

# THESE

50376 1975 160

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Le Titre de DOCTEUR de 3e CYCLE

(CHIMIE STRUCTURALE)

par

Edmond PAYEN

# SYNTHESE ET ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE VIBRATION DE QUELQUES HALOGENURES DE PYROPHOSPHORYLE ET ACIDES DIHALOGENOPHOSPHORIQUES



Soutenue le 7 février 1975 devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. M. BRIDOUX M. MIGEON A. LABLACHE-COMBIER F. WALLART D.J. STUFKENS Président Rapporteur Examinateur Examinateur Membre Invité

## UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

## DOYENS HONORAIRES DE L'Ancienne Faculté des Sciences

# MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

## PROFESSEURS HONORAIRES Des Anciennes Facultés de Droit

#### Et Sciences Economigues, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT HONORAIRE DE L'UNIVERSITE DES

#### SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

#### R. DEFRETIN

# PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES

#### SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

#### M. PARREAU.

#### PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre M. BEAUFILS Jean-Pierre M. BECART Maurice M. BLAYS Pierre M. BONNEMAN Pierre M. BONTE Antoine M. BOUGHON Pierre M. BOUISSET Simon M. BOURIQUET Robert M. CELET Paul M. CONSTANT Eugène M. CORSIN Pierre M. DECUYPER Marcel M. DELATTRE Charles M. DELHAYE Michel M. DERCOURT Michel M. DURCHON Maurice M. FAURE Robert M. FOURET René M. GABILLARD Robert M. GLACET Charles: M. GONTIER Gérard M. GRUSON Laurent M. GUILLAUME Jean M. HEUBEL Joseph M. LANSRAUX Guy M. LEERUN André M. LEINMANN Daniel Mme LENOBLE Jacqueline M. LINDER Robert M. LOMBARD Jacques

ŧ

Astronomie Chimie Physique Physique Atomique et Moléculaire Géographie Chimie Appliquée Géologie Appliquée Algèbre Physiologie Animale Biologie Végétale Géologie Générale Electronique Palcontologie Géométrie Géologie Générale Chimie Physique Géologie Générale Biologie Expérimentale Mécanique Physique du Solide Electronique Chimie Organique Mécanique Algèbre Microbiologie Chimie Minérale Physique Atomique et Moléculaire Electronique Géométrie Physique Atomique et Moléculaire Biologie et Physiologie Végétales Sociologie

.../...

men and

han F

M. M. M. M. M. M. M.	LUCQUIN Michel MAILLET Pierre MONTARIOL Frédéric MONTREUIL Jean PARREAU Michel POUZET Pierre PROUVOST Jean SCHILTZ René		Chimie Physique Sciences Economiques Chimie Appliquée Biochimie Analyse Analyse Numérique Minéralogie Physique Atomique et Moléculaire Géométrie	
М.	TILLIEU Jacques		Physique Théorique	10734
М.	TRIDOT Gabriel	•	Chimie Appliquée	1. <b>.</b>
м.	VAILLANT Jean	ant di	Analyse	
M.	VIDAL Pierre	4 - 6,92	Automatique	
м.	WERTHEIMER Raymond	, - ti.	Blologie Cellulaire Physique Atomique et Meléculaire	
м.	ZEYTOUNIAN Radyadour		Mécanique : : : : : : : : : : : : : : : : : : :	
	α <sub>σλ</sub> <b>μ<sup>2-</sup></b> 1	ά)	2. 「「「「「」」、「「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「」、「	
	PROFESSEURS SAN	S CH/	IRE	
			$\mathfrak{M}(\mathfrak{s}_{\mathfrak{m}}\mathfrak{s}_{\mathfrak{m}}) = \mathfrak{s}_{\mathfrak{m}}$	
М. М	BELLET Jean		Physique Atomique et Moléculaire	
°.M.	BODARD Marcel		Physique du Solide Biologie Végétale	4. 4. C
M.	BOILLET Pierre	€. <sup>1,1</sup> ,1	Physique Atomique et Moléculaire	
M.,	BONNOT Ernest		Biologie Végétale	
Μ.	BRIDOUX Michel		Chimie Physique	
M.	CAPURON Alfred		Biologie Animale, (1999)	
M.	DEVRAINNE Pierro	4) - O 9	Physique Théorique	
м.	GOUDMAND Pierre		Chimie Physique	
$M^{\mathbb{Q}_{\infty}}$	GUILBAULT Pierre		Physiologie Animale	
М.	LABLACHE-COMBIER (Alain)	•	Chimie Organique	
Μ.	LACOSTE Louis <sup>4</sup> <sup>4</sup>	$\mathbf{Q} \in \mathcal{Q}^{*}$	Biologie (Végétale = 0)	
Mine M	LEHMANN Josiane	•	Analyse	
м.	MAES Serve and s		Chimie Physique	
Me]	le MARQUET Simone		Probabilités	
Μ.	MIGEON Michel		Chimie Physique	
М.	MONTEL Marc	l'a ∧ r i ∙	Physique du Solide	
М.	PANET Marius		Electrotechnique (and 50)	
, о <sup>М</sup> •••	RACZY Ladislas		Electronique	
н. М.	SALMER Georges		Physiologie Animale Flaatropique	
Μ.	SEGUIER Guy	1. N	Electrotechnique	
			1965)	
	MAITRES DE CONFERENCES	(et	chargés d'Enseignement) SU	ν.
м	ADAM Michal			21 A.
M.	ANDRE Charles		Sciences Economiques	
М.	ANGRAND Jean-Pierre		Géographie	
М.	ANTOINE Philippe		Analyse	. :
<u>M</u> .	BART André	ma ki	Biologie Animale	
М., М.	BEGUIN Paul		Mécanique	
м	BOTLLY Bénoni	Shine Shire	Pices water at the set of the set	
Μ.	BONNEMAIN Jean-Louis	e este este este este este este este es	Biologie Végétale	
М.	BOSCQ Denis	₫ jos J	Probabilités	
Μ.	BREZINSKI Claude	4	Analyse' Numérique	
р. м	DRUYELLE <sup>2*</sup> Pierre		Géographies as (Costa)	
м.	CORDONNTER Vincent		Informatique Informatique	
М.	CORTOIS Jean		Informatique Physique Nucléaire et Compuseulaire	
			and and a uncreated of cothnscatatio	

.../...

M. COQUERY Jean-Marie M. COULON Jean MITE DACCHARI Monique M. DEBOURSE Jean-Pierre M. DEBRABANT Pierre M. DHAINAUT André M. DELAUNAY Jean-Claude M. DERIEUX Jean-Claude M. DOUKHAN Jean-Claude M. DRIEUX Baudouin M. DUEE Gérard M. DYMENT Arthur M. ESCAIG Bertrand Mme EVRARD Micheline M. FONTAINE Jacques-Marie M. FOURNET Bernard M. FROELICH Daniel M. GAMBLIN André M. GOBLOT Rémi M. GOSSELIN Gabriel M. GRANELLE Jean Jacques M. GUIGOU Jean-Louis M. GUILLAUNE Henri M. HECTOR Joseph M. HERMAN Maurice M. JOURNEL Gérard M11c KOSMANN Yvette M. KREMBEL Jean M. LANGRAND Claude M. LAURENT François M11e LEGRAND Denise Mile LEGRAND Solange M. LENTACKER Firmin M. LEROY Jean-Marie M. LEROY Yves M. LHUNAFF René M. LOCQUENEUX Robert M. LOUAGE Francis M. MAHIEU Jean-Marie Mme N'GUYEN VAN CHI Régine M. MAIZIERES Christian M. MALAUSSENA Jean-Louis M. MESSELYN Jean M. MONTUELLE Bernard M. NICOLE Jacques M. PAQUET Jacques M. PARSY Fernand M. PECQUE Marcel M. PERROT Pierre M. PERTUZON Emile M. PONSOLLE Louis M. POVY Lucien M. ROGALSKI Marc M. ROY Jean-Claude M. SIHON Michel M. SLIWA Henri M. SOMME Jean Mile SPIK Geneviève M. STANKTEWICZ François M. THERY Pierre M. TOULOTTE Jean-Marc M. TREANTON Jean-René

Psycho-Physiologie Electrotechnique Géographie Gestion des Entreprises Géologie Appliquée **Biologie** Animale Sciences Economiques **Microbiologie** Physique du Solide Informatique Géologie Appliquée Mécanique Physique du Solide Chimie Appliquée Electronique Biochimie Chimie Physique Géographie Algèbre Sociologie Sciences Economiques Sciences Economiques Sciences Economiques Géométrie Physique Spatiale Physique Atomique et Moléculaire Géométrie Biochimie Probabilités Automatique Algèbre Algèbre Géographie Chimie Appliquée Electronique Géographie Physique Théorique Electronique Physique Atomique et Moléculaire Géographie Automatique Sciences Economiques Physique Atomique et Moléculaire Biologie Appliquée Chimie Appliquée Géologie Générale Mécanique Chimie Physique Chimie Appliquée Physiologie Animale Chimie Physique Automatique Analyse Psycho-Physiologie Sociologie Chimie Organique Géographie Biochimie Sciences Economiques Electronique Automatique Sociologie

M. VANDORPE Bernard M. VILLETTE Michel M. WERNIER Georges M. WATERLOT Michel M. YVON Jean-Pierre Mme ZINN JUSTIN Nicole

Chimie Minérale Mécanique Informatique Géologie Générale Analyse Numérique Algèbre Ce travail a été effectué, au Laboratoire de Spectrochimie structurale de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur MIGEON.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma gratitude pour l'attention qu'il a toujours portée à mon travail.

Monsieur le Professeur BRIDOUX accepte aujourd'hui la présidence du Jury de cette thèse. Je lui en suis particulièrement reconnaissant.

Je remercie très vivement Messieurs A. LABLACHE -COMBIER et F. WALLART pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce mémoire.

Monsieur le Docteur D.J. STUFKENS de l'Université d'AMSTERDAM a accepté de se joindre aux membres de ce jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Je ne puis citer toutes les personnes, qui par leurs conseils ou leur aide pratique m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'elles en soient ici particulièrement remerciées.

# SOMMAIRE

	Pages
CHAPITRE I. INTRODUCTION	2
I.l. Les oxyhalogénures de phosphore	
A) Chlorures	
B) Fluorures	
I.2. Les thiobalogénures de phosphore	
I.3. Les halogénures de pyrophosphoryle	
CHAPITRE II. PREPARATION PURIFICATION	7
II.1. Chlorures de phosphoryle	
A) Acide dichlorophosphorique	
B) Chlorure de pyrophosphoryle	
II.2. Fluorures	. 13
A) Acide difluorophosphorique	
B) Fluorure de pyrophosphoryle	
C) Acide difluorophosphorique deuterié	
II.3. P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	. 15
A) Préparation de POFCI <sub>2</sub>	
B) Préparation de P203F2Cl2	
II.4. Chlorure de pyrothiophosphoryle	. 19
II.5. Bromure de pyrophosphoryle	. 20
CHAPITRE III. ETUDE STRUCTURALE DES ACIDES DIHALOGENO-PHOSPHORIQUE	S
III.1. Introduction	. 24
III.2. Présentation des résultats	. 25
A) Acide difluorophosphorique	
B) Acide difluorophosphorique deutérié	
C) Acide dichlorophosphorique	

# Pages

III.3. Décomposition des modes normaux de vibration	26
III.4. Attribution	27
A) Domaine 1000 $2000 \text{ cm}^{-1}$	
1) aroupement POH	
2) liaison $P = O$	
B) Domaine 2000 - 4000 cm <sup>-1</sup>	31
1) liaison O-H	
2) liaison O-D	
C) Domaine inférieur à 1000 cm <sup>-1</sup>	32
l) liaisons P-X	
2) Torsion	
3) modesde déformation	
CHAPITRE IV. ETUDES DES HALOGENURES P20424	37
IV.1. Etude des halogénures $P_2O_3X_4$ et $P_2OS_2X_4$	
A) Dénombrement	
B) Présentation des résultats	
1) Chlorure de pyrophosphoryle	
2) Fluorure de pyrophosphoryle	
3) Chlorure de pyrothiophosphoryle	
IV.2. Etude $P_2O_3F_2Cl_2$ et $P_2O_2SCl_4$	41
A) P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
B) $P_2O_2SCl_4$	
IV.3. Attribution	42
A) Liaison $p = 0$ et $P = S$	
B) Pont POP	45
C) Liaisons P-X	47
1) Chlorures	
2) fluorures	
3) $P_2O_3F_2Cl_2$	
D) Scissoring PX2	49
E) Déformations angulaires	50

# CONCLUSION

# BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES :

I) Appareillage-Raman

-Infra-rouge

-=-=-

II) Programme Resol 9

III) Spectres

"Unfortunately there has been much less accurate work on compouds containing a POP bridging group than on  $S_i \circ S_i$  Or S  $\circ$  S compounds. The POP asymmetric stretch is relatively well established at approximately 950cm<sup>-1</sup> but the frequencies of the POP symmetric stretch and bend are less well known".

"Gillespie - Robinson "

Canadian Journal of Chemistry Vol 42 1964 p. 2498 Les halogénures de phosphoryle et thiophosphoryle ont fait l'objet de nombreuses études par spectrométrie de vibration Raman et infra-rouge. Par contre, peu de travaux concernent les composés dimères tels que les halogénures de pyrophosphoryles et pyrothiophosphoryles ou les dihalogénures de l'acide phosphorique.

Nous nous sommes donc fixés comme but de notre travail, l'étude de ces dérivés oxyhalogénés et thiohalogénés du phosphore V par spectroscopie Raman et Infra-rouge.

Après une mise au point générale sur la synthèse de ces différents composés, nous décrivons les préparations que nous avons employées. L'étude des spectres obtenus nous permettra ensuite de conclure sur la structure de ces molécules.

Enfin, une étude comparée des spectres Raman et Infrarouge nous conduit à proposer une attribution des modes normaux de vibration, attribution qui nous permet de conclure à l'existence d'un groupement fonctionnel POP, identifiable par ses fréquences de vibration.

## CHAPITRE I - INTRODUCTION

# I.1. Oxyhalogénures de Phosphore.

Les composés les plus connus des oxyhalogénures de phosphore sont ceux du premier ordre, c'est-à-dire du type POX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br). Cependant, il en existe d'autres qui se répartissent principalement en deux classes :

$$P_n o_{2n-1} X_{n+2}$$
 (n = 2, 4, 5, 6)

$$(PO_2X)_n$$
 (n = 1, 2, 3, 4, 5, 6)

tel que le chlorure de métaphosphoryle (PO<sub>2</sub>Cl).

C'est à la première série de composés que nous nous sommes intéressés et plus particulièrement ceux pour lesquels n = 2 (  $P_2 o_3 X_4$  )

A) - Chlorures

Leur préparation suivant le système de réorganisation préconisé par Günter (1) peut s'écrire :

$$(n - 1) P_2 o_5 + (n + 2) POCl_3 = 3 P_n o_{2n-1} Cl_{n+2}$$

- 2 -

## B) - Fluorures

Muenow a mis en évidence 3 séries de composés par spectrométrie de masse lors de l'action  $P_tF_4$  sur l'anhydride phosphorique.

Groupe I Pn <sup>0</sup> 2n-1	<sup>F</sup> n+2	n =	1,2	13;
Groupe II P <sub>n</sub> o <sub>2n</sub> :	<sup>F</sup> n+2	n =	2,3,	11;
Groupe III P <sub>n</sub> o <sub>2n</sub>	+1 <sup>F</sup> n+2	n =	2,3,	10.

Certains d'entre-eux seulement ont pu être préparés sélectivement; (2)

# 1.2 - <u>Halogénures de Thiophosphoryle</u>

Les seuls travaux existants ne relatent pas d'une classification identique à celle vue précédemment. Seuls quelques composés sont connus à cette date. Ce sont les composés du premier ordre du type  $PSX_3$  et les composés dimères du type  $X_2$  (Y) PZ P (Y)  $X_2$  (3,4) où Z, et Y sont des atomes d'oxygène ou de soufre.

Nous avons limité notre travail à l'étude des dimères contenant le pont POP. Nous n'envisagerons pas ici le cas où Z est un atome de soufre. Nous distinguons donc les chlorures et les fluorures préparés pour la première fois en 1966 par Charlton et collarorateurs (5).

# 1.3. - Halogénures de Pyrophosphoryle et Pyrothiophosphoryle

Le plus connu de ces composés que nous venons d'examiner est le chlorure de pyrophosphoryle. Maintes méthodes de synthèse ont été décrites dans la littérature dont certaines avec mécanisme. Le fluorure de pyrophosphoryle a également été préparé à plusieurs reprises. Le seul schéma de préparation commun à ces deux composés est une déshydratation de l'acide dihalogéné  $X_2P$  (O) OH. Cette préparation nous semble particulièrement importante car généralisable. Aussi nous allons en exposer plus en détail le mécanisme. Grunze propose une synthèse du chlorure de pyrophosphoryle par hydrolyse de POCl<sub>3</sub> et l'explique par la suite de réaction suivante :

- 3 -

 $POCl_3 + H_2O \rightarrow (OH) POCl_2 + HCl$ 

$$\frac{\text{POCl}_3 + (\text{OH}) \text{ POCl}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 + \text{HCl}}{2 \text{ POCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \text{ P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 + \text{HCl}}$$

Le fluorure de pyrophosphoryle a été préparé par déshydration de (OH)  $POF_2$  (6).

