

Structure cristalline et étude par spectrométrie de vibration (IR et Raman) du bis(éthylènediammonium) diphosphate $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$

SLAHEDDINE KAMOUN,* AMOR JOUINI,† ET ABDELAZIZ DAOUD*

*Laboratoire de l'Etat Solide, Département de Chimie, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 3038, Sfax, Tunisie; et †Laboratoire de l'Etat Solide, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Monastir, 5000, Monastir, Tunisie

Received June 4, 1991; in revised form November 27, 1991; accepted December 12, 1991

Classical methods extensively known for the synthesis of inorganic condensed phosphates are used to give compounds that are intermediate between inorganic and organic. We prepared the title compound to examine the possibility of using, in this new field, the ion exchange resin and Boullé's methods. Chemical preparation, crystal structure, and vibrational studies are given for a new diphosphate. The bis(éthylènediammonium) diphosphate salt is monoclinic with the unit cell dimensions $a = 8.724(1)$, $b = 13.511(2)$, $c = 10.039(1)$ Å, $\beta = 96.25(1)^\circ$, $V = 1176.3(5)$ Å³, $D_m = 1.673$ Mg m⁻³, $D_x = 1.684$ Mg m⁻³, $\mu = 2.163$ mm⁻¹, space group $C2/c$ with $Z = 4$. The structure was solved by the Patterson method and refined to a final R value of 0.059 for 2602 observed independent reflections. The P–O(L)–P bridge is symmetrical with a P–O(L) distance of 1.570(1) Å and a POP angle of 141.94(7)°. The $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ anions are located around the twofold axis. The éthylènediammonium dications have a trans configuration. Half of them, having a crystallographic inversion center, are located in channels delimited by the diphosphate anions. The others, located around the twofold axis, are sandwiched along the c axis between two diphosphate anions. The cohesion and the stability of the atomic arrangement result from the N–H···O hydrogen bonds. The IR and Raman spectra of $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$ are recorded and analyzed. From the spectra it is inferred that the $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ anion has a C_2 symmetry in the crystal; all the POP modes (stretching and bending) are active in IR and Raman. © 1992 Academic Press, Inc.

I. Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique de l'interaction entre l'acide diphosphorique $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et l'éthylène diamine, nous avons récemment décrit la structure cristalline de $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_3(\text{HP}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1). La présente étude concerne le bis éthylènediammonium diphosphate $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$. Signalons que très peu de travaux consacrés à l'étude de l'interaction entre molécule organique et acide diphosphor-

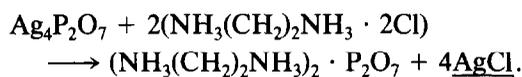
ique sont signalés dans la littérature, on ne peut guère citer pour les amines aliphatiques que $[\text{C}(\text{NH}_3)_3]_3\text{HP}_2\text{O}_7$ (2) et $[\text{C}(\text{NH}_3)_3]_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3). Dans le présent travail, nous présentons les préparations chimiques et les caractéristiques cristallographiques et structurales du bis(éthylènediammonium) diphosphate. Une étude spectrométrique (IR et Raman) est apportée pour confirmer la symétrie locale du groupement diphosphate déterminée, en moyenne, par diffraction des rayons X.

II. Cristallographie

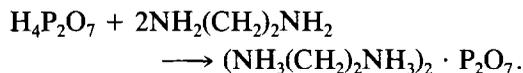
II.1. Préparation et Analyse Chimique

Les monocristaux du bis(éthylènediammonium) diphosphate sont obtenus selon les deux protocoles expérimentaux suivants.

1. *Méthode Boule (4)*. L'introduction progressive d'une solution de dichloro éthylène diammonium en quantité stœchiométrique, dans une suspension de $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dans l'eau, provoque la précipitation du chlorure d'argent et la libération des ions diphosphates $[\text{P}_2\text{P}_7]^{4-}$ dans la solution suivant la réaction de métathèse:



2. *Résines échangeuses d'ions*. A travers une colonne de résine échangeuse d'ions, du type Amberlite IR 120, on fait écouler une solution concentrée de diphosphate de sodium $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. L'acide diphosphorique ainsi obtenu est immédiatement neutralisé par une solution d'éthylène diamine selon la réaction chimique suivante:



Après filtration, la solution limpide obtenue est abandonnée quelques jours à la température ambiante et donne naissance à des monocristaux incolores, de formes prismatiques et de taille suffisante pour une étude structurale. L'ajout d'alcool éthylique (Vol./Vol.) favorise la cinétique de croissance des cristaux. L'analyse chimique du phosphore contenu dans ce sel a été réalisée par absorptiométrie à la longueur d'onde de 430 nm (5). Celle des protons de l'éthylène diammonium par protométrie volumétrique.

II.2. Caractéristiques Cristallographiques

Les spectres d'oscillation et de Weissenberg obtenus avec le rayonnement Cu ($K_{\alpha 1, \alpha 2}$) montre une maille monoclinique dont les dimensions sont $a = 8,724(1) \text{ \AA}$,

$b = 13,511(2) \text{ \AA}$, $c = 10,039(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96,25(1)^\circ$. Ces paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés, à partir des données angulaires relevées sur le diagramme de diffraction de ce composé (6). Les conditions de non extinctions observées pour les cristaux $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$,

$$\begin{aligned} h 0 l & \quad \text{n'existe qu'avec } l = 2n \\ h k l & \quad \text{n'existe qu'avec } h + k = 2n, \end{aligned}$$

conduisent aux groupes spatiaux $C2/c$ ou Cc . Un test d'optique non linéaire sur poudre a été réalisé: aucune génération de second harmonique n'a été observée. Ces cristaux sont centrosymétriques. Le groupe spatial $C2/c$ a été confirmé par la résolution structurale.

