,465(1)	108,79(7)	108,47(7)	111,16(8)
O(2)	2,386(2)	1,469(1)	109,61(8)	108,49(8)
O(3)	2,372(2)	2,392(2)	1,458(1)	110,30(8)
O(4)	2,397(2)	2,362(2)	2,379(2)	1,441(1)

Molécule A	
C(1)—O(5): 1,397(2)	O(5)—C(1)—C(2): 114,4(1)
C(2)—C(1): 1,516(2)	C(1)—C(2)—N(1): 108,0(1)
C(2)—C(3): 1,512(2)	C(1)—C(2)—C(3): 111,9(2)
C(2)—C(4): 1,515(3)	C(1)—C(2)—C(4): 110,0(1)
C(2)—N(1): 1,503(2)	N(1)—C(2)—C(3): 108,4(1)
	N(1)—C(2)—C(4): 106,3(2)
	C(3)—C(2)—C(4): 112,0(2)

Molécule B	
C(5)—O(6): 1,399(2)	O(6)—C(5)—C(6): 110,0(1)
C(6)—C(5): 1,513(2)	C(5)—C(6)—N(2): 107,0(1)
C(6)—C(7): 1,519(2)	C(5)—C(6)—C(7): 111,7(2)
C(6)—C(8): 1,505(3)	C(5)—C(6)—C(8): 109,8(1)
C(6)—N(2): 1,497(2)	N(2)—C(6)—C(7): 107,6(1)
	N(2)—C(6)—C(8): 108,5(2)
	C(7)—C(6)—C(8): 112,1(2)

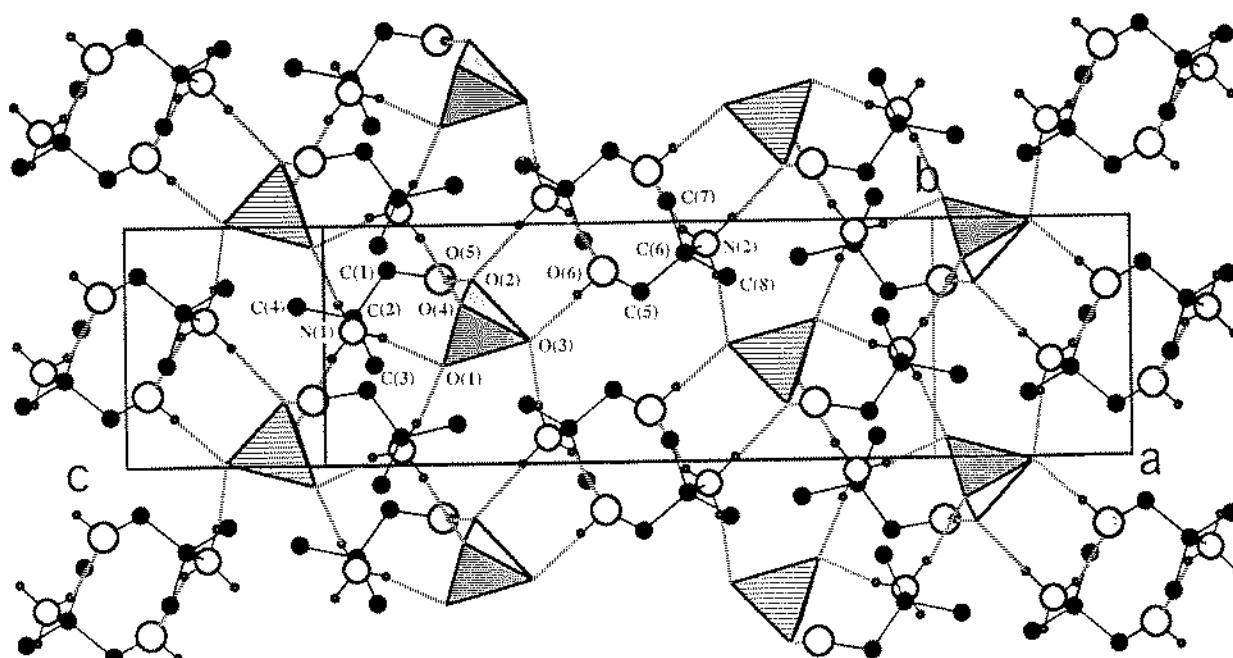


Figure 2: Projection de la couche sur le plan (101).