2 (OH)  $POF_2 \longrightarrow P_2O_3F_4 + H_2O$ 

Nous pouvons dès lors penser à une généralisation de ce mode de préparation dans lequel nous trouverions 2 étapes :

1) hydrolyse conduisant à la formation del'acide

$$X_{3}P = O + H_{2}O \longrightarrow (OH) P (O) X_{2} + HX$$

2) déshydratation conduisant au dimère, déshydratation pour laquelle 2 mécanismes peuvent être envisagés :

. désydratation entre 2 molécules d'acide

$$X_2$$
 (0) POH + OH - P (0)  $X_2 \rightleftharpoons X_2$  (0) POP (0)  $X_2 + H_2$ 0

. déshydratation entre molécules d'acide et d'oxyhalogénure de phosphore

 $X_2 P$  (O) OH + X  $X_2 P$  (O)  $\rightleftharpoons X_2$  (O) POP (O)  $X_2$  + HX

Si le mécanisme est séduisant, sa mise en oeuvre est difficile puisqu'il s'agit d'arrêter l'hydratation à son premier stade pour ensuite favoriser la déshydratation. De plus, la vérification de ce mécanisme est difficilement envisageable. La forte énergie des liaisons P-F rend cette préparation possible pour la synthèse du fluorure de pyrophosphoryle mais la faible énergie des liaisons P - Cl entraîne un rendement moindre **po**ur la préparation du chlorure.

- 4 --

Nous voyons dés lors, que nous pouvons étendre ce mécanisme aux halogénures de thiophosphoryle. Cependant, pour les acides comportant des atomes d'oxygène et de soufre du type  $X_2^P$  (S) OH une difficulté nait de l'échange soufre-oxygène. (7)

 $X_3P$  (S) +  $H_2O \rightarrow HX + X_2P$  (S)  $OH \rightleftharpoons X_2P$  (O) SH

De ce fait, la déshydratation conduit aux quatre types de molécules suivants :

 $X_{2}(S)$  POP (S)  $X_{2}, X_{2}(O)$  POP (S)  $X_{2}, X_{2}(O)$  PSP (S)  $X_{2}$  et  $X_{2}(O)$  PSP(O)  $X_{2}$ .

Par ailleurs, la substitution de l'hydrogène sulfuré à l'eau peut être envisagée et conduirait à la série des halogénures de thiopyrophosphoryle et thiopyrothiophosphoryle.

Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous les différents résultats envisageables par ce mécanisme.

POC1 <sub>3</sub> +	<sup>H</sup> 2 <sup>O</sup>	:	HPO2C12	:	<sup>P</sup> 2 <sup>0</sup> 3 <sup>C1</sup> 4	:	(9)
POF <sub>3</sub> +	н <sub>2</sub> 0	:	HPO2F2	:	<sup>P</sup> 2 <sup>O</sup> 3 <sup>F</sup> 4	:	(6)
POFC12+	<sup>н</sup> 2 <sup>0</sup>	:	HPO2FC1	:	<sup>P</sup> 2 <sup>O</sup> 3 <sup>F</sup> 2 <sup>C1</sup> 2	:	(22)
PSC1 <sub>3</sub> +	н <sub>2</sub> 0	:	(OH) P (S)C	<sup>21</sup> 2	P2 <sup>OS2<sup>C1</sup>4</sup>	:	
PSF3 +	<sup>H</sup> 2 <sup>O</sup>	:	(oh)psf <sub>2</sub>	:	<sup>P</sup> 2 <sup>OS</sup> 2 <sup>F</sup> 4	:	
PSFC12+	<sup>н</sup> 2 <sup>0</sup>	:	(OH)P (S) H	rC1	P2 <sup>OS2F2C12</sup>	:	
				- •		- •	

- 5 -

$PSC1_3 + H_2^S$	5 :	:	<sup>P</sup> 2 <sup>S</sup> 3 <sup>C1</sup> 4	:	(25)
$PSF_3 + H_2^S$	5 <b>:</b>	:	<sup>P</sup> 2 <sup>S</sup> 3 <sup>F</sup> 4	:	
PSFC12 <sup>+ H</sup> 2 <sup>S</sup>	5 :	:	<sup>P</sup> 2 <sup>S</sup> 3 <sup>F</sup> 2 <sup>C1</sup> 2	:	
POC1 <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> S	5 :	:	P202SC14	:	(25)
$POF_3 + H_2$	5 :	:	<sup>P</sup> 2 <sup>O</sup> 2 <sup>SF</sup> 4	:	
POFC12+ H25	5 :	:	P202 <sup>SF2C1</sup> 2	:	

Nous constatons que plusieurs de ces composés sont encore inconnus.

- 6 -

## CHAPITRE II - PREPARATION - PURIFICATION

Les substances étudiées ont été préparées au laboratoire. Nous décrirons dans ce chapitre les méthodes de synthèse utilisées ainsi que les techniques de préparation.

# II.1 <u>Préparation des chlorures de Phosphoryle</u>

# A) - Préparation de l'acide dichlorophosphorique.

Des méthodes de synthèse de ce composé ont été exposées à plusieurs reprises. Meerwein (8), Grunze (9,10) le préparèrent successivement par hydrolyse directe et modérée du chlorure de phosphoryle à différentes températures comprises entre - 40°C et 80°C mais ne l'isolèrent pas. Grunze et Thilo (9,11) l'obtinrent pur par hydrolyse du chlorure de pyrophosphoryle. Van Wazer et collaborateurs l'obtinrent également pur par action du chlorure de phosphoryle sur l'anhydride phosphorique, préparation expliquée par les équations chimiques suivantes :

> $P_4O_{10} + 6 H_2 O + 8 POCl_3 \rightarrow 12 HPO_2Cl_2$  $P_4O_{10} + 6 PCl_5 + 5 H_3PO_4 \rightarrow 12 HPO_2Cl_2$

Ils chauffèrent les réactants à 230°C durant 72 heures pour l'obtenir avec un rendement de 93% et l'identifièrent par R.M.N. du phosphore.(12)

- 7 -

Par la suite, Grunze propose une méthode de séparation par précipitation (10). Plus récemment, Flück et Steck présentèrent une préparation par hydrolyse du chlorure de phosphoryle dans  $CF_2Cl_2$  (13).

Nous avons choisi l'hydrolyse directe de POCl<sub>3</sub> en raison de sa simplicité de mise en oeuvre. Le montage utilisé est représenté dans la figure I. L'oxychlorure de phosphore utilisé nous a été fourni par les Etablissements Merck.

La réaction étant très exothermique, le réfrigérant nous permet d'éviter un échauffement du réacteur lors de l'addition lente de H<sub>2</sub>O. Cette addition lente à température contrôlée arrête l'hydrolyse de l'oxychlorure à son premier stade.

Cette préparation se fait suivant la réaction :

 $POC1_3 + H_2O \rightarrow HC1 + HPO_2C1_2$ 

Après addition complète de l'eau dans les proportions 1,1, nous faisons évaporer HCl que nous identifions par son spectre Infra-rouge.L'oxychlorure de phosphore n'ayant pas réagi, est éliminé par évaporation sous vide primaire. Enfin, par distillation, sous vide secondaire, nous récupérons l'acide dichlorophosphorique.

Le dosage du composé obtenu est effectué après hydrolyse, pour le chlore par potentiométrie avec AgNO<sub>3</sub> en présence de nitrate de strontium (14), et pour le phosphore par PH métrie.

- 8 -



BUS

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

%(en poids)	:	P (10 <sup>-1</sup> )	:	C1 (10 <sup>-1</sup> )	:	Rapport C1/P
Théorique	:	2,29	:	5,25	:	2
Pratique	:	2,29	:	5,11	:	2
L						

L'acide dichlorophosphorique est un liquide à la température ambiante. Ses principales caractéristiques physiques connues se trouvent résumées dans le tableau (I).

Ce composé est très hydrolysable et son hydrolyse conduit à l'acide phosphorique suivant la réaction :

> (OH) P (O)  $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + (OH)_2 P$  (O) Cl (OH)  $_2P$  (O) Cl +  $H_2O \rightarrow HCl + (OH)_3 P$  (O)

Aussi l'avons nous manipulé en boîte sèche pour l'échantillonnage destiné à l'Infra-rouge.

# B) - Préparation du chlorure de pyrophosphoryle

Diverses méthodes de préparation ont été proposées successivement. Grunze (15) fait agir l'anhydride phosphorique sur un excès d'oxychlorure de phosphore qu'il maintient à 200°C durant 48 heures en tube scellé, cette méthode est reprise par Gerding (16) afin de faire une étude du composé par Spectrométrie Raman.

- 9 -

Par la suite, Groenweghe étudie les produits de réaction résultant de ce mélange en différentes proportions et à différentes températures (3). Gunther expose une synthèse par action directe des différents constituants P, O, Cl (17). Puis Croft et Downie (18) proposèrent plusieurs méthodes de synthèse toutes basées sur les trois réactions suivantes :

1)  $P_4O_{10} + 6 PCl_5 \rightarrow 10 POCl_3$ 2)  $3 P_4O_{10} + 8 PCl_5 \rightarrow 6 P_2O_3Cl_4$ 3)  $P_4O_{10} + 4 PCl_5 \rightarrow 2 P_2O_3Cl_4 + 4 POCl_3$ 4

C'est l'une d'elles que nous avons retenue pour la préparation du chlorure de pyrophosphoryle en raison de son rendement assez élevé. Elle consiste à faire agir du chlore sur un mélange PCl<sub>3</sub> et  $P_4O_{10}$  dans un solvant (POCl<sub>3</sub> ou CCl<sub>4</sub>) à son point d'ébullition durant 30 minutes.

Toutefois, nous en avons modifié les conditions expérimen; tales pour l'adapter au travail sur verre fritté.

La figure II montre l'appareillage utilisé. L'anhydride phosphorique, le trichlorure de phosphore nous ont été fournis par les Etablissements Merck. Le premier étant de pureté de 98%.

L'anhydride phosphorique et le trichlorure de phosphore dans le tétrachlorure de carbone sont vigoureusement brassés par un agitateur magnétique. La phase liquide est maintenue sur le verre fritté par un courant ascendant d'azote sec.

- 10 -



Le mélange est chauffé jusqu'à ébullition à une température de 80°C environ. Nous substituons alors, au courant d'azote, un courant de chlore qui est totalement fixé par la solution. Le réfrigérant vertical évite l'élimination des réactants par évaporation. La quantité de chlore introduite dans la solution est déterminée pour être en léger excès par rapport à la quantité de PCl<sub>2</sub> présente.

La solution prend alors une teinte jaune clair caractéristique de la présence de chlore.

Nous maintenons le mélange en température jusqu'à ce que la solution redevienne incolore. Nous refroidissons la phase liquide et la laissons s'écouler au travers du verre fritté vers un ballon récepteur. Cette phase liquide contient le composé que nous extrayons ensuite par distillation.

- Proportion PC13/P4010.

Selon les trois réactions préconisées par Croft et Downie, il semblerait que le meilleur rapport  $PCl_5/P_4O_{10}$  ou  $(PCl_3 + Cl_2)/P_4O_{10}$  soit celui de 2,6. Toutefois, ses résultats expérimentaux plaident en faveur d'un rapport 4 ( calcul de rendement ), ce qui tend à prouver que la réaction 2 dans laquelle tous les atomes de phosphore participeraient à la formation du chlorure de pyrophosphoryle ne peut être retenue. En conséquence, il est donc préférable d'adopter un rapport  $PCl_5/P_4O_{10}$  voisin de 4.

Le Chlorure de pyrophosphoryle se formerait par scission partielle de l'anhydride phosphorique tandis que le pentechlorure de phosphore se transformerait en oxychlorure de phosphore.

- 11 -

Deux expériences préliminaires nous ayant montré la relative fragilité du chlorure de pyrophosphoryle lors d'une trop forte élévation de température, nous préférons évaporer le mélange  $CCl_4$ ,  $PCl_3$  sous vide partiel pour finalement recueillir le  $P_2O_3Cl_4$  dans le tube Raman par évaporation sous vide secondaire.

Le chlorure de pyrophosphoryle est un liquide incolore à température ambiante, sa densité est 1,58 et la température d'ébullition serait de l'ordre de 210°C.

La purification par distillation conduit toujours à une décomposition partielle selon la réaction suivante :

 $6 P_2 O_3 C_1 \rightarrow \underline{8} = \underline{P} \subseteq \underline{C} = \underline{1}_3 + P_4 O_{10}$ 

Nous avons analysé le composé obtenu après purification. La méthode de dosage employé<sub>e</sub>est identique à celle de l'acide dichlorophosphorique. Nous pouvons en voir les résultats dans le tableau ci-dessous :

> % Poids : P 10<sup>-2</sup> : C1 10<sup>-2</sup> : P / C1 Théorique : 24,605 : 56,33 : 0,5 Pratique : 22,302 : 53,42 : 0,47

La présence de chlorure de phosphoryle dans notre échantillon de dosage, présence prouvée par spectrométrie Raman justifie le rapport P/C1 obtenu.

- 12 -

# A) Acide difluorophosphorique

Cet acide nous a été fourni par la firme Schuhart, cependant la fluorescence nous empêchant l'enregistrement de spectres Raman, nous avons été amenés à le purifier. Une purification par simple distillation est difficile et souvent infructueuse. Nous avons repris une méthode préconisée par Bernstein qui consiste en un traitement sur anhydride phosphorique à la température de 0°C. L'acide est déposé sur anhydride phosphorique et transvasé ensuite par évaporation sous vide. (19)

L'acide difluorophosphorique est un liquide, incolore, à température ambiante. Le tableau I rassemble ses propriétés physiques. Son hydrolyse est aisée et a lieu suivant les réactions suivantes :

> (OH) P (O)  $F_2 + H_2O \rightarrow (OH)_2 P$  (O) F + HF (OH)  $_2P$  (O) F + H $_2O \rightarrow (OH)_3 P$  (O) + HF

Nous l'avons donc manipulé en atmosphère anhydre.

# B) Préparation du fluorure de pyrophosphoryle

Ce composé a été synthétisé à différentes reprises, notamment par action d'une décharge électrique dans un mélange de Trifluorure de phosphore et d'oxygène (20). Récemment, est parue une étude de sa synthèse photolytique à partir de POF<sub>2</sub>Br et de l'oxygène (19). Hagen nous propose une préparation par action du pentafluorure de phosphore sur l'oxygène adsorbé sur magnésium (21). C'est la préparation proposée par Robinson que nous avons retenue en raison de son rendement élevé et de sa simplicité de mise en oeuvre, préparation qui consiste en une déshydratation de l'acide difluorophosphorique sur  $P_4O_{10}$  ou ClSO<sub>2</sub>NCO (6).

L'acide difluorophosphorique est transvasé en boite anhydre dans une ampoule puis introduit dans le ballon contenant l'anhydride phosphorique; ce dernier, surmonté d'un réfrigérant est chauffé à 60°C durant 8 Heures.

On recueille alors le fluorure de pyrophosphoryle par distillation à l'abri de l'humidité.

Le tableau I nous donne les caractéristiques physiques de ce composé qui est un liquide incolore à la température ambiante.

En raison de sa dégradation rapide par hydrolyse à l'air atmosphérique, sa manipulation est très délicate et se fait obligatoirement en boite désséchée. Son hydrolyse provoque la rupture du pont POP et conduit à l'acide difluorophosphorique. Il s'agit donc de la réaction inverse de sa préparation, c'est d'ailleurs cette propriété que nous allons utiliser par la suite pour la synthèse de l'acide difluorophosphorique deutérié.

A des fins de comparaison, nous nous sommes procurés un échantillon de ce composé auprès des Etablissements OZARK -Mahoning (U.S.A.)

# C) Acide difluorophosphorique deutérié

Une revue bibliographique ne nous en a pas revélé l'existence. Pour sa synthèse, nous procédons à l'hydrolyse par l'eau lourde du fluorure de pyrophosphoryle suivant l'équation chimique :



Préparation de DPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> Fig II

# $P_2O_3F_4 + D_2O \rightarrow 2 DPO_2F_2$

La figure III décrit le montage utilisé.L'eau lourde a été fournie par la firme Norsk Hydro (Norvège). L'ensemble de l'appareil est mis en présence d'eau lourde durant 24 Heures avant la manipulation.

L'eau lourde est ajoutée lentement sur le fluorure de pyrophosphoryle maintenu à O°C à l'aide d'un réfrigérant. La réaction étant très exothermique, nous évitons ainsi un échauffement exagéré du réacteur. Cependant, n'ayant pas effectué de calcul de taux de rendement à différentes températures, nous ne pouvons conclure quant à l'effet de la température sur l'hydrolyse. L'eau lourde est introduite dans le réacteur en proportion 1,1. Nous arrêtons ainsi l'hydrolyse à sa première étape, qui nous fournit principalement l'acide difluorophosphorique deutérié. Par évaporation sous vide primaire, nous éliminons le fluorure de pyrophosphoryle n'ayant pas réagi puis nous extrayons l'acide recherché. L'acide difluorophosphorique deutérié est un liquide incolore à la température ambiante.