La mesure de la densité de ce sel a été effectuée à la température ambiante par pycnométrie: le liquide étant le bromobenzène. La valeur moyenne mesurée $D_m = 1,673 \text{ Mg m}^{-3}$ est en bon accord avec celle calculée $D_x = 1,684 \text{ Mg m}^{-3}$. La maille élémentaire renferme quatre unités formulaires de $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$.

III. Structure Cristalline

III.1. Conditions Expérimentales

Le cristal utilisé pour la collecte des données à une forme prismatique de dimensions $0,13 \times 0,16 \times 0,21 \text{ mm}$. La variation des intensités et des positions des trois raies de référence (0.66 , $0\bar{6}6$, $0\bar{6}\bar{6}$) mesurées toutes les deux heures est négligeable. La correction de Lorentz-polarisation a été faite, mais en raison de la petite taille du cristal et de l'absence d'atome lourd dans la formule, aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Les caractéristiques d'enregistrement et de traitement des intensités sont données dans le tableau I. La structure cristalline a été déterminée par exploitation de la fonction de Patterson et synthèses de Fourier successives. La fonction $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ est minimisée. Les der-

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES D'ENREGISTREMENT ET DE
TRAITEMENT DES INTENSITÉS

Caractéristiques cristallographiques	$a = 8,724(1)$ $b = 13,511(2)$ $c = 10,039(1)$ $\beta = 96,25(1)^\circ$ $V = 1176,3(5) \text{ \AA}^3$
Volume de la maille	$C2/c$
Groupe d'espace	Philips PW1100
Diffractomètre	Graphite
Monochromateur	$MoK_\alpha = 0,71073$
Longueur d'onde (Å)	ω
Type de balayage	10
Vitesse de balayage (°/sec)	0,03
Temps de mesure du fond continu (sec)	10
Domaine de balayage (°)	1,2 + 0,2 tg θ
Domaine de mesure	3 à 31
Réflexions de références	066, 066, 066
Nombre de réflexions mesurées	5109 ($\pm h, \pm k, l$)
$h_{\max}, k_{\max}, l_{\max}$	16, 24, 18
Nombre de réflexions indépendantes	2734
Nombre de réflexions retenues	2602
Critère de sélection	$F_o > 1 \sigma_F$
Facteurs de reliabilité finale	0,059 ($R_w = 0,056$)
μ (mm ⁻¹)	2,163

niers cycles d'affinements par moindres carrés à matrices complètes sont effectués à l'aide de 2602 raies correspondant à $F_o > 1\sigma_F$. Les facteurs de diffusion et les coefficients de dispersion anormale f' et f'' sont relevés des tables internationales de cristallographie (7). Les programmes S.D.P (8) installés sur PDP 11/34 ont été utilisés. L'affinement des positions atomiques de la totalité des atomes avec des coefficients anisotropes, isotropes pour les atomes d'hydrogène, conduit à une valeur finale du facteur de reliabilité $R = \sum |F_o - F_c| / |F_o| = 0,059$, $\omega R = 0,056$.

III.2. Discussion

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes de $(NH_3(CH_2)_2NH_3)_2 \cdot P_2O_7$ sont rassemblés dans le tableau II, les facteurs de température anisotropes dans le tableau III.

1. *Géométrie du groupement diphosphate.* La projection de la structure de $(NH_3(CH_2)_2NH_3)_2 \cdot P_2O_7$ est représentée sur le plan (a,b) de la figure 1. Les groupements

diphosphates délimitent, au niveau du centre de symétrie placé à l'origine, des tunnels de section hexagonale dans lesquels se logent les molécules organiques centrosymétriques. Les distances et les angles de liaison décrivant ces groupements sont consignés dans le tableau IV. Les valeurs extrêmes des distances P-O(E) 1,478(2) et 1,497(2) Å des pyramides terminales PO₃ sont voisines de celles observées dans $(NH_4)MoO_2P_2O_7$ (9) et $(C(NH_3)_3P_2O_7 \cdot H_2O)$ (3). Les groupements diphosphates, de géométrie coudée, occupent des sites équivalents de symétrie C₂ et sont au nombre de quatre par maille. Chaque groupement P₂O₇ présente deux liaisons P-O(L) symétriques (P-O(L): 1,570(1) Å) avec une valeur de l'angle < POP de 141,94(7)°. La valeur élevée du facteur d'agitation thermique de l'atome d'oxygène du pont O(L) montre que ce dernier est statistiquement désordonné autour de l'axe binaire (10).

Les valeurs moyennes calculées des indices de distorsion des différents angles et liaisons dans les tétraèdres PO₄ selon la méthode décrite par Bauer (11) sont ID(PO) = 0,0197, ID(OPO) = 0,0265, ID(OO) = 0,0111. On note une forte distorsion des distances P-O par rapport à celles O-O: on pourra admettre en première approximation que le tétraèdre PO₄ du groupement diphosphate peut être décrit comme un arrangement régulier d'atomes d'oxygène avec un atome de phosphore déplacé du centre de gravité du tétraèdre PO₄.