Les distances interatomiques et les angles des liaisons décrivant le tétraèdre SO_4 sont consignés dans le tableau IV. Les distances S—O et O—O varient respectivement dans les domaines 1,441(1)-1,469(1) Å et 2,362(2)-2,397(2)°. Le calcul des indices de distorsion [6] montre que l'elongation des distances S—O, ID(SO)=0,006, est plus prononcée que celle des distances O—O, ID(OO)=0,0043. On peut en conclure que l'atome de soufre est légèrement décalé du centre de gravité de l'assemblage tétraédrique compact des atomes d'oxygène. Le décalage n'excède pas 0,0173 Å. Les caractéristiques géométriques des cations A et B, rassemblées dans le tableau IV, sont comparables à celles observées pour le même cation cristallisant avec l'anion diphosphate $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [7]. La valeur moyenne des longueurs des liaisons C—N=1,500(2) Å, comparable à celle donnée par le modèle de Herbert [8] est inférieure à celle des liaisons C—C, 1,513(3) Å. Le nombre de coordination de l'ion sulfate est défini par le nombre total de liaisons hydrogène autour de SO_4 . Ce nombre varie en général entre 8 et 10 [9]. La figure 2, donnant la projection de la couche sur le plan (101) montre que, parmi les huit liaisons hydrogène des deux cations A et B, sept participent à la coordination de SO_4 de la manière suivante: trois liaisons de type N(1)—H···O et une liaison de type O(5)—H···O proviennent de trois cations A; les trois restantes correspondent à deux liaisons de type N(2)—H···O et une liaison O(6)—H···O de trois cations B. La huitième liaison, en l'occurrence N(2)—H(IN2)···O(6) connecte deux groupements organiques B. Cependant, chaque groupement organique est entouré, par trois tétraèdres SO_4 pour créer l'arrangement bidimensionnel dans le plan (101). La cohésion entre les couches successives est assurée par des interactions de van der Walls C—H···O, deux émanant du cation B, la troisième est issue du cation A. Ainsi, deux types de liaisons hydrogène coexistent dans la structure: O—H···O et N—H···O. Leurs paramètres géométriques, rassemblés dans le tableau V, montrent que le premier type représente des liaisons courtes et fortes [10], [11]; les distances donneur-accepteur O···O sont de 2,667(2) et 2,708(2) Å. Les distances N···O variant dans le domaine: 2,776(2)-2,912(2) Å montrent le caractère énergétique faible de ce type de liaisons hydrogène. Les valeurs des angles N(O)—H···O allant de 155(2) à 179(3)° renseignent sur le caractère de linéarité prononcée de la liaison hydrogène engageant les deux atomes d'oxygène. La structure cristalline renferme huit centres donneurs et cinq centres accepteurs. Les atomes d'oxygène O(1), O(2) et O(3) sont doublement accepteurs; les atomes O(4) et O(6) acceptent chacun une seule fois l'atome d'hydrogène.

TABLEAU V: Caractéristiques géométriques des liaisons hydrogène du APMS

	N(O,C)—H	H···O	N(O,C)···O	N(O,C)—H···O
N(1)—H(1N1)···O(1) ^{a)}	0,83(2)	2,05(2)	2,859(2)	164(2)
N(1)—H(2N1)···O(4) ^{b)}	0,89(2)	1,97(2)	2,830(2)	163(2)
N(1)—H(3N1)···O(1)	0,94(2)	1,97(2)	2,912(2)	177(2)
N(2)—H(1N2)···O(6) ^{c)}	0,89(2)	2,03(2)	2,862(2)	155(2)
N(2)—H(2N2)···O(3) ^{b)}	0,93(2)	1,86(2)	2,776(2)	171(2)
N(2)—H(3N2)···O(2) ^{b)}	0,96(2)	1,88(2)	2,838(2)	175(2)
O(5)—H(O5)···O(2) ^{b)}	0,92(2)	1,79(2)	2,708(2)	175(2)
O(6)—H(O6)···O(3) ^{e)}	0,87(2)	1,80(3)	2,667(2)	179(3)

a) $-x+3/2; y-0,5; -z+0,5$
 b) $x; y-1; z$
 c) $-x+2; -y-3; -z$
 d) $x; y-2; z$
 e) $-x+2; -y-1; -z$