Ce composé comme tout halogénure d'acide s'hydrolyse facilement, aussi la préparation de la cellule Infra-rouge s'est-elle faite en boite étanche sous atmosphère anhydre.

Nous allons maintenant étudier la synthèse de l'anhydride mixte c'est-à-dire le dichloro-difluorure de pyrophosphoryle.

# II.3. Préparation de P<sub>2</sub>0<sub>3</sub>F<sub>2</sub>C1<sub>2</sub>

Seuls Stölzer et Simon ont proposé une méthode de synthèse de celui-ci (22).Ils ont fait agir POFCl<sub>2</sub> sur anhydride phosphorique à 250°C durant 48 heures. Nous avons donc repris cette préparation, cette dernière nécessite la synthèse préalable du dichloro-difluorure de phosphoryle.

# A) Préparation de POFC12

Différentes préparations basées principalement sur la fluoration du chlorure de phosphoryle sont possibles. Nous avons recherché la méthode de fluoration conduisant à un rendement élevé en composé recherché. Une seule synthèse (23) pouvait nous y conduire (80 %). Elle consiste à faire agir l'acide fluorhydrique sur l'anhydride phosphorique. Nous y avons renoncé car cette préparation nécessitait une rampe à vide perfectionnée dont nous ne disposions pas. Les autres méthodes conduisent à un rendement faible.

Nous avons repris la préparation de Wilkins -24) qui consiste à fluorer l'oxychlorure de phosphore par le fluorure d'ammonium.

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure IV. Le fluorure d'ammonium, solide cristallin blanc, très hygroscopique, nous a été fourni par les Etablissements Merck. Sa principale impureté, l'eau, est éliminée préalablement par pompage sous vide primaire. Il est ensuite introduit dans le ballon B. L'oxychlorure de phosphore est transvasé en boite sèche dans le réacteur.

Au cours de la manipulation l'oxychlorure est vigoureusement agité et le fluorure d'ammonium introduit progressivement dans le réacteur grâce à la vis sans fin. La réaction dure environ 8 heures pour les quantités utilisées (154 g.  $POCl_3$ , 74 g.  $NH_4F$ ). Un mélange trop rapide des réactants provoque une réaction violente.



Bijs

Les produits volatils formés au cours de celle-ci, sont évacués au fur et à mesure de leur formation et recueillis dans le piège A. A la fin de l'addition du fluorure d'ammonium, nous chauffons pour distiller le POFCl<sub>2</sub> formé, que nous recueillons dans le piège C. Le produit obtenu en C n'est pas pur, il contient du POF<sub>2</sub>Cl et du POCl<sub>3</sub>, aussi nous le distillons à nouveau pour obtenir POFCl<sub>2</sub>, pur. Nous en avons vérifié sa pureté par spectrométrie Raman.

Pour ces mêmes quantités de réactants, Wilkins avait obtenu les résultats suivants :

> 16 g :  $POCl_2F$ 7 g :  $POClF_2$ 39 g :  $POF_3$

Pour notre part, le rendement en POCl<sub>2</sub>F est identique. POFCl<sub>2</sub> est un liquide incolore, très volatil dont les principales propriétés physiques sont résumées dans le tableau I.

S'hydrolysant rapidement à l'air atmosphérique, nous l'avons manipulé en boîte sèche.

B) - Préparation de  $P_2O_3F_2Cl_2$ 

Elle consiste à faire agir  $POFCl_2$  préparé précédemment sur l'anhydride phosphorique à 200°C durant 48 heures. Le POFCl<sub>2</sub> est transvasé sous atmosphère anhydre dans des tubes de verre pyrex hautes pressions contenant l'anhydride phosphorique. Nous avons respecté les proportions de réactants préconiséspar Stölzer ( $\frac{POFCl}{P_AO_{10}}2 = 10$ ). Nous avons ainsi constitué une série de "bombes" que nous avons scellées et introduites dans un four tubulaire porté à 200°C. Après 48 heures, les tubes sont ouverts en boîte sèche et leur contenu est rassemblé dans un ballon à distillation.

 $P_2O_3F_2Cl_2$  est alors obtenu par distillation sous pression réduite.

Stölzer l'avait obtenu avec un rendement de 6,9 %. Il avait employé pour sa préparation des réacteurs en acier supportant les hautes pressions. La technique que nous employons ne nous permet pas la manipulation de grande quantité de réactants. De plus, le faible rendement de cette réaction et la préparation délicate de POFCl<sub>2</sub> explique la difficulté d'obtenir  $P_2O_3F_2Cl_2$  pur.

En raison des faibles quantités recuillies, la purification n'a pas été menée à son terme. Nos échantillons de  $P_2O_3F_2Cl_2$  sont accompagnés de chlorure de pyrophosphoryle synthétisé conjointement. Cependant, son étude spectroscopique est possible par comparaison des spectres obtenus avec ceux du chlorure de pyrophosphoryle pur.

 $P_2O_3F_2Cl_2$  est un liquide incolore qui s'hydrolyse rapidement.

Ayant décrit la préparation des halogénures de phosphoryle, nous continuons par l'étude de la synthèse du chorure de pyrothiophosphoryle. Nous n'envisageons pas ici celle de l'acide Cl<sub>2</sub>P (S) OH, composé identifié par Grunze en 1963 (7).

- 18 -

# II.4. - Synthèse du chlorure de pyrothiophosphoryle

C'est en 1897 que Besson (25) proposa une méthode de synthèse de  $P_2O_2SCl_4$  par action de  $H_2S$  sur POCl\_3. Il ne précise pas la structure de cette molécule. Nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une structure contenant un pont PSP c'est-à-dire Cl\_2. (0)PSP (0) Cl\_2. Nous trouvons ensuite les travaux de Groenweghe (3) sur les réactions de "réorganisation" des mélanges POCl\_3, PSCl\_3,  $P_4O_{10}$ . Ce dernier aboutit à la synthèse de Cl\_2 (S) POP (S) Cl\_2 pur et de Cl\_2 (O) PSP (O) Cl\_2 non pur, composés identifiés par R.M.N. du phosphore.

Par la suite, Röther (4) reprit les travaux sur le mélange  $PSCl_3$ ,  $P_4O_{10}$  et synthétise alors, par chauffage à 250°C durant 48 heures,  $Cl_2$  (0) POP (S)  $Cl_2$  et  $P_4O_5S_2Cl_6$ , identifiés par dosage.

Notre but étant la synthèse de  $P_2OS_2Cl_4$ , nous avons chauffé durant 48 heures à 270°C un mélange  $PSCl_3$ ,  $P_4OlO$ en proportion 3,5/l. Les mélanges sont effectués en tube pyrex hautes pressions. Ces derniers sont chauffés en four tubulaire. A la fin de la réaction, le contenu des tubes est rassemblé dans un ballon à large col pour la distillation. Toutes ces opérations de transvasement ont été faites sous atmosphère anhydre.

Groenweghe avait remarqué l'effet néfaste au cours de la distillation d'une élévation de température supérieure à 35°C. Nous avons pu remarquer cet effet. En effet, au cours d'une expérience préliminaire, après avoir éliminé le chlorure de thiophosphoryle, nous avons distillé par chauffage à pression **normale**. Nous notons alors la formation de composés volatils tel que le chlorure de thiophosphoryle. Nous concluons donc à une réorganisation des mélanges par chauffage. Röther pour sa part, ignore cet effet et distille par chauffage. Nous avons donc procédé à une distillation sous vide secondaire. Au cours de celle-ci, nous avons pu isoler  $P_2OS_2$ - $Cl_4$  pur et  $P_2O_2SCl_4$  non pur. Les faibles quantités nous empêchent une séparation totale. Cependant, l'étude des spectres vibrationels tant Infra-Rouge que Raman, nous permet une identification des constituants des distillats.

Des auteurs précédents, aucun n'avait remarqué la formation de chlorure de pyrophosphoryle. Nous l'avons mis en évidence dans le distillat accompagnant le P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SCl<sub>4</sub>.

Les différents composés ont été peu étudiés, aussi la connaissance de leurs propriétés physiques et chimiques est-elle très limitée. Nous notons cependant, que le chlorure de pyrothiophosphoryle a son point d'ébullition inférieur à celui du chlorure de pyrophosphoryle et de P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SCl<sub>4</sub>.

Correspondant à un chlorure d'acide, nous pouvons supposer que ceux-ci craignent l'eau. Nous constatons d'ailleurs une dégradation à l'air atmosphérique. Nous les avons donc manipulé en boite sèche.

# 11.5. - Synthèse de Bromure de pyrophosphoryle

Seul Groenweghe tenta sa synthèse par action du bromure de phosphoryle sur l'anhydride phosphorique et il échoua dans sa tentative. Pour notre part, nous avons essayé de transposer

- 20 -

le schéma préconisé par Croft et Downie pour la synthèse du chlorure de pyrohosphoryle. Cette transposition conduit donc à l'équation chimique suivante :

 $P_4O_{10} + 4 PBr_5 \rightarrow 2 P_2O_3Br_4 + 4 POBr_3$ 

Nous mettons en présence le tribomure de phosphore, le brome et l'anhydre phosphorique. Nous avons respecté la proportion  $PBr_5/P_4O_{10}$  voisine de quatre. Le tube haute pression contenant les réactants est déposé à l'intérieur d'un four tubulaire. L'ensemble est porté à la température de 270°C durant 48 et 72 heures. L'enregistrement du spectre Raman des produits de la réaction nous montre la formation du bromure de phosphoryle. Nous n'avons pu mettre en évidence la formation de bromure de pyrophosphoryle.

Nous avons alors tenté sa préparation par échange d'halogènes à température ordinaire. Nous mettons en présence en tube scellé le chlorure de pyrophosphoryle et le bromure d'iode. L'enregistrement, à intervalle de temps régulier, du spectre Raman de l'échantillon, nous permet de suivre son évolution. Nous n'observons aucun échange au cours des premiers mois comme pouvai**ent**le laisser prévoir les énergies des liaisons phosphore halogène (P-C1, P-Br) et des liaisons interhalogènes (IBr, Icl). Nous observons par la suite, une dégradation par rupture du pont POP et l'apparition de composés monomères POCl<sub>3</sub> et POCl<sub>2</sub>Br. La fragilité du pont POP fut remarquée par Stölzer et Simon (22) lors de leur tentative d'échange entre halogène et groupements organiques sur P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

L'encombrement stérique du brome pourrait justifier

- 21 -

ces différents échecs, cependant, cette explication est en contradiction avec l'existence du composé  $P_2S_3Br_4$  (26, 27).

-=-=-
	θ <sub>f°C</sub>	₽ <sub>eb °C</sub>	d liq	lension Vq.		ref.
POF3	- 39°	-40°				33
POCIF2	- 96°	- 2,5°	1,6555 (0°C)			33
POCI <sub>2</sub> F	-80°	53°	1,5931 (0°C)	log P= -1618,23+7,844 		33
POCI <sub>3</sub>	1,1°	105,8°	1,712 (0°C)			46
PSCI3	- 38°	125°				46
HPO2F2	-95°	124°				33
DPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	<u>∿</u> – 53°					
HPO2CI5	- 28°		1,0878	17mmHg (25°C)		13
P203F4	-0,1°	72°	1,65 20°C	log P = -2,09655+8,957 T	7	33
P2O3F2CI2		36° (12mmHg	d <sup>20</sup> =1,7918 )		n <sup>20</sup> =1,3860 D	22
P <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub>	?	210°C.				18
P2OS2CI4	<u>∼</u> 3°	<210°			ji M	3 RUSS
P2035CI4		> 210°			n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5369	4

TABLEAU I

#### CHAPITRE III. - ETUDE STRUCTURALE DES ACIDES DIHALOGENO PHOSPHORIQUES

Dans les deux chapitres suivants, nous présentons les résultats obtenus tant en Infrarouge qu'en Raman.

Une première étude de ces résultats nous permet de déterminer la géométrie des édifices envisagés. Nous proposons ensuite une attribution des modes normaux de vibration.

Nous envisageons ainsi successivement les dihalogénures de l'acide phosphorique puis leurs anhydriques.

Chacun de ces acides dérive de l'hydrolyse partielle de l'halogénure de phosphoryle; la structure de la molécule monomère en est donc dérivée. Leur groupe ponctuel de symétrie est un sous-groupe du groupe  $C_{3v}$ . Deux hypothèses sont envisageables :

- 24

- dans le premier cas, la molécule comporte un plan de symétrie le faisant appartenir au groupe Cs. Ce plan contient le groupement P. (O). OH;

- dans le second cas, il est considéré que l'atome d'hydrogène est hors du plan défini précédemment.

Le tableau ci-dessous représente la décomposition des modes normaux de vibration suivant les espèces de symétrie des différents groupes envisagés.

> $C_1 = 12 A$  $C_s = 8 A' + 4 A''$

Ce type de molécule se prête parfaitement à l'existence de liaisonshydrogènesqui peuvent conduire à la formation de polymères ordonnés, désordonnés et en particulier d'un dimère. Des considérations de stéréochimie nous permettent d'éliminer en première approximation l'hypothèse de pont intramoléculaire. Dans l'hypothèse d'un dimère, la structure est celle représentée figure V C, structure qui appartient au groupe C<sub>2h</sub>. La décomposition des modes normaux de vibration suivant les espèces de symétrie de ce groupe est donnéepar

= 10 Ag + 5 Bg + 6 Au + 9 Bu

Raman

Infrarouge



Dans ce cas, la règle de mutuelle exclusion rend l'interprétation aisée.

Il est à noter que ces structures polymères ne peuvent résulter que de l'existence de liaisons hydrogènes fortes où le polymère peut être considéré comme une entité spectroscopique. Dans le cas de liaisonshydrogènes de faible énergie la molécule doit être considérée comme isolée.

#### III.2 - Présentation des résultats

Nous présentons successivement les résultats obtenus pour chacun de ces acides :

#### A) Acide difluorophosphorique

Les sels de cet acide ont été étudiés à maintes reprises en Infrarouge et par diffraction des Rayons X (28). La seule étude de l'acide pur par spectroscopie de vibration est celle que CHACKALACTAL a faite en Infrarouge (29). Il enregistra le spectre de la phase liquide et de la phase gaz à différentes températures. Il obtint ainsi le spectre de la molécule isolée en chauffant à 260°C. L'ensemble de ces résultats est reporté dans le tableau II.

Au cours de notre travail, nous avons enregistré les spectres Infrarouge et Raman de ce composé à différentes températures (- 176° C, - 110°C, + 20°C, + 50°C...); ces résultats sont transcrits dans le tableau III. L'étude de la polarisation du spectre Raman de cet acide sous sa forme liquide nous permet d'éliminer la géométrie C<sub>2h</sub> correspondant à un dimère. Elle écarte la possibilité d'une molécule dissy-

	Liq	====== uide	:	Vapeur 0	°C	:	Vapeur	260°	-=== 'C:	Description approximative
			:			:	3694		:	↓ OH (libre)
			:			:	3678	m	:	
			:			:	3662		:	
2	2750		:	2800		:	2850		:	$\checkmark$ OH (ass)
2	2350	(f)	:			:			:	
]	L660	(f)	:			:			:	
			:			:	1393	(F)	:	$\mathcal{T}_{P=O}$ (libre)
] ]	L335	(F.L.)	:	1332	(F)	:	1332	(m)	:	(ass)
]	L219	(m)	:	1193	(m)	:	1193	(m)	:	$S_{\rm POH}$ (ass)
			:			:	1172	(f)	:	(libre)
			:			:	1181		:	
נן	L070	(m)	:	1081	(F)	:	1081	(m)	:	$\mathbf{v}$ P-O (ass)
			:	1031	(F)	:	1031	(F)	:	S <sub>i</sub> F <sub>4</sub>
			:			:	1020		:	P-O (libre)
	978	(F)	:	983	F	:	983	(m)	:	$\int_{as} PF_2$ (ass)
			:			:	956	(m)	:	PF <sub>2</sub> (libre)
			:			:	967		:	
	888	(m)	:	881	(m)	:	881	(m)	:	$PF_2$ (ass)
			:			:	865	(m)	:	s <sub>PF2</sub> (libre)
			:			:	873		:	
			:	820	(f)	:			:	
	545	(m)	:	535	(m)	:	535	(f)	:	
	490	(m)	:	501	(m)	:	500	(f)	:	PF <sub>2</sub> bend
			:	484	(m)	:	486		. :	$PF_2^-$ rock
			:			:	469		:	_

RESULTATS DE CHACKALACTAL (29)

.