2. *Géométrie et coordination du groupement organique.* La protonation de l'éthylène diamine selon les protocoles expérimentaux décrits précédemment conduit au cation éthylènediammonium ou les deux azotes terminaux sont chargés positivement. La maille élémentaire renferme huit entités cationiques $[(CH_2)_2(NH_3)_2]^{2+}$ distribuées équitablement sur deux sites cristallographiques indépendants (figure 2):

- quatre molécules centrosymétriques

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES FINALES ET COEFFICIENTS
D'AGITATION THERMIQUE

Atomes	$X(\sigma)$	$Y(\sigma)$	$Z(\sigma)$	$B_{\text{eq}}(\sigma)$
P	0,17054(5)	0,15992(3)	0,25379(4)	1,486(5)
O(L)	0,0000(0)	0,1220(2)	0,2500(0)	8,7(1)
O(E1)	0,2667(3)	0,3416(2)	0,6034(2)	3,98(4)
O(E2)	0,3287(2)	0,2377(1)	0,8032(2)	3,16(3)
O(E3)	0,7519(3)	0,0850(1)	0,3260(2)	4,10(4)
N(1)	0,0391(2)	0,3647(1)	-0,0106(2)	2,51(3)
N(2)	0,8405(2)	0,1072(1)	0,8593(2)	2,36(3)
C(1)	0,5329(2)	0,9629(1)	0,0511(2)	2,2(3)
C(2)	0,4995(3)	0,3856(2)	0,3247(2)	2,48(3)
H(1N1)	0,430(3)	0,153(2)	0,447(2)	2,0(5) ^a
H(2N1)	0,409(6)	0,131(4)	0,073(5)	8,4(13) ^a
H(3N1)	0,417(4)	0,174(3)	-0,056(3)	4,9(8) ^a
H(1N2)	0,659(3)	0,377(2)	0,057(3)	2,1(5) ^a
H(2N2)	0,310(3)	0,450(2)	0,352(3)	2,8(6) ^a
H(3N2)	0,778(3)	0,146(2)	0,806(3)	2,5(5) ^a
H(1C1)	0,035(3)	0,460(2)	0,374(3)	3,0(6) ^a
H(2C1)	0,366(3)	0,980(2)	0,413(2)	1,8(5) ^a
H(1C2)	0,545(3)	0,329(2)	0,361(3)	3,3(6) ^a
H(2C2)	0,933(3)	0,941(2)	0,130(3)	2,9(6) ^a

Note. B_{eq} (\AA^2) ou B_{iso} (\AA^2) de $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$. $B_{\text{eq}} = 4/3 \sum_j a_j a_j \omega_{ij}$.
^a Isotrope.

sont placées à l'intérieur du tunnel crée par les groupements diphosphates,

• quatre molécules, ayant pour symétrie locale C_2 , sont intercalées le long del'axe c entre deux groupements diphosphate.

Les distances et les angles de liaison décrivant le cation éthylènediammonium sont consignés dans le tableau IV. Les valeurs moyennes calculées sont en bon accord avec celles relevées dans $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3$.

TABLEAU III
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES $\beta_{ij} \times 10^3$

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P	1,318(9)	1,48(1)	1,63(1)	0,02(1)	0,026(9)	0,16(1)
O(L)	1,01(6)	1,89(8)	23,0(5)	0	-0,1(2)	0
O(E1)	6,6(1)	3,72(7)	1,53(4)	-0,15(8)	-0,18(6)	0,66(5)
O(E2)	4,57(7)	1,84(4)	2,80(5)	-0,46(5)	-0,84(5)	0,78(4)
O(E3)	6,78(9)	2,45(6)	3,60(6)	-0,18(6)	2,94(5)	0,46(5)
N(1)	3,57(7)	2,17(5)	1,74(5)	1,12(5)	0,11(5)	-0,07(4)
N(2)	2,93(6)	2,19(5)	1,99(5)	0,30(5)	0,44(4)	-0,29(4)
C(1)	2,83(6)	2,19(5)	1,47(4)	0,85(5)	-0,17(5)	-0,16(4)
C(2)	2,70(7)	2,71(7)	2,02(5)	0,21(6)	0,25(5)	0,34(6)

Note. Les écart standards sont donnés entre parenthèses. La formule utilisée pour le calcul est