IV- COMPORTEMENT THERMIQUE

L'étude thermique est réalisée à l'aide des thermoanalyseurs de type setaram TG-ATD 92 et DSC 92 dans lesquels un creuset vide est utilisé comme référence. L'analyse thermogravimétrique est effectuée avec 15,21 mg de produit placé dans un creuset en platine. Le chauffage est fait de l'ambiante jusqu'à 280°C avec une vitesse de 3°C/mn, sous atmosphère d'air. Le thermogramme TG-ATD du AMPS est représenté sur la figure 3a. La courbe TG ne révèle aucune perte de masse dans le domaine 27-224°C. Cependant elle montre une perte importante à partir de 224°C marquant la dégradation du composé anhydre. En revanche la courbe ATD indique la présence de trois effets endothermiques. Les deux premiers, à 103°C et 175°C, peu intenses, sont probablement dus à deux transitions de phases; le troisième à 250°C correspond à la fois au début de la dégradation et la fusion du composé. Le résidu fondu final est de couleur noir charbon. Le thermogramme DSC, signalé sur la figure 3b, est enregistré dans des conditions proches de celles ayant servies à tracer les courbes TG-ATD. Un échantillon de 15,20 mg, placé dans une nacelle en aluminium, est chauffé de 21 à 280°C avec une vitesse de 3°C/mn. Le thermogramme DSC présente les mêmes effets endothermiques observés sur la courbe ATD: deux pics faibles à 95 et 169°C et un pic intense à 268°C. Ils correspondent respectivement aux deux transitions de phases et à la fusion suivie de la dégradation constatées sur la courbe ATD. Pour étudier la réversibilité des deux transitions de phases, un chauffage jusqu'à une température supérieure à celle du deuxième pic endothermique (180°C en DSC) suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante, montre deux pics exothermiques à des températures $T= 164$ et 77°C . Tenant compte du phénomène de l'hystérèse, les deux pics

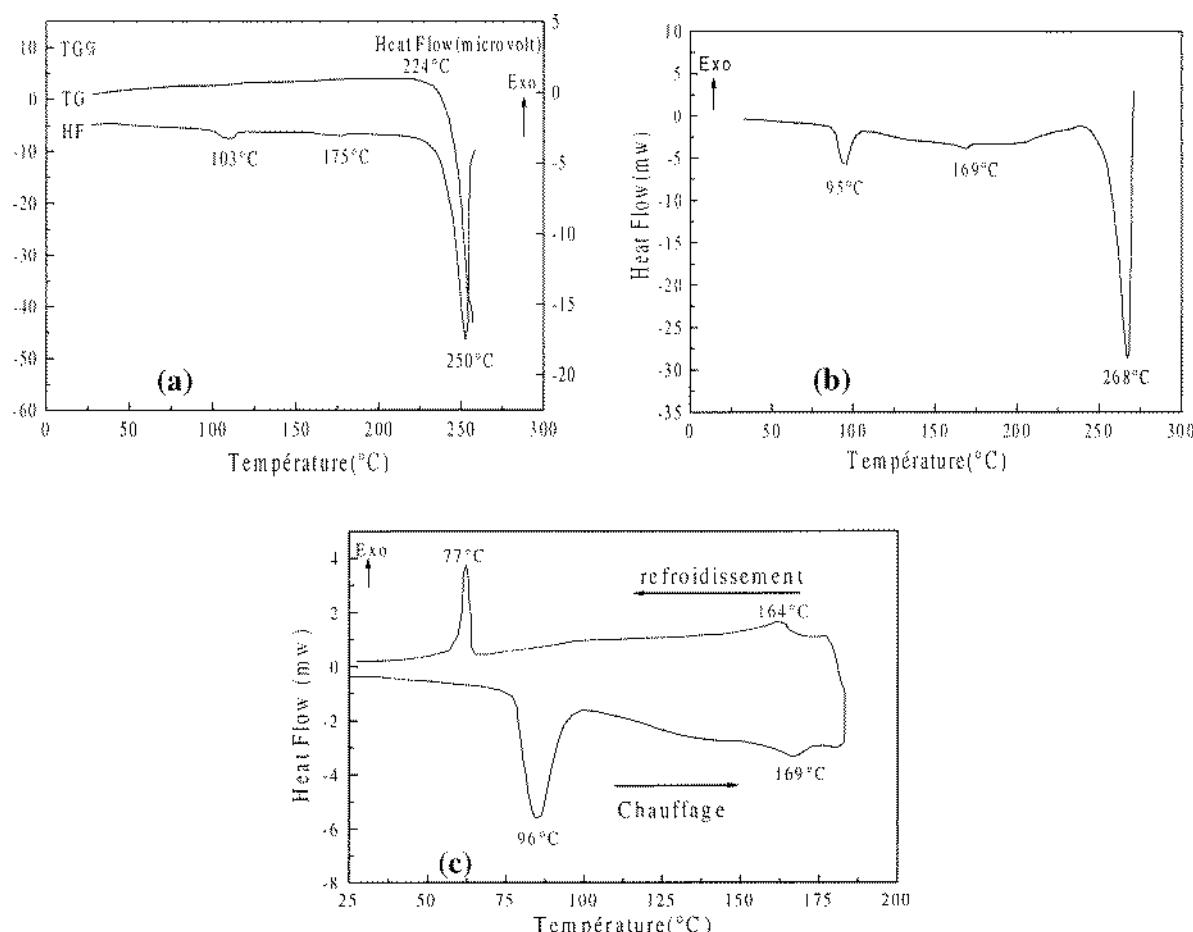
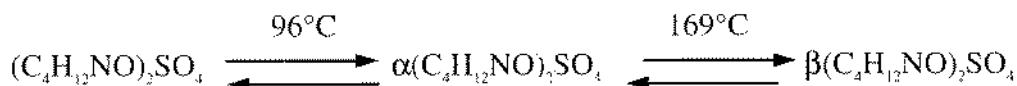