TABLEAU\_II

BUS

**k :** Annexe II

## TABLEAU\_III

# ACIDE DIFLUOROPHOSPHORIQUE

Infrarouge: Infrarouge: Raman: Raman: Infrarou:::::116:::::181::	GAZ 298°K	: LIQUIDE	298°K : SOLIDE	 100°к
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Infrarouge	:Infrarouge	: Raman : Raman	: Infrarouge
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		:	: : 116	:
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		:	: : 181	:
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		:	: : 264	:
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		:	: : 331	:
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		:	: : 338 (ep)	:
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		:	: 349 : 355	:
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		:	: : 368	:
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		:	: : 457	:
485:480: $477^*$ P:483:480::::::494::500:: $511^*$ dp:::::535:530 (ep): $526^*$ P:541:530 (ep)740:::::::::785:880:::::::985:965:965 dp:956,5:9501080::		:	: : 474	:
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	485	: 480	: 477 <sup>*</sup> P : 483	: 480
500:: $511^*$ dp :::535: $530$ (ep): $526^*$ P : $541$ : $530$ (ep740::::::::100:880::::::985:965:965 dp ::956,5:9501080:1075:1080::10751190:1180:1169:: <td:< td="">:::::::<td:< td=""><td:< td="">:::::::<td:< td=""><td:< td="">::::::::<td:< td="">::::::::<td:< td="">:::::::<td:< td=""><td:< td="">::<td< td=""><td></td><td>:</td><td>: : 494</td><td>•</td></td<></td:<></td:<></td:<></td:<></td:<></td:<></td:<></td:<></td:<>		:	: : 494	•
535: $530$ (ep): $526^*$ P : $541$ : $530$ (ep740:::::::: $880$ :::::::: $880$ :: <td::::::::::::::::::::::::::::::::::< td=""><td>500</td><td>:</td><td>: 511<sup>*</sup> dp :</td><td>:</td></td::::::::::::::::::::::::::::::::::<>	500	:	: 511 <sup>*</sup> dp :	:
740::::::: $880$ ::: <td::::::::::::::::::::::::::::::::::< td=""><td>535</td><td>: 530 (ep)</td><td>: 526<sup>*</sup> P: 541</td><td>: 530 (ep)</td></td::::::::::::::::::::::::::::::::::<>	535	: 530 (ep)	: 526 <sup>*</sup> P: 541	: 530 (ep)
$: 880$ $: : : : : 880$ $: 885$ $: : 895$ $P : 890$ (F) $: 985$ $: 965$ $: 965$ $: 956,5$ $: 985$ $: 965$ $: 965$ $: 956,5$ $: 950$ $: 1080$ $: 1075$ $: 1086$ $: 1080$ $: 1075$ $: 1190$ $: 1180$ $: 1169$ $: : 1219$ $: 1200$ $: 1275$ $: 1269^*$ (F) $: 1219$ $: 1200$ $P$ $: : : 1293$ $: 1270$ $: : : 1319^*$ ep $: : : : : : : : : : : : : : : : : : :$	740	:	: :	:
$885$ :: $895$ P: $890$ (F): $985$ : $965$ : $965$ $956,5$ : $950$ $1080$ : $1075$ : $1086$ : $1080$ : $1075$ $1190$ : $1180$ : $1169$ :::: $1275$ : $1269^*$ (F): $1219$ : $1200$ P:::::::::::::::::::::::::::		: 880	: :	: 880
985: 965: 956,5: 9501080: 1075: 1086: 1080: 10751190: 1180: 1169::: 1275: 1269* (F): 1219: 1200: : : : : : : : : : : : : : : : : : :	885	:	: 895 P: 890 (F)	:
1080: 1075: 1086: 1080: 10751190: 1180: 1169::: 1275: 1269*(F): 1219: 1200P: : : : : : : : : : : : : : : : : : :	985	: 965	: 965 dp : 956,5	: 950
1190: 1180: 1169::: 1275: $1269^{*}$ (F): 1219: 1200:: : : : : : : : : : : : : : : : : : :	1080	: 1075	: 1086 : 1080	: 1075
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1190	: 1180	: 1169 :	:
: : 1293 : 1270 : : 1319 <sup>*</sup> ep : :		: 1275	: $1269^{*}$ (F): 1219	: 1200
: : 1319 <sup>*</sup> ep : :		:	: : 1293	: 1270
		:	: 1319 <sup>*</sup> ep :	:
: 1325 : : : 1325		: 1325	: :	: 1325
$1330 \qquad : \qquad : \qquad : \qquad : \qquad (\frac{\partial y_S}{\partial t_{d,z}})$	1330	:	: :	$: \qquad \begin{pmatrix} \frac{\partial y_{s}}{\partial u_{s,s}} \end{pmatrix}$
: 1640 : : : 1670		: 1640	: :	: 1670
: 2600 : : :	2620	: 2600	: :	:
2830       :       :       :       :       2700         2820       :       2850       :       :       :       :       2700	2820	: : 2850	: :	: 2700

======	======================================	:===	LIQUII	DE	298°K	:	SOLI	DE	====== 100°K	
· · · · · ·	Infrarouge	:	Infrarouge	:	Raman	:	Raman	:	Infra	rouge
		:		:		:	329	:		
		:		:		:	336 ep	:		
		:		:	344 (B)	ep:	348	:		
		:		:		:	362	:		
		:		:		:	457	:		
		:		:	472 <sup>*</sup> P	:		:	467	
		:	475	:		. :	475	:		
485		:		:	483 <sup>*</sup> dp	:	484	:	495	(ep)
		:		. :	514 <sup>*</sup> P	:	518	:		
530		:	530 (ep)	:		:		:	530	(ep)
600		:	600	:		:		:	600	!
860		:	840	:		:	845	:	845	
887		:	885	:	896 P	:	897 (F)	:	890	
		:		:		:	957	:	960	(F)
990		:	970	:	973 dp	:		:		
		:		:		:		:	1080	(F)
1080		:		:		:	1102	:		
		:		:	1278 P	:		:	1270	
		:	1320 (B)	:		:		:		
1330		:		:	1331 (ep)	) :		:	1335	
		:		:		:		:	1680	
		:	1880	:	•	:		:	1 <b>94</b> 0	
2020		:		:		:		:		
		:	2000	:		:		:		
2200		:		:		:		:		

\* Annexe II



# TABLEAU\_IV

ACIDE DIFLUOROPHOSPHORIQUE DEUTERIE

RAMAN 298°K	: INFRAROUGE 298°K	: RAMAN 100°K
	:	: (solide)
,	:	: 193
209,5 P	:	: 209
	:	: 239
268 (B) dp	:	: 273
	:	: 347,5
	:	: 351
378 <sup>*</sup> dp	: 385	: 379
394 <sup>*</sup> p	: 390	: 388
<i></i>	: 405	: 409
419 <sup>×</sup>	:	:
	: 425	: 423
560 (F) P	: 560	: 560
600 (B) dp	: 605 (F)	:
	: 850	:
	: 1015	:
<b>_</b>	:	: 1041
1055,5	:	:
1125 <sup><b>*</b></sup>	:	: 1119
<b>.</b>	: 1150	: 1144
1216	:	: 1206
L267 <sup>*</sup>	: 1245	:
	: 1600	:
	: 2460	:

\* Annexe II

# <u>TABLEAU\_V</u>

# ACIDE DICHLOROPHOSPHORIQUE

#### B) Acide difluorphosphorique deutérié

Nous avons enregistré les spectres Infrarouge et Raman de ce composé, à l'état solide, aux températures de -176°C et -110°C, à l'état liquide à celle de 25°C. A l'état gaz, seul le spectre Infrarouge a été obtenu. Ces différents résultats sont répertoriés dans le tableau IV. L'étude de la polarisation du spectre Raman nous conduit à attribuer à cette molécule les structures de symétrie C<sub>s</sub>.

#### C) Acide dichlorophosphorique

Les résultats obtenus tant en Infrarouge qu'en Raman concernant cette molécule sont reportés dans le tableau V. Comme dans les deux cas précédents, nous concluons à la même symétrie C<sub>c</sub>.

Pour ces trois molécules de symétrie C<sub>s</sub>, 2 conformations sont possibles (Fig. V, a, b). La polarisation des liaisons, les charges partielles sur les différents atomes et les intéractions entre ceux-ci, empêchent la libre rotation du groupement OH autour de la liaison P-O.

Avant de proposer une attribution complète du spectre, nous devons effectuer une décomposition des douze modes normaux, suivant les espèces de symétrie du groupe ponctuel C<sub>e</sub> auquel ces molécules appartiennent.

## 11.3 - <u>Décomposition des modes normaux de vibration</u>

Les résultats de cette décomposition sont reportés dans le tableau VI.

Les modes de déformation autour de l'atome de phosphore sont inter-dépendants, il est donc difficile de les considérer séparément. Cependant, comme il est coutume, nous les décomposons en quatre mouvements qui sont :

																				<b></b>								
s	:	E	:		:	Q	•	P=0	:	P-	X	:P-	0	:	О <b>-</b> Н	:0	=P-I			·F:(	 0=I		-=- ):E	°F2	:]	POI	 I :	t
A '	:	1	:	1	:	8	:	1	:	1		:	1	:	1	:	1	:	-	. :	]	_	:	1	:	1	:	0
Α"	:	1	:	1	:	4	:	0	:	1		:	0	:	0	:	1	:	]	. :	C	)	:	0	:	0	:	1
P=0	:	1	:	1												1	-P3	×2 =0	waq waq	gi:	ng ng	A' A'		A"				
2-F.	:	2	:	0												1	-P3	×2	twi	.st	ing	J A						
<b>)</b> -Н	:	1	:	1												==		==;		.==:		-==	===	.==:	3			
D=P-F	:	2	:	0																								
D-P-F	:	2	:	0																								
)=P-0	:	1	:	l																								
<sup>?F</sup> 2	:	1	:-	-1																								
POH	:	1	:	1																								
t ======	:	1	:-	-1																								

t : Torsion

TABLEAU\_VI



Les différents mouvements envisagés ci-dessus ne sont pas purs. Ils constituent la principale contribution à la raie observée. La schématisation de ces différents mouvements est reproduite sur la figure VI.

Nous pouvons dès lors, envisager une attribution de chacune des raies observées dans les **s**pectres de ces molécules.

#### III.4. - Attribution

Nous utilisons principalement les relevés de fréquences des spectres de la phase liquide et gaz. L'étude des trois acides est menée simultanément, les spectres étant décomposés en 4 domaines :

- domaine 2000 4000 cm<sup>-1</sup>
- domaine 1000 2000 cm<sup>-1</sup>
- domaine 500  $1000 \text{ cm}^{-1}$
- domaine basses fréqunces correspondant aux modes de déformation.

A) <u>Domaine 1000-2000 cm</u><sup>-1</sup>

Par analogie, avec tous les composés contenant les groupements P = O, POH, nous devons recenser trois modes de vibration à l'intérieur de ce domaine.

> Elongation de la liaison P = 0 ( $1200 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ ) Elongation de la liaison P - 0 ( $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ ) Déformation de l'angle POH ( $1100 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ )

Les spectres Raman des phases liquides des trois acides étudiés, présentent un massif intense entre 1000 et 1300 cm<sup>-1</sup>, massif que nous avons déconvolué par la méthode des moindres carrés, méthode décrite dans l'annexe II. Pour deux des acides, la déconvolution conduit à quatre raies, répertoriées ci-dessous.

- 27 -





P = O Wagging A'

P = O Wagging

















 cm_	1:				
HPO2 <sup>F</sup> 2	:	1086	1169	1269	1319
HPO2C12	:	1055	1125	1216	1267

Dans ce domaine, les spectres Infrarouge des phases liquides présentent également une bande large non résolue. En phase gaz, ces bandes Infrarouge apparaissent résolues.

#### 1) Etude du groupement POH

Les deux modes de vibration, l'élongation de la liaison P-O, la déformation angulaire, doivent correspondre à deux raies polarisées en Raman. Les travaux antérieurs de Chapman (30) sur  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4$ ,  $HPO_4$  situent la vibration d'élongation P-O entre 1000 et 1100 cm<sup>-1</sup>, la vibration de déformation entre 1150 et 1250 cm<sup>-1</sup>.

#### Déformation angulaire POH

La figure VII nous montre la disparition de la raie située à 1170 cm<sup>-1</sup> lors du passage de l'acide difluorophosphorique à l'acide difluorophosphorique deutérié. Nous devons donc attribuer la bande Infrarouge et raie Raman de l'acide léger, située à 1180 cm<sup>-1</sup> à la déformation angulaire POH.

Celle-ci est décalée à ll90 cm<sup>-1</sup> en phase gaz en raison d'intéraction moindre.

Dans le cas de l'acide deutérié, ce mode de vibration se situé à 860 cm<sup>-1</sup> en phase gaz et 840 cm<sup>-1</sup> en phase liquide.

Quant à l'acide dichlorophosphorique, cette vibration se situe à 1150 cm<sup>-1</sup> dans le spectre Infrarouge. Il est normal que celle-ci soit voisine de la vibration correspondante de l'acide difluoré car ces deux modes de vibration

- 28 -



sont identiques et seulepeut les différencier la force différente des ponts hydrogènes dans chacune de ces molécules. Cette vibration, s'effectuant dans le plan de symétrie de la molécule, donne naissance à une raie polarisée en Raman.

L'ensemble des valeurs attribuées ci-dessus au mode de déformation est en accord avec les résultats de Chapmann et Coll (30) sur  $H_3PO_4$ ,  $D_3PO_4$  etc....

 $(POH H_3PO_4 : 1250 \text{ cm}^{-1}, H_2PO_4 : 1240 \text{ cm}^{-1}, D_3PO_4 : 935 \text{ cm}^{-1}).$ 

.... <u>élongation P-O</u>

Le mode de déformation étant attribué, il est facile d'attribuer le mode d'élongation de la liaison P-O du groupement POH, puisque nécessairement de nombre d'onde inférieur à celui de l'élongation de la liaison phosphoryle.

Nous observons pour l'acide difluorophosphorique une raie à 1080 cm<sup>-1</sup>, raie que nous retrouvons à 1090 cm<sup>-1</sup> dans le cas de l'acide deutérié. Ce mode est donc inchangé par la deutériation et les raies Raman correspondantes sont polarisées. Nous attribuons donc ces raies au mode d'élongation P-OHdu groupement POH. La figure VII montre les spectres Raman de ces deux espèces pures ainsi que leur mélange. A ce mode d'élongation correspond la raie située à 1055 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de l'acide dichlorophosphorique.

La figure VII montre la superposition des spectres Infrarouge des acides dichlorophosphorique et difluorophosphorique. Elle nous permet de voir le glissement de fréquence du mode d'élongation P-O lors du passage du Fluor au Chlore.

Rosemary et Chittenden (31-32) établirent une relation empirique permettant de calculer la fréquence de vibration de l'élongation P-OH, en fonction de l'électronégativité des éléments directement liés au phosphore. Bien qu'ils aient émis quelques restrictions pour l'application de cette dernière aux molécules comportant des associations par pont hydrogène, nous avons pu l'appliquer avec succès

- 29 -



à notre étude.

 $\bar{v}$  P-O (H) = 650 cm<sup>-1</sup> + 40  $\Sigma$ ¶

¶ étant une constante de déplacement, qui dans le cas d'éléments simples directement attachés au phosphore, correspond à l'électronégativité selon Pauling. L'appliquant à notre cas, nous avons obtenu les résultats suivants :

₽====================================	=======================================	Calculé	:	Observé
HPO2F2	:	1102 cm <sup>-1</sup>	:	1080 cm <sup>-1</sup>
HPO2C12	:	1030 cm <sup>-1</sup>	:	1015 cm <sup>-1</sup>

Le désaccord est donc justifiable par l'existence de pont hydrogène.

#### 2) Liaison phosphoryle

Par analogie avec tous les composés contenant ce groupement, nous devons situer le mode d'élongation entre  $1200 \text{ et } 1400 \text{ cm}^{-1}$  (POFCl<sub>2</sub> :  $1358 \text{ cm}^{-1}$ ) (33).

Le spectre infrarouge de l'acide difluorophosphorique à l'état vapeur comporte dans la zone considérée, une seule bande centrée à 1330 cm<sup>-1</sup> que nous attribuons à l'élongation de la liaison P = 0. Cette bande se retrouve exactement au même nombre d'onde dans le cas de l'acide deutérié. Ce nombre d'onde est faible pour un composé fluoré. L'explication réside dans le fait que le groupement est engagé dans une liaison hydrogène. Ceci est d'ailleurs confirmé par la largeur de la raie considérée.

A 260°C, Chackalactal observe la bande correspondant à l'élongation de cette liaison de l'acide difluorophosphorique libre à 1393 cm<sup>-1</sup>. Ce nombre d'onde correspond exactement à la vibration d'élongation de la liaison phosphoryle ayant l'environnement  $F_2(O)PO$  ce que nous confirmerons dans le chapitre suivant.

par l'étude de l'anhydride correspondant.

A l'état liquide, nous enregistrons un élargissement et un abaissement de la fréquence de cette bande, glissement plus accentué encore lors du passage à l'état solide. Ces deux observations sont caractéristiques d'intéraction plus intense en phase condensée qu'à l'état gaz.

Pour l'acide dichlorophosphorique, nous observons la raie caractéristique de ce mode de vibration à 1245 cm<sup>-1</sup>. Nous constatons ici aussi, un glissement par rapport à l'oxychlorure de phosphore et au chlorure de pyrophosphoryle, abaissement justifié par la présence d'intégaction par pont hydrogène.

Dans la zone de fréquence envisagée, seule reste non attribuée une bande visible uniquement en Infrarouge située vers 1600 cm<sup>-1</sup>. Celle-ci se retrouve pour de nombreuses molécules contenant un groupement phosphate et des études ont été réalisées par L.C. Thomas (31) pour l'attribuer, en particulier dans le cas d'organophosphates . Ce**lui**-ci ne put qu'envisager une raie de combinaison et conclut pour ce mode à l'intervention de la liaison phosphoryle, interprétation que nous confirmons ici.