$$T = \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl.$$

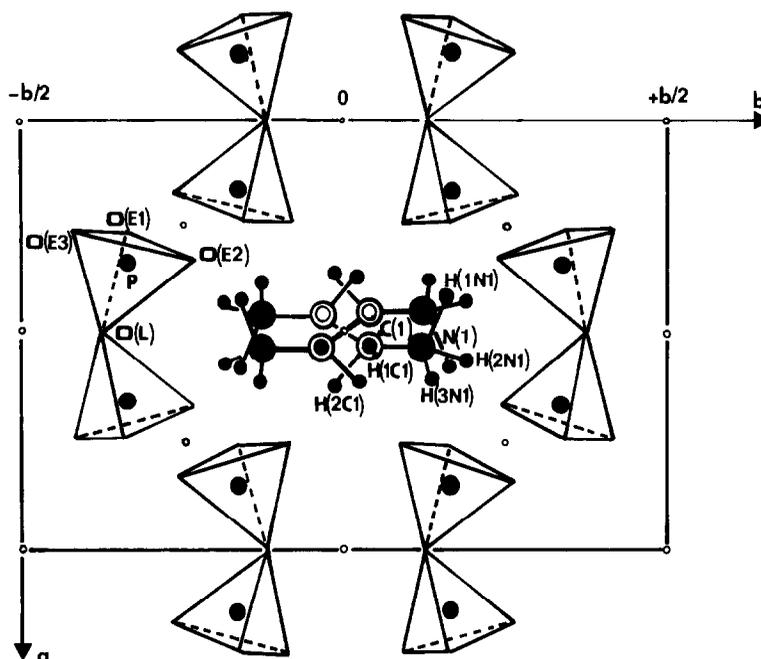


FIG. 1. Projection le long de l'axe c de l'arrangement atomique de $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$. Note: Deux moitiés de deux mailles ont été représentées pour mettre en évidence le canal renfermant les molécules organiques centrosymétriques.

HPO_4 (12), $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_3 \cdot (\text{HP}_2\text{O}_7)_2$, $2\text{H}_2\text{O}$ (1) et $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3 \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (13). Chaque azote terminal du groupement $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$ partage au moyen de ses protons trois liaisons par pont hydrogène du type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ avec les atomes d'oxygène de trois groupements P_2O_7 , appartenant au tunnel, formant ainsi un réseau tridimensionnel.

3. *Liaisons hydrogènes.* L'ensemble des distances $\text{O}(\text{N})\cdots\text{O}$ varie entre 2,656(2) et 2,746(3) Å. La force de la liaison hydrogène peut être interprétée selon le critère portant sur les distances $\text{O}(\text{N})\cdots\text{O}$: $d_{\text{O}(\text{N})\cdots\text{O}} > 2,73$ Å faible, $d_{\text{O}(\text{N})\cdots\text{O}} < 2,73$ Å forte (14, 15). Ainsi parmi les six liaisons par pont hydrogène du type $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, cinq sont considérées fortes (Cf. tableau V).

La structure cristalline contient le même nombre de donneurs et d'accepteurs en-

gagés dans les liaisons par pont hydrogène: six N(H) comme donneurs et six O(E) comme accepteurs. L'oxygène de liaison O(L) ne participe à aucune liaison par pont hydrogène.

IV. Etude Vibratoire (IR, Raman) de $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$

IV.1. Conditions Expérimentales

Le spectre Raman a été enregistré avec le spectromètre triple monochromateur DILOR RTI 30 équipé d'un laser (Spectra Physics) à argon ionisé. La raie excitatrice $\lambda = 514,5$ nm a été utilisée avec une puissance de 500 mW. La largeur des fentes spectrales est voisine de 4 cm^{-1} et l'incertitude sur les fréquences est de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ pour une raie fine. Les spectres infrarouges ont

TABLEAU IV
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES
(Å) ET ANGLES DES LIAISONS (°) DANS
 $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$

P	O(E1)	O(E2)	O(E3)	O(L)
O(E1)	<u>1,478(2)</u>	111,5(1)	111,6(1)	105,61(9)
O(E2)	2,459(2)	<u>1,497(2)</u>	113,5(1)	109,60(8)
O(E3)	2,462(3)	2,504(2)	<u>1,497(2)</u>	104,41(9)
O(L)	2,429(2)	2,506(3)	2,424(2)	<u>1,570(1)</u>
P-P	2,9680(9) Å			
P-O(L)-P	141,94(7)°			
Groupement $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$				
N(1)-H(1N1)	1,03(3)	H(1N1)-N(1)-H(2N1)		105(4)
N(1)-H(2N1)	0,81(5)	H(1N1)-N(1)-H(3N1)		119(3)
N(1)-H(3N1)	0,90(3)	H(2N1)-N(1)-H(3N1)		113(4)
N(2)-H(1N2)	0,87(3)	H(1N2)-N(2)-H(2N2)		107(3)
N(2)-H(2N2)	0,82(3)	H(1N2)-N(2)-H(3N2)		112(2)
N(2)-H(3N2)	0,90(3)	H(2N2)-N(2)-H(3N2)		109(3)
C(1)-H(1C1)	1,01(3)	H(1C1)-C(1)-H(2C1)		109(2)
C(1)-H(2C1)	0,94(2)			
C(2)-H(1C2)	0,92(3)	H(1C2)-C(2)-H(2C2)		103(2)
C(2)-H(2C2)	1,03(3)			
N(1)-C(1)	1,468(3)	N(1)-C(1)-C(1)		110,1(2)
N(2)-C(2)	1,469(3)	N(2)-C(2)-C(2)		110,2(2)
C(1)-C(1)	1,503(4)			
C(2)-C(2)	1,501(4)			

Note. Les distances P-O (Å) sont soulignées, les angles < OPO (°) sont indiqués dans les triangles supérieurs, les distances O-O dans les triangles inférieurs. Sont aussi données dans ce tableau: la plus courte distance P-P et l'angle de liaison PO(L)P. Les écarts standards sont donnés entre parenthèses.

été obtenus à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 983.

La résolution moyenne est environ de 3 à 4 cm^{-1} . La poudre a été dispersée soit dans le nujol entre deux faces d'iodure de césium soit dans le fluorolube entre deux faces de fluorure de calcium.