Figure 3: (a) Courbes d'analyse thermique TG-ATD. (b) Courbe d'analyse calorimétrique différentielle, (c) Courbe DSC en montée et descente de température.

exothermiques confirment la réversibilité des deux transitions de phases, probablement du premier et du deuxième ordre (figure 3c). Des tests de traitement thermique, dans un four séparé, montrent que le AMPS garde la même couleur et le même aspect granulométrique. Les microcristaux réfléchissent de la même manière la lumière polarisée avant et après traitement thermique. La mesure de la densité, à température ambiante, du produit traité (1,29) est comparable à celle du produit non traité (1,31). Le tracé du diffractogramme RX, à température ambiante effectué sur un échantillon traité est comparable à celui du produit non traité.

De ces constatations sommaires, il serait probable que le AMPS soit le siège de transformations réversibles résumées par le schéma réactionnel suivant:



Cependant les caractéristiques de ces transformations doivent être déterminées par diffraction des RX à haute température, dilatométrie et mesure de la résistivité. S'agit-il de transitions de "reconstruction"[12] au cours desquelles une réorganisation de la structure cristalline se fait avec

TABLEAU VI: Attributions des fréquences IR (cm^{-1}) aux différents types de mouvements du AMPS.

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Attributions	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Attributions
3417 m }	$\nu_{as}(\text{O-H})$	1400 F	
3311 m }		1373 F	
		1350 f	
3059 m }	$\nu_s(\text{O-H})$	1316 m	$\rho(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_2)$
2987 m }		1274 F	
		1253 m	
2953 m }	$\nu_{as}(\text{NH}_3)$	1239 m	
2919 m }			
2844 ép }		1166 ép	
2809 m }		1141 ép	$\nu_{as}(\text{SO}_4)$
2768 f		1116 TF	
2674 ép		1074 F	
2666 f		1056 TF	Vibrations de
2613 f		1043 ép	Valence du
2555 ép		1034 TF	Squelette
2539 f	Bandes de Combinaisons et Harmoniques		
2513 ép		983 m	$\nu_s(\text{SO}_4)$
2478 f			
2454 tf		972 m	
2431 ép		959 ép	
2137 tf		950 m	
2084 tf		923 ép	$\rho(\text{NH}_3)$
2016 f		914 m	
1934 tf		892 f	
		887 ép	
1653 f			
1646 f }	$\delta_{as}(\text{NH}_3)$	749 f	
1606 m }		743 f	
1594 m }		726 tf	Bandes de Combinaison
		701 f	et Harmoniques
1577 m			
1539 ép }	$\delta_s(\text{NH}_3)$	667 tf	$\delta_s(\text{SO}_4)$
1528 m }		619 TF	
1497 F }		600 m	Vibrations de Déformation
1484 F }	$\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CH}_3)$	563 m	du Squelette
1475 ép }			
1463 m }		440 ép	
1454 m }		431 f	$\delta_{as}(\text{SO}_4)$
		416 f	

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

rupture de plusieurs liaisons hydrogène et formation d'autres types de liaisons? Ou de transitions de "déplacement" marquées par une distorsion des liaisons au lieu de leur rupture? Aussi sont elles du premier ou du deuxième ordre? La réponse à ces questions peut être apportée à l'aide de techniques de caractérisation adéquates. En revanche, nous apportons dans ce travail la variation d'enthalpie des deux premiers pics endothermiques, 13,20 KJ/mol et 0,87 KJ/mol.