En effet, dans notre cas, cette bande Infrarouge se retrouve au même nombre d'onde pour les deux acides fluorés étudiés et est décalée vers les bas nombres d'ondes dans le cas de l'acide chloré. Nous observons donc pour cette bande, des variations analogues à celles observées pour la bande caractéristique de la liaison phosphoryle.

Nous avons constaté l'existence d'intéraction mettant en jeu le groupement phosphoryle. L'étude de la vibration d'élongation du groupement OH confirmera l'existence d'un pont hydrogène.

B) <u>Domaine 2000-4000 cm<sup>-1</sup></u>

.... Liaison\_OH

Le spectre Infrarouge de l'acide difluorophospho-

rique présente un massif large centré à 2700 cm<sup>-1</sup>. Celui-ci correspond à la vibration d'élongation d'une liaison O-H où l'hydrogène est engagé dans une liaison hydrogène, avec un atome que le paragraphe précédent désigne comme l'oxygène du groupement phosphoryle.

Chackalactal et Coll ont enregistré le spectre de cette molécule libre et ont observé la bande correspondante à 3678 cm<sup>-1</sup>. Nous avons tenté la même expérience en chauffant la cellule à gaz. Nous observons alors cette vibration à 3678 cm<sup>-1</sup>, cependant, l'attaque par l'acide de la cellule nous conduit à des résultats inférieurs à ceux obtenus précédemment par Chackalactal.

Pour l'acide dichlorophosphorique, à l'état liquide, nous observons cette bande à 2460 cm<sup>-1</sup>. La dilution dans  $CCl_4$  anhydre ne nous a pas permis d'observer la raie correspondant à la molécule libre.

En Raman, la raie correspondant à une élongation OH est très faible et très souvent, comme c'est ici le cas, inobservable.

#### .... Liaison\_O-D

La bande correspondant à l'élongation de la liaison OD de l'acide difluorophosphorique deutérié est observée à 2000 cm<sup>-1</sup> en Infrarouge. Elle n'est pas visible en Raman. La bande observée est large et anormalement basse en fréquence, prouvant l'existence d'une intéraction du même type que celle vue précédemment pour les acides non deutériés.

# C) Domaine vibrationnel inférieur 1000 cm<sup>-1</sup>

Nous pouvons attendre dans ce domaine trois types principaux de mode de vibration qui sont les mouvements d'élongation des liaisons phosphore-halogène, la torsion et les mouvements de déformation angulaire.

1) Elongation\_des\_liaisons P.X

Pour ces acides, nous devons observer deux modes de vibration d'élongation des liaisons phosphore-halogène,

l'un symétrique, l'autre asymétrique.

Le tableau ci-dessous nous permet de les situer en fréquences

	:	PF 3	:	POF 3	:	PC13	:	POC13
vsP-X	:	860	:	873	:	494	:	486
vas <sup>P-X</sup>	:	892	:	990	::	507	:	581

Dans la zone des élongations des liaisons phosphore fluor (800-1000 cm<sup>-1</sup>) le spectre Raman de l'acide difluorophosphorique comporte une seule raie polarisée, intense à 895 cm<sup>-1</sup> que nous attribuons à la vibration symétrique et une raie large, peu intense à 965 cm<sup>-1</sup> attribuable à la vibration asymétrique.

A ce mode asymétrique, correspond une raie intense en Infrarouge. Nous retrouvons ces raies et bandes sans glissement dans le spectre de l'acide difluorophosphorique deutérié.

Par analogie, avec l'oxychlorure de phosphore et  $POCL_2F$ , les deux mêmes modes d'élongation P-Cl de l'acide dichlorophosphorique doivent apparaître dans la région 500-600 cm<sup>-1</sup>. Nous attribuons donc ces deux modes aux raies Raman et bandes Infrarouge observées à 560 et 600 cm<sup>-1</sup>, cette dernière correspondant au mode asymétrique.

Une corrélation peut être établie entre les mouvements P-F dans  $POF_3$ ,  $POF_2Cl$  et  $HOPOCl_2$  ainsi que pour les mouvements P-Cl de  $POCl_3$ ,  $POCl_2F$ ,  $HPO_2Cl_2$  (Tableau VII, VII bis).

2) Torsion

Ces molécules possèdent une seule vibration de torsion d'espèce A" à laquelle doit correspondre une raie

POF 3	: POF <sub>2</sub> Cl	: HPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	: Attribution
n na na na 2019 an	: 274	:	: P = o wagging
	:	: 349	:
	:	:	:
	: 410	:	
	: 424	: 477	: PFo
	:	: 511	: déformation
	•	: 526	:
	; 618	:	:
	;	· · · <b>:</b>	$\cdot v_{\rm p} - C1$
	: 895	: 895	$: V_{P} \rightarrow F$
	945	: 965	
	:	: 1319	$v_{\mathbf{p}} = 0$
	1358	:	:

TABLEAU VII

,

POC13	: POC1 <sub>2</sub> F	: HPO2C12	: attribution
193	:	:	:
	; 207	: 209	:
	: 254	: 268	: wagging
			P = O
267	:	:	:
	: 330	:	:
337	:	:	:
	: 372	: 378	:
	: 386	: 394	:
	:	:	: PCl <sub>2</sub>
	:	: 419	: déformations
486	:	:	:
	: 547	:	:
	:	: 560	:
581	÷ 620	: 600	: V <sub>P</sub> - Cl
	:	:	:
	: 894	:	: <sup>v</sup> p - F
	•	: 1215	:
1290	:	:	:
	: 1331	:	$v_{\rm P} = 0$

TABLEAU\_VII\_bis

\_\_\_\_\_\_

BUS

\_

Raman dépolarisée. Ce mouvement de torsion correspond en fait à la rotation du groupement hydroxyle autour de la liaison P-0.

Fleury et Tabacik (34) ont observé la torsion de l'acide glyoxalique  $H_2C_2O_4$  à 745 cm<sup>-1</sup>. Pour ce même acide deutérié, ils observaient ce mouvement à 590 cm<sup>-1</sup>.

Le spectre Infrarouge del'acide difluorophosphorique présente une raie à 740 cm<sup>-1</sup>. Celui de l'acide deutérié présente une raie à 600 cm<sup>-1</sup>. Nous attribuons donc ces deux raies au mode de torsion. Ces vibrations de torsion appartiennent à l'espèce de symétrie A", aussi elles sont peu visibles en Raman.

Pour l'acide chloré, nous observons la torsion en Infra-Rouge à 850 cm<sup>-1</sup>.

3) Etude des mouvements de déformation

Le tableau VII nous permet de situer globalement les bandes et les raies correspondant à ces modes dans le domaine inférieur à 500 cm<sup>-1</sup>. Ces modes se décomposent en deux catégories :

vibration de déformation des groupements PX2
vibration de déformation des groupements P = 0.

Le spectre Raman de l'acide difluorophosphorique présente aux environs de 500 cm<sup>-1</sup>, une bande large à laquelle nous faisons correspondre par déconvolution (annexe II) trois raies situées à 477, 511 et 526 cm<sup>-1</sup>. D'ailleurs, l'étude en absorption infrarouge de la phase vapeur permet l'observation des trois bandes bien résolues à 485, 500, 535 cm<sup>-1</sup>.

Lors de Son étude de  $F_2POPF_2$ , Rudolph (35) a attribué les raies situées à 515 et 519 cm<sup>-1</sup> aux modes  $PF_2$ Scissoring. Nous attribuons donc la raie Raman polarisée située à 526 cm<sup>-1</sup> (535 cm<sup>-1</sup> en Infrarouge) au mode  $PF_2$ scissoring. Les spectres de l'acide difluorophosphorique deutérié montre que ce mode de vibration n'est pas perturbé par la deutériation car nous retrouvons la raie correspondante à 530 cm<sup>-1</sup> en Infrarouge.

Pour l'acide dichlorophosphorique, nous attribuons le mode  $PCl_2$  scissoring à la raie située à 419 cm<sup>-1</sup>, raie polarisée en Raman. Ce nombre d'onde est voisin de celui observé par Durig (36) pour le même mode dans  $POCl_2$ CH<sub>3</sub> (356 cm<sup>-1</sup>).

Les deux raies restantes correspondent aux deux modes de déformation.  $PX_2$  wagging et  $PX_2$  twisting. Leur appartenance à des espèces de symétrie différentes nous permet de les distinguer par étude de la polarisation Raman.

Nous attribuons donc la raie polarisée à 477 cm<sup>-1</sup> au mode  $PF_2$  wagging et la raie dépolarisée à 511 au mode  $PF_2$ twisting de l'acide difluorophosphorique. Ces deux modes se retrouvent respectivement à 406 et 410 cm<sup>-1</sup> dans la molécule POF<sub>2</sub>Cl.

Pour l'acide deutérié, nous observons ces modes respectivement à 472 et 483 cm<sup>-1</sup>. Ces mêmes mouvements de déformation du groupement PCl<sub>2</sub>:sont observés respectivement à 330 cm<sup>-1</sup>, 372 cm<sup>-1</sup> dans la molécule POFCl<sub>2</sub> et 334 cm<sup>-1</sup>, 356 cm<sup>-1</sup> dans la molécule POCl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Nous observons pour l'acide dichlorophosphorique une raie à 378 cm<sup>-1</sup> attribuable au mode PCl<sub>2</sub> twisting et une raie à 394 cm<sup>-1</sup> attribuable au mode PCl<sub>2</sub> Wagging.

Deux modes de vibration restent inattribués qui sont P = 0 wagging dans le plan et P = 0 wagging hors du plan. Ces deux modes peuvent être attendus dans la zone  $300-400 \text{ cm}^{-1}$  pour les acides fluorés par analogie avec POF<sub>2</sub> Cl et dans la zone 200-300 cm<sup>-1</sup> pour les acides chlorés par analogie avec POCl<sub>2</sub>F.

Pour les acides difluorophosphoriques, nous observons une seule raie dissymétrique dépolarisée que nous

- 35 -



Fig:9

Bills iller





HPO2C12	: <sup>HPO</sup> 2 <sup>F</sup> 2	: DPO2F2	: ATTRIBUTION
209,5 (R)		:	:
268 (R)	:	:	:
	: 349 (R)	: 344 (R)	: P= o Wagging
378 (R)	:	:	:
394 (R)	:	:	:
419 (R)	:	:	: ð PX <sub>2</sub>
	: 477 (R)	: 472 (R)	: Twisting
	: 511 (R)	: 483 (R)	: Wagging
	: 526 (R)	: 514 (R)	: Scissoring
560 (R,IR)	:	:	: 🎝 <sub>S</sub> P - cL
605 (R), IR)	:	: 600 (IR)	: vas P- cl
	: 740 (IR)	:	: Torsion
850 (IR)	:	: 840	: $\delta P'^{D}$
	: 895 (R, IR)	: 896 (R, IR)	: v <sub>s</sub> p - f
	: 965 (R, IR)	: 973 (R, IR)	: vaS P - F
1055,5 (R)	: 1075 (IR)	: 1080 (R, IR)	: v P - O
1125 (R)	:	:	:
	: 1180 (IR)	:	: бР Н
1216 (R) IR	:	:	:
1267 (R, IR)	:	:	:
	: 1275 (R)	: 1270 (R)	v P = o
	: 1325 (R, IR)	: 1335 (R, IR)	•
1			

TABLEAU VIII

•



interprétons comme une coïncidence des deux modes P = O wagging.

Pour l'acide dichlorophosphorique, nous observons deux raies : une raie polarisée à 209 cm<sup>-1</sup> que nous attribuons au mode P = 0 wagging dans le plan, et une raie dépolarisée à 268 cm<sup>-1</sup> à laquelle nous faisons correspondre la déformation hors du plan. Durig situe ces deux modes dans la molécule  $POCl_2CH_3$  respectivement à 200 et 226 cm<sup>-1</sup>.

L'étude en basse température des spectres de ces molécules a permis un affinement des raies entraînant ainsi la résolution des bandes Raman situées dans le domaine des vibrations de déformation. Cependant, ne disposant pas des données cristallographiques relatives à ces acides solides, nous ne pouvons entreprendre une étude de ces spectres. Ceux-ci sont reportés sur la figure IX , X , XI. Nous observons un dédoublement de toutes les raies de déformation étudiées ci-dessus. Cet éclatement correspond à un effet de couplage entre molécules. Ceci nous permet de conclure à la présence d'un nombre pair de molécules dans la maille.

#### Conclusion

Cette étude nous a donc permis de proposer une attribution des principaux modes de vibration de ces acides dihalogenés et de caractériser le groupement P (O) OH de ces molécules. Les différents résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau VIII. Cette étude devra être complétée par la synthèse et l'étude par spectrométrie de vibration de molécules de la même famille (HPO<sub>2</sub>FCl, DPO<sub>2</sub>FCl, DPO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

- 36 -

CHAPITRE IV. - ETUDE VIBRATIONNELLE DES ANHYDRIDES  $P_2OY_2X_4$ 

Après en avoir étudié la géométrie, nous proposerons une attribution des différents modes de vibration.

## IV.1 - <u>Etudes des Halogénures P203X4 et P20S2X4</u>

A) - Dénombrement

Ces molécules dérivent de l'anhydride phosphorique, il nous paraît donc normal, ainsi que l'on fait d'autres auteurs (6, 16) de considérer qu'elles conservent un pont POP dont nous en confirmerons l'existence par la suite.

Il est alors facile d'imaginer une structure symétrique du type X<sub>2</sub> (5) POP (5) X<sub>2</sub>. Robinson et ses collaborateurs ont montré par spectroscopie Infrarouge et Raman que le tétrafluorure de pyrophosphoryle avait cette structure symétrique.

Les différentes géométries envisageables pour ces molécules résultent :

- de la structure linéaire ou non linéaire du pont POP;
- de la position des groupements POX<sub>2</sub> ou PSX<sub>2</sub> l'un par rapport à l'autre.

Nous pouvons donc à priori construire quatre molécules différentes appartenant aux trois groupes ponctuels  $C_{2v}$ ,  $C_{s}$ ,  $C_{2h}$  (fig.XII).

c <sub>2v</sub>	(a)	POP POP	= ≠	180° 180°
C <sub>s</sub>	(b)	POP	¥	180°
C 2h		POP	=	180°

Nous avons effectué le dénombrement théorique dans chacune des hypothèses, des modes normaux de vibration et

- 37 -





L'interprétation des spectres devrait donc nous permettre d'atteindre trois catégories de résultats :

- l'existence du pont POP;
- le groupe ponctuel auquel ces molécules appartiennent;
- l'attribution complète de toutes les fréquences des modes normaux de vibration.

Si l'existence du pont POP n'a été mise en doute par aucun auteur, seuls Gerding et ses collaborateurs avaient conclu lors de leur étude de  $P_2O_3Cl_4$  à une molécule appartenant au groupe ponctuel  $C_{2v}$ .

Ces molécules possédant neuf atomes ont 21 modes normaux de vibration classés suivant les espèces de symétrie du groupe ponctuel auquel elles appartiennent :

1) Groupe\_ponctuel C2h

Les 21 vibrations fondamentales se subdivisent parmi les représentations irréductibles du groupe de symétrie C<sub>2</sub>h en :

 $\Gamma_v = 6 A_g + 3 B_g + 5 A_u + 7 B_u$ 

Les espèces symétriques  $(A_g, B_g)$  sont actives en diffusion Raman et inactives en absorption Infrarouge. Les espèces antisymétriques  $(A_u, B_u)$  sont actives en absorption Infrarouge et inactives en diffusion Raman.

Le spectre Raman comporterait donc 9 raies, dont 6 raies d'espèce  $A_{\rm cr}$  polarisées.

2) Groupe\_ponctuel C2v

Le classement des vibrations normales suivant les représentations irréductibles de ce groupe conduit à :

 $\mathbf{V}_{v} = 7 \ A_{1} + 4 \ A_{2} + 6 \ B_{1} + 4 \ B_{2}$ 

Dans cette hypothèse, toutes les espèces sont

- 38 -

actives en spectroscopie de diffusion et en spectroscopie d'absorption. Nous devons dans ce cas observer 21 raies Raman, dont 7 raies d'espèce A<sub>1</sub> polarisées.

3) Groupe\_ponctuel C\_

Les 21 modes de vibrations sont classés ici en espèce A' et A"de ce groupe ponctuel.

On a alors :  $\Gamma_{v} = 13 \text{ A'} + 8 \text{ A''}$ 

Ces deux espèces sont actives tant en spectroscopie de diffusion qu'en spectroscopie d'absorption. Le spectre Raman comporterait donc 21 raies dont 13 d'espèces A', donc polarisées.

## B) - Présentation des résultats

Si aucune étude vibrationnelle des composés pyrothiophosphorylesn'existe, plusieurs travaux ont été menés sur les halogénures de pyrophosphoryle. Nous étudierons donc séparément chacune de ces molécules après avoir présenté les résultats existants.

#### 1) Chlorure\_de pyrophosphoryle

Nous avons enregistré les spectres Raman à la température ambiante et les spectres Infrarouge à différentes températures. L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau IX. Les spectres obtenus sont reportés en Annexe III.