IV.2. Description des Modes Normaux de Vibrations

$(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$ cristallise dans le système monoclinique $C2/c$ (C_{2h}^6 avec quatre unités formulaires par maille. Les groupements anioniques $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$, coudés, possèdent une symétrie, C_2 . Les groupements organiques $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$, notés (EDA)²⁺, occupent équitablement des sites de symétrie C_i et C_2 .

Le nombre de modes normaux de vibration d'un groupement $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ libre de symétrie idéale D_{3h} est donné par la représentation

$$\Gamma = 3A'_1 + 4E' + A''_1 + 3A''_2 + 3E'',$$

alors que celui d'un groupement (EDA)²⁺ libre de symétrie C_{2h} est donné par la représentation

$$\Gamma = 11A_g + 7B_g + 8A_u + 10B_u.$$

L'analyse vibrationnelle en terme de vibration interne, et la corrélation des différents groupes (moléculaires, de site et facteur) du groupement P_2O_7 conduit aux modes normaux et leur activité en IR et Raman, signalés dans le tableau VI.

IV.3. Résultats Expérimentaux et Interprétation

Les composés inorganiques appartenant à la famille des diphosphates $M_4^I\text{P}_2\text{O}_7$, $M_2^{II}\text{P}_2\text{O}_7$, et $M^{IV}\text{P}_2\text{O}_7$ ont fait l'objet d'études spectroscopiques antérieures: on peut citer pour lesquelles $M = \text{Na}$ (16-18), Mg, Co, Ni, Ba, Cu, Cd, Mn (19, 20), Zr, Sn, Ti, Si (21). Par ailleurs plusieurs études IR et Raman concernant des complexes métalliques renfermant la molécule d'éthylène diamine neutre (22-25) ou protonnée (26) ont été décrites. Il se dégage de ces travaux que l'on peut décomposer les spectres IR et Raman de $(\text{EDA})_2\text{P}_2\text{O}_7$ en trois domaines:

- Modes externes de l'anion et du cation: 40-300 cm^{-1}
- Modes internes de l'anion: 300-1150 cm^{-1}
- Modes internes du cation: 400-3400 cm^{-1} .

A partir des données de la bibliographie et des résultats de l'analyse par la théorie de groupe, nous avons pu effectuer une attri-

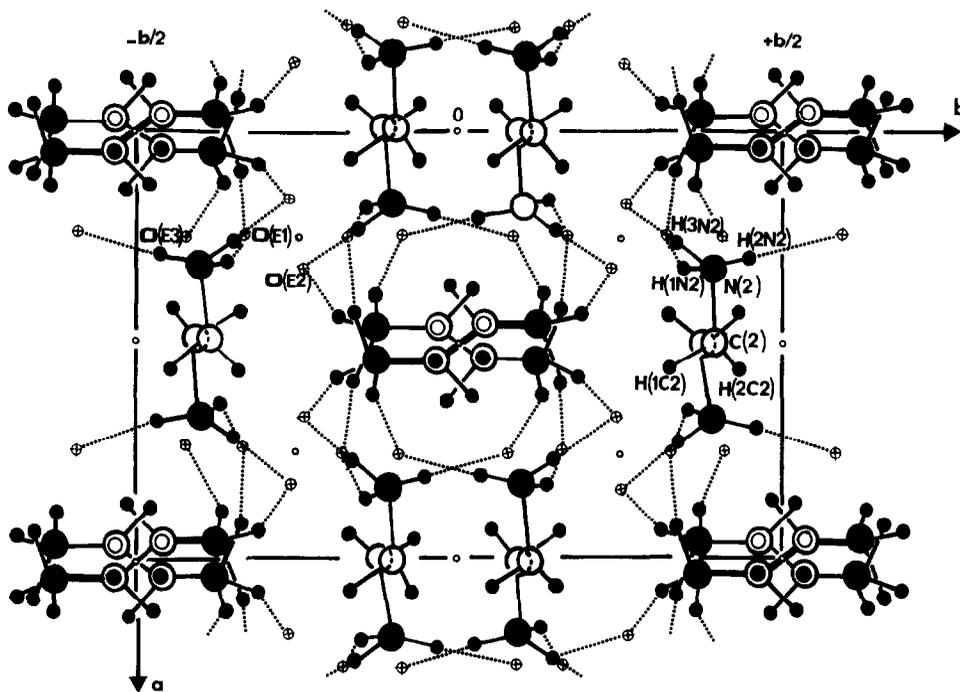


FIG. 2. Projection le long de l'axe c de l'arrangement atomique de $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$.
Note: Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes de pointillées.

bution des différentes bandes observées dans les spectres IR et Raman. Nous discuterons l'attribution des vibrations internes du groupement $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ et celles du cation $(\text{EDA})^{2+}$. Etant donné le peu de renseignements fournis par le spectre IR dans le domaine à fréquences inférieures à 300 cm^{-1} , les modes externes de l'anion $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ et du cation $(\text{EDA})^{2+}$ ne seront pas abordés.

IV.4. Modes Internes des Groupements Diphosphates

Dans le cristal $(\text{EDA})_2\text{P}_2\text{O}_7$, les 21 vibrations de l'anion $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ produisent 2×21 modes de vibrations actifs en Raman ($11A_g + 10B_g$) et en IR ($11A_u + 10B_u$). Les modes actifs en Raman (ou en IR) se répartissent en 6 modes d'élongation et 11 modes de déformation pour les groupements termi-

naux PO_3 et en 2 modes de valence et 2 modes de déformation du pont POP. Les vibrations de l'anion diphosphate ont été attribuées par comparaison des spectres enregistrés à ceux d'autres composés des familles $M_4^I\text{P}_2\text{O}_7$, $M_2^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$, et $M^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ (16-21).