V- SPECTROMÉTRIE IR

Les vibrations internes de l'anion tétraédrique SO_4^{2-} de symétrie idéale T_d ont été largement étudiées [13-16]. L'analyse par la théorie des groupes montre que la représentation des modes internes de vibration est A_1+E+2F_2 . Les modes monodimensionnel A_1 et bidimensionnel E , inactifs en IR et actifs en Ra, sont attribués respectivement aux mouvements symétriques d'elongation et de déformation de fréquences ν_1 et ν_2 [17]. Le mode F_2 tridimensionnel, actif en IR et en Ra, correspond aux vibrations asymétriques d'elongation et de déformation de fréquences ν_3 et ν_4 [17]. L'étude bibliographique, effectuée sur plusieurs sulfates [18], [19], montre que les fréquences précises des vibrations de l'ion "libre" SO_4^{2-} , dans sa symétrie idéale T_d , sont: $\nu_1=983 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=450 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3=1105 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_4=611 \text{ cm}^{-1}$. Dans les structures fréquemment rencontrées, les tétraèdres SO_4 sont souvent distordus. Ils se répartissent alors sur des sites cristallographiques de basse symétrie. La levée de dégénérescence et l'activité des modes inactifs, de la symétrie idéale, multiplient le nombre de bandes du spectre IR. Le tétraèdre SO_4 du AMPS possède la symétrie locale C_1 . Les corrélations du groupe T_d au sous-groupe C_1 permettent de séparer les neufs modes internes, en quatre modes de valence et cinq modes de déformation. Les fréquences relatives aux différents types de mouvements, au sein du AMPS, sont attribuées dans le tableau VI. Elles sont relevées à partir du spectre IR de la figure 4. La bande large de plusieurs composantes, observée dans le domaine $1116-1166 \text{ cm}^{-1}$, correspond à la levée de dégénérescence du mode F_2 . Le mode A_1 , inactif en IR dans la symétrie T_d , devient actif dans la symétrie C_1 . La bande de fréquence 983 cm^{-1} est attribuée à la vibration symétrique $\nu_s(\text{SO}_4)$. Les deux bandes à 619 et 667 cm^{-1} , relatives aux vibrations de déformation symétrique correspondent à la levée de dégénérescence du mode E . Les bandes observées dans la région $416-440 \text{ cm}^{-1}$, relatives aux vibrations de déformation asymétrique correspondent à la levée de dégénérescence du mode F_2 . Une tentative d'attribution des fréquences aux différentes vibrations de valence et de déformation du cation organique est effectuée en se basant sur les travaux antérieurs [7]. Les bandes larges observées dans la région $2919-3417 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de valence $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{NH})$. L'établissement des liaisons hydrogène $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ et $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ déplace ces bandes vers les basses fréquences. Les bandes situées entre 1454 et 1653 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons $\text{N}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{H}$. Les