Nous avons confronté nos résultats avec ceux de la littérature (16, 37). Nous pouvons conclure que lors de son étude, Baudler (37) n'était pas en possession d'un composé pur et attribua au chlorure de pyrophosphoryle des raies ayant pour origine l'oxychlorure de phosphore contenu dans l'échantillon. Ceci est en accord avec la loi de décomposition de ce chlorure de pyrophosphoryle :

 $6 P_2 O_3 Cl_4 \longrightarrow 8 POCl_3 + P_4 O_{10}$ 

- 39 -

Nous avons vérifié que les raies observées par Baudler à 270 cm<sup>-1</sup> et 489 cm<sup>-1</sup> correspondai**entà**l'oxychlorure de phosphore, en enrichissant volontairement, en oxychlorure un échantillon de chlorure de pyrophosphoryle. La comparaison des intensités des raies des spectres des mélanges POcl<sub>3</sub> et  $P_2O_3Cl_4$  en proportion variable nous amène à conclure que les raies à 191 cm<sup>-1</sup> et 337 cm<sup>-1</sup> correspondent à une superposition de raies appartenant à l'un et l'autre des deux composés.

L'étude **de la** polarisation Raman nous permet d'attribuer à cette molécule la géométrie de symétrie Cs. Une mesure précise du taux de polarisation est impossible pour certaines raies en raison de leur faible intensité.

Un abaissement de la température permet un affinement des raies des spectres conduisant ainsi à une meilleure résolution.

#### 2) <u>Fluorure\_de</u> pyrophosphoryle

Deux études de cette molécule ont été répertoriés dans la littérature (5, 6) et leurs résultats sont reportés dans le tableau X. Robinson enregistra le spectre Raman de ce composé sous forme liquide et proposa une attribution des modes normaux de vibration. L'étude préalable de l'acide difluorophosphorique permet de constater que les résultats de Robinson ne correspondent pas au fluorure de pyrophosphoryle pur mais à un échantillon contenant de l'acide difluorophosphorique comme impureté .. Les tableaux X et XI présentent l'ensemble des résultats obtenus tant en Raman qu'en Infrarouge à différentes températures.

Une structure géométrique de symétrie Cs s'impose par la présence de huit raies polarisées en diffusion Raman.

#### 3) Chlorure\_de pyrothiophosphoryle

L'étude **dela**polarisation du spectre Raman permet de généraliser que l'ensemble de ces molécules possède une structure de symétrie Cs. Nous avons reporté les résultats obtenus dans le tableau XII et les spectres enregistrés

- 40 -

	===:	=======	====	======		===	=======================================	====	=============	====	=======================================
		RAMAN		: INFRA-ROUGE							
Baudler	:	Gerdin	g :	Nos résult	tats	:	Robinson	:	Baudler	:	Nos résultat
96	:		:	98	P	:	<del>, 1877   21</del>	:		:	<del></del>
159	:	166	:	171	dP	:		:		:	
210	:	213	:	207	dp	:		:		:	
237	:		:	234		:		:		:	
246	:	249	:	249	Р	:		:		:	
267	:		:			:		:		:	
296	:	290	:	290		:		:		:	
320	:	316	:	328	dp	:		:		:	
341	:	343	:	341	dp	:		:		:	
355	:	364	:	360		:		:		:	
407	:	408	:	390	dp	:		:		:	
426	:	425	:	424	Р	:		:		:	
487	:		:			:		:		:	
506	:	507	:	505	Р	:		:		:	500
531	:	531	:	525	Ρ	:		:		:	530
559	:	560	:	559	Ρ	:		:		:	550
605	:		:	602 <sup>*</sup>	dp	:		:		:	
	:	611	:			:		:		:	
626	:		:	622 <b>*</b>	dp	:	628	:	628	:	628
	:	649	:			:		:		:	
713	:	713	:	719	Р	:	706	:	714	:	700
-	;		:			:	790	:		:	790
	1	806	:			:		:		:	
	:		:			:	885	:	897	:	
	1		:			:	,	:	950	:	
	:		:			:	962	:	966	:	
	:		:			:		:		:	975
	:		:			:	1135	:		:	
	;		:			:	1248	:	1250	:	1248
1314	:		:	1309	P	:	1310	:	1320	:	1310

- ----

.....

...... . . . . .

,

TABLEAU\_IX
		P203F4	Θ	= 298°K		
	RAMAN	1		INFRA-RO	UGE	
Nos résultats	: Robi	nson	: Nos	résultats	: Ch	arlton
90	:		:		:	<u></u>
	: 160		:		:	
203	: 205		:		:	
72	: 273		:		:	
85,5	;		:		:	
95	: 295		:		:	
	: 340		:		:	
	: 352		:		:	
68	: 362		:		:	
00	: 395		:		:	
43	: 440		: 435		: 431 ()	F)
84,5	: 480		: 480		:	- /
15	: 518		: 500		489 F)	)
41	: 700		: 540		520 (e :	ep)
25	. 721					
33	• /21		•		:	
	•		. 935		· /34 . 822	
63	• 855		. 0.35		•	
96	: 890	нро г	. 805		• • • • •	
55	: 951	212	: 950		• 077 F	
37	: 987		: 990		· 993	:)
010	:		:		•	
	: 1083		• • 1075		• 1075	
	: 1170	HPO_F.			: 1195	
	: 1270	2*2	1145			
	: 1370		:		1330	
388,5	: 1390		: 139 <b>0</b>	L	: 1405 F	. (

## TABLEAU\_X

				P2 <sup>0</sup> 3 <sup>E</sup>	<sup>7</sup> 4			
		⊕= : 2	98° K	:		θ= :	100°K	
R <i>ļ</i>	MAN	:	IR	:	RAMAN	:	<u></u>	IR
90		,	₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩	: 9	3	:		······································
		:		: 12	28	:		
		:		: 14	14	:		
203		:		:		:		
272	dP	:		: 28	36	:		
285,5	P	:		:		:		
295	dP	:		:		:		
		:		:		:	353 (ep)	
368	dP	:		: 36	57	:		
		:		: 39	76 91	:		
400	P	: 4	35 (ep)	:	-	:		
443	dP	:		: 43	39	:	440	
		:		: 47	74	:	450 (ep)	
		;		:		:	480	
		:		:		:	490	
		: 5	00	: 49	2	:		
515	₽	: 5	15	: 51	9	:		
541	P	: 5	40	: 53	3 4		5 30	
725	P	:		: 7]	15	:	715 (f)	
733	P	: 7	35	:		:		
		: 8	95	:		:	880	
		:		:		:	895	
		:		:		:	915	
955	₽	: 9	50 (ep)	: 95	53	:	955 (ep)	
		:		. 97	8	:		
994	dP	: 9	90	: 99	92 (f)	:	980	
		: 10	075	:		:	1070	
		: 1	145 (f)	:		:	1110	
		:		:		:	1170	
		;		:		:	1200	BUS
	•	:		:			1325	LILLE
1388-5	P	:	390	: 13	862	:	1365	-,
	<b>F</b>	: 1	J 70	: 13		:	T#00	

TABLEAU\_XI

				P <sub>2</sub> os <sub>2</sub> cl <sub>4</sub>			
	an an ang anjata distan	0≕: 298	З°К	:		9=; lC	Ю°К
	RAMAN	:	IR	:	IR	:	RAMAN
93	₽	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	τη γ στατα − μπαλά θα − 44 μ 4 μμ − ματαποπολογ	:		: 8	7
156	₽	:		:		: 15	0 ep
		:		:		: 15	4
164		:		:		: 16	3
		:		:		: 20	l (ep)
206 (ep)	) đp	:		:		: 21	2
214,5	dp	:		:		: 24	2
		:		:		: 24	9 (F)
252,5	đp	:		:		: 27	9
283	dp			:		:	
363	P	:		:		: 35	8 (F)
370	đp	:		: 370		2	
372	P	:		:		: 37	2
		:		:		: 44	9
454.7	P	: 455		: 470		± 45	4 (ep)
	-	: 472		•		• 47	4
476	P			•		• • •	*
	-	•		•		• 54	ß
556.5*	đr	•		•	<i>,</i>		0
55075	чÞ	• 565		• 562		•	
566 5*	dra	. 505		. 502		• 57	Λ
100,1	φp	•		•		: 57	4
620 4	· P	. 640		:		: 03	9
039,4	P	: 640		: 650		: 65	
		•		:		: /3	9
763		:		: 740	<i>,</i> ,	: /4	8
700 (5)	- -	: 750		: /60	(ep)	: /8	0
/88 (B)	P	:		: 790		:	
		: 800		:		:	
		:		: ,835		:	
		: 905		: 905		:	(BUS)
		: 935		: 935		;	CILLE
		:		: 960		:	

\* Annexe II

TABLEAU\_XII

pour cette molécule sont en annexe III.

La connaissance de la géométrie de ces molécules nous permet dès lors une décomposition des modes normaux de vibration suivant les espèces de symétrie du groupe ponctuel auquel elles appartiennent. Cette décomposition est consignée dans le tableau XIII. Comme pour les acides nous avons décomposé les modes de déformation comme suit :

> P = O wagging - dans plan - en phase - en opposition de phase - hors plan - en phase - en opposition de phase PX<sub>2</sub> wagging - en phase - en opposition de phase

Ces différents modes d'élongation sont schématisés sur la figure XIII.

Le tableau XIV représente la corrélation entre les modes de vibration des molécules d'acide  $HPO_2X_2$  et d'anhydride  $P_2O_3X_4$ .

# IV. 2 - <u>Etude de $P_2O_3F_2Cl_2$ et de $P_2O_2SCl_4$ </u>

Crutchfield et ses collaborateurs ont montré par RMN du phosphore que cette molécule était symétrique et du type Cl F (O) POP (O) P F Cl (38). Considérant un pont POP angulaire par analogie avec les molécules précédemment étudiées, seules sont envisageables trois configurations appartenant aux groupes ponctuels  $C_1, C_5, C_2$ . La décomposition des modes normaux de vibration suivant les espèces de symétrie est reproduite **c**i-dessous :

> <sup>C</sup>1  $\int_{a}^{c} = 21 \text{ A}$ C<sub>s</sub>  $\int_{a}^{c} = 13 \text{ A}' + 8 \text{ A}''$ C<sub>2</sub>  $\int_{a}^{c} = 11 \text{ A} + 10 \text{ B}$

Le composé n'ayant pas été obtenu pur, nos résultats sont partiels. Ils sont répertoriés dans le tableau XV.

••	a	u <sup>b</sup>	4	•	יי גי	5	) 1	•	4	5	5	•	; ;	, ,		• • • • • • •		TSJOL:TOATO	;,,	
			13		5		1 2		3				N 1		7	: 2 :		2 0		
••			8		0	••	2	••	0	••	0	••	7	••	0	: 2 :		0 : · ·	• • •	
••	5	: 5	2A	•		••						••	~	ዝ ይ	0	wagging -	A*			1 <sup>-</sup> 1 1 1
••	4	•	2A	+	2A"	••						۲۷ ••	~	" ቢ	0	wagging -	A"			
••	2	2:	2A	<b></b>		••						••		ΡX,		wagging -	A', A"			
••	Г	יי ר	A'			••							~	PX,		Twisting	- A", A"			··· •
••	4	•	2A	+	2A"	••						••		1	_					
••	7	2	2A	-		••						••								
••	4	•• 0	2A	+	2A"	••						••								
••	2	2 <b>:</b>	2A	-		••						••								
:uc	7	-2	2A	=		••														

.

TABLEAU\_XIII





	$: HPO_2X_2 : P_2O_3X_4$	:
	:ν <sub>s</sub> Ρ: <sup>ν</sup> sen γ : ν en opp γ . as	: P : P :
P - X	: ν <sub>as</sub> dp : <sup>ν</sup> as <sup>en γ</sup> : ν <sub>as</sub> en οpp γ	: dp : dp
° = 0	: ven y : ven y : P = O : ven opp y	: P : P
P - 0	$ \begin{array}{c} \cdot v_{P} - O \\ \cdot v_{O} - H \end{array} \begin{array}{c} P \\ P \\ \cdot v_{S} P O P \\ \cdot v_{aS} P O P \end{array} $	: P : P
P* <sup>O</sup> *H	: δ <sub>P</sub> , 9, H <sup>P</sup> : δ <sub>POP</sub>	: P
	; wagging P : en phase en opp de phas	: P se : P
Px2	: twisting dp : en phase en opp phase	: dp : dp
;	: Scissoring P : en opp phase	: P : P
P = 0	: wagging dans plan: en phase P en opp phase	։ P ։ P ։ Յո
P-OH	: " hors plan: dp en opp phase	: dp
Torsion	: OH dP : 2 torsionS	: dp

TABLEAU\_XIV



- 42 -

B)  $\underline{P}_2 \underline{O}_2 \underline{SC} \underline{I}_4$ 

Deux structures sont envisageables

- un édifice appartenant au groupe ponctuel de symétrie  $C_s$ ; le plan de symétrie étant matérialisé par le pont POP.
- un édifice appartenant au groupe ponctuel  $C_1$  c'est-à-dire ne comportant aucun élément de symétrie.

Nous avons donc la décomposition suivante :

 $\begin{array}{ccc} C_{1} & \overbrace{} & = 21 & A \\ C_{s} & \overbrace{} & = 13 & A' + 8 & A'' \end{array}$ 

L'échantillon n'ayant pu être purifié nous sommes dans l'impossibilité d'en faire une étude structurale complète. Les résultats obtenus pour cette molécule sont reportés dans le tableau XVI.

## IV. 3 - <u>Attribution</u>

L'attribution proposée sera incomplète pour les modes de déformation en raison de leur complexité. Il semble difficile d'isoler un mouvement de déformation autour du phosphore de l'ensemble des déformations angulaires s'effectuant autour de cet atome. Seules sont caractérisables l**es**déformations angulaires du pont POP et du groupement PX<sub>2</sub>. Avant d'étudier ces vibrations de déformation nous examinerons les vibrations d'élongation.

A) Les liaisons P = 0 et P = S

La corrélation représentée dans le tableau XIV et la décomposition des modes normaux de vibration (tab. XIII.) nous conduisentàenvisager l'existence de deux modes d'élongation de ces liaisons, l'un en phase, l'autre en opposition de phase. Par analogie avec le mouvement d'élongation de la liaison P = 0 pour les oxyhalogénures de phosphore, nous devons les rechercher dans la région spectrale 1300 - 1400 cm<sup>-1</sup>. Nous pouvons cependant envisager l'existence d'une dégénérescence accidentelle des modes en phase et en opposition de phase car nous n'observons tant en Raman qu'en Infrarouge, qu'une seule raie dans cette région, raie située

RAM	AN	; ]	R : Stölzer – IR
253	: P	:	:
342	; P	:	:
362,5	: dp	:	:
373	:	:	:
396	: P	:	:
400	:	: 400	:
435	:	: 435	:
460	: P	: 460	:
	: P	: 560	:
586	: P	: 590	: 600
629	: P	:	:
746	: P	: 735	:
917	: P	: 920	: 930
937	: P	:	:
	2	: 1015	: 1020
	:	: 1300	:
1355	: P	: 1355	: 1360

 $-\Theta = 298^{\circ}K$ O.F C 1

\_\_\_\_\_\_

TABLEAU XV

BUS

		P202SC14	Θ = 298°K		
nos	résultats RAMAN	: nos résulta : IR	its :	e en anna a sua a su	Röther IR
405	na a 1 fin 1:			·····	
405		:	:	405	
477		:	:	468	
		:	:	505	
536		:	:	533	
556		:		562	
		;	•	608	
		: 670		668	
		:		751	
784		: 785	÷	751	
			•	/82	
		•	:	912	
		:	:	934	
	-	: 955	:		
1312,	5	:	:	1315	

TABLEAU\_XVI

BUS

à 1310 cm<sup>-1</sup> pour le chlorure de pyrophosphoryle et 1388,5 cm<sup>-1</sup> pour le fluorure de pyrophosphoryle.

Nous pouvons justifier la dégénérescence déjà supposée par Robinson pour le fluorure de pyrophosphoryle, grâce à l'enregistrement des spectres de ce composé à l'état solide. En effet le spectre Raman du composé à 176°C présente deux raies dans cette zone. La première intense à 1385 cm<sup>-1</sup> et la seconde de faible intensité à 1362 cm<sup>-1</sup>. Ces deux raies sont également observées en Infrarouge, leur rapport d'intensité étant inverse. En vertu de la loi empirique sur les intensités justifiant une forte intensité en Raman pour les raies correspondant à un mouvement symétrique et une faible intensité pour celles correspondant à un mouvement asymétrique et un effet inverse en Infrarouge, nous attribuons la raie à 1385 cm<sup>-1</sup> à la vibration en opposition de phase. Un tel dédoublement en phase solide ne peut être attribué à un effet de couplage puisqu'il n'est pas observé pour les autres bandes. Par comparaison avec POFCl<sub>2</sub> ou POCl<sub>2</sub>F (39) nous attribuons la raie située à 1355 cm<sup>-1</sup> pour  $P_2O_3F_2Cl_2$  à l'élongation P = 0.