1. Région de déformation du squelette. L'analyse théorique vibrationnelle de $(\text{EDA})_2\text{P}_2\text{O}_7$ prévoit pour les vibrations de déformation du pont 2×2 bandes actives en IR ($A_u + B_u$) et en Raman ($A_g + B_g$). Les spectres IR et Raman (figures 3 et 4) montrent effectivement la présence de ces quatre bandes respectivement aux fréquences $362 (A_u)$, $342 (B_u)$, $347 (A_g)$, et $322 \text{ cm}^{-1} (B_g)$. On note une levée de dégénérescence des modes E' . L'éclatement $A_g - B_g$ et $A_u - B_u$ atteint en moyenne une vingtaine de cm^{-1} . Les bandes de déformation des groupements terminaux PO_3 sont observées

TABLEAU V
CARACTÉRISTIQUES GÉOMÉTRIQUES DES LIAISONS PAR PONT HYDROGÈNE
DANS $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$

	N-H	H...O	N...O	N-H...O
N(1)-H(1N1)...O(E1)	1,03(3)	1,74(3)	2,746(3)	166(2)
N(1)-H(2N1)...O(E3)	0,81(5)	1,93(5)	2,656(2)	159(6)
N(1)-H(3N1)...O(E2)	0,90(3)	1,76(3)	2,695(3)	174(3)
N(2)-H(1N2)...O(E1)	0,87(3)	1,86(3)	2,691(3)	160(3)
N(2)-H(2N2)...O(E3)	0,82(3)	1,91(3)	2,720(3)	175(3)
N(2)-H(3N2)...O(E2)	0,90(3)	1,83(3)	2,725(2)	172(3)

Note. Les écarts standards sont donnés entre parenthèses.

entre 475 et 610 cm^{-1} : une tentative d'attribution de ces bandes est illustrée dans le tableau VII.

2. Région de valence du squelette. Les vibrations décrivant les modes d'élongation du pont POP dérivent des modes ν_s POP (A_1') et ν_{as} POP (A_2') observées respec-

tivement vers 740 et 950 cm^{-1} pour l'ion diphosphate libre possédant une géométrie coudée (27, 28). Les quatre bandes prévues par l'analyse théorique pour $(\text{EDA})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($A_g + B_g + A_u + B_u$) sont effectivement observées (tableau VII). L'activité simultanée des modes de vibra-

TABLEAU VI
DISTRIBUTION DES MODES NORMAUX DE VIBRATION DU GROUPEMENT
 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ DANS LA MAILLE DE $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$

Description du m.v.n	D_{3h}	C_2	C_{2h}
		(groupe de site)	(groupe facteur)
Valences			
$\nu_{\text{sym}}(\text{POP})$	$A_1'(\text{R})$	A	$A_g + A_u$
$\nu_{\text{as}}(\text{POP})$	$A_2'(\text{IR})$	B	$B_g + B_u$
$\nu_{\text{sym}}(\text{PO}_3)$	$A_1'(\text{R})$	A	$A_g + A_u$
$\nu'_{\text{sym}}(\text{PO}_3)$	$A_2'(\text{IR})$	B	$B_g + B_u$
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	$E'(\text{IR, R})$	A + B	$A_g + B_g + A_u + B_u$
$\nu'_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	$E'(\text{R})$	A + B	$A_g + B_g + A_u + B_u$
Déformations			
$\delta(\text{POP})$	$E'(\text{IR, R})$	A + B	$A_g + B_g + A_u + B_u$
$\delta_{\text{sym}}(\text{PO}_3)$	$A_1'(\text{R})$	A	$A_g + A_u$
$\delta'_{\text{sym}}(\text{PO}_3)$	$A_2'(\text{IR})$	B	$B_g + B_u$
$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	$E'(\text{IR, R})$	A + B	$A_g + B_g + A_u + B_u$
	$E'(\text{IR, R})$	A + B	$A_g + B_g + A_u + B_u$
$\delta'_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	$E''(\text{R})$	A + B	$A_g + B_g + A_u + B_u$
	$E''(\text{R})$	A + B	$A_g + B_g + A_u + B_u$
$\tau(\text{P}_2\text{O}_7)$	$A_1''(\text{inactif})$	A	$A_g + A_u$

(*) Modes de types g actifs en Raman, de type u actifs en IR ν_{sym} ou δ_{sym} : mode symétrique par rapport à l'axe ternaire; ν_{as} ou δ_{as} : mode asymétrique par rapport à l'axe ternaire; ν ou δ : vibration en phase des deux PO_3 ; ν' ou δ' : vibration en opposition de phase des deux PO_3 .