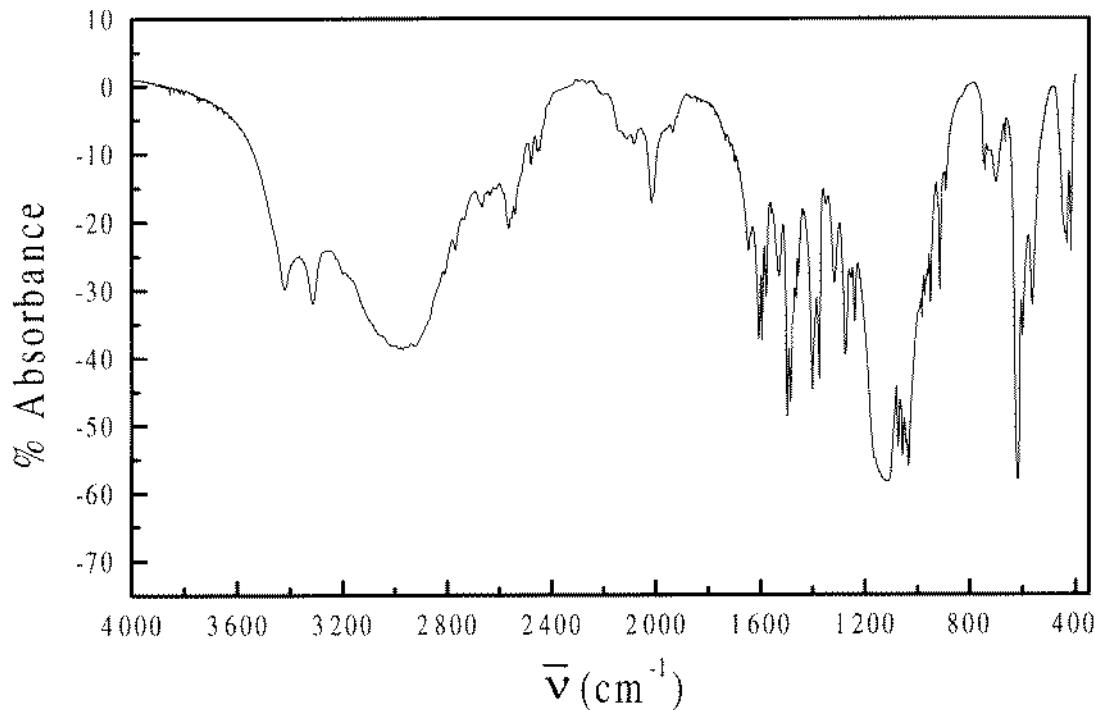


Figure 4: Spectre Infrarouge du AMPS.

vibrations de déformation de types: rocking $\rho(\text{CH}_2)$ et wagging $\omega(\text{CH}_2)$ apparaissent dans la région 1239-1400 cm^{-1} . Les fréquences observées dans les régions 1034-1074 cm^{-1} et 563-600 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de valence et de déformation du squelette. Les vibrations du type rocking $\rho(\text{NH}_3)$ apparaissent dans la région 887-972 cm^{-1} . Enfin les bandes situées entre 1934-2844 cm^{-1} et 701-749 cm^{-1} sont attribuées aux harmoniques et bandes de combinaison.

VI- CONCLUSION

Des monocristaux d'un nouveau sulfate organique $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_3)\text{CH}_2\text{OH}]_2\text{SO}_4$ sont obtenus par la neutralisation d'une solution d'acide sulfurique avec une base organique, le 2-amino-2-méthyl propanol. Ils ont été caractérisés par diffraction RX, analyse thermique et spectrométrie IR. L'arrangement structural est décrit par un enchaînement anionique bidimensionnel centré par les plans de la famille (101). Les cations organiques s'intercalent entre ces plans par greffage à l'aide des liaisons hydrogène du type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. La cohésion entre les couches épaisses ainsi formées est assurée par des interactions de van der Walls $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. La structure renferme ainsi huit centres donneurs et cinq centres accepteurs engagés dans les liaisons hydrogène. L'analyse thermique révèle la présence de deux transitions de phases réversibles dans le composé AMPS. L'attribution des fréquences IR est supportée par une analyse détaillée à l'aide de la théorie des groupes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Pecaut, Y. Le Fur and R. Masse, *Acta Cryst.*, **1993**, B49, 535.
- [2] N.L. Speziali and G. Chapuis, *Acta Cryst.*, **1991**, B47, 757.
- [3] D. Gewirth, *Program Denzo for reduction data Denzo-Smn Manual*, **1996**.
- [4] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **1990**, A46, 467.
- [5] G.M. Sheldrick, *Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, **1990**.
- [6] W.H. Baur, *Acta Cryst.*, **1974**, B30, 1195.
- [7] A. Gharbi et A. Jouini, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1996**, 3, 813.
- [8] H. Herbert, *Thesis*, Karolinska Institute Stockholm, **1976**.
- [9] L. Chertanova and C. Pascard, *Acta Cryst.*, **1996**, B52, 677.
- [10] I.D. Brown, *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 24.
- [11] R.H. Blessing, *Acta Cryst.*, **1986**, B42, 613.
- [12] A.R. West, *Solid State Chem. and its applications*, **1989**, J. Wiley and Sons, 418.
- [13] R.P. Hapanowicz and R. A. Condrate, *J. Solid State Chem.*, **1996**, 123, 183.
- [14] R.S. Jayasree, V.U. Nayar and V. Jordanovska, *J. Solid State Chem.*, **1996**, 127, 51.
- [15] V.P. Mahadevan Pillai and V.U. Nayar, *J. Solid State Chem.*, **1996**, 127, 72.
- [16] S.M. Haile, P.M. Calkins and D. Boysen, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 139, 373.
- [17] G. Herzberg, *IR and Ra spectra of polyatomic molecules*, D. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, **1956**, p. 167.
- [18] K. Nakamoto, *IR and Ra spectra of Inorg. and coord. Comp.*, Wiley-Interscience, **1984**.
- [19] Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, **1951**, Vol. 2.