Comme dans les composés du type  $POX_3$ , la valeur des nombres d'onde des modes d'élongation P = 0 dans  $P_2O_3X_4$ varie en fonction de la nature del'halogène. La liaison phosphoryle se retrouve dans d'autres moléculesen particulier les ongano-phosphates pour lesquels Thomas et Chittenden (40) ont établi une relation empirique liant le nombre d'onde de la vibration de la liaison phosphoryle, à l'électronégativité des éléments directement liés à l'atome de phosphore.

 $\hat{V}_{P=0} = 930 + 40 \Sigma \pi \text{ cm}^{-1}$ 

où T est un incrément qui peut être assimilé à l'électronégativité de Pauling.

L'application de cette relation aux différents halogénures de pyrophosphoryle donne les résultats sui-

- 43 -

vants :

	:	calculé	:	observé
$P_{2}O_{3}Cl_{4}$ $P_{2}O_{3}F_{4}$ $P_{2}O_{3}F_{2}Cl_{2}$		1314 cm <sup>-1</sup> 1374 cm <sup>-1</sup> 1354 cm <sup>-1</sup>	:	1310 $\text{cm}^{-1}$ -1 1390 $\text{cm}$ 1355 $\text{cm}^{-1}$

La concordance entre les nonmbres d'onde calculés et observés permet de considérer la fréquence de la vibration d'élongation comme caractéristique de cette liaison, les glissements en fréquence rendant compte de l'environnement du phosphore.

Nous pouvons prévoir la fréquence de vibration du groupement phosphoryle de la molécule  $P_2O_2SCl_4$ . Comportant le groupement  $Cl_2P$  (O), nous devons observer la raie vers  $1310cm^{-1}$  comme pour le chlorure de pyrophosphoryle. Celle-ci est observée à 1312,5 cm<sup>-1</sup>.

11 correspond aux liaisons thiophosphoryles de  $P_2OS_2Cl_4$ deux vibrations d'élongation, l'une en phase, l'autre en opposition de phase. La vibration d'élongation de PSCl<sub>3</sub> est observée à 753 cm<sup>-1</sup>. Nous faisons correspondre les raies observées en Raman à 788 et 751 cm<sup>-1</sup> aux deux vibrations d'élongation des liaisons  $P = S de P_2OS_2Cl_4$ .

Thomas et Chittenden observaient pour les composés du type  $[RO, R'P(S)]_2 O(41)$  deux raies caractéristiques de la liaison thiophosphoryle à 769 et 784 cm<sup>-1</sup>.

Pour le composé mixte  $P_2O_2SCl_4$  une seule raie à 785 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la liaison P = S est observée. Cette valeur concorde avec celles observées par Thomas et Chittenden pour ce mode dans les molécules du type (RO) R' (O) POP (S) R' (OR) (41).

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Charlton (5) pour  $P_2OS_2F_4$  et  $P_2O_2SF_4$  que nous avons reproduit dans le tableau XVII.

- 44 -

386 T. L. CHARLTON AND R. G. CAVELL

Inorganic Chemistry

		TABLE VI	Dest word BUOSBUODIS	COMPOUNDS
INFRARED S	pectra (cm <sup>-1</sup> ) of Some Ox	YGEN- AND SULFUR-BRID	GED DIFLUOROPHOSPHORUS	Assignment
(OPF1)2O	(SPF1)2O	(SPF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S	\$ <b>PFIO</b> F(0) <b>F</b> 1	
1795 vw <sup>c</sup>	1873 vw		•••	
	1639 vw		•••	
1570 vw	1574 vw		•••	(D - O)
1405 e		•••	1410 s	v(P=0)
1400 5	1404 vw	•••		
1220 -	1332 vw			•
1000 m	1308 w			
1105	1195 w			
1189 W	1117 w sh			
• • •	III7 w, sh	1030 vw		
	1027		1055 vs	$\nu_{as}(P - O - P)$
1075 vs	1037 VS	001 vw		
	0.74	052 ve	980 vs. br	$\nu_{\rm as}(\rm P-F)$
993 vs	974 vs	902 vs	945 m sh	
957 vw, sh	949 m, sh	934 III, SII	510 111, 511	$\nu_{s}(P-F)$
899 s		923 s <sup>o</sup>		
	850 w, sh	835 vw	· · · ·	
822 vw	847 m	•••	700	
	797 vw	795 vw	790 m	
734 m		760 vw		
		745 w	••••	
	711 sh		• • •	· (D C)
	708 s	703 s 🔔	705 w	v(P==5)
	644 vw		645 w	
	607 vw			
F00 -1	576 yw	526 vw		
520 sh	010 VW	501 s		$\nu_{\rm as}(P - S - P)$
		00-0	500 w, br	
489 s	460		445 m	
• • •	409 m	406 yw		
431 vw	416 m <sup>o</sup>	268		
	387 vw	200 m	•••	
	357 vw	339 m		

<sup>a</sup> Only a partial listing of definitely identified bands is given since the compound was not obtained in the pure state. <sup>b</sup> Band shows typical PQR rotational structure. <sup>c</sup> Abbreviations: br, broad; m, medium; s, strong; sh, shoulder; v, very; w, weak.



Nous constatons que la vibration des liaisons P=S n'est pas directement liée, comme la vibration des liaisons P = O, à l'électronégativité des éléments directement attachés à l'atome de phosphore. Nous observons :

P = 0	: POF <sub>3</sub> : 1415 cm <sup>-1</sup>	: POCl <sub>3</sub> : 1290 cm <sup>-1</sup>
P = S	: PSF <sub>3</sub> : 694 cm <sup>-1</sup>	: PSCl <sub>3</sub> : 753 cm <sup>-1</sup>

Thomas et Chittenden avai**ent**fait une constat**ion** analogue pour les organophosphates. Ils n'ont pas réussi à établir une relation simple entre les glissements observés et l'électronégativité des éléments directement liés au phosphore.

Nous devons maintenant tenter de caractériser l'ensemble de ces molécules et nous allons montrer qu'il est possible d'y parvenir par l'étude des vibrations du groupement POP.

B) Etude du pont POP

L'existence du pont POP dans ces molécules peut être mise en évidence par l'étude de leur spectre de vibration. A ce pont sont associés trois modes normaux de vibration :

- $\mathbf{v}_1$  : élongation en phase des liaisons P-O
- $\mathfrak{I}_2$ : déformation de l'angle POP
- 73: élongation en opposition de phase des liaisons P-0.

Ces trois modes sont schématisés ci-dessous



- 45 -

Pour le chlorure de pyrophosphoryle nous avons effectué un calcul à priori des fréquences des vibrations d'élongation  $\gamma_1$  et  $J_3$ . La résolution de l'équation séculaire, en considérant les groupements POCl<sub>2</sub> comme ponctuels et en utilisant comme constante de force et distance internucléaire les données de la littérature (42), nous permet d'atteindre une valeur approchée de  $V_1$  et  $V_3$ :  $V_1$  = 763 cm<sup>-1</sup>,  $V_3$  = 939 cm<sup>-1</sup>. Ce calcul nous permet d'atribuer la raie Raman polarisée observée à 713 cm<sup>-1</sup> au mode d'élongation  $V_1$ et la bande observée à 975 cm<sup>-1</sup> en Infra rouge au mode  $V_3$ .

L'étude comparée des spectres des différentes molécules envisagées nous a permis de dresser le tableau XVIII.

Gillespie et Robinson ont étudié les vibrations du pont  $S_iOS_i$  (43) en assimilant la molécule à un ensemble triatomique XOX. Ils ont établi une dépendance directe entre la fréquence de la vibration symétrique et la masse des groupements X.

Herzberg calcule les fréquences et les amplitudes de vibration de molécules telles que  $H_2O$ ,  $F_2O$ ,  $Cl_2O$  (44). Ces calculs l'amène**ntà**conclure que pour les molécules  $X_2O$ l'élongation asymétrique peut être décrite par un mouvement où seul vibre l'atome d'oxygène.

De même que pour le pont  $S_1OS_1$  (fig. XIV ) la fréquence du mode symétrique varie linéairement en fonction de la racine de l'inverse des masses des groupements PYX<sub>2</sub> considérés comme ponctuels (fig. XV). Nous pouvons donc conclure que ce mode  $J_1$  correspond essentiellement au mouvement des groupements PYX<sub>2</sub>. Par le raisonnement inverse nous pouvons en déduire que la vibration symétrique d'élongation du pont POP de  $P_2OS_2F_4$  s'effectuera à 798 cm<sup>-1</sup>. Ce mode n'avait pas été attribué par Charlton qui observait cependant en Infrarouge une raie à 797 cm<sup>-1</sup>.

Pour le mode asymétrique nous n'avons pu établir aucune relation simple liant le nombre d'onde à la masse des groupements PYX<sub>2</sub>. Les variations observées pour ce mode  $\widehat{\mathcal{V}}_3$ 

- 46 -

		P2 <sup>03F</sup> 4	: P <sub>2</sub> (	$^{2}$ $^{2}$ $^{2}$	••	$P_2OS_2F_4$	:P <sub>2</sub> C	$_{3^{\rm F}2^{ m Cl}2}$		P203C14	ы. Ч	2025C14	••	2 <sup>os</sup> 2 <sup>c1</sup> 4
٤٨		1075	••	1075	••	1035	••	1020		070		955		940
٦		835	••			797	••	746	••	713		670		640
∂2	••	8	••							98				93

TABLEAU XVIII





XIV

BUS



dans les différentes molécules sont dues à une nature différente de la liaison P-O ce qui rejoint l'idée de la dépendance du mode de vibration  $v_3$  avec l'électronégativité des éléments directement liés au phosphore.

Ce pont existe dans d'autres molécules, en particulier les pyrophosphates. Mück et Petrü (45) après compilation de nombreux résultats proposent une relation empirique liant les deux modes  $\lambda_1$  et  $\lambda_3$  (fig.XVI).

 $\hat{a}_{1} = 0, 32 \hat{a}_{3} + 430 \text{ cm}^{-1}$ 

Si cette relation s'applique bien aux halogénures de pyrophosphoryle étudiés, elle n'est pas vérifiée pour les composés pyrothiophosphoryle**s**.

Pour la détermination du mode de déformation angulaire  $2_{2}$ , le calcul à priori ne peut avoir de sens. Par analogie avec les ponts  $C_{r} - 0 - C_{r}$  et  $S_{i} - 0 - S_{i}$  nous pouvons penser qu'il s'agit d'une raie de basse fréquence. Nous attribuons donc les raies Raman polarisées observées, à 98 cm<sup>-1</sup>, pour le chlorure de pyrophosphoryle et, 93 cm<sup>-1</sup>, pour le chlorure de pyrothiophosphoryle, à ce mode de déformation  $2_{2}$ . Le spectre Raman du fluorure de pyrophosphoryle présente une raie à 90 cm<sup>-1</sup>, cependant sa très faible intensité, nous empêchant de mesurer son taux de polarisation, ne nous permet pas de l'attribuer avec certitude à ce mode  $2_{2}$ .

Les composés  $P_2O_3F_2Cl_2$  et  $P_2O_2SCl_4$ , n'ayant pas été obtenus purs, nous ne pouvons nous prononcer sur l'existence et le relevé exact de fréquence de la raie correspondant à ce mode de déformation  $\mathcal{P}_2$ .

### C) <u>Etude\_des\_liaisons\_P\_\_X\_</u>

Aux deux vibrations d'élongation des liaisons phosphore-halogène des acides correspondent quatre vibrations de ces mêmes liaisons dont deux sont des vibrations d'élongation symétriques en phase et en opposition de phase et deux des vibrations asymétriques en phase et en opposition de phase.

- 47 -



Fig. XVI

BUS

Elles peuvent être étudiées successivement suivant la nature de l'halogène.

### 1) Chlorures

Nous attribuons les raies polarisées observées à 505 et 559 cm<sup>-1</sup> sur le spectre Raman du chlorure de pyrophosphoryle aux vibrations symétriques d'élongation des liaisons P-Cl. La raie Raman dépolarisée observée à 600 cm<sup>-1</sup> présente un épaulement. Sa déconvolution nous permet de lui faire correspondre deux bandes situées à 602 et 622 cm<sup>-1</sup> que nous attribuons aux modes d'élongation asymétriques. Si aux modes symétriques correspondent des raies intenses et de faible largeur, nous constatons qu'aux modes asymétriques correspondent des raies larges ce qui explique leur recouvrement. Le spectre Raman de l'oxychlorure de phosphore présente d'ailleurs à 581 cm<sup>-1</sup> une raie large qui est attribuée au mode d'élongation asymétrique. Cet ensemble de quatre raies se retrouve dans le spectre Raman de P<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> et sont attribuées de manière semblable aux vibrations d'élongation P-Cl. Les raies Raman polarisées sià 455 et 476 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux modes symétrituées ques et le massif dépolarisé (556, 566,5 cm<sup>-1</sup>) aux modes d'élongation asymétriques.

Pour  $P_2O_2SCl_4$  les quatres modes d'élongation P-Cl se décomposent en deux vibrations P-Cl du groupement  $POCl_2$ et deux vibrations P-Cl du groupement  $PSCl_2$ . Les raies observées à 477 cm<sup>-1</sup> et 556 cm<sup>-1</sup> sont donc corrélées aux vibrations d'élongation P-Cl du groupement  $PSCl_2$ . Dans la zone des élongations P-Cl du groupement  $POCl_2$  nous n'observons qu'une seule raie à 536 cm<sup>-1</sup>.

Ces différentes attributions sont en bon accord avec celles relevées dans la littérature pour  $POCl_3$ ,  $POCl_2F$ ,  $PSCl_3$ 

2) Les fluorures

Les élongations P-F se situent habituellement dans la zone 750-1000 cm<sup>-1</sup>. Le spectre Raman du fluorure de pyrophosphoryle comporte une raie intense à 950 cm<sup>-1</sup> que nous attribuons à l'une des vibrations d'élongation symétriques de la liaison P-F. Il comporte de plus une bande à 990 cm<sup>-1</sup> que l'étude en température nous permet de résoudre en deux composantes à 978 et 992 cm<sup>-1</sup>.

La bande observée en Infrarouge à 890 cm<sup>-1</sup>, bande non visible en Raman, est également attribuable à un mode symétrique d'élongation P-F.

Nous pouvons ici comparer avec  $P_2OS_2F_4$  et  $P_2O_2SF_4$ étudiéspar Charlton. Il a observé en Infrarouge une bande de faible intensité à 949 cm<sup>-1</sup> et une bande intense à 974 cm<sup>-1</sup>, bandes que nous attribuons aux modes d'élongation des liaisons P-F respectivement symétrique et asymétrique.

3) Etude de\_P203F2Cl2

Nous devons observer pour ce composé deux vibrations d'élongation des liaisons P-F et deux vibrations d'élongation des liaisons P-Cl.

Par comparaison avec les valeurs de ces modes dans  $POF_2Clet POCl_2F$  nous attribuons les raies observées à 937 et 917 cm<sup>-1</sup> aux modes d'élongation P-F et celles observées à 586 et 629 cm<sup>-1</sup> aux modes d'élongation P-Cl.

## D) <u>Etude de la déformation de cisaillement PX<sub>2</sub></u> (Scissoring)

Pour P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>X<sub>4</sub> doivent exister deux modes PX<sub>2</sub> scissoring d'espèce A' auxquels doivent correspondre deux raies Raman polarisées.

Pour l'acide difluorophosphorique, le mode scissoring a été assigné à la raie située à 510 cm<sup>-1</sup>, aussi nous attribuons les raies à 515 et 541 cm<sup>-1</sup> du spectre de  $P_2O_3F_4$  à ce mode de déformation. Nous retrouvons ces vibrations à des fréquences voisines pour la molécule  $P_2OF_4$ , étudiée par R-W Rudolph (35) (515, 519 cm<sup>-1</sup>). En raison des masses atomiques plus élevées, l'écart entre ces deux modes doit être moindre pour la déformation PCl<sub>2</sub> scissoring. Nous observons sur le spectre Raman du chlorure de pyrophosphoryle une raie intense à 424 cm<sup>-1</sup> que nous attribuons à ces deux modes de déformation en phase et en opposition de phase. Ce mode est déplacé, vers les basses fréquences pour  $P_2OS_2Cl_4$ . Il lui correspond une raie, polarisée en Raman, située à 372 cm<sup>-1</sup>.

Pour  $P_2O_3F_2Cl_2$  nous devons observer une fréquence intermédiaire aux fréquences des modes  $PCl_2$  et  $PF_2$  Scissoring. Nous attribuons donc la raie Raman observée à 460 cm<sup>-1</sup> au mode de cisaillement FPC1.

Les attributions que nous proposons par la suite reposent sur l'étude de la polarisation en Raman. La complexité des spectres observés dans le domaine des basses fréquences empêche d'établir une attribution complète de ces modes de déformation.

#### E) Déformations angulaires

Nous les avons ici aussi décomposées en d**eux** types principaux :

- déformation du groupement PX<sub>2</sub>

- PX<sub>2</sub> wagging
- PX, twisting
- PX2 scissoring, étudié précédemment

- déformation P = 0 wagging

1)  $P_2O_3F_4$ ,  $P_2OS_2F_4$ 

Nous pouvons attribuer les modes de déformation du groupement  $PX_2$  au groupe de raies situées respectivement entre 357 469 cm<sup>-1</sup> pour  $P_2OS_2F_4$  et 368 541 cm<sup>-1</sup> pour  $P_2O_3F_4$ .