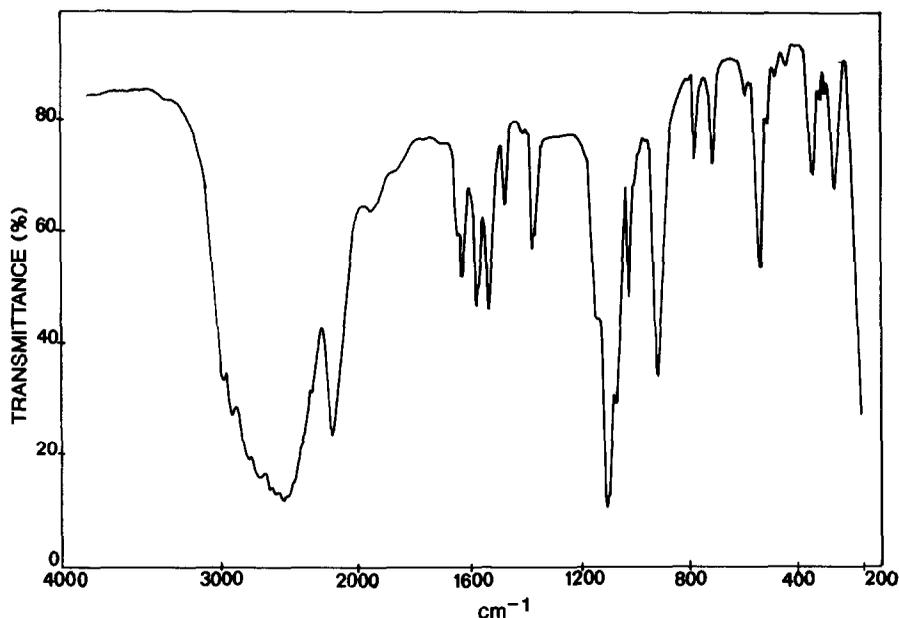


FIG. 3. Spectre Infrarouge de $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$ polycristallin à 298°K.

tion de valence et de déformation du pont POP en IR et en Raman confirme les résultats obtenus par RX concernant la géométrie coudée et la symétrie C_2 du groupement diphosphate. Les vibrations de

valence des modes terminaux PO_3 sont observées entre 975 et 1200 cm^{-1} (29). Une attribution des fréquences des modes symétriques et asymétriques est indiquée dans le tableau VII.

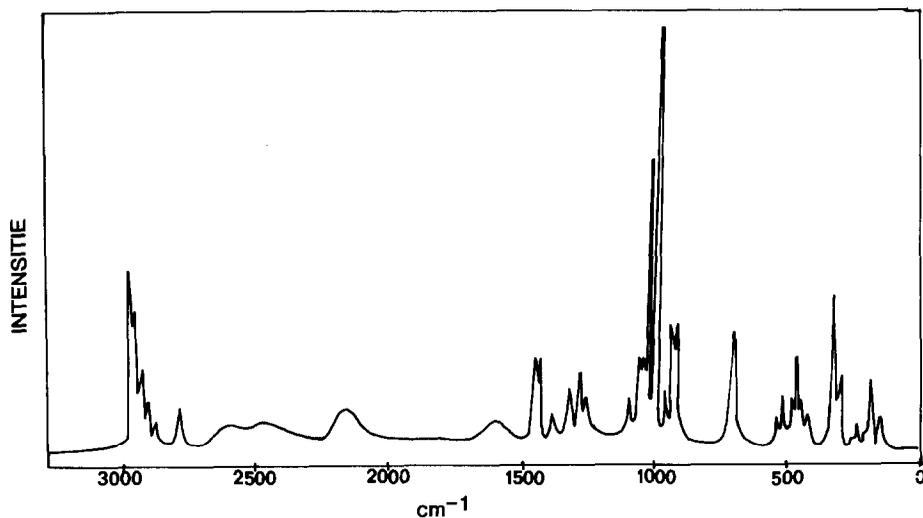


FIG. 4. Spectre Raman de $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$ polycristallin à 298°K.

TABLEAU VII
FRÉQUENCES DES MODES VIBRATOIRES DE $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7$

Raman	IR	Attributions	Raman	IR	Attributions		
2993 F	2990 F	} $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$		1026 ep.	} Vibration de valence du squelette		
2980 F	2980 TF			1005 ep.			
2964 m		} $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	1025 TF	1020 F	} $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$		
2944 m							
2906 m				974 m		990 ep.	
2805 m	2800 TF	} Bandes de combinaisons et harmoniques			} Bandes de combinaisons		
	2650 F			953 F		968 f	$\rho(\text{NH}_3)$
	2616 F			948 F		918 TF	$\nu_{\text{as}}(\text{POP})$
	2544 F					790 m	
	2500 F						
2190 F	2200 F					780 ep.	
	1960 f						
	1860 f						
	1645 m	} $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$	719 F	720 m	$\nu_{\text{s}}(\text{POP})$		
1612 F	1629 m				610 f	} $\delta(\text{PO}_3)$	
	1572 m			560 f			
			535 m	548 F			
	1531 m	} $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	500 ep	498 f			
				482 F			
1465 F	1460 m	} $\delta(\text{CH}_2)$		459 f	$\delta(\text{CCN})$		
1453 F	1450 ep.			470 ep.			
1408 m	1408 f	} $\omega(\text{CH}_2)$		420 f	$\tau(\text{NH}_3)$		
				445 m			
	1375 m	} $\delta_{\text{i}}(\text{CH}_2)$	347 TF	362 F	} $\delta(\text{POP})$		
	1365 ep.						
				322 ep.		340 ep.	
1336 F	1340 ep.	} $\rho(\text{CH}_2)$		310 ep.	} $\tau(\text{P}_2\text{O}_7) + \text{Modes externes}$		
1290 F	1300 tf.			268 ep.		280 F	
1276 ep.	1270 tf.			254 m		250 ep.	
				220 ep.			
1113 m	1140 F	} $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	197 F				
1084 m	1100 TF			160 m			
1074 m	1090 TF						
1060 TF	1067 F						
		} $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3) + \rho(\text{NH}_3)$					

Note. TF: très forte; F: forte,; f: faible; tf: très faible; ep.: épaulement.