A la raie située à 406 cm<sup>-1</sup> de  $POF_2Cl$  attribuée au mode  $PF_2$  wagging nous faisons correspondre la raie Raman polarisée observée à 400 cm<sup>-1</sup> du spectre  $deP_2O_3F_4$ ; la raie située à 484 cm<sup>-1</sup> étant attribuée aussi au mode de déformation  $PF_2$  wagging.

- 50 -

Les deux modes PF<sub>2</sub> twisting en phase et en opposition de phase sont attribués respectivement aux raies Raman dépolarisées, relevées à 368 et 443 cm<sup>-1</sup> pour le fluorure de pyrophosphoryle.

Cet ensemble de quatre vibrations se retrouve dans  $P_2OS_2F_4$  à 357, 416, 387, et 469 cm<sup>-1</sup>. Cependant l'absence d'étude en polarisation Raman nous empêche de proposer une attribution détaillée.

P = 0 wagging

L'étude **dela** polarisation Raman du fluorure de pyrophosphoryle nous permet de distinguer les vibrations s'effectuant dans le plan de celles qui s'effectuent hors du plan. Nous attribuons ainsi les raies à 272 et 295 cm<sup>-1</sup> aux modes de vibration P = 0 wagging hors du plan et les raies observées à 203 et 285, 5 cm<sup>-1</sup> aux modes P = 0 wagging dans le plan de symétrie de la molécule. Nous ne pouvons ici comparer nos résultats à ceux de Charlton sur  $P_2OS_2F_4$ , celuici n'ayant pas étudié le domaine des basses fréquences.

2)  $\underline{P}_2 \underline{O}_3 \underline{C}_4 = \underline{P}_2 \underline{O}_2 \underline{C}_4$ 

Pour les fluorures, les domaines spectraux des modes de déformation des groupements  $PX_2$  et P = 0 sont différents. Par contre, pour les composés chlorés, il y a superposition de ces deux domaines, ce qui rend l'attribution difficile.

Pour le chlorure de pyrophosphoryle nous pouvons attribuer les raies Raman dépolarisées situées à 171 et 207 cm<sup>-1</sup> aux modes de déformation P = 0 wagging hors du plan. Ce même mode se retrouve à 191 cm<sup>-1</sup> dans l'oxychlorure de phosphore.

Nos résultats ne nous permettent pas de proposer une attribution complète des différentes raies observées en basse fréquence.

\_\_\_\_\_

#### CONCLUSION

Dans une première partie, nous avons décrit les techniques permettant d'obtenir et de purifier les différents composés que nous avons étudiés. Tous ces composés sont hydrolysables, et les halogénures de pyrophosphoryle et de pyrothiophosphoryle se décomposent sous l'action de la chaleur. Leur purification est donc difficile.

Dans une deuxième partie, l'étude spectroscopique des acides dichlorophosphorique et difluorophosphorique nous a permis non seulement, de mettre en évidence des intéractions moléculaires par pont hydrogène, mais aussi une attribution complète des fréquences des modes normaux de vibration.

Nous pouvons dèslors envisager l'étude d'autres acides halogénophosphoriques. **Une** technique particulière telle que les matrices basses températures nous permettrait une étude plus approfondie des intéractions et aussi d'étudier la molécule libre.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons étudié les halogénures de pyrophosphoryle et de pyrothiophosphoryle. Leur étude en polarisation Raman nous a permis de conclure à la géométrie  $C_s$  des édifices du type  $X_2(0)$  POP (O)  $X_2$  et  $X_2$  (S) POP (S)  $X_2$ . Grâce aux résultats obtenus sur les acides, nous avons proposé une attribution complète des modes de vibration du fluorure de pyrophosphoryle, et une attribution partielle pour les autres composés étudiés.

Ces attributions nous permettent de caractériser le pont POP en tant que groupement fonctionnel.

Ces résultats obtenus sur des molécules comportant le pont POP nous permettent d'envisager maintenant l'étude d'halogénures de thiopyrophosphoryle et thiopyrothiophosphoryle dans le but de caractériser le pont PSP.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. - GÜNTHER-MÜLLER-SCHIEDMAYER Z. anorg. Allg. Chem. 33, 260 (1964) 2. - D.W. MUENOW, J.L. MARGRAVE J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3411 (1969) 3. - L.C.D. GROENWEGHE, PAYNE, J. VAN WAZER J.A.C.S. 81, 5305 (1959) 4. - E. RÖTHER Chem. Ber. 93,2217 (1960) 5. - T.C. CHARLTON Inorg. Chem. 9, 2, 379, (1970) 6. - E.A. ROBINSON Canad. Journal of chemistry 40, 9, 1725 (1962) 7. - H. GRUNZE M. MEISEL Z. naturforschg 18b, 662, (1963) 8. - H. MEERWEIN, K. BODENDORF Ber, dtsch. Chem. Ges. 62, 1952 (1929) 9. - H. GRUNZE Z. Anorg. Allg. Chem. 313, 317 (1961) 10. - H. GRUNZE Monatsher. deut. Akad. wiss. Berlin 5 (10), 636 (1963) 11. - H. GRUNZE, E. THILO Angew. Chem. 70,73 (1958) 12. - J. VAN WAZER, E. FLÜCK J.A.C.S. 81, 6360 (1959) 13. - E. FLÜCK, W. STECK Synthesis in Org and Met. Grg. Chem. 1 (3), 145 (1971) 14. - E. WARTENBERG, J. GOUBEAU Z. Anorg. Allg. Chem. 329, 269 (1964) 15. - H. GRUNZE Z. Anorg. Chem. 296, 61, (1958) 16. - GERDING Rec. Trav. Chem. 79, 41, (1960) 17. - GÜNTHER MÜLLER SCHIEDMAYER Z. Anorg. Allg. Chem. 333, 260, (1964) 18. - P.C. GROFTS, DOWNIE J. Chem. Soc. 3, 3673 (1960) 19. - P.A. BERNSTEIN, F.A. HOHORST Inorg. Chem. 10, (7), 1549 (1971)

20. - U. WANNAGAT, J. RADEMACHERS Z. Anorg. Allg. chem. 289, 66, (1957) 21. \_ A.P. HAGEN, E.A. ELPHINGSTONE Synt. Org and Met. Grg. Chem. 2 (4), 335, (1972) 22. - C. STÖLZER, A. SIMON Chem. Ber. 94, 1976, (1971) 23. - H.W. ROESKY Chem. Ber. 100, 2147, (1967) 24. - C.J. WILKINS J. Chem. Soc. 2726, (1951) 25. - A. BESSON C.R. Acad. Sc. 124, 1099, (1897) 26. - E. MONTIGNIE Bull. Soc. Chem. 376 (1947) 27. - . MICHAELIS . Ber. 4,777, (1871) 5, 4, (1872) . Liebigs Ann. 164, 9, (1872) . queling teil c 28. - R.C. THOMPSON, W. REED Inorg. nucl. Chem. letters 5, 581 (1969) 29. - SCARIA CHAKALACTAL, Fred. E. STAFFORD J.A.C.S. 38, 21, 4323 (1966) 30. - A.C. CHAPMAN, L.E. THIRLWELL Spect. Acta. 20, 6, 937, (1964) 31. - L.C. THOMAS, R.A. CHITTENDEN Spect. Acta 20,489, (1964) 32. - A.L. ALLRED J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 215, (1961) 33. - M. STACEY, J.C. TATLOW, A.G. SHARPE advances in fluorine chemistry Vol. 5 34. - G. FLEURY Thèse Montpellier (1970) 35.- R.W. RUDOLPH, R.C. TAYLOR, R.W. PARRY J.A.C.S. 88, 16, 3729, (1966) 36.- JAMES. R. DURIG, F. BLOCK, J.R. LEWIN Spect. Acta 21, 6, 1105, (1965) 37. - BAUDLER, KLEMENT, RÖTHER Ber. 93, 149, (1960) 38. - M.L. DELWAULLE, F. FRANCOIS C.R. 222, 550 (1946) M.L. DELWAULLE, F. FRANCOIS C.R. 226, 894 (1948)

40. - L.C. THOMAS, R.A. CHITTENDEN Spect. Acta. 20 A, 467, (1964) 41. - R.A. CHITTENDEN, L.C. THOMAS Spect. Acta. 20 A, 1679 (1964) 42. - Table of Interatomique distance J. Chem. Soc. (1958) A.C. CHAPMAN Spect. Chim. Acta 24 A., 1687, (1968) T. KING A.A. NYQUIST Spect. Chim. Acta 26 A, 1481, (1970) A. MÜLLER, F. KÖNIGER Spect. Chim. Acta 29 A, 219, (1973) 43. - R.J. GILLESPIE, E.A. ROBINSON Canad J. Chem. 42, 2496, (1964) 44. - G. HERZBERG Molecular spectra and Molecular structure (II) 4ème édition, D. Van Nostrand. 45. - A. MÜCK, E. PETRÜ Z. chem. 11 Jg. Helft 1 (1971) 46. - N.A. LANGE Handbook of chemistry 30ème Edition MC graw-Hill Compagny.

\_\_\_\_

#### ANNEXE I : APPAREILLAGE UTILISE POUR L'ENREGISTREMENT DES SPECTRES RAMAN ET INFRA-ROUGE

#### I) SPECTROMETRIE RAMAN

Une installation de spectrométrie Raman laser comprend une source laser exitatrice, une platine de transfert porte échantillon, un spectromètre. Chacune de ces parties peut être choisie en fonction du produit à analyser.

#### 1) <u>Source\_laser</u>

Plusieurs facteurs déterminent le choix d'une longueur d'onde exitatrice; citons l'absorption de l'échantillon à cette longueur d'onde, la puissance exitatrice disponible comparée à la réponse du détecteur et enfin la résolvance souhaitée puisque la dispersion par les réseaux augmente avec la longueur d'onde.

La radiation 632,8 nm d'un laser He-Ne convient bien à l'étude des substances Rouge orangée ou brun clair peu absorbantesà cette longueur d'onde. La puissance disponible est d'environ 150 mw.

Pour les composés blancs ou jaune**s**, transparents dans le vert, nous utilisons la radiation 514,5 <sup>nm</sup> d'un laser Argon ionisé. La puissance fournie atteint alors 1,5 Watt.

Les lasers à gaz emettent également de nombreuses raies non stimulées dûes au plasma. Elles sont éliminées ou fortement atténuées par filtrage. Un filtre interférentiel très efficace les supprime presque totalement, lorsque nous utilisons la radiation 514,5 nm . Par contre, dans le cas d'un laser He-Ne, nous avons dû, en plus d'un filtre interférentiel, opérer un filtrage spacial (1).

#### 2) Platine de\_transfert\_-porte\_cuve

Du point de vue optique, elle doit assurer la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon et transférer le maximum de rayonnement diffusé vers la fente d'entrée du spectromètre. Elle comporte des éléments nécessaires aux mesures de polarisation des raies Raman. Nous avons utilisé différents porte-échantillons:

- une porte cuve classique pour liquide ou solide admettant des tubes pyrex de diamètre 6 mm;
- une porte cuve cryostat qui permet d'analyser l'échantillon entre la température ambiante et 77°K;

- une porte cuve tournante, la rotation de la cellule permet d'obtenir des temps d'éclairement de l'échantillon brefs et cycliques.

La température moyenne de la partie éclairée reste alors assez proche de celle non éclairée. La cellule tournante permet donc l'étude de composés photosensibles et thermiquement instables.

En outre la résolution des spectres est améliorée puisqu'il n'y a plus d'élargissement des raies dû à l'échauffement local de l'échantillon.

Elle facilite l'étude des échantillons peu diffusants car il est possible d'utiliser une puissance, à l'échantillon, plus grande.

3) Spectrométre

Nous avons utilisé 3 types de spectromètres :

- le PH<sub>1</sub> Coderg possédant un double monochromateur du type Czerny Türner (réseau 1200 traits/ mm, focale 600 mm).
- un triple monochromateur mis au point et réalisé au laboratoire (2).

Les avantages du second appareil sur le premier résident dans un taux de lumière parasite encore plus bas, permettant l'étude des raies de très basses fréquences et dans une très grande luminosité appréciable dans le cas d'échantillon peu diffusant .

- le PH<sub>1</sub> Ccderg possédant un double monochromateur du type Czerny Türner (réseau 1800 traits/mm, focale 600 mm), équipé d'un système de balayage rapide en longueur d'onde;

#### l'ensemble étant couplé à un

accumulateur de données. Ce système fut mis au point et réalisé par Monsieur Wallart (3).

Ce système permet d'améliorer le rapport signal/ bruit d'un facteur  $\sqrt{n}$  où n représente le nombre de cycles parcourus.Ceci nous permet donc la détection de raie **de** faible **intensité**.

Ce système peut également être utilisé pour l'étude d'une cinétique de réaction à vitesse lente.

#### Références :

1) Deneufeglise M.C. Thèse juillet 1974 LILLE

- 2) DEMOL R. D.E.S. 1974 LILLE
- 3) WALLART F. Thèse 1970 LILLE

#### II. SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

1) Spectrométre

Nous avons utilisé un spectromètre Perkin Elmer type 457, équipé de réseau ou du type 621 à réseau.

2) <u>Cellules</u>

Les cellules à liquide utilisées comportaient des faces en chlorure d'argent, matériau qui conciliait bien transmittance et résistance aux composés fluorés.

Ce chlorure d'argent transmet jusque 25 microns.

Les cellules à gaz comportaient soit des faces en chlorure d'argent soit en chlorure de sodium, le dernier transmettant jusque I7 microns.

### 3) Cryostat

Pour nos études en température nous avons employé le cryostat Beckman. Celui-ci consiste en**une**cellule Infrarouge portéepar un ensemble en laiton refroidi par l'azote liquide. L'ensemble était plongé dans une enceinte sous vide. La cellule échantillon comportait des faces en chlorure d'argent alors que l'enceinte externe avait des faces en KBr

-=-=-=-

ANNEXE II. : DECONVOLUTION DES BANDES RAMAN

L'existence de nombreuses bandes Raman larges correspondant au recouvrement de plusieurs raies de largeur plus faible nous amena à utiliser un moyen mathématique permettant de les décomposer en leurs éléments.

La méthode que nous avons utilisée a été proposée de façon générale pour la première fois par Stone (1). Elle a été appliquée par la suite à des problèmes particuliers. Une revue des applications antérieures à 1966 est donnée par Pitha et Jones (2).

Celle-ci utilise la méthode des moindres carrés, et suppose que tout spectre observé peut être représenté par une somme de fonctions de distribution. Ici seules les fonctions gaussiènne et lorenztienne sont utilisées; chacune d'ellesest définie par trois paramètres dont l'évaluation se fait par itération. Ces trois paramètres sont :

- X<sub>o</sub> abscisse du Maximum
- W largeur à demi-hauteur
- Y<sub>1</sub> Intensité des bandes

Cette méthode conduit à une solution convergente, le critère de convergence utilisé ici est une erreur standart.

Ce programme Resol 9 a été écrit à l'origine par D.D. Tunicliff de la Shell en Fortran IV pour l'ordinateur IBM 7090 et modifié par la suite par Peter Rush. C'est cette dernière version que nous avons meprise et adaptéeà l'ordinateur IBM 10070. Ceci a été fait en collaboration avec Monsieur PRUVOST du centre de Calcul et Monsieur De Bettignies du Laboratoire de spectroscopie Raman.

(1) H. Stone J. Opt. Soc. Amer 52 998-1003 (1962)

(2) J. Pitha, RN. Jones Can. J. chem. 44 3031.50 (1966)














62,351

<sup>Y</sup>2 14,512 0 11,878 0

566,61

## ANNEXE III. : SPECTRES

HPO2F2 gaz 293°K Infra-rouge Infra-rouge HPO2F2 liquide 298°K  $\text{HPO}_{2}\text{F}_{2}$  solide 97°K Infra-rouge DPO2F2 gaz 293°K Infra-rouge  $DPO_2F_2$  solide  $100^{\circ}K$ Infra-rouge Mélange  $HPO_2F_2$ ,  $DPO_2F_2$  liquide Infra-rouge HPO2C12 liquide 293°K Infra-rouge  $HPO_2F_2$ ,  $DPO_2F_2$  liquide 293°K Raman HPO2Cl2 liquide 293°K Raman  $\mathrm{HPO}_{2}\mathrm{F}_{2}$  solide  $\mathrm{lOO}^{\circ}\mathrm{K}$ Raman HPO2Cl2 solide 100°K Raman  $P_2O_3F_4$ ,  $P_2O_3Cl_4$ ,  $P_2OS_2Cl_4$  liquide 293°K Infra-rouge  $P_2O_3F_4$  solide 97°K Infra-rouge P203Cl4 solide 97°K Infra-rouge  $P_2OS_2Cl_4$  solide 97°K Infra-rouge  $P_2O_3Cl_4$ ,  $P_2O_3F_4$  liquide 298°K Raman P2OS2C14 liquide 298°K, Solide 258°K Raman P<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> solide 273°K Raman







1 CIC



BUS



aus une

DPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> Gaz 293°K



BUS



BUS

Transmittance

