IV.5. Modes Internes des Cations $(\text{EDA})^{2+}$

L'attribution des vibrations de valence de (CH_2) et (NH_3) semble être complexe en l'absence de l'espèce deutérée: ceci est dû

à des résonances de Fermi avec les combinaisons des modes de déformation des groupements NH_3 et CH_2 . Par comparaison avec d'autres composés contenant des groupements CH_2 vicinaux (26), nous avons

attribué les huit bandes observées dans le domaine de fréquence 1465–1270 cm^{-1} aux modes de déformation de CH_2 . Les modes d'élongation du squelette apparaissent en IR vers 1026 et 1005 cm^{-1} . Les modes de déformation du squelette apparaissent en IR et en Raman respectivement à 459 et 470 cm^{-1} . Les modes d'élongation des groupements CH_2 se situent entre 2900 et 3000 cm^{-1} . Nous avons attribué les bandes observées en Raman à 2944 et 2906 cm^{-1} , respectivement, aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques. Les deux bandes observées vers 2993 et 2980 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence asymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$. Ces dernières sont observées en IR aux fréquences 2990 et 2980 cm^{-1} . Les modes d'élongation symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ sont observés en Raman vers 2964 cm^{-1} . Les vibrations de déformation asymétriques $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ et symétriques $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ sont observées en IR respectivement à 1645–1629 et 1572–1531 cm^{-1} . Les vibrations de déformation du type rocking ρ (NH_3) interfèrent avec les modes de valence de l'anion $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$. Une tentative d'attribution de ces vibrations est illustrée dans le tableau VIII. Signalons enfin la présence de 2 bandes larges et de faibles intensités à 445 cm^{-1} (Raman) et à 420 cm^{-1} (IR). Ces dernières correspondent à la torsion hors du plan τ (NH_3) du type twisting.

Références

1. S. KAMOUN, A. JOUINI, M. DEBBABI, ET A. DAOUD, *Acta Crystallogr.* **C46**, 420 (1990).
2. J. M. ADAMS ET V. RAMDAS, *Acta Crystallogr.* **B32**, 3224 (1976).
3. J. M. ADAMS ET V. RAMDAS, *Acta Crystallogr.* **B33**, 3654 (1977).
4. A. BOULLE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **206**, 517 (1941).
5. G. CHARLOT, "Chimie quantitative," Tome II, Masson et Cie, Paris (1974).
6. S. KAMOUN, *Powder Diffraction*, sous presse (1991).
7. "International Tables for X-Ray Crystallography," Tome IV, Kynoch Press, Birmingham (1974) (Distributeur actuel: Kluwer Academic, Dordrecht).
8. "Structure Determination Package," Enraf-Nonius, Delft, pays Bas (1980).
9. M. T. AVERBUCH POUCHOT, *Acta Crystallogr.* **C44**, 2046 (1988).
10. Y. DUMAS, J. L. GALIGNÉ, ET J. FALGUEUIRETTE, *Acta Crystallogr.* **B29**, 1623 (1973).
11. W. H. BAUER, *Acta Crystallogr.* **B30**, 1195 (1974).
12. M. T. AVERBUCH POUCHOT ET A. DURIF, *Acta Crystallogr.* **C43**, 1894 (1987).
13. S. KAMOUN, A. JOUINI, M. KAMOUN, ET A. DAOUD, *Acta Crystallogr.* **C45**, 481 (1989).
14. I. D. BROWN, *Acta Crystallogr.* **A32**, 24 (1976).
15. R. H. BLESSING, *Acta Crystallogr.* **B42**, 613 (1986).
16. D. E. CORBRIDGE ET J. LOWE, *J. Chem. Soc.* 493 (1954).
17. W. G. PALMER, *J. Chem. Soc.* 1552 (1961).
18. D. PHILIP, B. L. GEROGÉ, ET G. ARULDHAS, *J. Raman Spectrosc.* **21**, 523 (1990).
19. A. HEZEL ET S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta* **23A**, 1583 (1967).
20. A. HEZEL ET S. D. ROSS, *Spectrochim. Acta* **24A**, 131 (1968).
21. E. STEGER ET G. LEUKROTH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **303**, 169 (1960).
22. Z. GABALICA, *Spectrochim. Acta.* **32A**, 327 (1976).
23. M. ALIZA, A. BENNETT, A. GARY, ET D. THORNTON, *Spectrochim. Acta* **45A**(2), 219 (1989).
24. M. JOUAN, N. QUY DAO, ET H. BRUNET, *Spectrochim. Acta* **39A**(11), 1021 (1983).
25. G. DIAZ FLEMING ET R. E. SHEPHERD, *Spectrochim. Acta* **43A**(9), 1141 (1987).
26. R. D. MCLACHLARA, *Spectrochim. Acta* **30A**, 985 (1974).
27. R. W. MOONEY, S. Z. TOMA, ET J. BRUNVOLL, *Spectrochim. Acta* **23A**, 1541 (1967).
28. R. W. MOONEY ET R. L. GOLDSMITH, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 933 (1969).
29. B. C. CORNILSON, *J. Mol. Struct.* **117**, 1 (1984).